4.8 布洛赫电子的动力学性质

布洛赫电子

- 在我们给出了电子在晶体周期势场中运动的本征态和本征能量之后，就可以开始研究晶体中电子运动的具体问题了，由于周期势场的作用，晶体中的电子的本征能量和本征函数都已不同于自由电子，因而在外场中的行为也完全不同于自由电子，我们称之为 布洛赫电子（Bloch 电子）。

布洛赫电子的描述

- 当外加场（电场、磁场等）施加到晶体上时，晶体中的电子不只是感受到外场的作用，而且还同时感受着晶体周期场的作用。通常情况下，外场要比晶体周期势场弱得多。因为晶体周期场强度一般相当于10^8V/cm。而外电场是难以达到这个强度的。因此，晶体中的电子在外场中的运动必须在周期场本征态的基础上进行讨论。

外场中的电子运动

- 电子在外场中的运动问题时，除了周期场中单电子哈密顿量外，还应加入外势场

- 电子的状态和能量将随时间变化，必须求解包括外加势场在内的含时薛定谔方程

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\psi}{\partial t} = (H + U)\psi$$

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r), V(r + R) = V(r)$$

- 处理方法
  - 将波函数以系统的本征函数为基展开表示（布洛赫表象）
  - 通过布洛赫函数定义一套完整的万尼尔局域函数，以它们为基展开（万尼尔表象）
  - 某些特性条件下，也可以把电子近似地作为经典粒子来处理

布洛赫电子做一个准经典近似，引入布洛赫波包。

准经典粒子近似

- 含外场的波动方程

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\psi}{\partial t}=(H+U)\psi$$

$$H=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(r),V(r+R)=V(r)$$

- 通常情况下求解含外场的波动方程，但只能近似求解。
- 另一种方法是在：

  外场较弱且恒定。

  不考虑电子在不同能带间的跃迁。

  不考虑电子的衍射、干涉及碰撞。

  等条件下把晶体中电子在外场中的运动当作准经典粒子来处理。这种方法图像清晰，运算简单，可以得到基本合理的结果。

经典粒子和布洛赫波包

- 经典粒子同时具有确定的能量和动量，但服从量子力学运动规律的微观粒子是不可能有确定的能量和动量；（不确定原理）
- 如果一个量子态的经典描述近似成立，则在量子力学中的这个态就要用一个“波包”来代表，所谓波包是指该粒子（例如电子）空间分布在 r_0附近的△r范围内，动量取值在$\hbar k_0$附近的范围$\hbar\Delta k$ 内，$\Delta r\Delta k$满足测不准关系。
- 把波包中心 r_0 看作该粒子的位置，把$\hbar k_0$看作该粒子的动量。晶体中的电子，可以用其本征函数Bloch波组成波包，从而当作准经典粒子来处理。

布洛赫波包 (推)

- 实际晶体中的电子态往往是一些本征态的叠加，构成一个波包

- 布洛赫本征态可表示为

$$\psi_k^n(r) = e^{i\left[k\cdot r - \frac{E_n(k)}{\hbar}t\right]} u_k^n(r)$$

忽略带间跃迁，将同一能带中特定波矢k_0附近$\Delta\mathrm{k}$范围内的诸波函数叠加得到

$$\psi_k^n(r,t) = \frac{1}{\Delta k}\int_{k_0-\frac{\Delta k}{2}}^{k_0+\frac{\Delta k}{2}} u_k^n(r)\, exp\left[i(k\cdot r - \frac{E_n(k)}{\hbar}t)\right] dk$$

令

$$k = k_0 + \delta k$$

在k_0附近将$\mathrm{E_n}(k)$展开为 (P166)

$$E_n(k) = E_n(k_0) + [\nabla_k E_n(k)]_{k_0}\cdot \delta k + \cdots$$

则有

$$\psi_k^n(r,t) \approx \frac{u_{k_0}^n(r)}{\Delta k} exp\left[i\left(k_0\cdot r - \frac{E_n(k_0)}{\hbar}t\right)\right] \times \int_{-\frac{\Delta k}{2}}^{\frac{\Delta k}{2}} e^{i\left[\delta k\cdot\left(r - \frac{[\nabla_k E_n(k)]_{k_0}}{\hbar}t\right)\right]} d(\delta k)$$

布洛赫波包

- 令

$$\xi = x - \frac{1}{\hbar}\left(\frac{\partial E_n(k)}{\partial k_x}\right)_{k_0} t$$

$$\eta = y - \frac{1}{\hbar}\left(\frac{\partial E_n(k)}{\partial k_y}\right)_{k_0} t$$

$$\zeta = x - \frac{1}{\hbar}\left(\frac{\partial E_n(k)}{\partial k_z}\right)_{k_0} t$$

得到（推）

$$\psi_k^n(r,t) \approx \psi_{k_0}^n(r,t)\frac{sin\frac{\Delta k_x \xi}{2}}{\frac{\Delta k_x \xi}{2}} \cdot \frac{sin\frac{\Delta k_y \eta}{2}}{\frac{\Delta k_y \eta}{2}} \cdot \frac{sin\frac{\Delta k_z \zeta}{2}}{\frac{\Delta k_z \zeta}{2}} = \psi_{k_0}^n(r,t)A(r,t)$$

表示布洛赫波包，某时刻在坐标空间找到电子的概率是

$$|\psi_k^n(r,t)|^2 = \left|u_{k_0}^n(r)\right|^2 |A(r,t)|^2$$

- $u_{k_0}^n(r)$ 周期因子，$A(r,t)$包含能带信息。

波包

- $\Delta k = 0$：布洛赫本征态，在空间找到电子的概率为$\left|u_{k_0}^n(r)\right|^2$，电子的坐标完全不确定
- $\Delta k \neq 0$：仅当$\xi, \eta, \zeta = 0$时，波包振幅最大，其他$\xi, \eta, \zeta \gg 0$时振幅都趋近于0

- 把某时刻波包的中心位置认定为电子的坐标，即

$$x = \frac{1}{\hbar}\left(\frac{\partial E_n(k)}{\partial k_x}\right)_{k_0} t$$

$$y = \frac{1}{\hbar}\left(\frac{\partial E_n(k)}{\partial k_y}\right)_{k_0} t$$

$$z = \frac{1}{\hbar}\left(\frac{\partial E_n(k)}{\partial k_z}\right)_{k_0} t$$

- 写成矢量

$$r = \frac{1}{\hbar}\nabla_k E_n(k) t$$

准近似成立的条件

- 由于Bloch 波有色散，一个稳定的波包所包含的波矢范围△k应是一个很小的量。Bloch 波有独立物理意义的波矢被限制在第一布里渊区内，$\Delta k \ll \frac{2\pi}{a}$
- 因为测不准关系（一维）

$$\Delta \mathrm{p}_x \cdot \Delta \mathrm{x} = \hbar \Delta \mathrm{k}_x \cdot \Delta \mathrm{x} \geq \frac{\hbar}{2} \qquad \therefore \Delta \mathrm{x} \gg \mathrm{a}$$

- 这表明，如果波包的大小比原胞尺寸大得多，晶体中电子的运动就可以用波包的运动规律来描述。
- 对于输运现象，只有当电子平均自由程远大于原胞尺寸的情况下，才可以把晶体中的电子当作准经典粒子，波包移动的速度（群速度）等于处于波包中心处粒子所具有的平均速度。
- 外场应该是时间和空间的缓变函数，外场变化的波长远大于a，频率，hω远小于禁带宽度。

波包的速度

$$r = \frac{1}{\hbar}\nabla_k E_n(k)t$$

- 定义波包的速度

$$v(k) = \dot{r} = \frac{1}{\hbar}\nabla_k E_n(k)$$

波包的速度是波矢为K，能量为En(k)的布洛赫电子的群速度

- 量子力学中，晶体中处于ψ_{k_0}状态的电子，在经典近似下，其平均速度相当于以 k_0为中心的波包速度，而波包的传播速度是群速度：

$$v_g = \frac{\partial\omega(k)}{\partial k}$$

- 量子力学中的德布罗意关系：$E = \hbar\omega$
- 所以电子的平均速度：

$$\bar{v} = \frac{1}{\hbar}\frac{\partial E(k)}{\partial k}$$

证明

- 波包的群速等于布洛赫波的平均动量除以电子的质量，即

$$v(k) = \frac{1}{\hbar}[\nabla_k E(k)]_k = \langle k|\hat{p}|k\rangle/m$$

由于布洛赫波函数满足$\psi_{\mathrm{k}}(r) = e^{ik\cdot r}u_k(r)$，得到

$$E(k) = \frac{\langle\psi_k|H|\psi_k\rangle}{\langle\psi_k|\psi_k\rangle} = \frac{\left\langle\psi_k\left|\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{1}{i}\nabla_r\right)^2 + V(r)\right|\psi_k\right\rangle}{\langle\psi_k|\psi_k\rangle}$$

$$= \frac{\left\langle u_k\left|\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{1}{i}\nabla_r + k\right)^2 + V(r)\right|u_k\right\rangle}{\langle u_k|u_k\rangle}$$

波包的速度

$$v(k)=\frac{1}{\hbar}[\nabla_k E(k)]_k$$

根据群速度的定义可以得到

$$v(k)=\frac{1}{\hbar}\left\{\frac{\left[\nabla_k\left\langle u_k\left|\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{1}{i}\nabla_r+k\right)^2+V(r)\right|u_k\right\rangle\right]\langle u_k|u_k\rangle}{[\langle u_k|u_k\rangle]^2}-\frac{\left\langle u_k\left|\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{1}{i}\nabla_r+k\right)^2+V(r)\right|u_k\right\rangle[\nabla_k\langle u_k|u_k\rangle]}{[\langle u_k|u_k\rangle]^2}\right\}$$

考虑到

$$\left\langle u_k\left|\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{1}{i}\nabla_r+k\right)^2+V(r)\right|u_k\right\rangle=E(k)\langle u_k|u_k\rangle$$

则

$$\nabla_k\left\langle u_k\left|\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{1}{i}\nabla_r+k\right)^2+V(r)\right|u_k\right\rangle=\left\langle u_k\left|\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{1}{i}\nabla_r+k\right)\right|u_k\right\rangle+E(k)\nabla_k\langle u_k|u_k\rangle$$

由此证明

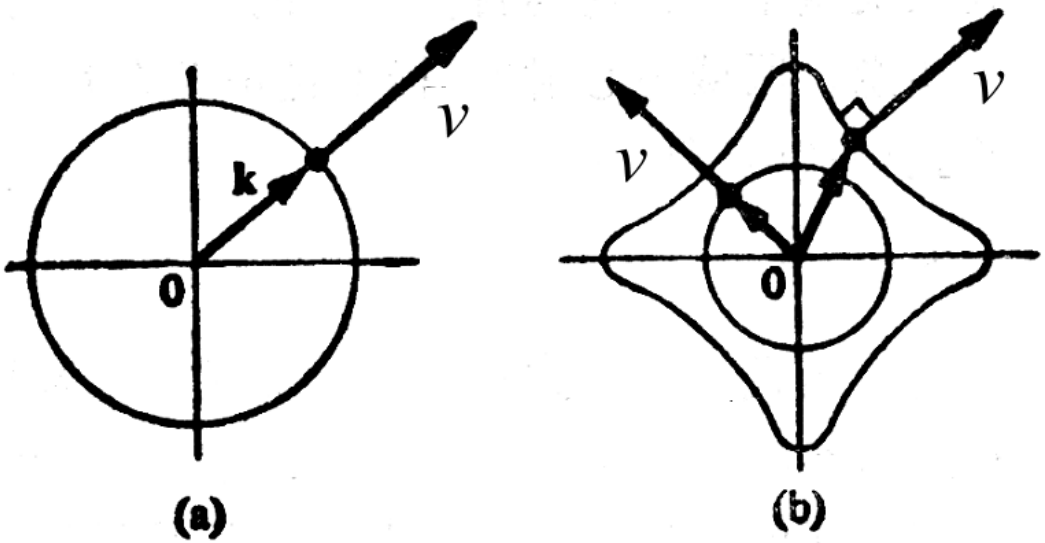
$$v(k)=\frac{1}{m}\frac{\left\langle u_k\left|\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{1}{i}\nabla_r+k\right)\right|u_k\right\rangle}{\langle u_k|u_k\rangle}=\frac{1}{m}\frac{\left\langle\psi_k\left|\frac{\hbar}{i}\nabla_r\right|\psi_k\right\rangle}{\langle\psi_k|\psi_k\rangle}$$

波包的速度

$$v(k) = \dot{r} = \frac{1}{\hbar}\nabla_k E_n(k)$$

波包的速度是波矢为K，能量为En(k)的布洛赫电子的群速度

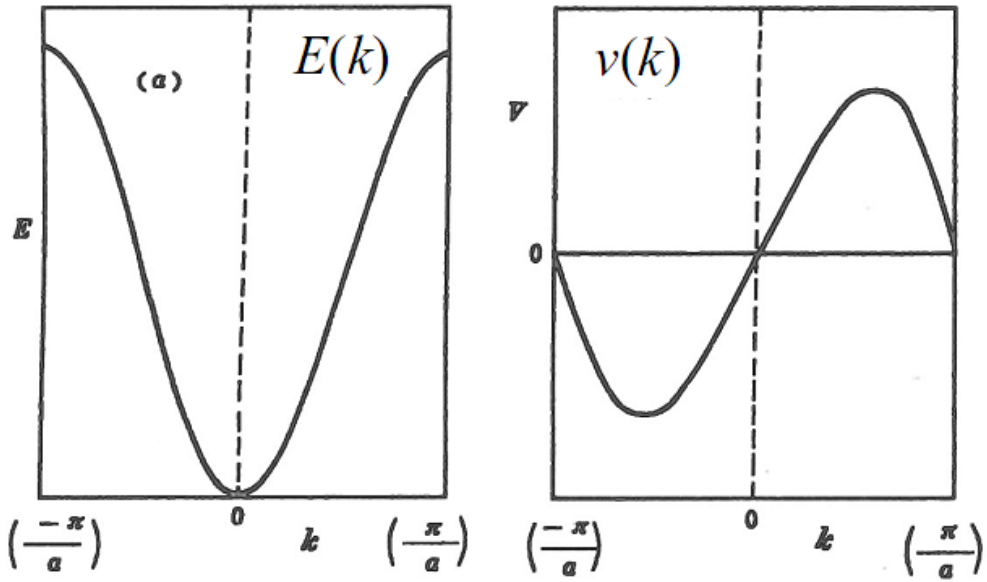
这个公式还表明：电子速度的方向为 k 空间中能量梯度的方向，即垂直于等能面。因此，电子的运动方向决定于等能面的形状，在一般情况下，在 k 空间中，等能面并不是球面，因此，v 的方向一般并不是 k 的方向。下图比较准确地反映了Bloch 电子的这一特点。



只有当等能面为球面，或在某些特殊方向上，v 才与 k 的方向相同。电子运动速度的大小与 k 的关系，以一维为例说明在能带底和能带顶，E(k)取极值，$\frac{\mathrm{dE}}{dk}=0$

因此，在能带底和能带顶，电子速度v＝0。

而在能带中的某处：$\frac{\mathrm{d}^2E}{\mathrm{dk}^2}=0$，电子速度的数值最大，这种情况与自由电子的速度总是随能量的增加而单调上升是完全不同的。



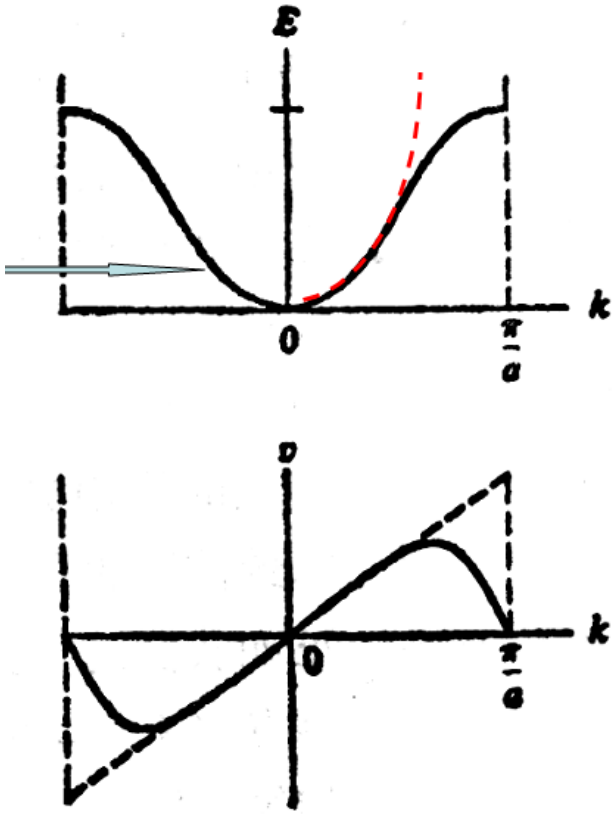
右图表示的更清楚，虚线表示自由电子的速度。

$$\mathrm{E} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}, \mathrm{v} = \frac{\hbar}{m^*} k = \mathrm{ck}$$

这种变化可用NFE模型来解释：在区心处，电子可以用平面波描写，因而速度成线性变化，但随着k 值的增加，自由波受晶格散射波的影响越来越大，散射波对入射波的消弱越来越明显，直到布里渊区边界，强的Bragg反射使散射波和入射波相等，所以波速度为零。这个结果和一切幅射波在有周期性的晶体中的传播是一样的。

$$\mathrm{v} = \frac{1}{\hbar}\frac{\partial E}{\partial k}$$

速度正比于能量曲线斜率



有了波包概念，可以唯象地研究布洛赫电子在外场中的运动情况！

简单推导

因为：电子的准动量 $\hbar$k，
那么：在外场中，电子所受的力为F，在dt时间内，外场对电子所做的功为F·v dt
根据功能原理，有

$$\mathrm{F}\cdot\mathrm{v}\mathrm{dt}=\mathrm{dE}=\nabla_k E\cdot\mathrm{dk}$$

因为 $\mathrm{v}=\frac{1}{\hbar}\nabla_k E$

$$\left(F-\hbar\frac{\mathrm{dk}}{dt}\right)\cdot\mathrm{v}=0$$

在平行于 v 的方向上，$\hbar$dk/dt 和 F 的分量相等；当F与速度 v 垂直时，不能用功能原理来讨论电子能量状态的变化，但是我们仍可以证明在垂直于速度的方向上，$\hbar$dk/dt和外力F的分量也相等。

准动量和真实动量

$$\mathrm{F} = \hbar \frac{\mathrm{dk}}{dt}$$

上式是电子在外场作用下运动状态变化的基本公式，因为$\hbar$k的性质像是Bloch电子的动量，所以在这个意义上，上式可以简单表述为：动量对时间的变化率等于力，即具有牛顿第二定律相似的形式，称之为加速度定理，是Bloch电子动力学方程之一。准动量不是 Bloch 电子严格意义上的动量，严格意义上的动量的变化率等于作用在电子上面所有力的和，而准动量的变化率只是外场力作用的结果，这里没有包括晶格势场作用力。

在外场存在的电子动力学问题中，晶体动量比真实动量更有用，因为在 k 空间中去领会运动要比真实空间更容易。

$\hbar$k是Bloch 电子准动量的另一种说明

对于自由电子，$\mathrm{k} = \mathrm{p}/\hbar$就是电子的动量。

$$\frac{\hbar}{i}\nabla\psi(\bar{r}) = \frac{\hbar}{i}\nabla e^{i\vec{\mathrm{k}}\cdot\vec{\mathrm{r}}} = \hbar\vec{\mathrm{k}}\psi(\vec{\mathrm{r}})$$

对于晶体周期场中的电子用Bloch波描述，动量算符作用下：

$$\frac{\hbar}{i}\nabla\psi_{nk} = \frac{\hbar}{i}\nabla\left(e^{i\vec{\mathrm{k}}\cdot\vec{\mathrm{r}}}u_{nk}(\vec{\mathrm{r}})\right) = \hbar\vec{\mathrm{k}}\psi_{nk} + e^{i\vec{\mathrm{k}}\cdot\vec{\mathrm{r}}}\frac{\hbar}{i}\nabla u_{nk}(\vec{\mathrm{r}})$$

这表明 Bloch波不是动量算符的本征函数。在晶体周期场中，$\hbar$k 是动量概念的扩展，称为准动量或电子晶格动量。

晶体中电子运动的“牛顿第二定律”

晶体中电子运动的准经典模型为：外场用经典方式处理，晶体周期场用能带论的处理，电子位置用 Bloch 波包的中心位置代替。

准经典运动的基本关系式：

$$\frac{\mathrm{d}\vec{\mathrm{r}}}{dt} = \overrightarrow{\upsilon_n}(\vec{k}) = \frac{1}{\hbar}\nabla_k E_n(\vec{k})$$

$$\hbar\frac{\mathrm{d}\vec{\mathrm{k}}}{dt} = \vec{\mathrm{F}} = -\mathrm{e}\left[\vec{E}(\vec{r},\mathrm{t}) + \overrightarrow{\upsilon_n}(k) \times \vec{B}(\vec{r},\mathrm{t})\right]$$

相当于牛顿第二定律

有了运动定律，可以求解加速度和有效质量。

加速度和有效质量

- 将群速度的结果微分得到加速度

$$\frac{dv}{dt}=\frac{1}{\hbar}\frac{d}{dt}\nabla_k E(k)=\frac{1}{\hbar}\left(\frac{dk}{dt}\cdot\nabla_k\right)\nabla_k E(k)=\left(F\cdot\frac{1}{\hbar^2}\nabla_k\right)\nabla_k E(k)$$

其中应用了$\hbar\frac{dk}{dt}=F$，与牛顿方程比较，可定义电子的有效质量

$$\{m^*\}^{-1}=\frac{1}{\hbar^2}\nabla_k\nabla_k E(k)$$

它不像通常意义上的标量，而是一个二阶张量

- 写成分量形式

$$\begin{cases}\left(\frac{1}{m^*}\right)_{\alpha\beta}=\frac{1}{\hbar^2}\frac{\partial^2 E(k)}{\partial k_\alpha\partial k_\beta}\\ \frac{dv_\alpha}{dt}=\sum_\beta\left(\frac{1}{m^*}\right)_{\alpha\beta}F_\beta\end{cases}$$

由于微分可以互换，所以是对称张量。转换到主轴上去，可使之只含有对角元素

$$\begin{cases}\frac{1}{m^*_{\alpha\alpha}}=\frac{1}{\hbar^2}\frac{\partial^2 E}{\partial k_\alpha^2}\\ m^*_{\alpha\alpha}\frac{dv_\alpha}{dt}=F_\alpha\end{cases}$$

以简单立方晶格s电子为例

- 能谱表示为

$$E_s(k) = E_s - J_0 - 2J_1(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a)$$

有效质量

$$m_{xx}^* = \frac{\hbar^2}{2a^2 J_1}(cos\, k_x a)^{-1}$$

$$m_{yy}^* = \frac{\hbar^2}{2a^2 J_1}\left(cos\, k_y a\right)^{-1}$$

$$m_{zz}^* = \frac{\hbar^2}{2a^2 J_1}(cos\, k_z a)^{-1}$$

（推）

- 在能带底$k_x = k_y = k_z = 0$

$$m_{xx}^* = m_{yy}^* = m_{zz}^* = \frac{\hbar^2}{2a^2 J_1}$$

是一个正标量

- 在能带顶$k_x = k_y = k_z = \pm\frac{\pi}{a}$

$$m_{xx}^* = m_{yy}^* = m_{zz}^* = -\frac{\hbar^2}{2a^2 J_1}$$

是一个负标量

- 在鞍点$k = \left(\pm\frac{\pi}{a}, 0, 0\right)$

$$m_{xx}^* = -\frac{\hbar^2}{2a^2 J_1}, \qquad m_{yy}^* = m_{zz}^* = \frac{\hbar^2}{2a^2 J_1}$$

一维情况下在外力作用下的晶体电子运动

从电子运动的基本关系式可以直接导出在外力作用下电子的加速度。

1. 一维情况

$$\mathrm{a} = \frac{\mathrm{dv}}{dt} = \frac{d}{dt}\left(\frac{1}{\hbar}\cdot\frac{dE}{dk}\right) = \frac{1}{\hbar}\frac{dk}{dt}\cdot\frac{d^2E}{dk^2} = \frac{F}{\hbar^2/(\frac{d^2E}{dk^2})}$$

引入电子的有效质量：

$$\mathrm{m}^* = \frac{\hbar^2}{\frac{d^2E}{dk^2}}$$

由于周期场的作用，当把加速度在形式上写成仅由外力引起的形式时，外力与加速度之间的关系显然不是由电子的惯性质量所联系的，而必须引入一个有效质量的概念，它计入了周期场的影响。

一维情况下外力作用下的电子运动

引入有效质量后，电场作用下的电子就像一个自由电子那样运动，给我们处理问题带来极大方便。

$$\mathrm{F} = -\mathrm{e}\varepsilon = \mathrm{m}^{*} dv/\mathrm{dt}$$

有效质量反比于能带的曲率，曲率越大，有效质量越小，反之，有效质量越大。由于周期场中电子的能量 E(k) 与k 的函数关系不是抛物线关系，因此，电子的有效质量不是常数，m*与 k有关。

在能带底， E(k)取极小值， $\dfrac{d^2E}{dk^2} > 0$ 这时，$\mathrm{m}^{*} > 0$

在能带顶， E(k)取极大值， $\dfrac{d^2E}{dk^2} < 0$ 所以，$\mathrm{m}^{*} < 0$

在一个布里渊区内，电子的有效质量是变化的。

一维情况下外力作用下电子的有效质量

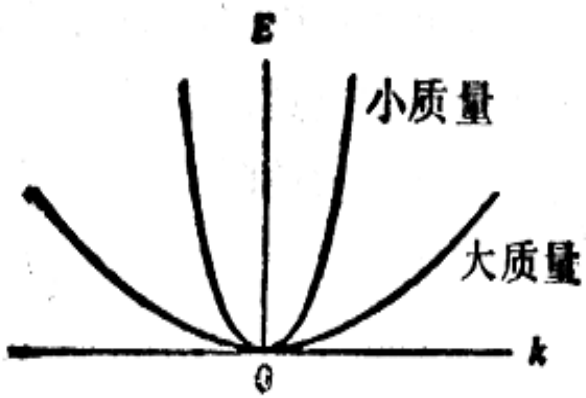
在特定情况下，当电子能量是k的二次函数时（比如在带底），即：（推）

$$E = \alpha k^2 \quad (\alpha\text{是常数})$$

$$\because m^* = \frac{\hbar^2}{2\alpha}$$

所以，我们可以把电子能量写成和自由电子相同的形式：

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$$

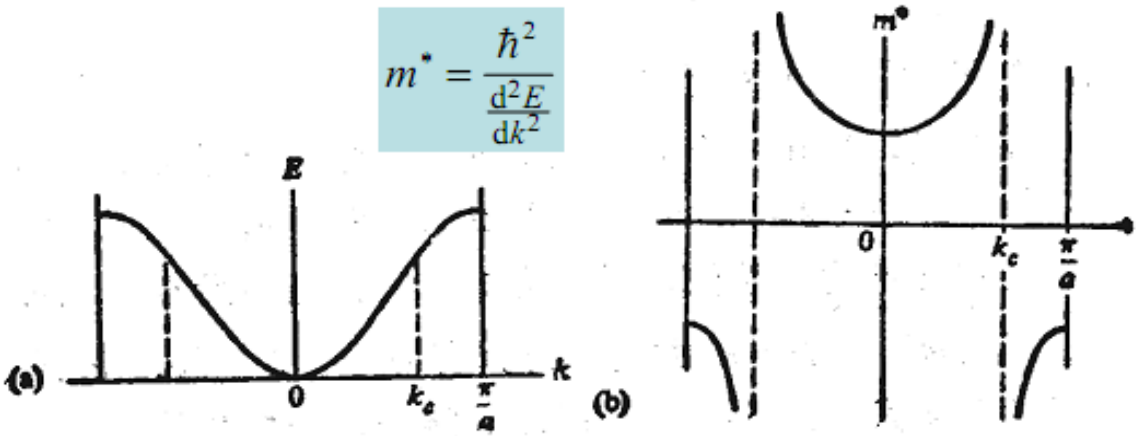


有效质量和能带曲率成反比示意图

一维情况下近自由电子近似有效质量

图给出近自由电子近似下能带结构和有效质量随 k 的变化。明显看出带底附近 m*是大于零的常数，因为这里的能量是 k的二次函数，但随着 k 的增大，能量波矢之间不再严格是二次函数，所以 m* 不再是常数，而是 k 的函数，超过能量曲线拐点，m*变为负值。表明在 k 空间的这个区域，晶格对电子产生一个很大的阻力，以致压制住外力，并产生一个负的加速度。

$$m^* = \frac{\hbar^2}{\frac{d^2E}{dk^2}}$$



（a）能带结构。（b）有效质量m^*作为 k 的函数。

有效质量是什么？

引入有效质量使我们常常可以用类似自由电子的方法处理Bloch电子，有效质量的作用在于它概括了晶体内部周期场作用（把这个作用用有效质量代替），使我们能够简单地由外场力确定电子的加速度。

但必须注意到Bloch电子会表现出许多异乎寻常的性质，这些都和自由电子是不同的，比如电子的加速度方向并不一定与外场力的方向一致，这是由有效质量张量的性质所决定的。

电子有效质量常用电子比热数据计算得到：

$$\frac{\gamma_{exp}}{\gamma_0} = \frac{\mathrm{m}^*}{m}$$

其中γ_0为自由电子的比热系数，γ_{exp}为实验值。

有效质量的再理解

补充：电子的运动应该同时受到晶格力 F_l和外场力F,

$$\frac{\mathrm{dv}}{dt} = \frac{1}{m_0}(F + F_l)$$

但在实际中，是F_l难以表示清楚的，因此可将公式改写为：

$$\frac{\mathrm{dv}}{dt} = \frac{1}{m^*}\mathrm{F}$$

通过引入有效质量 m* 取代真实质量 m 而将未知的晶格力的作用考虑进来，采用有效质量后，就可以仍采用我们已经非常熟悉的牛顿定律来描述晶体电子在外场中的行为。但由于包含了晶格力作用的缘故，m*不同于m，因此，晶体中运动的电子是一种“准粒子”，我们称之为Bloch电子。

有效质量的再理解

上式可以改写为：

$$\frac{\mathrm{Fdt}}{m^*} = \frac{\mathrm{Fdt}}{m_0} + \frac{\mathrm{F}_l dt}{m_0}$$

显而易见，当电子从外场获得的动量大于电子传递给晶格的动量时，有效质量 m*> 0，反之，当电子从外场获得的动量小于电子传递给晶格的动量时，m*< 0，当电子从外场获得的动量全部传递给晶格时，m* → ∞ 。此时电子的平均加速度为零。从上式还可以看出：电子加速度的方向为外场力和晶格力的合力方向，并不一定和外力方向一致。

有效质量的再理解

亦可写作：

$$m^* = \mathrm{m}_0 \frac{F}{F + F_l}$$

是存在晶场作用力的缘故，$m^* \neq m_0$，如果没有晶场力，两者相等。

有效质量m^*可以比m_0大，也可以比m_0小，取决于晶格力的作用，假设电子最初聚集在晶体势场的顶点附近，当有外力时，它推动电子沿势能曲线“滚下来”，晶格力也起着助动作用，所以 $m^* < m_0$，另一情况下，当电子聚集在势能曲线底部附近时，显然晶格势场的作用恰好和外场力相反，外场促其离开最低点，晶格势场则阻碍它离开，这会导致 $m^* > m_0$，如果势能曲线足够陡，$F_1 >> F$，有可能使 $m^* < 0$

有效质量和准动量

引入有效质量m*和晶体动量$\hbar$k的概念,是一种理论技巧，起码在形式上，使我们可以忽略晶格力，这是十分有用的，因为晶格力既不能事先知道，又不能像外力那样容易知道和控制。这对于我们处理外场作用下的电子动力学问题带来极大方便。

自由电子

$$\mathrm{v} = \frac{\hbar \mathrm{k}}{m}$$

Bloch电子

$$\upsilon_n(\vec{\mathrm{k}}) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{\mathrm{k}}} \mathrm{E}_n(\vec{\mathrm{k}})$$

布洛赫电子准经典近似运动的基本关系式：

$$\frac{\mathrm{d}\vec{\mathrm{r}}}{dt} = \overrightarrow{\upsilon_n}(\vec{k}) = \frac{1}{\hbar}\nabla_k E_n(\vec{k})$$

$$\hbar\frac{\mathrm{d}\vec{\mathrm{k}}}{dt} = \vec{\mathrm{F}} = -\mathrm{e}\left[\vec{E}(\vec{r},\mathrm{t}) + \overrightarrow{\upsilon_n}(k) \times \vec{B}(\vec{r},\mathrm{t})\right]$$

布洛赫电子的准经典运动已经了解，可以开始探讨导电问题。

4.9 布洛赫电子在恒定电场中的运动

恒定电场下的自由电子

- 恒定电场$\vec{E}$中，电子在$\vec{k}$空间中的准经典运动方程和解

$$\hbar\frac{dk}{dt} = -eE, \quad k(t) = k(0) - \frac{eE}{\hbar}t$$

即电子波矢均以同一速率沿电场的反方向运动

- 对自由电子，波矢与能量、群速度有着简单关系

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad v(k) = \frac{\hbar}{m}k$$

- 可以得到在恒定电场下

$$v(t) = \frac{\hbar}{m}k(0) - \frac{eE}{m}t$$

自由电子将被不断加速

$$\hbar\frac{d\vec{k}}{dt} = \vec{F} = -e\left[\vec{E}(\vec{r},t) + \overrightarrow{v_n}(k) \times \vec{B}(\vec{r},t)\right]$$

恒定电场下的布洛赫电子

- 布洛赫电子v与k的关系可以写为 (P174)

$$v\big(k(t)\big) = v\left[k(0) - \frac{eE}{\hbar}t\right]$$

v是时间t的有界函数，当E平行于一个倒点阵矢量时，速度将随时间震荡

- 直流电场在布洛赫电子的准经典模型中将产生交变电流，通常称为布洛赫振荡

振荡周期

$$T_B = \frac{2\pi\hbar}{eEd}$$

一维情况下（振荡频率）

$$\omega_B = eEd/\hbar$$

紧束缚近似下布洛赫电子在恒定电场中的运动

一维紧束缚近似：

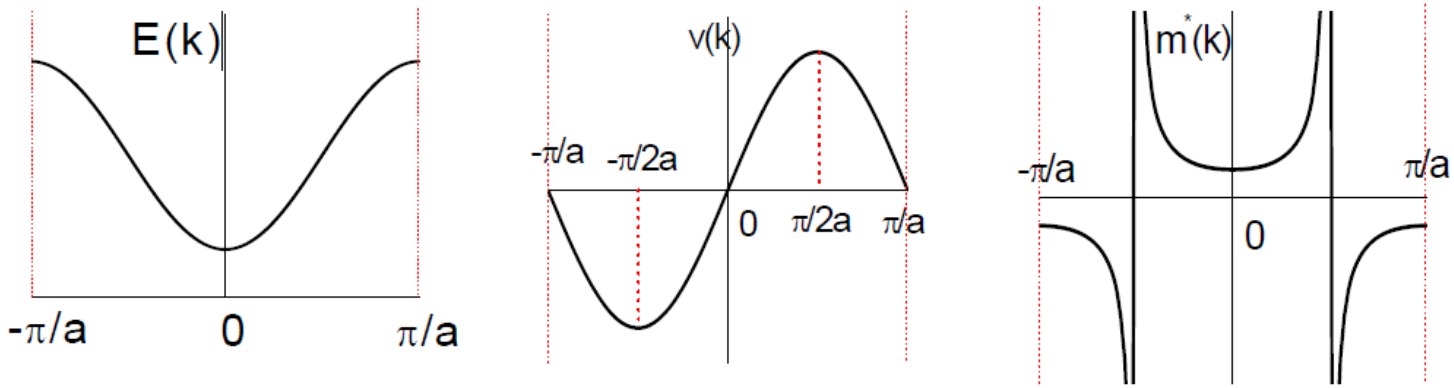
$$E^i(k) = \varepsilon_i - J_0 - 2J_1 \cos ka$$

ε_i 为某原子能级。设J_1 >0，则k＝0 点为能带底；k=±π/a 为能带顶。

$$v(k) = \frac{1}{\hbar}\frac{dE}{dk} = \frac{2aJ_1}{\hbar}\sin ka$$

$$m^* = \frac{\hbar^2}{\frac{d^2E}{dk^2}} = \frac{\hbar^2}{2a^2J_1\cos ka}$$

在能带底k = 0 和能带顶k= ±π/a 处，电子速度$v(k)$=0；而在k= ±π/2a 处， $v(k)$分别为极大和极小。



一维紧束缚近似下的E(k), v(k), m*随k 值的变化如上图。图中只画出一个能带，且只是绘出第一布里渊区。从图中明显看出在带底和带顶处，电子速度为零。中间有极大和极小值，带底处：m*>0，带顶处：m*<0，中间处m*→±∞。

我们从该图出发讨论恒定电场作用下电子的运动。

当电子运动到布里渊区边界 $k=\frac{\pi}{a}$ 处，由于 $k=-\frac{\pi}{a}$ 和 $k=\frac{\pi}{a}$ 相差一个倒格矢 $\frac{2\pi}{a}$，实际代表同一状态，所以电子从 $k=\frac{\pi}{a}$ 移出等于又从 $k=-\frac{\pi}{a}$ 移进来。形成循环运动。

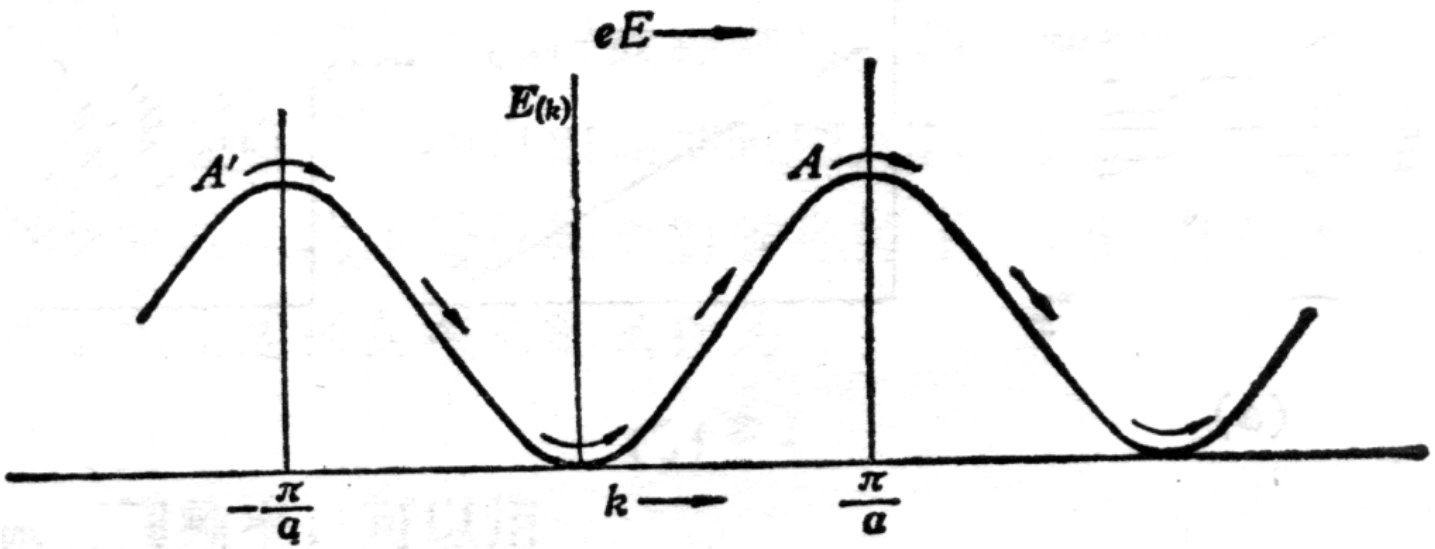
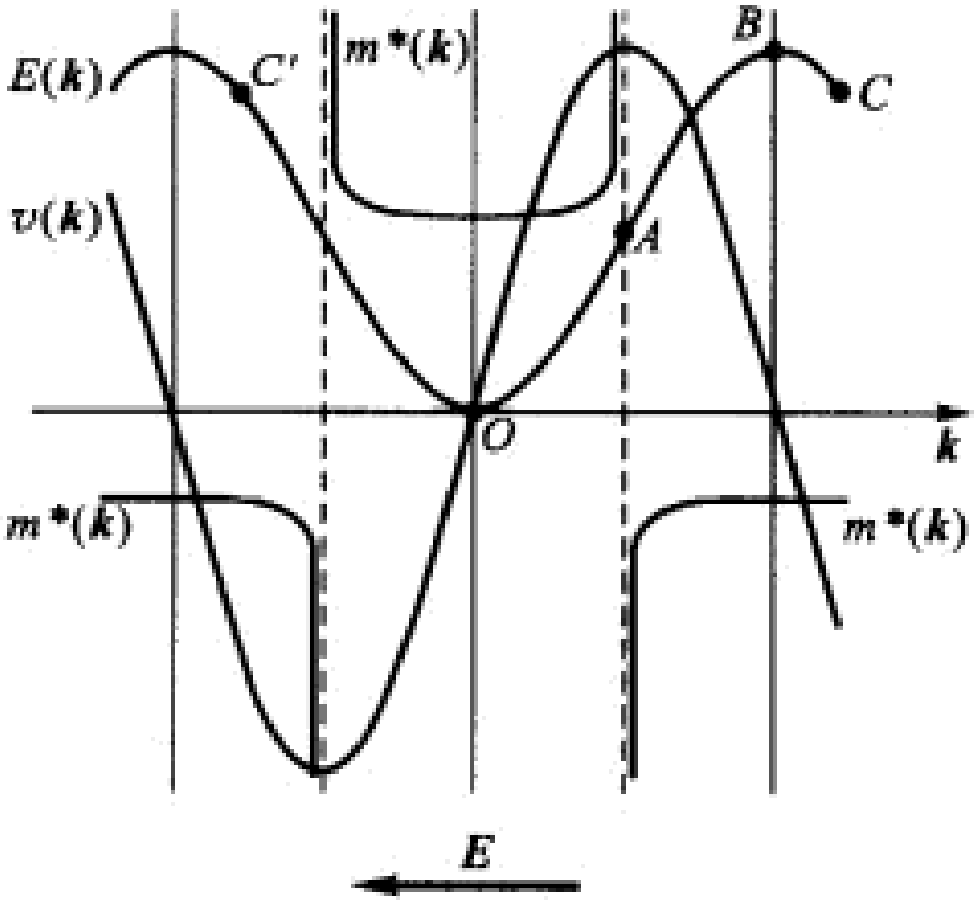


图 5-4　电子在恒定电场作用下的运动

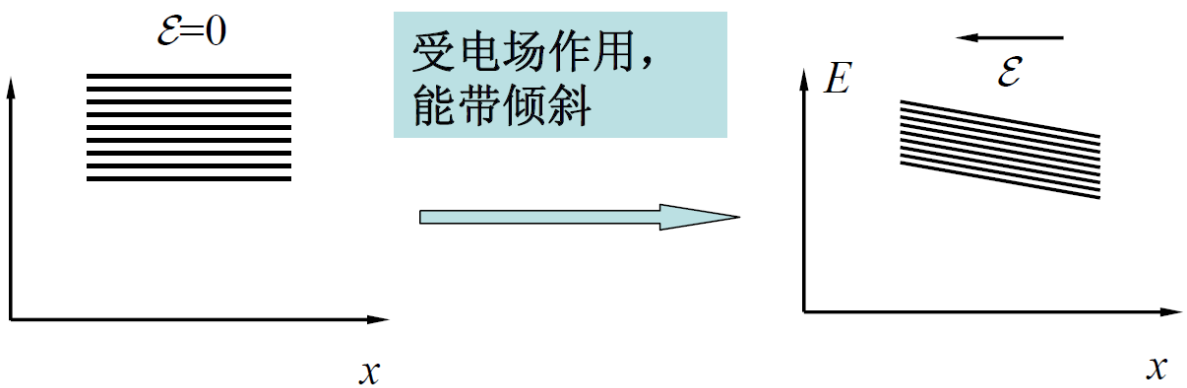
电子在K空间做循环运动



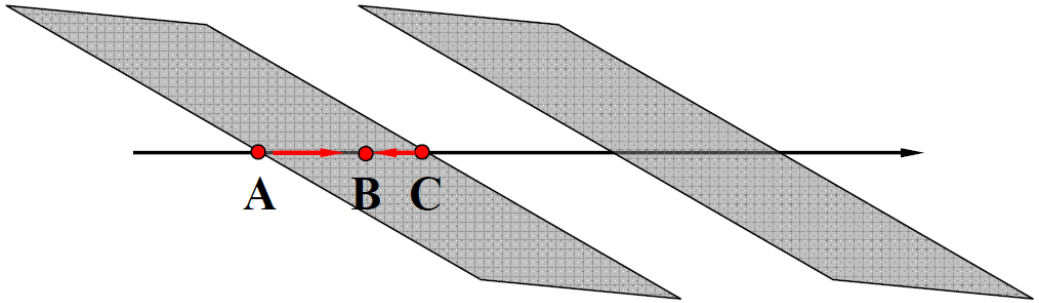
在实空间中的运动图象

电子速度的振荡，意味着电子在实空间（坐标空间）的振荡，因为$E(k)$表示的是电子在周期场中的能量本征值，当有外电场时，会附加一个静电位能eV,使能带发生倾斜，如图所示。

$$\varepsilon = -\nabla V$$



电场作用下，电子在实空间的运动示意图（黄昆书p248)



电子速度的周期性振荡也就是电子在实空间中的振荡。设t = 0时电子在较低的能带底A 点，在电场力的作用下，电子从（能带底）A→B →C（能带顶），对应于电子从$k = 0$ 运动到 $k = \frac{\pi}{a}$ 在C 点电子遇到能隙，相当于存在一个势垒。在准经典运动中，电子被限制在同一能带中运动，因此电子遇到势垒后将全部被反射回来，电子从C→B →A，对应于$k=-\pi/a$到$k = 0$的运动，完成一次振荡过程。

有两点必须指出：

1. 上述的振荡现象实际上很难观察到。由于电子在运动过程中不断受到声子、杂质和缺陷的散射，若相邻两次散射（碰撞）间的平均时间间隔为τ，如果τ很小，电子还来不及完成一次振荡过程就已被散射。而电子完成一次振荡所需的时间为：

$$T=\frac{\text{简约区的宽度}}{\text{电子在}\boldsymbol{k}\text{空间的速度}}=\frac{2\pi/a}{e\varepsilon/\hbar}=\frac{2\pi\hbar}{e\varepsilon a}$$

为了观察到电子的振荡过程，要求$\tau\approx T$。在晶体中，$\tau\sim10^{-14}$ s，$a\approx3\times10^{-10}$ m，由此可估算出若要观察到振荡现象，需加的电场$\varepsilon\sim2\times10^{5}$ V/cm。对金属，无法实现高电场；对绝缘体，将被击穿。

注：一般情况$T\sim10^{-5}$s，$\tau\sim10^{-14}$s，一个周期内碰撞109次！？振荡现象完全被“冲掉”了

晶体电子的准经典动力行为与实际不符，那怎么导电？

碰撞和弛豫

- 电子的准经典动力学给出了违背实验的结果
  自由电子模型完全忽略了离子实的散射
  布洛赫电子的严格周期性电子势对电子是一种相干散射

- 在实际晶体中，任何偏离周期时的机制都将散射电子
  τ：弛豫时间，即电子两次碰撞之间的平均自由时间
  1/τ：碰撞概率

- 碰撞使电子失去外场作用下获得的动量增量，等价于一个平均的阻力，电子动力学唯象方程可写为

$$\hbar\left(\frac{d}{dt}+\frac{1}{\tau}\right)\delta k = F$$

$\left(\hbar\frac{d}{dt}\right)\delta k$：自由粒子加速项， $\frac{\hbar\delta k}{\tau}$：碰撞效应

碰撞和弛豫

- 对自由电子气模型$mv_d = \hbar\delta k$，运动方程为

$$m\left(\frac{d}{dt}+\frac{1}{\tau}\right)v_d = F$$

$\mathrm{v_d}$：漂移速度，电子在外场和碰撞作用下的平均速度

- 在恒定电场的定态情况，$\mathrm{dv_d}/dt = 0, F = -eE$，因此

$$v_d = -\frac{e\tau E}{m}$$

电流密度

$$J = -nev_d = \frac{ne^2\tau}{m}E$$

由欧姆定律$J = \sigma E$得到电导率

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m}$$

那么从能带论如何解释导电？

导体、绝缘体和半导体的能带论解释

一.满带电子不导电

二.未满带电子导电

三.近满带和空穴导电

四.导体、绝缘体和半导体

虽然所有固体都含有大量电子，但却有导体和绝缘体之分，这一基本事实曾长期得不到严格解释，能带论首次从理论上做了严格说明，是能带论发展初期的重大成就，也由此开辟了金属电导、绝缘体和半导体的现代理论。

有电场存在时，由于不同材料中电子在能带中的填充情况不同，对电场的响应也不同，导电能力也各不相同。我们分三种情况讨论（针对价电子形成的价带而言)：

满带：电子已填满了能带中所有的能态。
导带：一个能带中只有部分能态填有电子，而其余的能态为没有电子填充的空态。
近满带：一个能带的绝大部分能态已填有电子，只有少数能态是空的。

能带中每个电子对电流的贡献-ev(k)，因此带中所有电子的贡献为：

$$I_{tot} = \sum_{k} -ev(k)$$

求和包括能带中所有被占据态。

满带电子不导电

- 由于固体电子能带具有对称性

$$E_n(k) = E_n(-k)$$

并根据$v(k) = \frac{1}{\hbar}\nabla_k E(k)$

$$v(k) = -v(-k)$$

- 一个能带对电流的贡献应该是所有电子携带电流的总和

$$I_{tot} = \sum_k -ev(k)$$

对于一个完全填满电子的能带，k态电子和-k态电子必然同时存在，即

$$I_{tot} \equiv 0$$

- 外加电场时电子的状态在k空间均以相同的速率移动，由于

$$E_n(k) = E_n(k + \mathrm{K}_h)$$

并不改变均匀填充各k状态的情况，因此

$$I_{tot} \equiv 0$$

当存在外加电场时，由于满带中所有能态均已被电子填满，外电场并不改变电子在满带中的对称分布，所以不产生宏观电流，I=0。

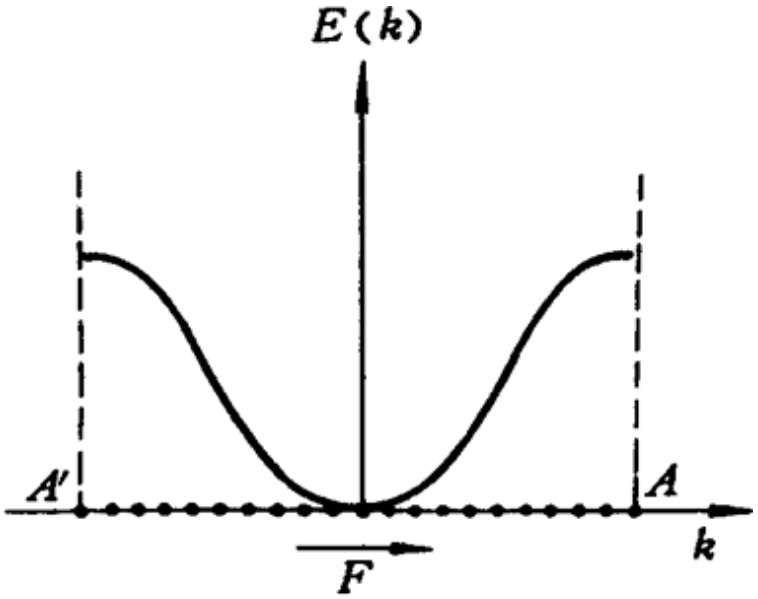


图 5-8　充满能带中的电子运动

简易说明：

从速度公式 $\boldsymbol{v}=\frac{1}{\hbar}\nabla_k E$ ，我们可以得到一个重要结果：**一个完全充满电子的能带不能形成电流**。根据公式可知：

$$v(-k)=-v(k)$$ （见右下图）

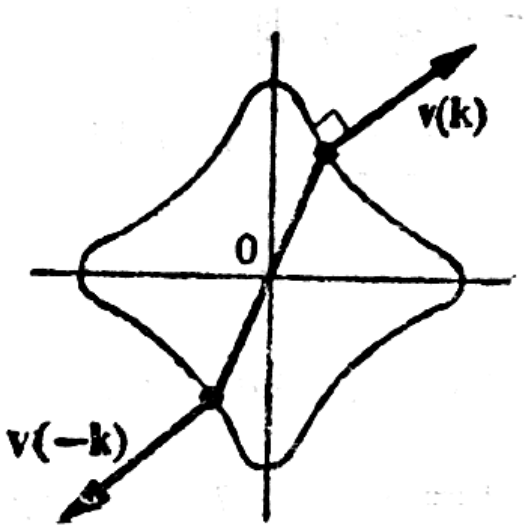
这可以从能量对称关系中给出。 $E(k)=E(-k)$

能带中所有电子产生的总电流密度是：

$$J=\frac{1}{V}(-e)\sum_k v(k)$$

由于上面的关系，求和为零。

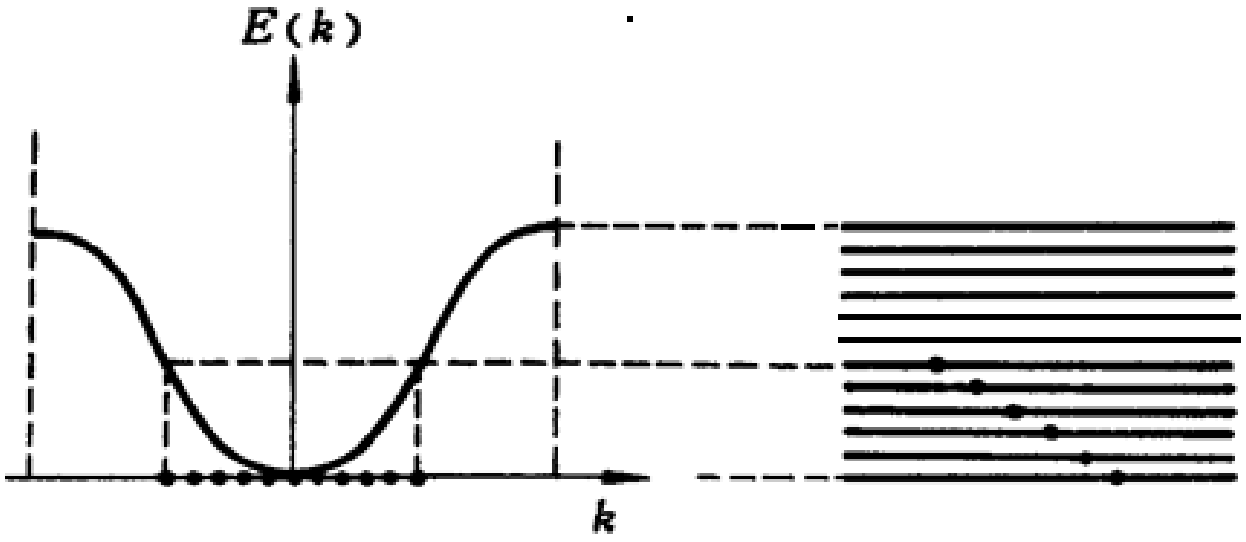
所以满带不能形成电流。



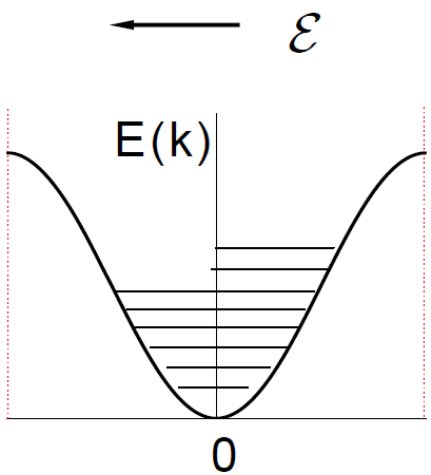
满带到未满带

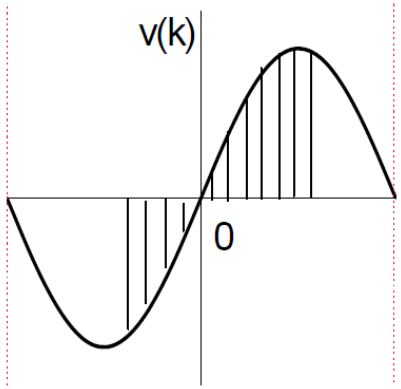
未满带电子导电——导带：

下图所示部分填充的能带和满带不同，在外电场作用下，可以产生电流。



不存在电场时，由于电子在能带中的对称填充，非满带也不存在宏观电流。





当存在电场时，由于导带中还有部分没有电子填充的空态，因而导带中的电子在外场的作用下会产生能级跃迁，从而使导带中的对称分布被破坏，产生宏观电流，I≠0。

未满带到近满带

空穴

- 设满带中少了一个k态电子

$$I(k) = \sum_{k' \neq k_e} -ev(k')$$

如果在该能带中放入一个k态电子

$$\sum_{k' \neq k_e} -ev(k') + [-ev(k_e)] = 0$$

即

$$I(k) = ev(k_e)$$

近满带的电流就如同一个带有正电荷e的粒子所产生的

空穴：具有缺少的k态电子相同的速度，并带有相反正电荷e的假想粒子

缺少了少数电子的近满带的性质可由少数空穴去代替

空穴的性质

- $\mathrm{k}_h = -k_e$

如果满带中逸失了一个波矢为$\mathrm{k_e}$的电子，定义系统中剩下电子的总波矢为$\mathrm{k_h}$，则

$$\mathrm{k}_h = \sum_{k' \neq k_e} k_e{}' = \sum_{k_e{}'} k_e' - k_e = -k_e$$

- $\mathrm{E}_h(k_h) = -\mathrm{E}_e(k_e)$

空穴的能量是从满带中逸失一个电子系统能量的变化，因此

$$\mathrm{E}_h(k_h) = \sum_{k' \neq k_e} E_e(k_e') - \sum_{k_e{}'} E_e(k_e')$$

$$= \sum_{k' \neq k_e} E_e(k_e') - \left[\sum_{k' \neq k_e} E_e(k_e') + -\mathrm{E}_e(k_e)\right] = -\mathrm{E}_e(k_e)$$

逸失电子在带内位置越低，需要更多的功，系统能带越高

空穴的性质

- $\mathrm{v}_h(k_h) = \mathrm{v}_e(k_e)$

即空穴的速度等于逸失电子的速度

- $\mathrm{m}_h^* = -\mathrm{m}_e^*$

由于有效质量反比于$\frac{\mathrm{d}^2 E(k)}{dk^2}$，对空穴这个值和价带中的电子所具有的符号相反

- 在外加电磁场中空穴的准经典动力学方程

$$\hbar \frac{\mathrm{dk}_h}{dt} = e(E + v_h \times B)$$

是带正电荷的粒子的运动方程

空穴是一个带有正电荷，具有正有效质量的准粒子。它是在整个能带的基础上提出来的，它代表的是近满带中所有电子的集体行为，因此，空穴不能脱离晶体而单独存在，它只是一种准粒子。

两种载流子导电行为

空穴导电性：满带中缺少一些电子所产生的导电性；

电子导电性：导带底有少量电子所产生的导电性。

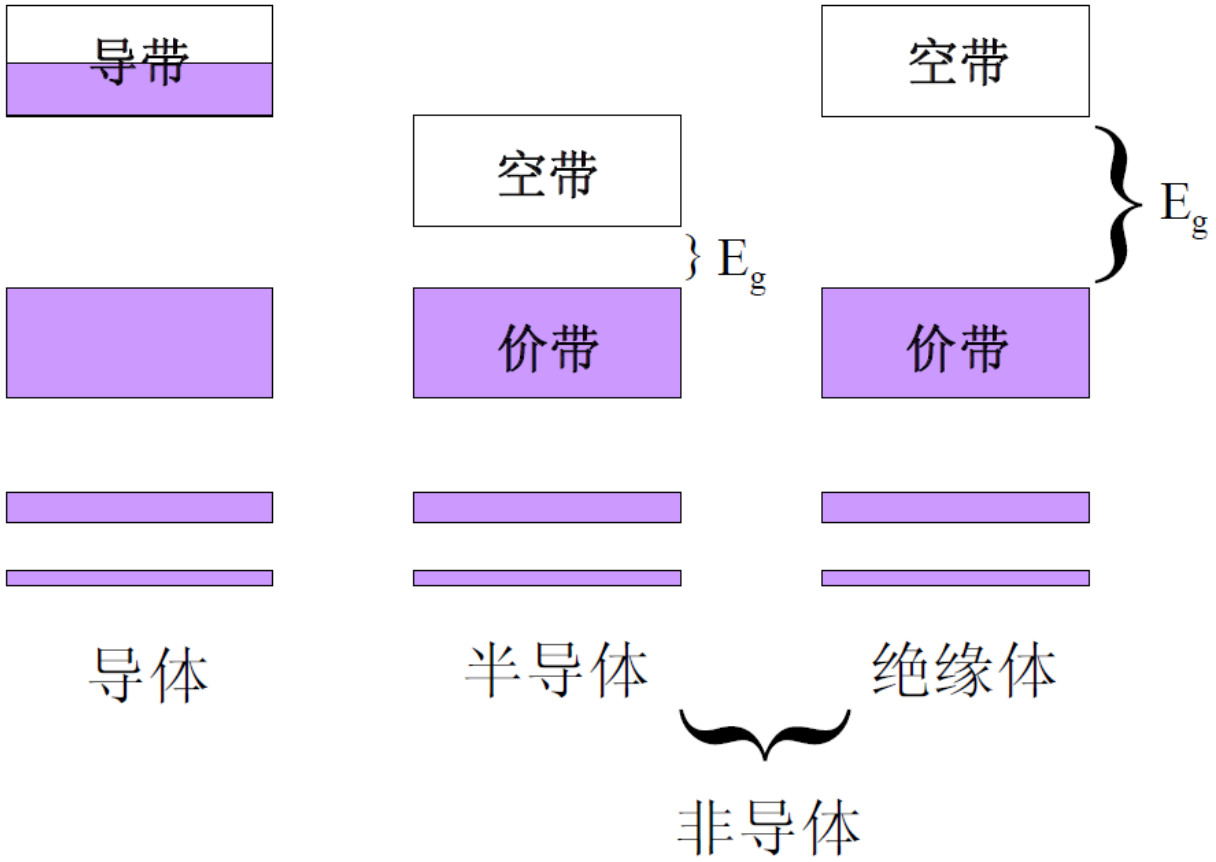
引入空穴概念后，在金属自由电子论中所无法解释的某些金属（如Be，Zn，Cd）正Hall系数问题，就很容易解释了。在金属中参与导电的载流子既可以是电子，也可以是空穴。

引入空穴概念的必要性的进一步说明：

满带中缺了少数电子就会有一定的导电性，这种近满带的情形在半导体中特别重要，要描述近满带中电子的运动，由于涉及到数目很大的电子的集体运动，因而在表述上十分不便，为此，引入空穴的概念，将大量电子的集体运动等价地变为少数空穴的运动，从而大大简化了有关近满带的问题，使满带顶附近缺乏一些电子的问题与导带底有少数电子的问题十分相似。

还应特别强调：**我们虽然赋予空穴有质量、电荷等属性，但它不是实物粒子，而只是实物粒子——电子集体运动的一种等价描述，就像声子一样，也是一种”准粒子”或说”元激发”**

导体、绝缘体和半导体的能带



非导体：　电子刚好填满能量最低的一系列能带，而能量再高的各能带都是没有电子填充的空带。

导　体：　电子除填满能量最低的一系列能带外，在满带和空带间还有部分填充的导带。

其禁带宽度一般较窄。

半导体：　常规半导体：如Si：E_g ~1.1eV；

Ge：　E_g ~ 0.7 eV；GaAs：　E_g ~ 1.5 eV

宽带隙半导体：如β－SiC：　E_g ~ 2.3 eV；

4H－SiC：　Eg~3 eV

绝缘体：　禁带宽度一般都较宽，　E_g >几个eV。

如α－Al_2O_3：　Eg~8 eV；NaCl：　Eg~6 eV。

P178

晶体电子外场中的运动（推演）

- 量子力学中，任何不显含时间的力学量A的平均值随时间的变化由下列Ehrenfest关系给出

$$\frac{d\langle A\rangle}{dt}=\frac{i}{\hbar}\langle[H,A]\rangle$$

- 在一维情况下，对一个布洛赫波函数有

$$T(a)\psi_k(x)=e^{ika}\psi_k(x)$$

- 在均匀外力作用下，系统哈密顿量可写为

$$H=H_0-Fx$$

$\mathrm{H_0}$是没有外力作用是系统的哈密顿量，因此有$[\mathrm{H_0},\mathrm{T}]=0$，$\mathrm{e^{ika}}$是算符T的本征值，k是一个常量。在外力作用下

$$[H,T]=FaT$$

得到

$$\frac{d\langle T\rangle}{dt}=\frac{i}{\hbar}(Fa)\langle T\rangle$$

晶体电子外场中的运动（推演）

- 因而有

$$\langle T\rangle^* \frac{d\langle T\rangle}{dt} = \frac{iFa}{\hbar}|\langle T\rangle|^2$$

$$\langle T\rangle \frac{d\langle T\rangle^*}{dt} = -\frac{iFa}{\hbar}|\langle T\rangle|^2$$

两式相加得到

$$\frac{d|\langle T\rangle|^2}{dt} = 0$$

是复平面内的一个圆的方程，实轴和虚轴的分量分别为平移算符本征值的实部和虚部

- 如果ψ_k满足周期性边界条件，那么在外力作用下，$\langle T\rangle$将沿着复平面内的单位圆运动。因此$\langle T\rangle$可写为$\langle T\rangle = e^{ik(t)a}$，这样

$$\frac{iadk(t)}{dt} = \frac{iFa}{\hbar}$$

或者

$$\hbar\frac{dk(t)}{dt} = \hbar\dot{k}(t) = F$$