

6.1 晶体中电子的运动特征：

- 一. Bloch 电子的准经典描述
- 二. 波包与电子速度
- 三. 电子的准动量
- 四. 电子的加速度和有效质量

见黄昆书5.1节p237

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 Bloch 电子。首先分析一下它和自由电子的区别及其一般特征。

一. Bloch 电子的准经典描述:

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 10^8 V/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。采用的方法有两种：

- ◆ 求解含外场的单电子波动方程。
- ◆ 或者是在一定条件下，把晶体中电子在外场中的运动当作准经典粒子来处理。

含外场的波动方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\mathbf{r}) + V \right] \psi = E\psi$$

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，我们乐于采用。**

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的，如果一个量子态的经典描述近似成立，则在量子力学中这个态就要用一个“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 Δr 范围内，动量取值在 $\hbar k_0$ 附近的 $\hbar \Delta k$ 范围内， $\Delta r \Delta k$ 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。

二. 波包与电子速度:

在晶体中, 电子的准经典运动可以用 Bloch 函数组成的波包描述。由于波包中含有能量不同的本征态, 因此, 必须用含时间因子的 Bloch 函数。

首先考虑于一维情况。设波包由以 k_0 为中心, 在 Δk 的范围内的波函数组成, 并**假设 Δk 很小, 可近似认为**

$$u_k(x) \approx u_{k_0}(x) \quad \text{不随 } k \text{ 而变。}$$

对于一确定的 k , 含时间的 Bloch 函数为

$$\psi_k(x, t) = e^{i(kx - \omega t)} u_k(x) \quad \omega(k) = E(k) / \hbar$$

把与 k_0 相邻近的各 k' 状态叠加起来就可以组成与量子态 k_0 相对应的波包:

波包 $\Psi(x, t) = \int_{k_0 - \frac{\Delta k}{2}}^{k_0 + \frac{\Delta k}{2}} e^{i(kx - \omega t)} u_k(x) dk \quad u_k(x) \approx u_{k_0}(x)$

$$\approx u_{k_0}(x) \int_{k_0 - \frac{\Delta k}{2}}^{k_0 + \frac{\Delta k}{2}} e^{i(kx - \omega t)} dk$$

令 $k = k_0 + \xi \quad \omega(k) \approx \omega_0 + \left(\frac{d\omega}{dk} \right)_{k_0} \xi$

$$\Psi(x, t) = u_{k_0}(x) e^{i(k_0 x - \omega_0 t)} \int_{-\frac{\Delta k}{2}}^{\frac{\Delta k}{2}} \exp \left\{ i \left[x - \left(\frac{d\omega}{dk} \right)_{k_0} t \right] \xi \right\} d\xi$$

$$= u_{k_0}(x) e^{i(k_0 x - \omega_0 t)} \cdot \frac{2 \sin \left\{ \frac{\Delta k}{2} \left[x - \left(\frac{d\omega}{dk} \right)_{k_0} t \right] \right\}}{x - \left(\frac{d\omega}{dk} \right)_{k_0} t}$$

为分析波包的运动，只需分析 $|\Psi|^2$ ，即几率分布即可。

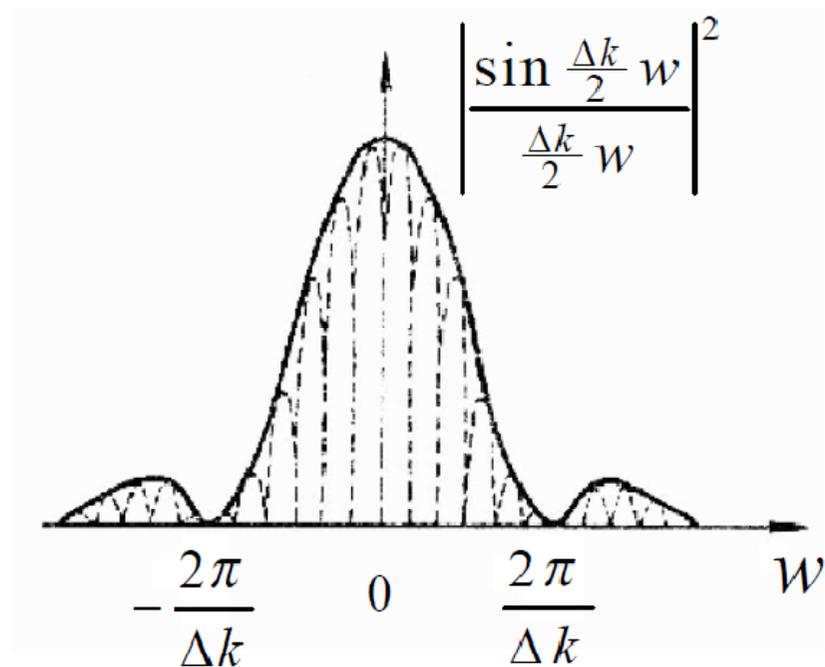
$$|\Psi(x, t)|^2 = |u_{k_0}(x)|^2 \left\{ \frac{\sin \frac{\Delta k}{2} \left[x - \left(\frac{d\omega}{dk} \right)_{k_0} t \right]}{\frac{\Delta k}{2} \left[x - \left(\frac{d\omega}{dk} \right)_{k_0} t \right]} \right\}^2 (\Delta k)^2$$

令 $w = x - \left(\frac{d\omega}{dk} \right)_{k_0} t$

波函数集中在尺度为

$\frac{2\pi}{\Delta k}$ 的范围内，

波包中心为： $w=0$ 。



有 $x = \left(\frac{d\omega}{dk} \right)_{k_0} t = \frac{1}{\hbar} \left(\frac{dE}{dk} \right)_{k_0} t$ $E(k) = \hbar\omega(k)$

若将波包看成一个准粒子，则粒子的速度为

$$v(k_0) = \frac{dx}{dt} = \frac{1}{\hbar} \left(\frac{dE}{dk} \right)_{k_0}$$

布里渊区的宽度： $2\pi/a$ ，而**假设 Δk 很小，一般要求**

$$\Delta k \ll \frac{2\pi}{a} \quad \text{即} \quad \frac{2\pi}{\Delta k} \gg a$$

推广到三维情况，电子速度为

$$\mathbf{v} = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E$$

注意，这里给出了把 Bloch 波当作准经典粒子处理的条件。

由于 Bloch 波有色散，一个稳定的波包所包含的波矢范围 Δk 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

$$\Delta p_x \cdot \Delta x = \hbar \Delta k_x \cdot \Delta x \geq \frac{\hbar}{2} \quad \therefore \Delta x \gg a$$

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。

附录：更简明的说明：

量子力学告诉我们，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：

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

考虑到不同能带的电子，晶体中电子速度的一般表述：

$$v_n(\vec{k}) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} E_n(\vec{k})$$

这个公式表达了一个非常重要的事实，那就是：

晶体中电子的平均速度只与能量和波矢有关，对时间和空间而言，它是常数，因此平均速度将永远保持不变而不衰减。也就是说可以一直流动下去而不衰减。这意味着：电子不会被静止的原子所散射，严格周期性的晶体电阻率为零。

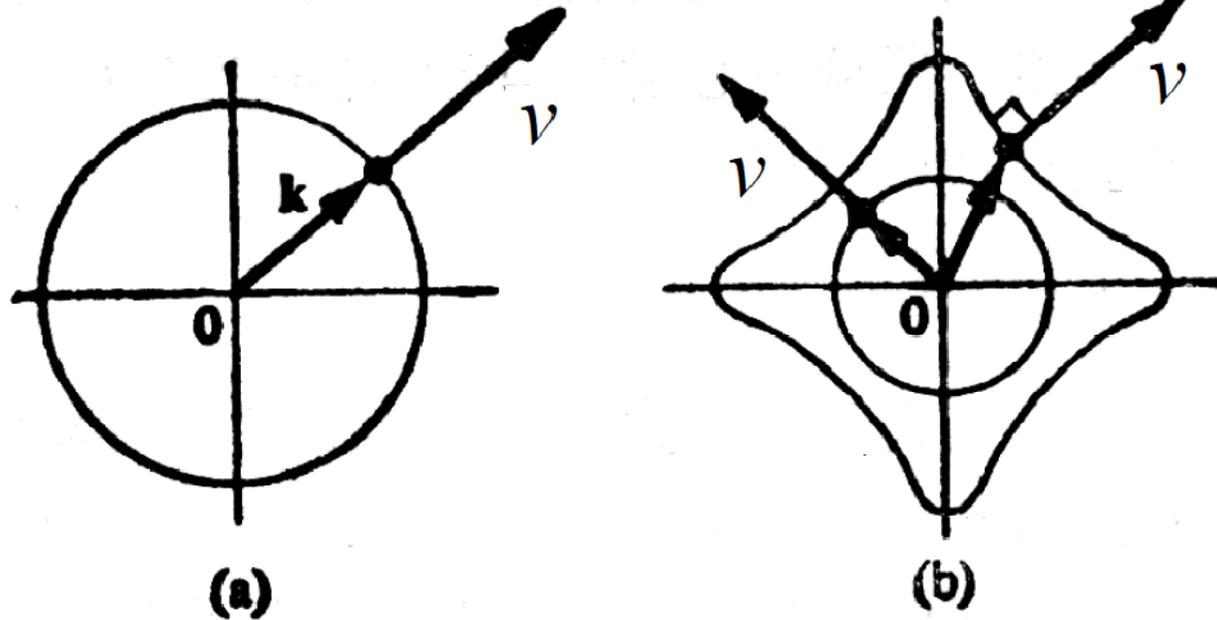
这一点和自由电子论中离子是作为散射中心对电子产生散射而影响电子的平均（漂移）速度的概念完全不同。

下一节还将仔细分析这种情况。

换句话说：若电子处于一个确定的状态 ψ_k 时，只要晶格的周期性不变，则永远处于这个态，因此，只要这种情况不变，则电子将以同样的速度在整个晶体中不断运动，而不被任何晶格所阻碍，即电子速度是一个常数，因为晶格对传播速度的影响，都已经通过能量 $E_n(k)$ 包括在内了。

当然，晶格对周期性的偏离会引起电子的散射，使它的速度发生变化，例如，电子在热振动的晶格中运动，会和声子多次碰撞，对电子的速度产生极大影响；此外，外加电场和磁场也会对电子运动速度带来变化，以后将陆续讨论到这些情况。

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。



(a) 自由电子的速度。 (b) 布洛赫电子的速度。

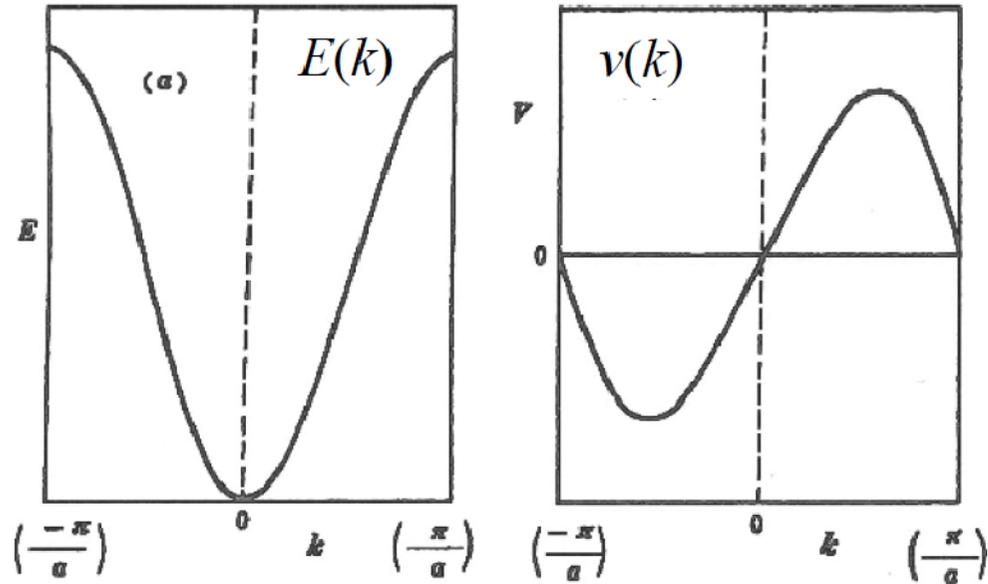
只有当等能面为球面，或在某些特殊方向上， \mathbf{v} 才与 \mathbf{k} 的方向相同。电子运动速度的大小与 k 的关系，以一维为例说明

在能带底和能带顶， $E(k)$ 取极值， $\frac{dE}{dk} = 0$

因此，在能带底和能带顶，电子速度 $v=0$ 。

而在能带中的某处： $\frac{d^2E}{dk^2} = 0$

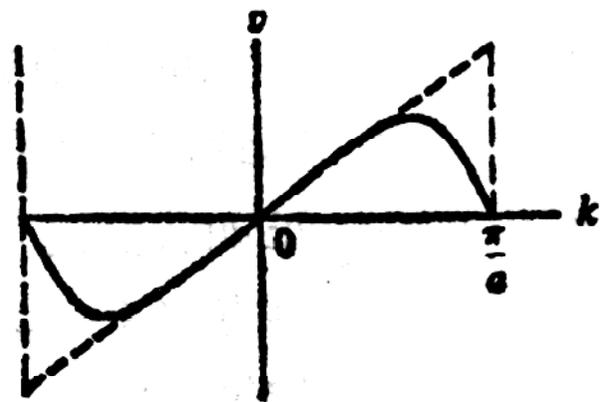
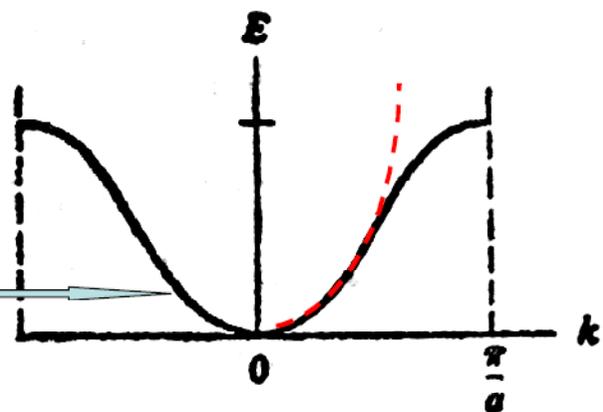
电子速度的数值最大，这种情况与自由电子的速度总是随能量的增加而单调上升是完全不同的。



上页图取自黄昆书图 5-2，
右图表示的更清楚，虚线表示自由电子的速度。

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

这种变化可用NEF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。



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

速度正比与能量曲线斜率

三. 电子的准动量 $\hbar k$:

在外场中, 电子所受的力为 \mathbf{F} , 在 dt 时间内, 外场对电子所做的功为 $\mathbf{F} \cdot \mathbf{v} dt$

根据功能原理, 有

$$\mathbf{F} \cdot \mathbf{v} dt = dE = \nabla_k E \cdot d\mathbf{k}$$

$$\left(\mathbf{F} - \hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt} \right) \cdot \mathbf{v} = 0 \quad \mathbf{v} = \frac{1}{\hbar} \nabla_k E$$

在平行于 \mathbf{v} 的方向上, $\hbar d\mathbf{k}/dt$ 和 \mathbf{F} 的分量相等; 当 \mathbf{F} 与速度 \mathbf{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, $\hbar d\mathbf{k}/dt$ 和外力 \mathbf{F} 的分量也相等。

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

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， $k=p/\hbar$ 就是电子的动量。

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

对于晶体周期场中的电子用Bloch波描述，动量算符作用下：

$$\begin{aligned} \frac{\hbar}{i} \nabla \psi_{nk} &= \frac{\hbar}{i} \nabla (e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{nk}(\vec{r})) \\ &= \hbar\vec{k} \psi_{nk} + e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \frac{\hbar}{i} \nabla u_{nk}(\vec{r}) \end{aligned}$$

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。

四. 电子的加速度和有效质量

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：

$$\frac{d\vec{r}}{dt} = \vec{v}_n(\vec{k}) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} E_n(\vec{k})$$

$$\hbar \frac{d\vec{k}}{dt} = \vec{F} = -e \left[\vec{E}(\vec{r}, t) + \vec{v}_n(\vec{k}) \times \vec{B}(\vec{r}, t) \right] \quad \text{相当于牛顿第二定律}$$

此外，假定能带指标 n 是运动常数，即电子总是呆在同一能带中，忽略电子在能带之间的跃迁。

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

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

引入电子的**有效质量**:

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

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。

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。

$$F = -e\mathcal{E} = m^* \frac{dv}{dt}$$

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， $\frac{d^2E}{dk^2} > 0$ 这时， $m^* > 0$;

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

在一个布里渊区内，电子的有效质量是变化的。

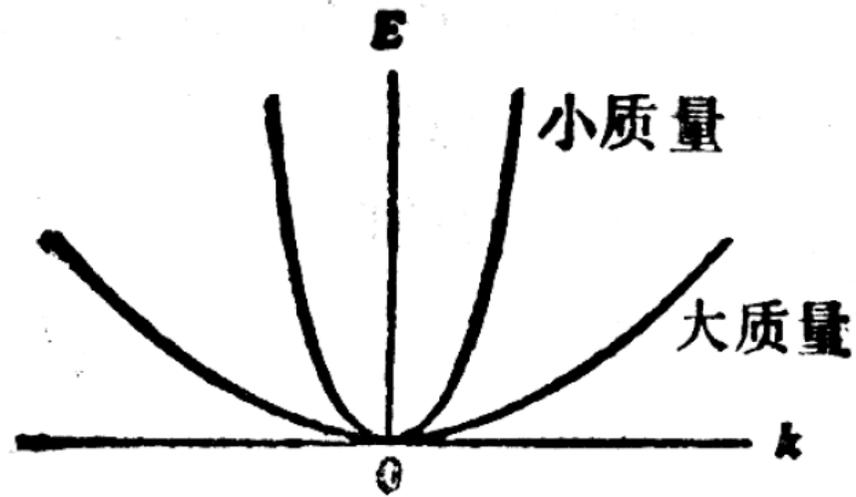
在特定情况下，当电子能量是 k 的二次函数时（比如在带底），即：

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

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

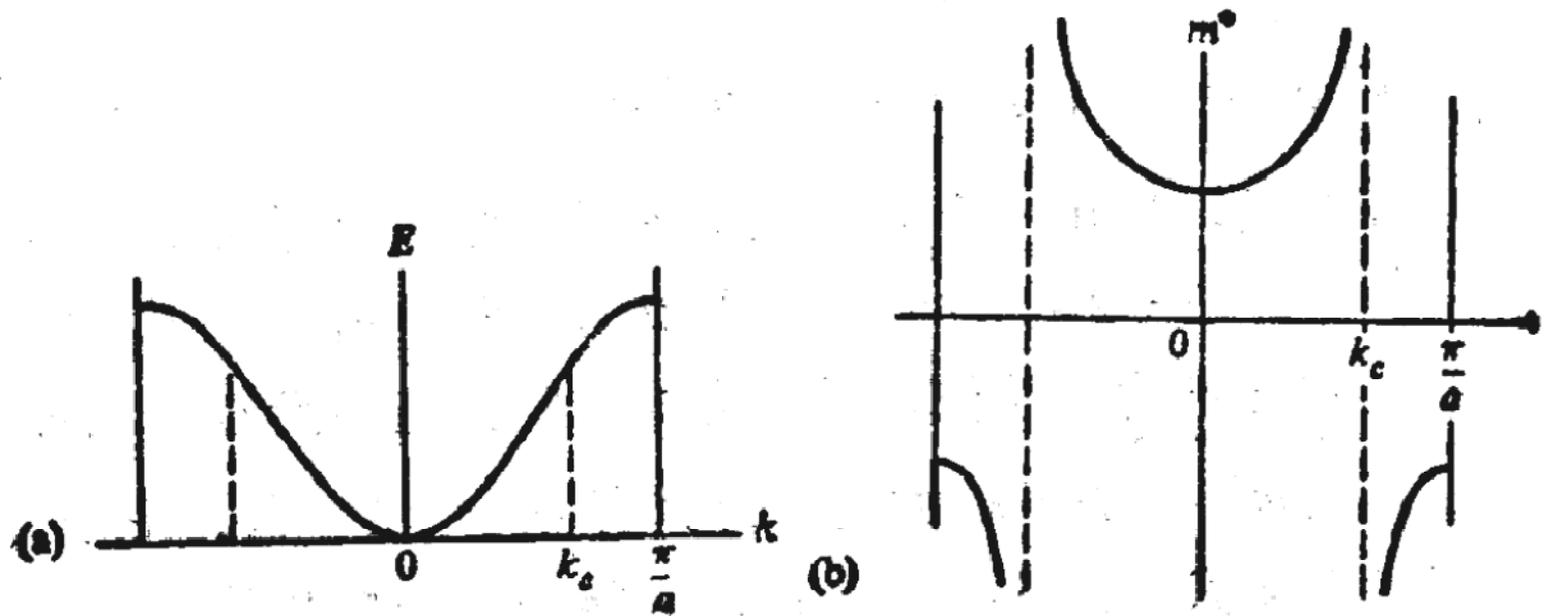
所以，我们可以电子能量写成和自由电子相同的形式：

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



有效质量和能带曲率成反比示意图

下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。



(a) 能带结构。 (b) 有效质量 m^* 作为 k 的函数。

2. 三维情况：上面结果推广到三维，有：

$$\mathbf{a} = \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E \right) = \frac{1}{\hbar} \frac{d\mathbf{k}}{dt} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} \nabla_{\mathbf{k}} E$$

其分量形式为

$$\begin{aligned} a_{\alpha} &= \frac{dv_{\alpha}}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k_{\alpha}} \right) = \frac{1}{\hbar} \sum_{\beta=1}^3 \frac{dk_{\beta}}{dt} \cdot \frac{\partial}{\partial k_{\beta}} \left(\frac{\partial E}{\partial k_{\alpha}} \right) \\ &= \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\beta=1}^3 F_{\beta} \cdot \frac{\partial^2 E}{\partial k_{\alpha} \partial k_{\beta}} \quad \alpha=1, 2, 3 \end{aligned}$$

矩阵形式

$$\begin{pmatrix} \dot{v}_x \\ \dot{v}_y \\ \dot{v}_z \end{pmatrix} = \frac{1}{\hbar^2} \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial k_x^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_z} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial k_y \partial k_x} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_y^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_y \partial k_z} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial k_z \partial k_x} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_z \partial k_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_z^2} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} F_x \\ F_y \\ F_z \end{pmatrix}$$

与牛顿定律 $\dot{\mathbf{v}} = \frac{1}{m} \mathbf{F}$ 相比可知，现在是用一个二阶

张量代替了 $\frac{1}{m}$

$$\left[\frac{1}{m^*} \right] = \frac{1}{\hbar^2} \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial k_x^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_z} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial k_y \partial k_x} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_y^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_y \partial k_z} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial k_z \partial k_x} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_z \partial k_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_z^2} \end{bmatrix}$$

称为倒有效质量张量。由于微商可以交换顺序，倒有效质量张量是一个对称张量。同时，晶体的点群对称性也会使张量的独立分量减少，**对于各向同性晶体，它退化为一个标量。**

由于倒有效质量张量是对称张量，如将 k_x 、 k_y 、 k_z 取为张量的主轴方向，就可将其对角化。

$$\left[\frac{1}{m^*} \right] = \frac{1}{\hbar^2} \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial k_x^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\partial^2 E}{\partial k_y^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial^2 E}{\partial k_z^2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{m_x^*} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{m_y^*} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{m_z^*} \end{bmatrix}$$

$$\text{这时有 } \frac{dv_x}{dt} = \frac{1}{m_x^*} F_x, \quad \frac{dv_y}{dt} = \frac{1}{m_y^*} F_y, \quad \frac{dv_z}{dt} = \frac{1}{m_z^*} F_z$$

当能量可以表示为 $E_k = (\alpha_1 k_x^2 + \alpha_2 k_y^2 + \alpha_3 k_z^2)$ 时，有效质量

只有**3**个分量： $m_{xx}^* = \frac{\hbar^2}{2\alpha_1}, m_{yy}^* = \frac{\hbar^2}{2\alpha_2}, m_{zz}^* = \frac{\hbar^2}{2\alpha_3},$

在这种情况下，电子质量是各向异性的，依赖于外力方向。相应于这种能量形式的电子对应于椭球等能面，例如半导体硅锗中常有此种形式。

小结:

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：

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

其中 γ_0 为自由电子的比热系数， γ_{exp} 为实验值。

对于有些材料，这个比值可以很大，100~1000倍，即电子的有效质量很大，称为**重费米子**，相应材料称为重费米子材料。这类材料对应于费米能级处非常高的态密度。这一点我们可以从自由电子气比热系数中看到 $\gamma \propto N(E_F)$

$$c_V = \gamma \cdot T = \frac{\pi^3}{3} k_B^2 N(E_F) \cdot T$$

例如，1975年发现化合物**CeAl₃**，其低温电子比热系数 γ 高达**1620 mJ/mol·K**。通常把 γ 值大于**400 mJ/mol·K** 的材料称为重费米子系统。（见黄昆书p286）

例：求简单立方晶体 s 态电子的有效质量。

$$E(\mathbf{k}) = \varepsilon_s - J_0 - 2J_1(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a)$$

$$\frac{\partial^2 E}{\partial k_\alpha \partial k_\beta} = \begin{cases} 2a^2 J_1 \cos k_\alpha a & \alpha = \beta \\ 0 & \alpha \neq \beta \end{cases} \quad \alpha, \beta = 1, 2, 3$$

即 k_x, k_y, k_z 为张量的主轴方向，由此可得

$$m_x^* = \frac{\hbar^2}{\frac{\partial^2 E}{\partial k_x^2}} = \frac{\hbar^2}{2a^2 J_1} (\cos k_x a)^{-1}$$

$$m_y^* = \frac{\hbar^2}{\frac{\partial^2 E}{\partial k_y^2}} = \frac{\hbar^2}{2a^2 J_1} (\cos k_y a)^{-1}$$

$$m_z^* = \frac{\hbar^2}{\frac{\partial^2 E}{\partial k_z^2}} = \frac{\hbar^2}{2a^2 J_1} (\cos k_z a)^{-1}$$

这表明有效质量的三个主分量均与 J_1 成反比，若原子间距越大， J_1 越小，则有效质量就越大。

在能带底 Γ 点： $\mathbf{k} = (0, 0, 0)$ ， $m_x^* = m_y^* = m_z^* = m^* = \frac{\hbar^2}{2a^2 J_1} > 0$

这时有效质量张量退化为一个标量。

$$[m^*] = \begin{bmatrix} m_x^* & 0 & 0 \\ 0 & m_x^* & 0 \\ 0 & 0 & m_x^* \end{bmatrix} = \frac{\hbar^2}{2a^2 J_1} > 0$$

在能带顶 \mathbf{R} 点： $\mathbf{k} = \left(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a} \right)$

$$m_x^* = m_y^* = m_z^* = m^* = -\frac{\hbar^2}{2a^2 J_1} < 0$$

这表明，在能带底和能带顶电子的有效质量是各向同性的，退化为一标量，这是立方对称的结果。

在X点： $k = \left(\frac{\pi}{a}, 0, 0 \right)$

$$m_x^* = -\frac{\hbar^2}{2a^2 J_1} < 0, \quad m_y^* = m_z^* = \frac{\hbar^2}{2a^2 J_1} > 0$$

有效质量是一个很重要的概念，它把晶体中电子准经典运动的加速度与外力联系起来。

- 有效质量中包含了周期场对电子的作用。在一般情况下，有效质量是一个张量，在特殊情况下也可以退化为标量。有效质量不仅可以取正，也可以取负。
- 在能带底附近，有效质量总是正的；而在能带顶附近，有效质量总是负的。这是因为在能带底和能带顶 $E(k)$ 分别取极大值和极小值，分别具有正的和负的二价微商。

补充：有效质量的再理解：

电子的运动应该同时受到晶格力 F_l 和外场力 F ,

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

但在实际中， F_l 是难以表示清楚的，因此可将公式

改写为：
$$\frac{dv}{dt} = \frac{1}{m^*} F$$

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。

上式可以改写为：

$$\frac{Fdt}{m^*} = \frac{Fdt}{m_0} + \frac{F_l dt}{m_0}$$

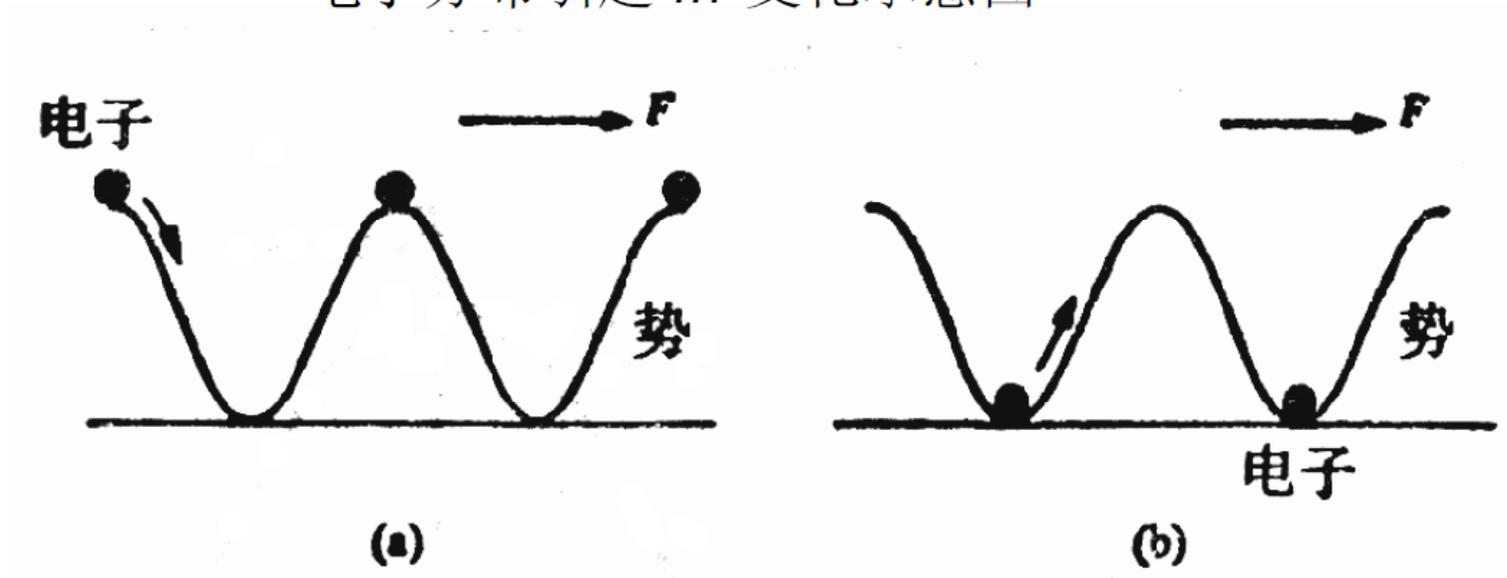
显而易见，当电子从外场获得的动量大于电子传递给晶格的动量时，有效质量 $m^* > 0$ ，反之，当电子从外场获得的动量小于电子传递给晶格的动量时， $m^* < 0$ ，当电子从外场获得的动量全部传递给晶格时， $m^* \rightarrow \infty$ 。此时电子的平均加速度为零。从上式还可以看出：电子加速度的方向为外场力和晶格力的合力方向，并不一定和外力方向一致。

亦可写作：
$$m^* = m_0 \frac{F}{F + F_l}$$

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，如下图 **a** 所示，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，如图 **b** 所示，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， $F_l \gg F$ ，有可能使 $m^* < 0$

电子分布引起 m^* 变化示意图



结语:

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	Bloch 电子
量子数	\mathbf{k} (量子化取值无限制)	n, \mathbf{k} (取值在第一布里渊区)
能量	$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$	能量分为能级 $E_n(k)$ 一般没有简单形式,
波函数	为平面波 $\psi_k = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$	为Bloch 波 $\psi_{n,\mathbf{k}} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ $u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \text{ 没有确定的简单形式,}$ $u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n)$ 但和晶格具有同样的周期性

自由电子

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

Bloch 电子

$$v_n(\vec{k}) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} E_n(\vec{k})$$

习题:

黄昆书5.1, 5.6

二维矩形晶格, x, y 方向晶格常数分别为 a, b

- (1) 用紧束缚方法求出 s 态电子能量(假设最近邻交换积分相等)
- (2) 求出 s 态能带态密度
- (3) 求出带底与带顶的倒有效质量张量.

6.2 在恒定电场作用下电子的运动

- 一. 在 k 空间中的运动图象
- 二. 在实空间中的运动图象

见黄昆书5.2节p245

本节以一维紧束缚近似下能带论的结果为例，进一步讨论晶体中电子在恒定外电场作用下的运动规律，以加深对Bloch 电子的理解。

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;

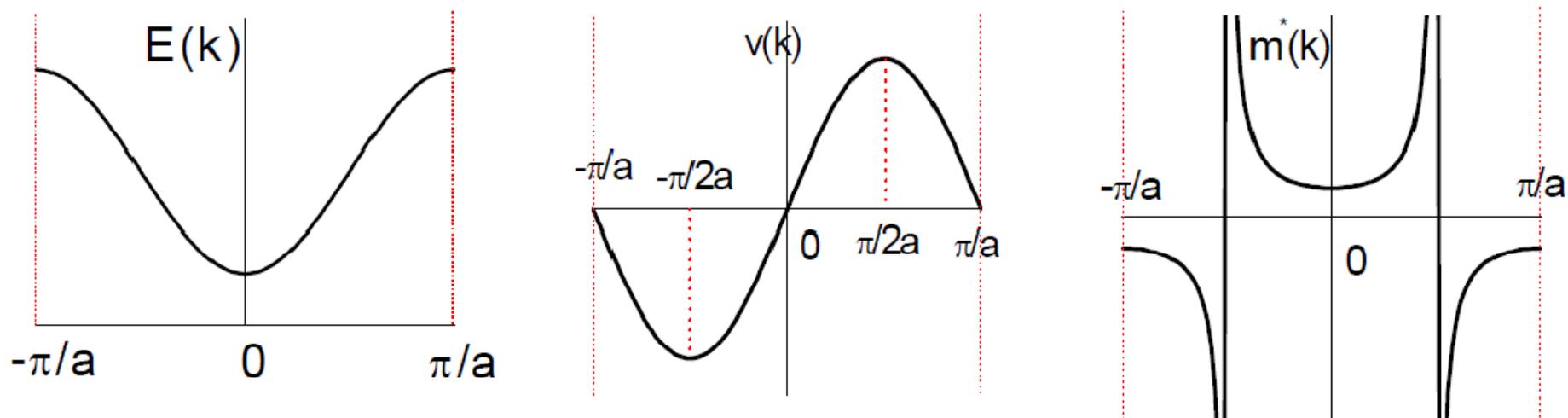
$k=\pm\pi/a$ 为能带顶。

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

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

在能带底 $k=0$ 和能带顶 $k=\pm\pi/a$ 处, 电子速度 $v(k)=0$;

而在 $k=\pm\pi/2a$ 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 $m^* \rightarrow \pm\infty$ 。

我们从该图出发讨论恒定电场作用下电子的运动。

一. 在 k 空间中的运动图象

当有电场加在固体上时，固体中的电子被加速，在 k 空间研究它的运动是很方便的。若沿 $-x$ 方向加一恒定电场 \mathcal{E} ，则电子受到的力： $F = e\mathcal{E}$ 沿 $+x$ 方向。

由于： $F = \hbar \frac{dk}{dt} = e\mathcal{E}$ ，得： $\frac{dk}{dt} = \frac{e\mathcal{E}}{\hbar} = \text{const}$

这表明电子在 k 空间中做匀速运动。

在准经典运动中，电子在同一能带中运动。因此，稳恒电场作用下，电子在 k 空间中的匀速运动意味着电子的能量本征值沿 $E(k)$ 函数曲线周期性变化，即电子在 k 空间中永无休止的做做循环运动。可从下页布里渊区图来理解。

其周期为：
$$T = \frac{2\pi\hbar}{ae\mathcal{E}}$$

电子在 k 空间的匀速运动，意味着电子的本征能量沿 $E(k)$ 函数曲线周期性变化，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。

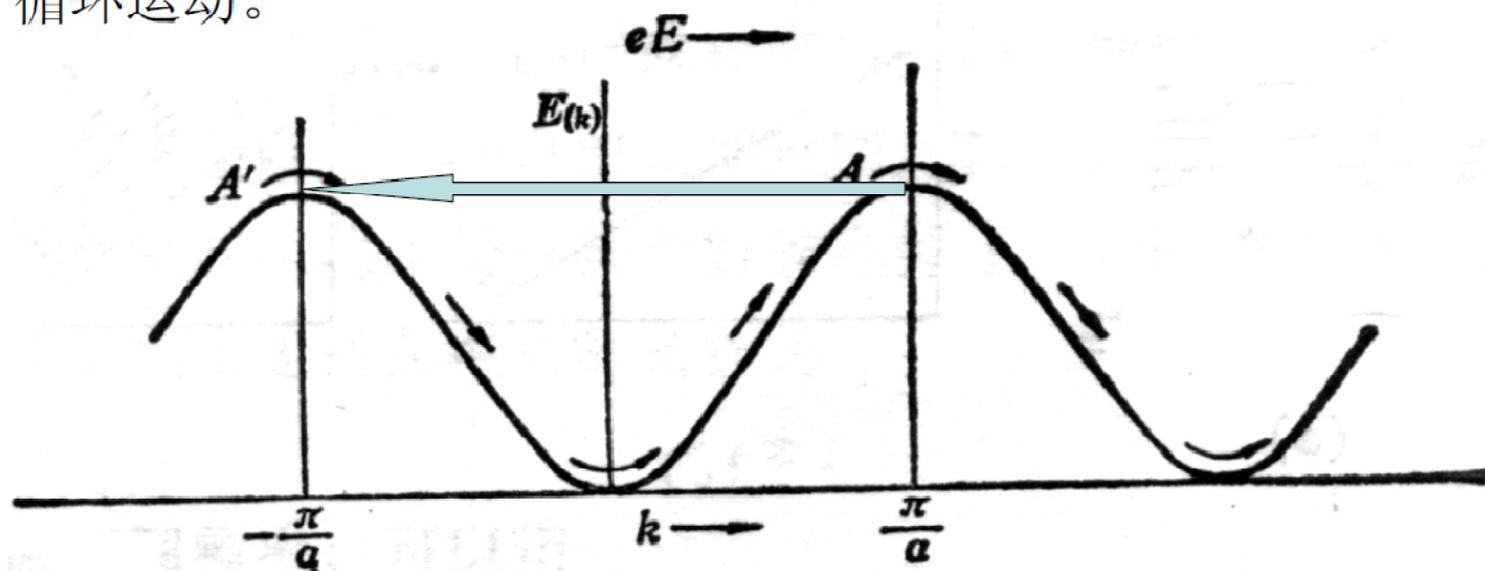
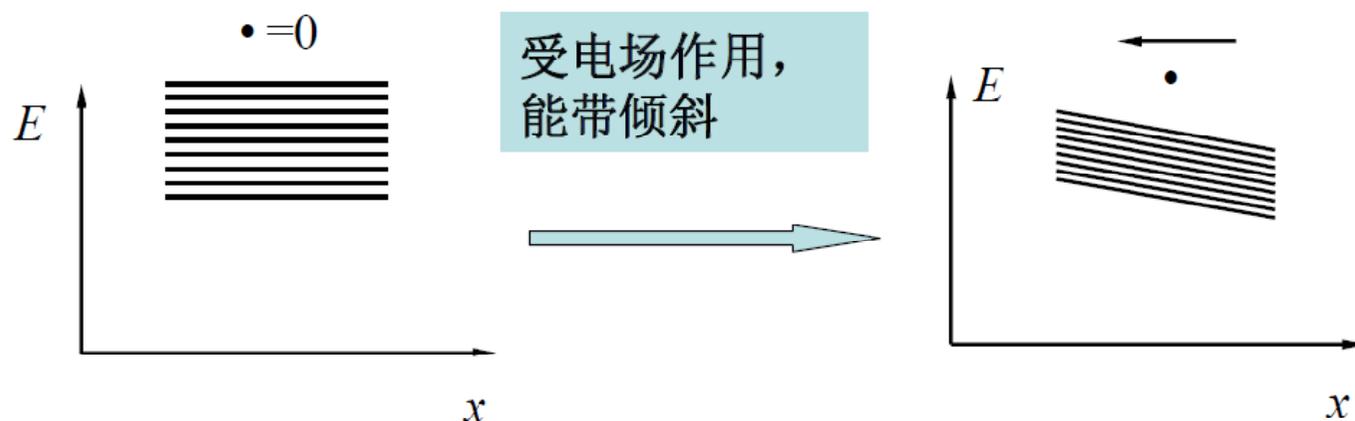


图 5-4 电子在恒定电场作用下的运动 见黄昆书p247

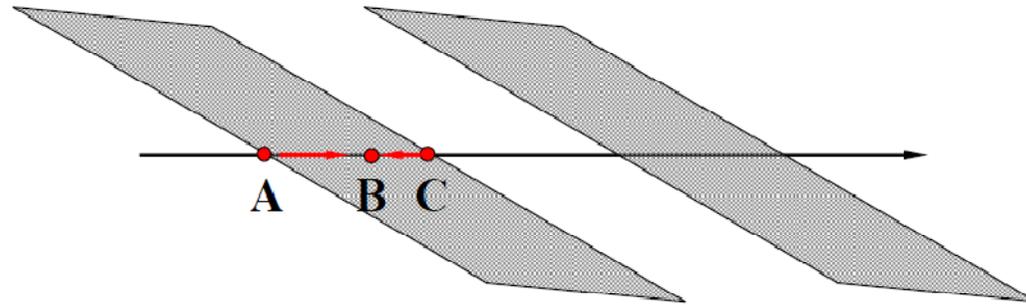
电子在 k 空间的循环运动，表现在电子速度上是 v 随时间的振荡变化，假设 $t = 0$ 时，电子处在带底， $k = 0$ ， $m^* > 0$ ，外力作用使电子加速， v 增大，当到达 $k = \pi/2a$ 时， $m^* \rightarrow \infty$ ，速度 v 到达极大， k 超过该点后， $m^* < 0$ ，外力作用使电子减速，直至 $k = \pi/a$ 时，速度为零，这时电子处于带顶， $m^* < 0$ ，外力使电子反向运动，并在 $k = -\pi/2a$ 达到反向速度的极大值， k 超过该值后， $m^* > 0$ ，使反向速度减小，直至 $k = 0$ 处， $v = 0$ 。这就是在恒定外场作用下速度的振荡。（见前面图）

二. 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 $e\mathcal{E}x$ ，使能带发生倾斜，如图所示。



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） $A \rightarrow B \rightarrow C$ （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 $C \rightarrow B \rightarrow A$ ，对应于 $k = \frac{\pi}{a}$ 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：

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

为了观察到电子的振荡过程，要求 $\tau \approx T$ 。

在晶体中， $\tau \sim 10^{-14} \text{ s}$ ， $a \approx 3 \times 10^{-10} \text{ m}$ ，由此可估算出若要观察到振荡现象，需加的电场 $\mathcal{E} \sim 2 \times 10^5 \text{ V/cm}$ 。对金属，无法实现高电场；对绝缘体，将被击穿。

注：一般情况 $T \sim 10^{-5} \text{ s}$ ， $\tau \sim 10^{-14} \text{ s}$ ，一个周期内碰撞 10^9 次！？

振荡现象完全被“冲掉”了

2. 在准经典运动中，当电子运动到能隙时，将全部被反射回来。而根据量子力学，电子遇到势垒时，将有一定几率穿透势垒，而部分被反射回来。电子穿透势垒的几率与势垒的高度（即能隙 E_g ）和势垒的长度（由外场决定）有关。

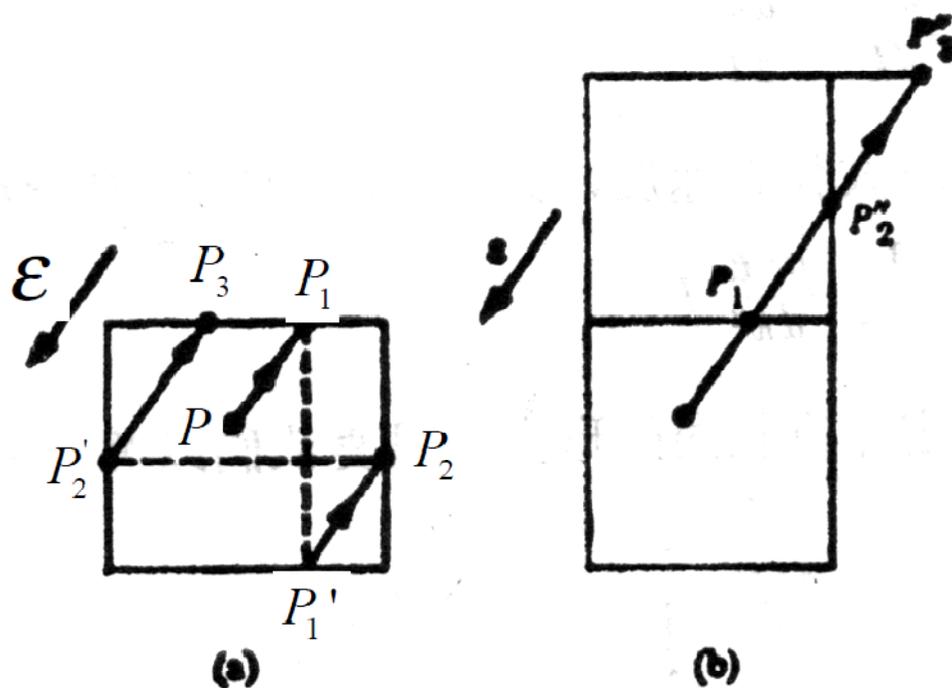
$$\text{穿透几率} \propto \varepsilon \exp \left[-\frac{\pi^2}{\hbar} \left(\frac{E_g}{e\varepsilon} \right) \sqrt{2mE_g} \right]$$

对于绝缘体或导电很差的半导体，材料内部会建立很强的电场，导致电子的带间隧穿，称为电击穿，或者齐纳击穿

相应于电场产生电击穿，强磁场也会造成磁击穿。

在有静电场存在时，**Bloch**电子在真实空间做周期性振荡，完全与自由电子不同，这是晶体中电子动力学的一个惊人结论。下面给出二维情况的简要描述：

开始电子处于任意点 P ，受电场作用，它在 k 空间做直线运动，遇到边界回到对称点，重新开始。



在有电场存在时，二维晶格中电子的运动。

(a) 按简约区作图。(b) 按广延区作图。

关于振荡的补充说明：

假设在 $k = 0$ 附近的电子，在电场 E 作用下被加速，波矢 k 就会如自由电子论中一样按 $\Delta k = -\frac{eE\tau}{\hbar}$ 一样变化。当 k 值达到拐点、电子平均速度到达最大值以后，会出现负的微分电导，即负阻效应。但由于电子会受到声子和晶格缺陷等散射，平均自由运动时间 τ 并不大 ($\sim 10^{-14}\text{s}$)；考虑到晶体在高电场下可能会被击穿的因素，电场 E 数值也不会很大等因素，**一般情况下晶体中的电子是很难被加速到高速甚至负阻区的。**不过近来超晶格材料的出现，使晶格周期提高几十甚至几百倍，布里渊区尺寸大为减小，就容易将电子加速到高速区，甚至负阻区，可望制成高速电子器件。

6.3 导体、绝缘体和半导体的能带论解释

- 一. 满带电子不导电
- 二. 未滿带电子导电
- 三. 近滿带和空穴导电
- 四. 导体、绝缘体和半导体

见黄昆书 5.3节p250

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密度的贡献 $-ev(\mathbf{k})$ ，因此带中所有电子的贡献为：

$$\bar{J} = \frac{1}{V} (-e) \int_{\text{occ}} v(\bar{k}) d\mathbf{k}$$

积分包括能带中所有被占据态。

一. 满带电子不导电

在 \mathbf{k} 空间中，对于同一能带有 $E_n(\mathbf{k}) = E_n(-\mathbf{k})$

容易证明，对于同一能带，处于 \mathbf{k} 态和处于 $-\mathbf{k}$ 态的电子具有大小相等方向相反的速度。

$$\mathbf{v}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E_n(\mathbf{k})$$

$$\mathbf{v}(-\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{-\mathbf{k}} E_n(-\mathbf{k}) = -\frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E_n(\mathbf{k}) = -\mathbf{v}(\mathbf{k})$$

当没有外加电场时，在一定温度下，电子占据 \mathbf{k} 态和 $-\mathbf{k}$ 态的几率只与该状态的能量有关。所以，电子占据 \mathbf{k} 态和 $-\mathbf{k}$ 态的几率相同，这两态的电子对电流的贡献相互抵消。由于能带相对于 \mathbf{k} 是对称的，所以，电流密度对整条能带积分后也没有宏观电流，即 $\mathbf{J} = 0$ 。

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， $I=0$ 。

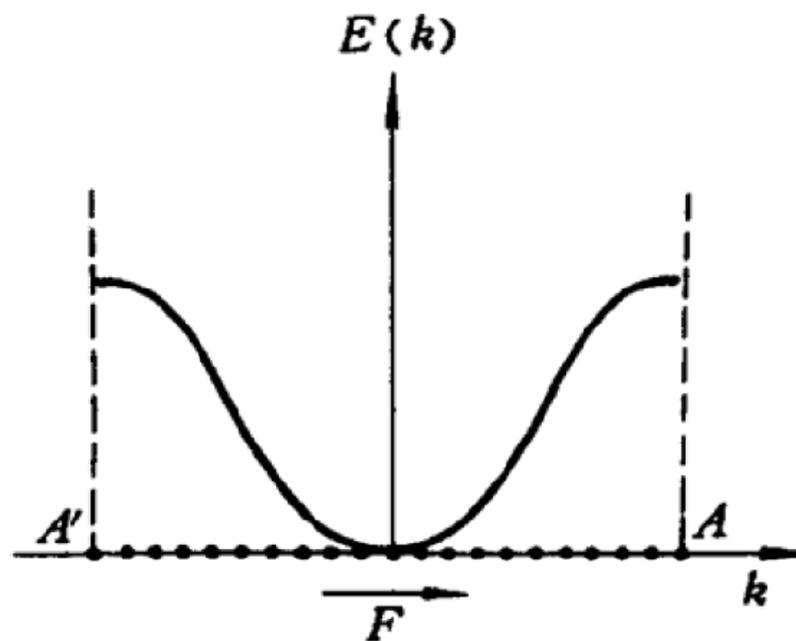


图 5-8 充满能带中的电子运动

简易说明:

从速度公式 $v = \frac{1}{\hbar} \nabla_k E$, 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:

$$v(-k) = -v(k) \quad (\text{见右下图})$$

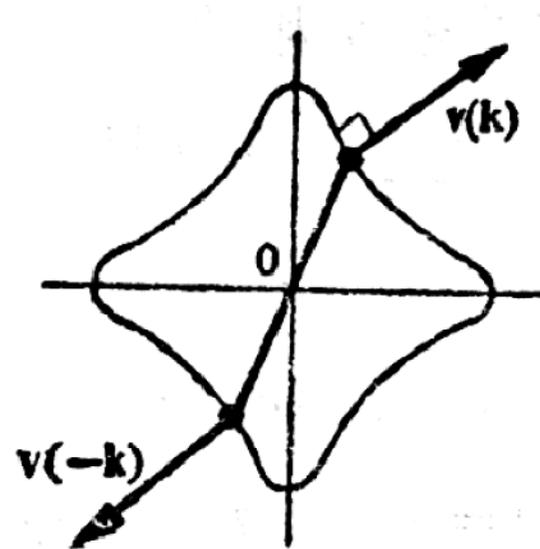
这可以从能量对称关系中给出。 $E(k) = E(-k)$

能带中所有电子产生的总电流密度是:

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

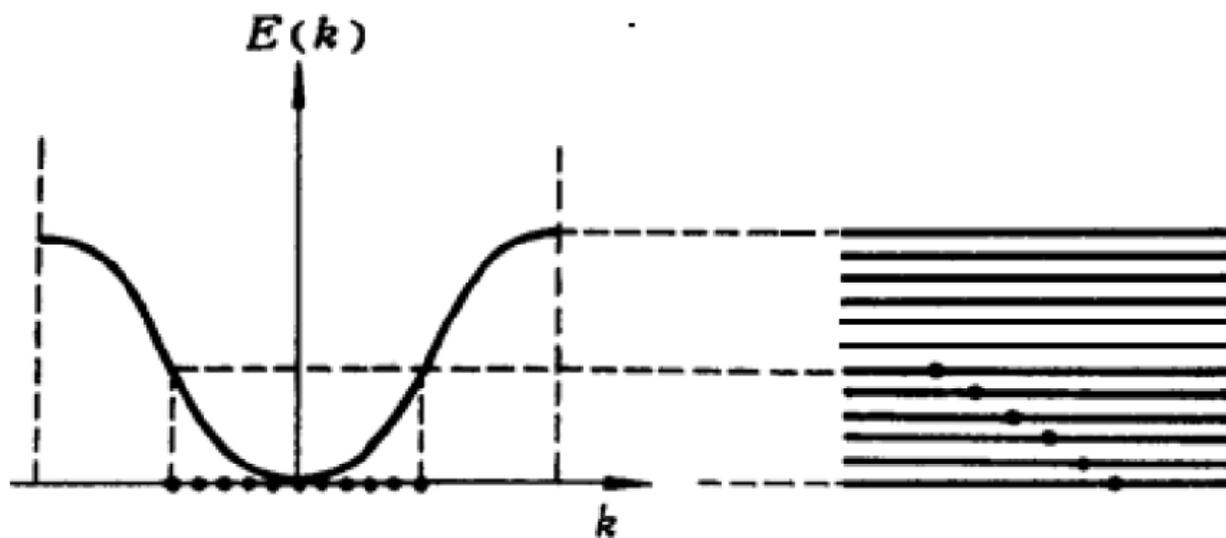
由于上面的关系, 求和为零。

所以满带不能形成电流。

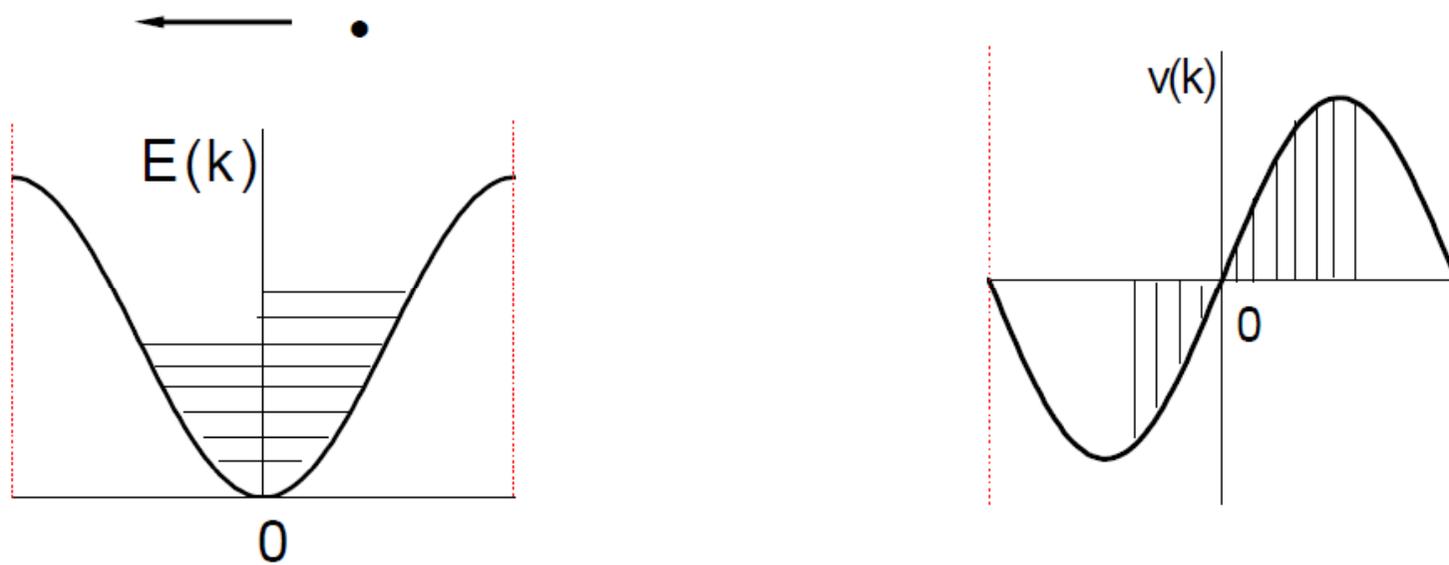


二. 未充满带电子导电——导带:

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， $I \neq 0$ 。

三. 近满带和空穴导电

在有外场时，由于近满带中仍有少量没有电子占据的空态，所以在外场的作用下，电子也会发生能级跃迁，导致电子的不对称分布，所以， $I \neq 0$ 。

假设近满带中有一个 k 态中没有电子，设 $I(k)$ 为这种情况下整个近满带的总电流。设想在空的 k 态中填入一个电子，这个电子对电流的贡献为 $-ev(k)$ 。但由于填入这个电子后，能带变为满带，因此总电流为 0。

$$I(k) + [-ev(k)] = 0$$

$$\therefore I(k) = ev(k)$$

这表明，近满带的总电流就如同一个带正电荷 e ，其速度为空状态 k 的电子速度一样。

在有电磁场存在时，设想在 \mathbf{k} 态中仍填入一个电子形成满带。而满带电流始终为0，对任意 t 时刻都成立。

$$\frac{d}{dt} \mathbf{I}(\mathbf{k}) = e \frac{d}{dt} \mathbf{v}(\mathbf{k})$$

作用在 \mathbf{k} 态中电子上的外力为

$$\mathbf{F} = -e \{ \boldsymbol{\varepsilon} + \mathbf{v}(\mathbf{k}) \times \mathbf{B} \}$$

电子的准经典运动：
$$\frac{d\mathbf{v}}{dt} = \frac{\mathbf{F}}{m^*}$$

$$\frac{d}{dt} \mathbf{I}(\mathbf{k}) = e \frac{d}{dt} \mathbf{v}(\mathbf{k}) = -\frac{e^2}{m^*} \{ \boldsymbol{\varepsilon} + \mathbf{v} \times \mathbf{B} \}$$

而在能带顶附近，电子的有效质量为负值， $m^* < 0$ 。

$$\frac{d}{dt} \mathbf{I}(\mathbf{k}) = \frac{e}{|m^*|} \{e\boldsymbol{\varepsilon} + e\mathbf{v}(\mathbf{k}) \times \mathbf{B}\}$$

$\{e\boldsymbol{\varepsilon} + e\mathbf{v}(\mathbf{k}) \times \mathbf{B}\}$ 为正电荷 e 在电磁场所受的力。

所以，在有电磁场存在时，近满带的电流变化就如同一个带正电荷 e ，具有正有效质量 $|m^*|$ 的粒子一样。

定义：当满带顶附近有空状态 \mathbf{k} 时，整个能带中的电流以及电流在外电磁场作用下的变化，完全如同一个带正电荷 e 、具有正有效质量 $|m^*|$ 和速度 $\mathbf{v}(\mathbf{k})$ 的粒子的情况一样。我们将这种假想的粒子称为空穴。

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。

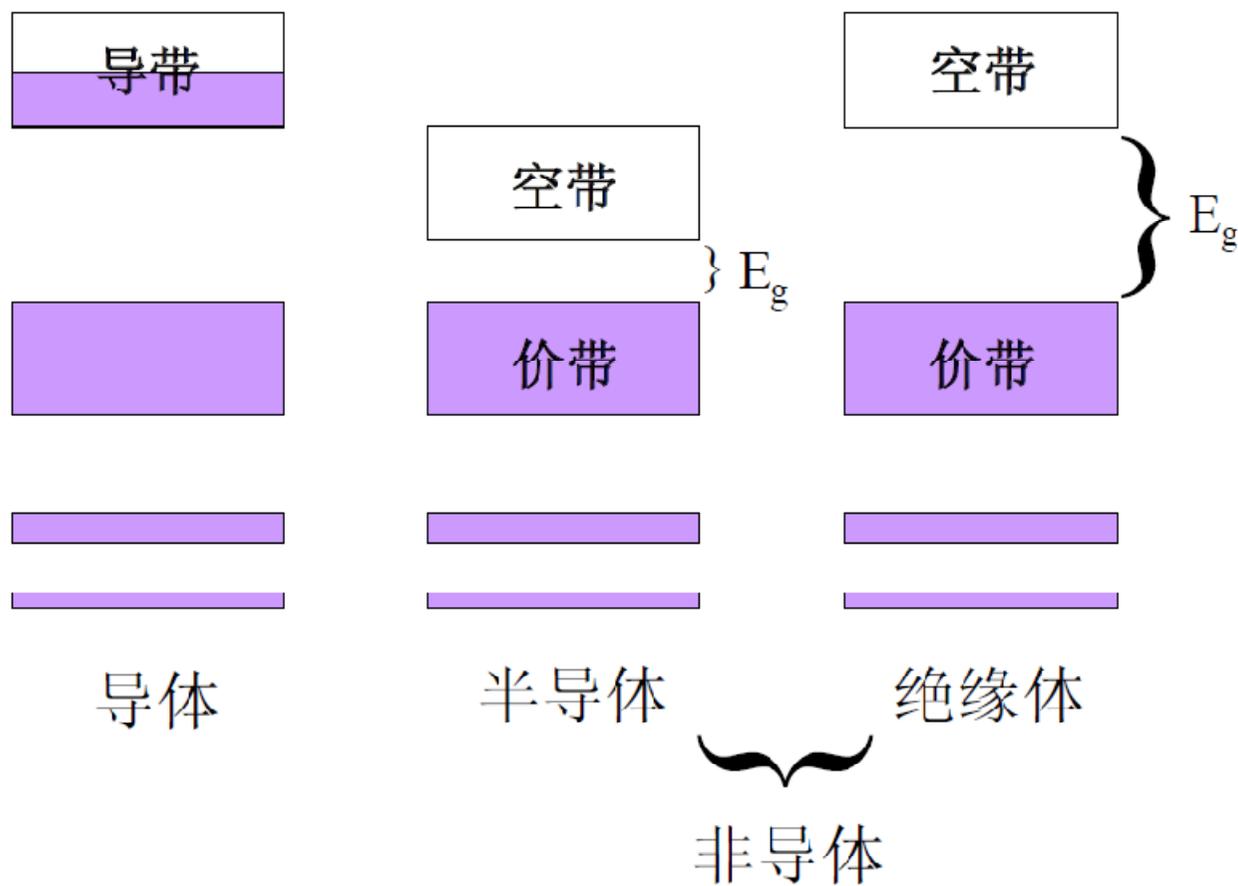
引入空穴概念后，在金属自由电子论中所无法解释的正Hall系数问题，就很容易解释了。在金属中参与导电的载流子既可以是电子，也可以是空穴。

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**

四. 导体、绝缘体和半导体



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。

半导体：其禁带宽度一般较窄。

常规半导体：如 Si: $E_g \sim 1.1 \text{ eV}$;

Ge: $E_g \sim 0.7 \text{ eV}$; GaAs: $E_g \sim 1.5 \text{ eV}$

宽带隙半导体：如 β -SiC: $E_g \sim 2.3 \text{ eV}$;

4H-SiC: $E_g \sim 3 \text{ eV}$

绝缘体：禁带宽度一般都较宽， $E_g >$ 几个eV。

如 α -Al₂O₃: $E_g \sim 8 \text{ eV}$; NaCl: $E_g \sim 6 \text{ eV}$ 。

半金属：介于金属与半导体之间的中间状态。

电子密度：As: $\sim 2.1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$; Sb: $\sim 5.7 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$;

Bi: $\sim 2.7 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$; Cu: $\sim 8.45 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$

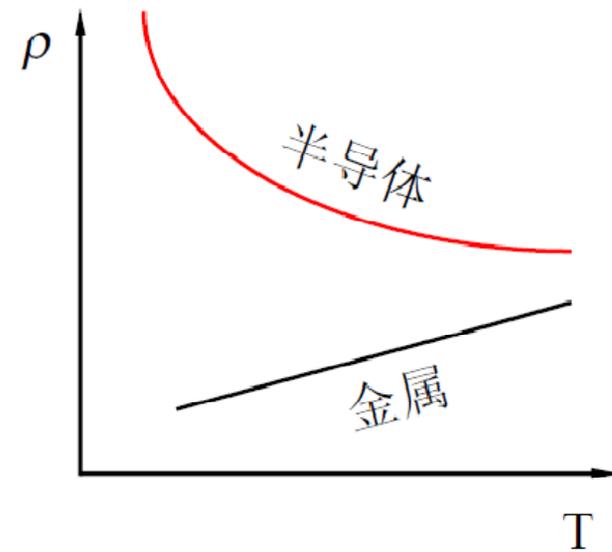
电阻率：Bi: //c $127 \times 10^{-6} (\Omega \cdot \text{cm})$; \perp c $100 \times 10^{-6} (\Omega \cdot \text{cm})$

Sb: //c $29.3 \times 10^{-6} (\Omega \cdot \text{cm})$; \perp c $38.4 \times 10^{-6} (\Omega \cdot \text{cm})$

Cu: $1.55 \times 10^{-6} (\Omega \cdot \text{cm})$; Al: $2.5 \times 10^{-6} (\Omega \cdot \text{cm})$

由于半导体材料的能隙较窄，因而在一定温度下，有少量电子从价带顶跃迁到导带底，从而在价带中产生少量空穴，而在导带底出现少量电子。因此，在一定温度下，半导体具有一定的导电性，称为本征导电性。电子的跃迁几率 $\sim \exp(-E_g/k_B T)$ ，在一般情况下，由于 $E_g \gg k_B T$ ，所以，电子的跃迁几率很小，半导体的本征导电率较低。T升高，电子跃迁几率指数上升，半导体的本征电导率也随之迅速增大。

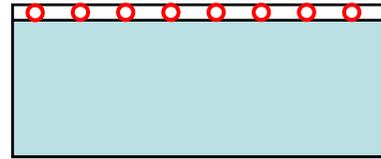
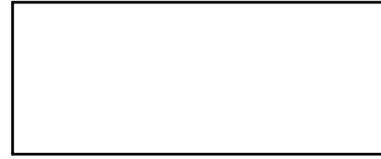
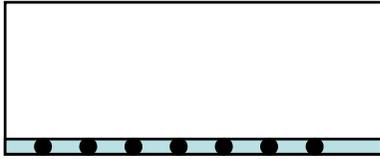
在金属中，其导带部分填充，导带中有足够多的载流子（电子或空穴），温度升高，载流子的数目基本上不增加。但温度升高，原子的热振动加剧，电子受声子散射的几率增大，电子的平均自由程减小。因此，金属的电导率随温度的升高而下降。



如果半导体中存在一定的杂质，其能带的填充情况将有所改变，可使导带中出现少量电子或价带中出现少量空穴，从而使半导体有一定的导电性，称为非本征导电性。

绝缘体的带隙宽，在一般情况下，绝缘体没有可观察到的导电性。

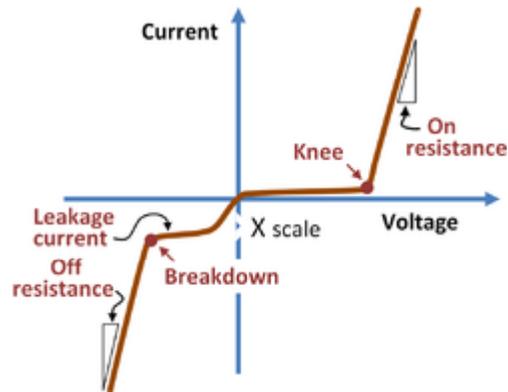
通过引入杂质改变半导体导电性



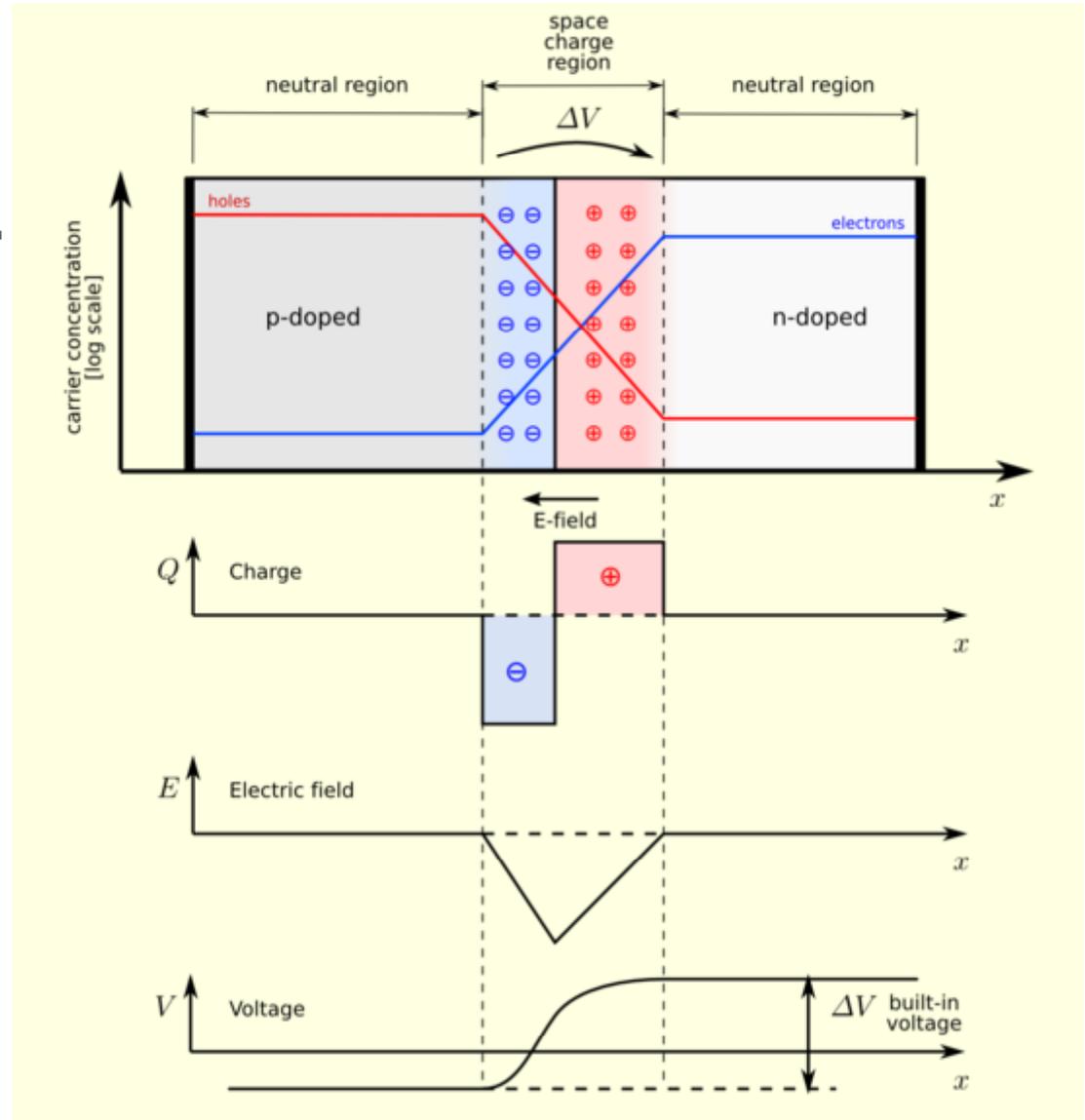
N型掺杂 - 电子导电

P型掺杂 - 空穴导电

p-n 结 (p-n junction)

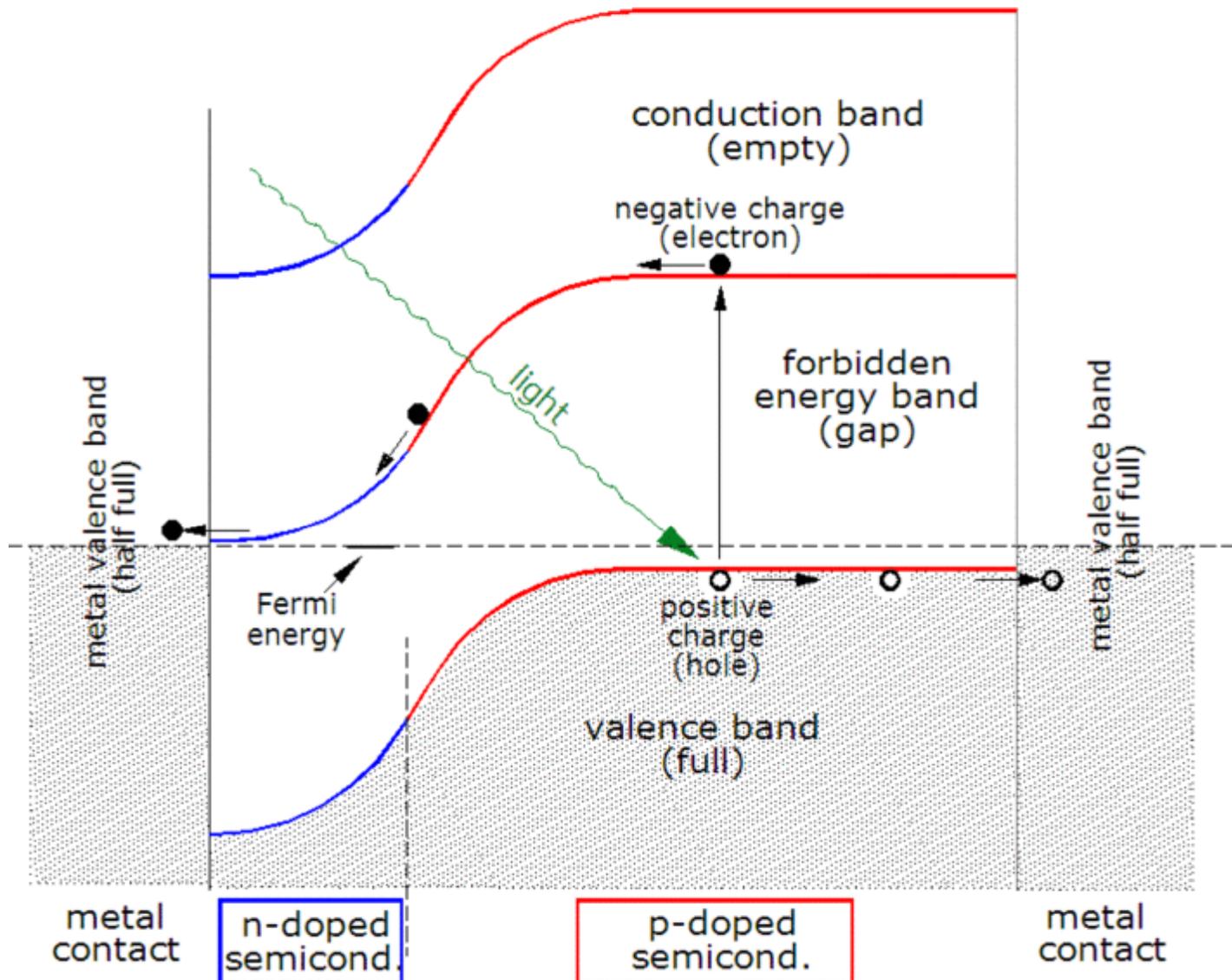


p-n结是许多半导体器件，如二极管、三极管、太阳能电池、发光二极管等的最基本组成单元。

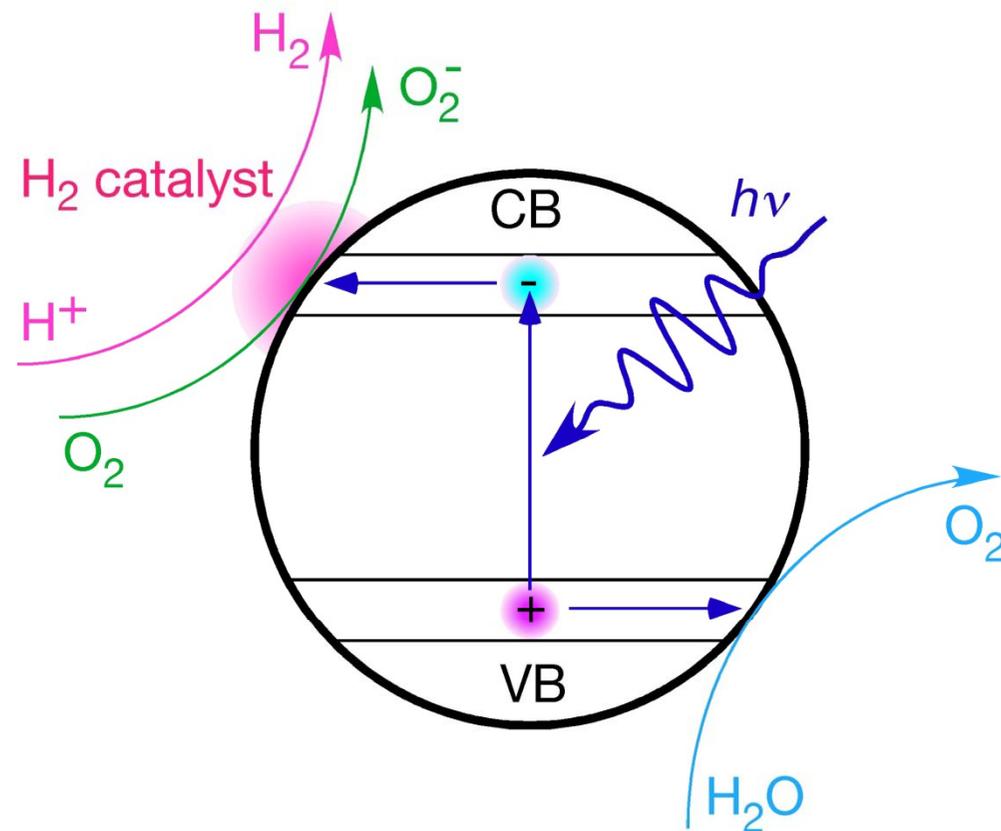
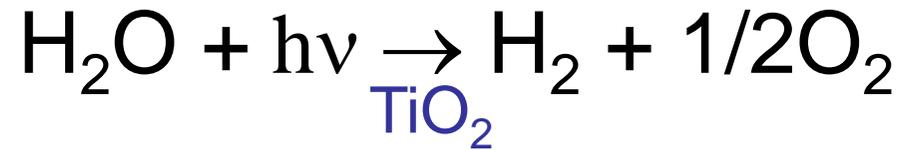


Solar Cell

Si 能隙: 1.1eV
对应太阳光波长峰值



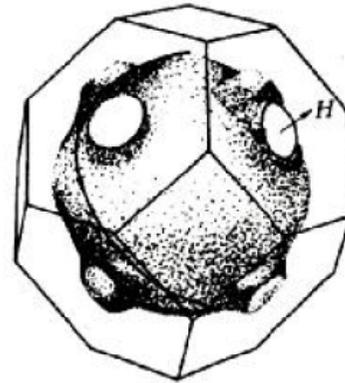
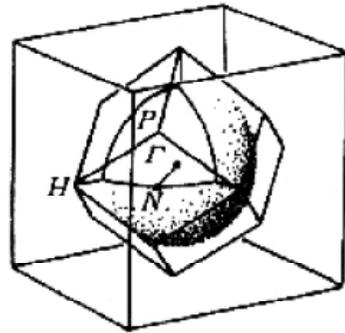
Photocatalytic splitting of H₂O on TiO₂



A. Fujishima, K. Honda, *Nature* **238**, 27 (1972)

几个实例：

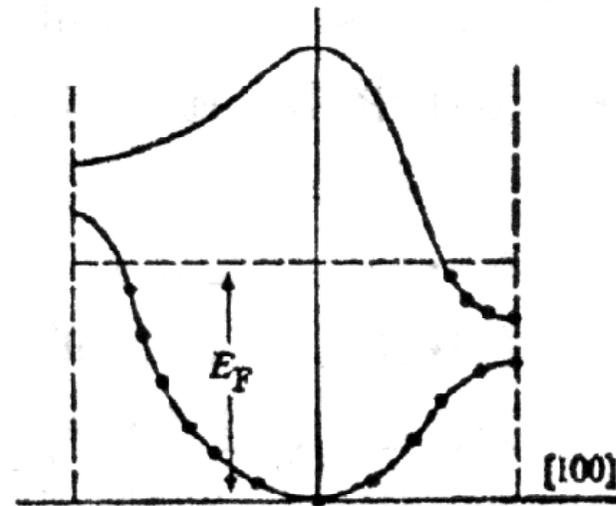
- **碱金属** 晶体结构：体心立方（bcc）结构，每个原胞中有一个原子。碱金属原子基态：内壳层饱和，最外层的ns态有一个价电子。Li: $1s^2 2s^1$; Na: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ 等。由N个碱金属原子结合成晶体时，原子的内层电子刚好填满相应的能带，而与外层ns态相应的能带却只填充了一半。因此，碱金属是典型的金属导体。
- **贵金属**（Cu、Ag和Au）的情况（fcc结构）与碱金属相似，也是典型的金属导体。



- 第三族元素也有类似的情况，只不过这时形成导带的是np电子，而不是ns电子。所以，第三族元素的晶体绝大多数为金属。
- 对于二价的碱土金属元素，与碱金属元素相似，其最外层有两个ns电子，如Be: $1s^2 2s^2$; Mg: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ 等。若按对碱金属的讨论，N个碱土金属原子中有2N个ns电子，应刚好填满其相应的ns能带而形成非导体。但实际上它们是金属导体，而不是非导体。这是由于在这些晶体中，与ns态相应的能带与上面的能带发生重叠，因此，2N个ns电子尚未填满相应的能带就已开始填入更高的能带，结果使得这两个能带都是部分填充的。

金属导电的双带模型：

当费米能级穿过高低两个能带，高能带中的电子和低能带中的空穴会同时对电流做贡献，称作双带模型。



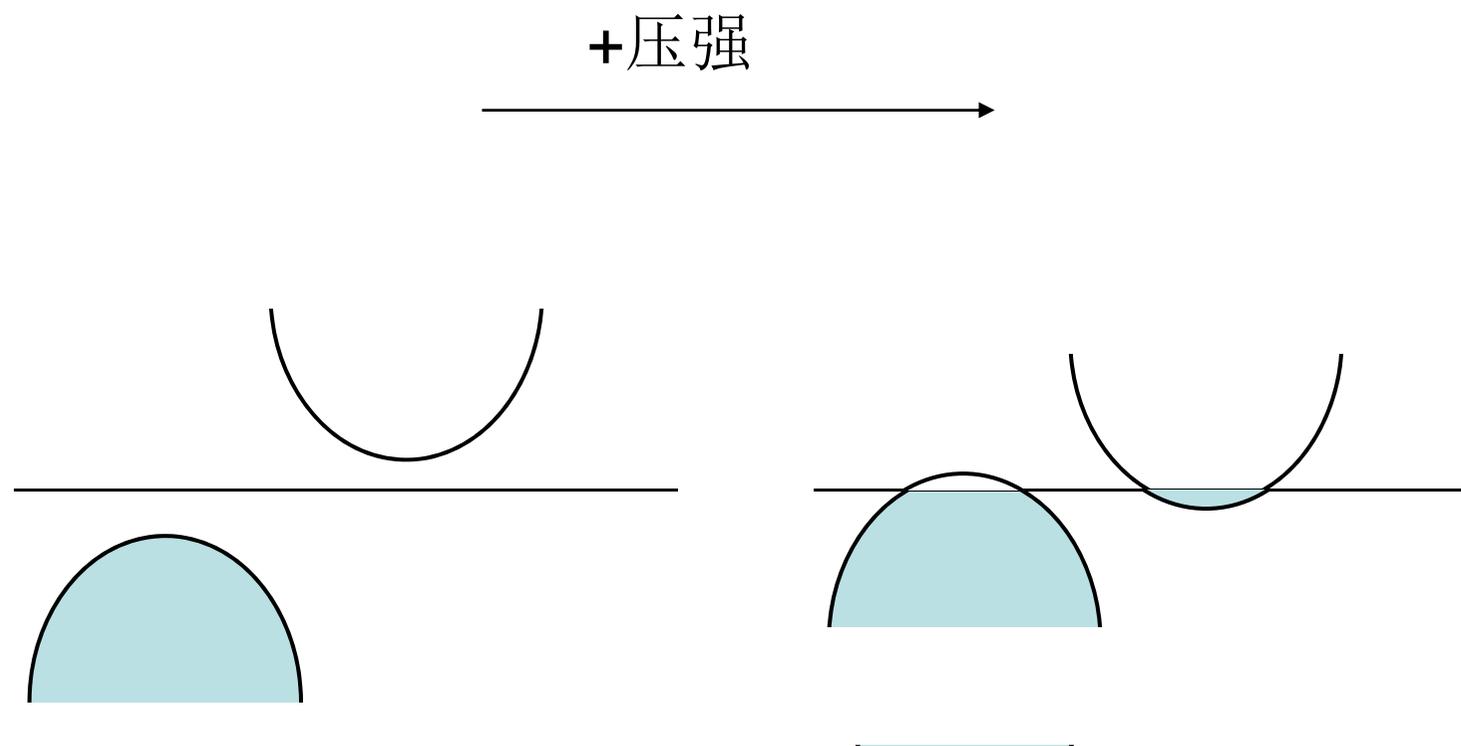
周期表中第四族及其以上的元素，由于其电子态和结合形式比较复杂，所以必须经过具体计算之后，才能判断是金属还是非金属。

对绝缘体，如：NaCl晶体。Na原子基态： $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ ；Cl原子基态： $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ 。当Na原子与Cl原子结合成NaCl晶体时，Na的3s带比Cl的3p带高约6 eV，在Cl的3p带中可以填充6N个电子，但N个Cl原子中只有5N个3p电子，于是，在能量较高的Na的3s带中的N个电子就转移到能量较低的Cl的3p带中，刚好填满Cl的3p带，而Na的3s带成为空带，其能隙 $E_g \sim 6 \text{ eV}$ ，所以，NaCl晶体为绝缘体。

金属 - 绝缘体转变

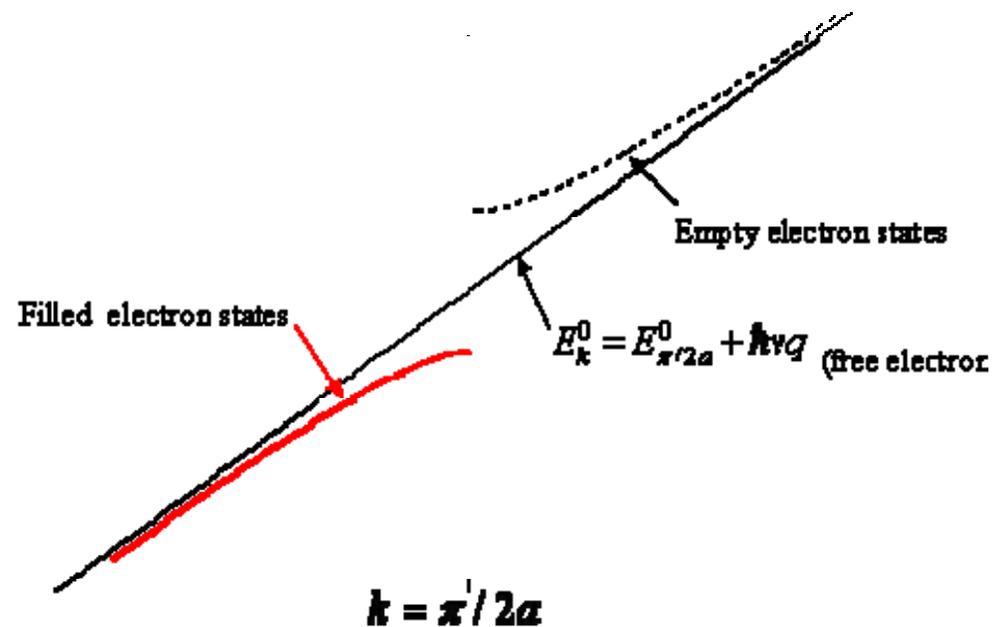
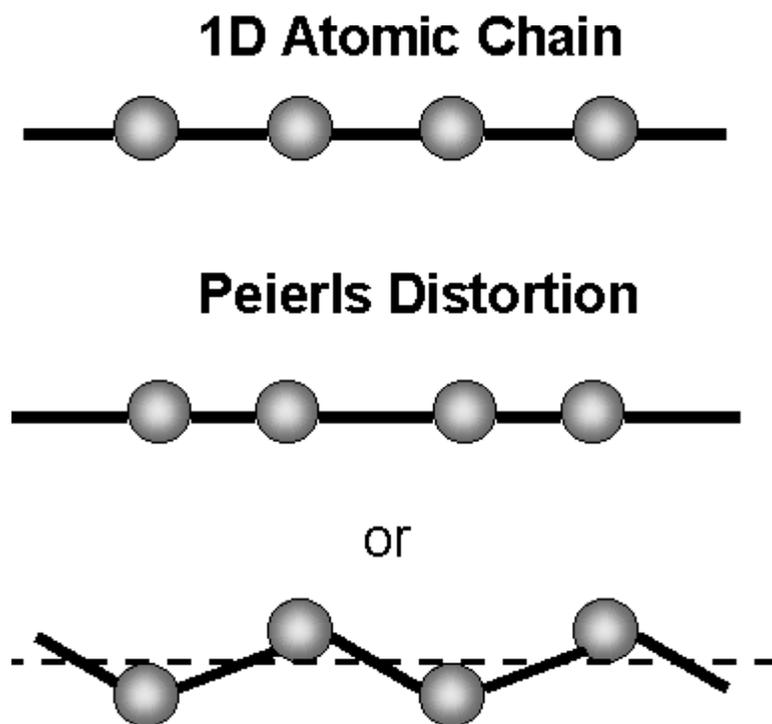
I. Wilson转变

黄昆书P320



高压下Xe 5d轨道与6s轨道会发生重叠

II. Peierls转变



Change in electronic energy levels near $k = \pi/2a$ from dimerization: In this region, the free electron curve is approximated with a straight line: $q = k - \pi/2a$.

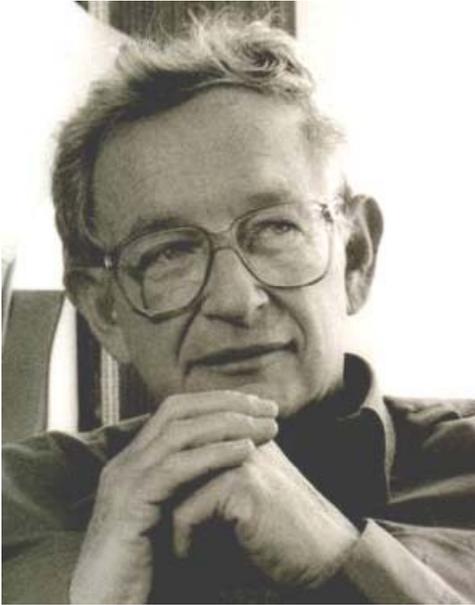
临近原子之间发生形变，出现能隙

III. Mott转变，Hubbard 模型

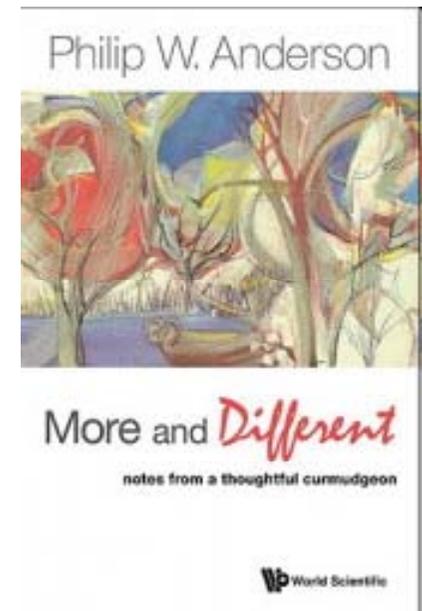
假设一系列的H原子构成一个一维晶体，s轨道将是一个半满的能带，按照紧束缚模型，随着晶格常数的增大，s轨道一直保持半满状态，不会形成绝缘体，而当H原子距离足够远的时候，不可能呈现金属化导电，这时候要准确描述电子的状态，需要加入一项电子相关能，Hubbard模型中往往称之为Hubbard U，描述的是电子之间的排斥相关能。由Hubbard U引起的金属绝缘体转变成为Mott转变，在强关联体系中尤为重要。

Anderson Localization

Anderson在1958年发表了一篇论文，讨论dirty crystal中的电子行为，本质上是用量子力学的方法讨论电子在无序环境中的随机性为，他利用tight binding模型，电子可以在不同原子之间hopping，但最终他发现在无序条件下，体系是不导电的。



P.W. Anderson



More is different

将万事万物还原成简单的基本规律的能力，并不蕴含着具备可以从这些规律重建宇宙的能力.....。大量基本粒子的复杂聚集体的行为并不能依据少数粒子的性质作简单外推就能得到理解。取而代之的是在每一复杂性的发展层次之中呈现了全新的性质，从而我认为要理解这些新行为所需要作的研究，就其基础性而言，与其它相比也毫不逊色。——P. W. Anderson

习题：黄昆书5.2