

电子在固体中的运动

霍崇儒 顾本源

(中国科学院物理研究所)

固体(本文指结晶体)的主要特性是其原子或分子的规则排列.不同晶体各种物理性质上的千差万别(例如有金属、半导体和绝缘体之分),都深刻地与电子在晶体中的能量状态及运动规律相联系着.

在晶体中,一个电子的运动是与数目众多的格点上的原子(或分子)以及数目更多的其它电子的运动相关联.物理学家们分析了各种实验和数据,颇费心思地将这种多体问题简化为单电子问题,建立了可信的单电子模型——能带论.

一、自由电子气模型

1. 电子公有化-自由电子气

以金属钠为例来说明这个模型.金属钠为体心立方结构.每个原子在闭壳层外有一个价电子.这个电子所受的束缚是弱的,比较自由.原子容易失掉它而变成荷电离子.当把大量中性钠原子按体心立方结构排列而组成晶体时,它们彼此间就要相互作用.每个原子有8个近邻,它的唯一价电子将被这8个近邻原子所分享.于是电子将无法辨认哪一个核是“自己的”.同样,较远元胞的电子也会进入我们正在考虑的这个元胞中来.所以晶体钠中所有价电子是公有化的,它们可以自由地在晶体中漂游.

失掉价电子的钠离子,具有一个正电荷.它们时刻都“想”抓住电子,然而却无法死死抓住确定的一个.而那些价电子就好象并未受到任何束缚一样自由地跑来跑去.因此索性就把各离子的电荷“抹平”,想象成均匀的正电背景.电子在此背景上自由移动,形成“电子气”.这个背景是重要的,它保证了体系的电中性条件,进而电子才不会因彼此之间的库仑排斥力而“散开”.

2. 魏德曼-佛兰茨定律、霍耳效应、电子比热

利用电子气模型去说明金属的高电导率是容易的,并且似乎金属会有无穷大的电导率.然而考虑到荷电正离子背景因热运动而产生的密度起伏,考虑到杂质、缺陷的存在,正电的背景不再是均匀的.在外场的作用下,运动着的电子一定会被这种不均匀所散射,电子的加速不会持续不断,而只是获得一个有限的平

均速度.因此电导率是有限的.

魏德曼-佛兰茨发现:各种金属的电导率与热导率之比是相同的.只要我们认为电导与热导是同一种载流子(即电子)的输运效应,电子气模型显然可以解释这个比值的普适性.

电子气模型能够讨论固体中另一个重要效应——霍耳效应.当沿样品的某一个方向施加外电场时,电子的漂移速度为 u ,再沿着与电流垂直方向施加一个外磁场 H ,那么电子将受到洛伦兹力

$$F = \left(\frac{e}{c}\right)[u \times H] \quad (1)$$

的作用,偏离原电流方向而移向样品的一侧,电荷的逐渐积累会产生一个附加的电场.若该电场作用在电子上的力恰好与 F 大小相等,方向相反,则样品中的电流稳恒.这时因电荷积累而产生的附加电场称为霍耳场 $E_{\text{霍耳}}$.其数值为

$$eE_{\text{霍耳}} = \left(\frac{e}{c}\right)uH. \quad (2)$$

如电流密度为 $J = neu$ (n 为电子密度),于是霍耳场为

$$E_{\text{霍耳}} = \left(\frac{1}{nec}\right)HJ = RJ, \quad (3)$$
$$R = \frac{1}{nec},$$

R 称为霍耳系数, $E_{\text{霍耳}}$ 正比于 HJ .这个结果已为实验所证实.研究这个效应的价值在于可以通过测量霍耳场的方向来确定样品中载流子的符号和密度.对大多数金属, $R < 0$,所以 $e < 0$,载流子是电子.但是有一些普通金属,如Pb, Zn等,载流子似乎是荷正电的,甚至在一般情况下,也总能发现由霍耳效应测得的载流子密度 n 并不与价电子密度相同.这些是自由电子气模型的弱点所在.

这个弱点,在处理金属比热问题上,暴露得尤为充分.事实上,单位体积内含有 N 个离子的晶体,在高温下的比热为 $3Nk$,其中 k 是玻耳兹曼常数.根据能量均方定律,密度为 n 的自由电子也应对金属的比热有贡献,而额外附加以 $\frac{3}{2}nk$ (假设电子只有三个自由度).实际上,根据杜隆-珀替定律,不论金属(有自由电子)还是绝缘体(没有自由电子),在高温下其比热都

趋于常数 $3Nk$, 看不出自由电子的额外贡献. 只有建立在量子理论的基础上, 才能指出上述模型失败的根源.

3. 泡利不相容原理

量子力学的原理之一, 泡利不相容原理说: 两个电子绝不会处于同一状态之中. 换句话说, 同一个能级上只容许两个自旋相反的电子占据. 随意飘荡于正电荷背景上的电子, 在空间上其位置是不确定的(在晶体里). 在量子理论中, 以动量有确定值的平面波 $\Psi_P = \exp(i\mathbf{P} \cdot \mathbf{r}/\hbar)$ 来描述这种电子的状态. 只是由于样品的有限大小, 使其活动空间受到限制, \mathbf{P} 才不取连续值, 而是取一系列分立的值:

$$\mathbf{P} = (2\pi\hbar S_x/La, 2\pi\hbar S_y/La, 2\pi\hbar S_z/La) \\ = (P_x, P_y, P_z), \quad (4)$$

其中 S_x, S_y, S_z 可取包括零的正负整数. $(La)^3$ 是样品的体积. 电子的状态以一组量子数 (P_x, P_y, P_z) 来标志. 每一组值对应着动量空间中的一个点——代表点. 根据泡利原理, 至多可以容纳两个自旋相反的电子处于每个代表点所标志的状态上. 处于该态上电子的能量为

$$\epsilon_p = \frac{1}{2m}(P_x^2 + P_y^2 + P_z^2). \quad (5)$$

若晶体中有 N 个价电子, 那么就逐个从 P 值小的状态开始, 往 P 值大的状态填充. 在这 N 个电子都填充完后, 动量空间将被代表点(被电子占据的)构成一个球, 常称此球面(是一个等能面)为费密面, 相应的能量称为费密能,

$$\epsilon_F = \frac{1}{2m}\rho_F^2.$$

ρ_F 是这个球的半径. 在动量空间中, 每个代表点的体积是 $(2\pi\hbar/La)^3$, 被两个电子占据着. 所以 N 个价电子所占体积是 $(N/2)(2\pi\hbar/La)^3$, 显然它应等于费密球的体积 $\frac{4\pi}{3}\rho_F^3$, 因此得到

$$\rho_F = \hbar(3\pi^2 n)^{1/3}, \\ \epsilon_F = \left(\frac{\pi^2 \hbar^2}{2m}\right) \left(\frac{3n}{\pi}\right)^{2/3}, \quad (6)$$

其中 $n = N/(La)^3$ 是价电子密度. 通常 $n \sim 10^{22}/\text{cm}^3$, 则 ϵ_F 为几个 eV 的量级. 在室温下, 这要比 $kT \sim 0.025\text{eV}$ 高两个数量级.

在加热时, 电子可以与点阵交换能量. 每次交换 kT , 这对于分布于费密面上的电子是可以进行的, 因为在费密面以外的高能态是空着的. 然而对于球内深处的电子, 这种交换是不可能的, 因为能量较高的状态都被电子所占据. 并且绝大部分电子是被“冻结”在费密球内, 无法与晶格进行热交换. 量子理论就这样成功地解释了高温下电子很少对比热贡献的实验事实.

二、电子在周期场中的运动

自由电子气模型(量子理论意义上的)成功地说明了电导、热导、比热等若干实验规律. 但它无法说明材料为何有金属、半导体和绝缘体之分, 霍尔系数为何有正值, 价电子数目与载流子数目怎么又会不等. 考虑周期性排列的离子场的作用, 此时显得十分必要.

1. 周期势的作用导致能隙出现

为了简化讨论, 考虑电子沿着垂直于一组点阵平面运动的情形, 这是一维问题. 采用一组方形势阱来描述每个点阵平面在电子行进途中所设置的障碍(图 1). 势阱的具体形式不重要, 重要的是以面间距 a 规

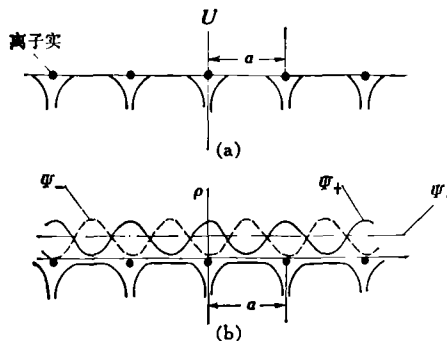


图 1 周期势场对电子状态的影响
(a) 周期势阱; (b) 相对于周期势的
三种波的几率密度

则地重复. 有一束向右传播的平面波 $\Psi_k = e^{ikx}$ ($k = P/\hbar$). 它在周期性排列的晶格中传播时将遭散射, 散射波相互干涉. 与 X 射线入射到晶体中一样, 当波矢满足一定条件(称为布喇格条件)时, 即 $k = \pm m\pi/a$ ($\lambda = 2\pi/k$), 产生相干地反射, Ψ_k 变成 Ψ_{-k} . 电子的波函数变成两个波的均匀混合

$$\Psi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\exp(ikx) \pm \exp(-ikx)] \\ = \sqrt{2} \begin{pmatrix} \cos kx \\ i \sin kx \end{pmatrix}. \quad (7)$$

Ψ_+ 与 Ψ_- 都不会再为布喇格散射所改变; 它们是系统所能接受的稳定状态. 当忽略周期势贡献时, Ψ_{\pm} 与 Ψ_k 和 Ψ_{-k} 具有相同的能量. 但是当考虑周期势后, 它们的能量就不同了. Ψ_k , Ψ_+ 及 Ψ_- 的几率密度相对于一维势阱画在图 1(b) 中. Ψ_+ 的几率密度峰值处于势阱里, 其势能较低. Ψ_- 的几率密度谷值处于势阱里, 其势能较高. 行波 Ψ_k 的几率密度为 1, 其平均势能为零. 若以 E_G 表示 Ψ_+ 与 Ψ_- 平均能量的差, 则在 $k = \pi/a$ 时, 这两个状态是被能隙 E_G 所间隔的. 不排除势阱的其它分布也会产生能隙, 但规则地周期排列

会有差值 E_G , 这是严格的。

2. 规则排列的荷电晶格对电子波是透明的

在自由电子的 $\varepsilon \sim k$ 曲线上, 当 $k = \pm m\pi/a$ 时, 由于周期势的作用, 导致能隙出现。但我们不会想到其它波矢的波会不受“阻碍”地通过点阵。

布洛赫曾证明了一个重要定理: 具有周期势的薛定谔方程解的形式为

$$\Psi_k(x) = U_k(x) \exp(i k x), \quad (8)$$

其中 $U_k(x)$ 是周期为 a 的周期函数, 即 $U_k(x+a) = U_k(x)$ 。容易证明, 周期函数 $U_k(x)$ 可以一般地表示成

$$U_k(x) = \sum_n U_{nk}(x) e^{i G_n x}, \quad (9)$$

其中 $G_n = 2n\pi/a$, n 为正、负整数。作为近似, 只取展开式中前两项:

$$\Psi_k(x) = \alpha e^{i k x} + \beta e^{i(k-G_1)x}. \quad (10)$$

这个状态的能量是

$$\varepsilon_k = \frac{1}{2}(\varepsilon_k^0 + \varepsilon_{k-G_1}^0) - \frac{1}{2} \sqrt{(\varepsilon_k^0 - \varepsilon_{k-G_1}^0)^2 + 2E_{G_1}^2}, \quad (11)$$

其中 $\varepsilon_k^0 = \hbar^2 k^2 / 2m$ 。 $\varepsilon_k \sim k$ 曲线见图 2 中的实线, 虚线代表自由电子的能谱 ε_k^0 。在 k 近于零时, β 几乎为零, $\Psi_k(x)$ 为单一行波 $e^{i k x}$; 在 $k = G_1/2$ 时, $\beta = \alpha$, 反射分量很大, 波函数变成驻波。

这里注意到, 并没有波的被“散射”。(10) 式相应于一个向左的净流。它不因穿过点阵而衰减。也就是说, 当我们沿着晶体观察时, 不存在电子流随距离而减少的问题。我们明确地表述: 在规则的点阵中, 存在着薛定谔方程的许多解, 这些解具有均匀传播不散射、不衰减、完全“透明”的性质。

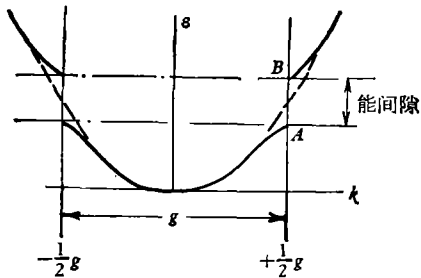


图 2 周期势对自由电子的能量曲线的影响

尽管在非晶态物质里, 由于原子间的相互作用也使原子的分立能级展成宽带, 但是, 由于它缺乏排列的规则性, 上述“透明”解是不会出现的。

3. 布里渊区

在一维情形下, 我们已经指出, 于 $k_x = \pm\pi/a$ 处

物理

会出现能隙 E_G 。在二维情形下, 在 $k_y = \pm\pi/a$ 处也将出现能量跃变。在 K 空间中画出以上四条直线, 则围成一个正方形, 其边界是能量突变点的轨迹。此正方形称为一个布里渊区。晶格中有许多面间距不同的晶面族。对于每一族晶面有与之对应的布喇格反射条件, 存在着各自的能量突变线, 它们将 K 平面切割成许许多多小区。按着所围拢的区域离原点的远近分别称为第一、第二……布里渊区(见图 3)。

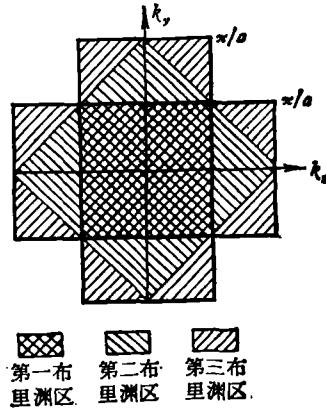


图 3 布里渊区

如 (8) 式所指出的, K 是点阵中电子的适宜的量子数。根据 (4) 式, K 的取值为

$$(k_x, k_y, k_z) = \frac{2\pi}{La} (S_x, S_y, S_z), \quad (12)$$

将布里渊区的概念推广到三维情况, 则第一布里渊区的体积为 $(2\pi/a)^3$ 。因为每个代表点占的体积为 $(2\pi/La)^3$, 所以第一区内容纳 $(\frac{2\pi}{a})^3 / (\frac{2\pi}{La})^3 = L^3$ 个代表点, 恰好等于样品的元胞数 $(La)^3/a^3 = L^3 = N$ 。又每个代表点允许两个自旋相反的电子占据, 所以第一区可填充 $2N$ 个电子。泡利原理限制了每个布里渊区可以填充的电子数目。

4. 金属、半导体和绝缘体

让我们来探求材料导电性呈现巨大差别的原因。“布里渊区”的概念是解决这个问题的关键。

二价金属的每个原子有 2 个价电子。假设其形成固体时每个元胞中有一个原子。于是 $2N$ 个电子正好填满第一布里渊区。点阵的周期势使布里渊区表面处存在能隙。该能隙将第一区与第二区相隔离。 $2N$ 个电子只好占满第一区, 而不能进入第二区。这一点极类似于个别原子的闭壳层结构, 其中的电子很不活泼, 无法参与输运过程, 似乎应成为缺乏导电性的绝缘体。

实际上, 此结论与实验事实不尽符合。二族元素竟然呈现金属的导电性。问题只在于没有考虑到能带

的重叠现象。在三维情形下，尽管在布里渊区各边界上都存在能隙，但各点能隙的绝对位置（依赖势阱细节）并不相同，见图4。某一点A处能隙的顶部，实际上很可能是处于另一点B处能隙的底部的下面。于是，电子就不会填到角落B处而会流到A附近的第二区中。这样一来，就在一区未被占满的情形下，第二区中出现电子。这使电子具有了活力，在外场作用下表现出导电的本领。

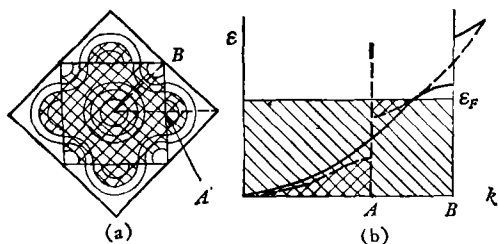


图4 (a) 二价金属的等能线和费密面；
(b) 能带的重叠

从能带论的观点出发，固体的导电性是容易理解的。如果晶体的所有容许的能带不是全被占满的（把布里渊区填满）就是全空的，则在外电场的作用下，电子无活动余地，不能输运电荷，称此种晶体为绝缘体。如果晶体的能带结构使得其中至少有一个带是部分填充的，则该晶体是金属。纯的半导体在绝对零度下，能带中电子填充情况与绝缘体相同。只是因为能隙比绝缘体小，在常温下，价带电子可以由于热激发而跃入空的导带中，才使半导体获得导电性能。至于半金属，如铋，在 $T = 0K$ 时，因能带的重叠而呈现一个几乎填满的带和另一个几乎空着的带。它们的导电性是较差的（见图5）。

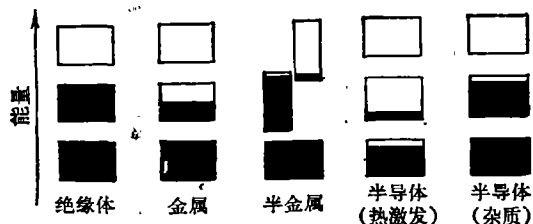


图5 金属、半金属、半导体和绝缘体的能带填充情形

三、晶格中电子的动力学

基于晶格中电子的动力学来解释满带电子不对电流作贡献。在引入十分重要的“空穴”概念之后，会证明霍尔系数何以能成为正值。

1. 点阵中的牛顿定律，负有效质量

电子速度的概念是与电子空间局域化相联系

的。处于 ψ_k 状态上的电子所具有的速度是指波矢十分靠近于 K 的若干平面波相迭加而组成的“波包”的群速度，即

$$(v_x, v_y, v_z) = \frac{1}{\hbar} \left(\frac{\partial \varepsilon(k)}{\partial k_x}, \frac{\partial \varepsilon(k)}{\partial k_y}, \frac{\partial \varepsilon(k)}{\partial k_z} \right) \quad (13)$$

当外力 F 作用其上时，在 Δt 时间内，电子移动距离 $= \frac{1}{\hbar} \nabla_k \varepsilon(k) \Delta t$ ；外力作功 $= F \cdot \frac{1}{\hbar} \nabla_k \varepsilon(k) \Delta t$ 。电子

因而获得能量增量 $\Delta \varepsilon(k) = \nabla_k \varepsilon(k) \cdot \Delta K$ 。于是有

$$\hbar \frac{dK}{dt} = F \quad (14)$$

与通常的牛顿定律相比， $\hbar K$ 称为“晶体动量”（电子的真正动量是指算符 $-i\hbar \nabla$ 的期待值）。

若外力 F 系由电磁场引起， F 由下式给出：

$$F = e \left[E + \frac{1}{c} v \times H \right] \quad (15)$$

为了简单起见，考虑一维情形。当 $H = 0$ 时，有

$$\begin{aligned} \frac{dv}{dt} &= \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon(k)}{\partial k} \right) = \frac{dk}{dt} \cdot \frac{d}{dk} \left[\frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon(k)}{\partial k} \right] \\ &= eE \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \varepsilon(k)}{\partial k^2} \end{aligned} \quad (16)$$

可以改写成

$$\begin{aligned} m^* \frac{dv}{dt} &= F = eE, \\ m^* &= \left[\frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \varepsilon(k)}{\partial k^2} \right]^{-1} \end{aligned} \quad (17)$$

显然，处在 K 态上的电子是具有有效质量 m^* 的。

图6中画出 $\varepsilon(k)$ 曲线。在外场 E 的作用下，电子向右加速， k 值逐渐增加，从A态达到B态，速度也增大。当接近带顶时，情况就大不相同了。例如从C到D，速度反而会减小， K 值越接近布里渊区边界。电子的速度也越趋减小，而出现布喇格反射情形。那里 $\varepsilon(k)$ 的曲率是负的，自然有效质量 m^* 也是负的。点阵的存在是多么强烈地影响着电子的动力学性质。

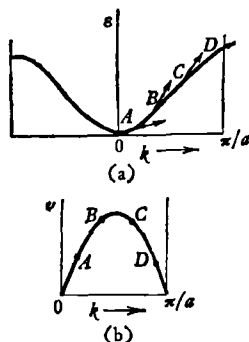


图6 从 $\varepsilon(k)$ 曲线说明晶格中电子运动的情形

(a) 电子能量；(b) 电子速度

2. 满带中电子不会输运电荷，“空穴”概念

如果一个能带完全被电子所填满，显然不会有电流出现。由于对称性 K 态和 $-K$ 态同被电子占据，它们以大小相等、方向相反的速度运动着，总电流为零。那么在外场的作用下情况会怎样呢？根据(14)式，全体代表点以稳恒的速度向右运动（见图6）。当代表点

达到布里渊区边界 E 处时,发生了有趣的现象, $\varepsilon(k)$ 在 E 处有极大值,所以电子速度为零(驻波),而电子又得不到足够的能量跳到下一个能带上去,它将走向何处呢?由(7)式知道,与 E 点相对应的状态是

$$\Psi_+\left(\frac{1}{2}G\right) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\exp\left(\frac{i}{2}Gx\right) + \exp\left(-\frac{i}{2}Gx\right)\right], \quad (18)$$

而与 E 相对应的 E' 点的状态则是

$$\Psi_+\left(-\frac{1}{2}G\right) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\exp\left(-\frac{i}{2}Gx\right) + \exp\left(\frac{i}{2}Gx\right)\right] = \Psi_+\left(\frac{1}{2}G\right). \quad (19)$$

显然,这两点是等价的点,也就是当代表点走到布里渊区的边界时,接着会又从另一端边界进来.带仍然是填满的.而态的对称占据必然导致电流为零.这就是满带电子不输运电荷的原因.

如果满带中出现一个 K 状态未被电子占据,我们来计算一下此时的电流 I_k .设想从外边拿来一个 K 态电子,其速度为 $v(K)$,把它补充到带中的空态上,构成一满带.已知总电流为零,

$$I_k + ev(K) = 0,$$

或者

$$I_k = -ev(K). \quad (20)$$

由此可见,当带中只有一个空态 K 时,其电流完全象一个其速度为 K 态电子的速度 $v(K)$ 的正电荷 $(-e)$ 所产生的电流.在外电场的作用下,这个假想的正电荷也可以描述电流的变化——这是更重要的.公式(14)表明:所有代表点是“齐步向前走”的,当然,那一个空着的状态也必然被“拥着”向前.于是电流 I_k 也会发生变化:

$$\frac{dI_k}{dt} = -e \frac{dv(K)}{dt} = -e[eE/m^*]. \quad (21)$$

显然上式括号中的量应为假想正电荷的加速度.但假想粒子带正电 $(-e)$,外场对它的作用力应该是 $(-eE)$,而不应是上式中的 eE .幸而,我们想起满带中空状态都处于带顶附近,在那里无例外的 $m^* < 0$.于是当我们定义假想粒子的有效质量 $m_+^* = -m^*$ 时,(21)式将变成

$$\frac{dI_k}{dt} = -e \left[\frac{-eE}{m_+^*} \right]. \quad (22)$$

括号中正是具有正电荷 $(-e)$ 和正有效质量 m_+^* 的粒子在电场中的加速度.这个假想粒子称为“空穴”.当满带中有少数未占状态时,我们将说满带中有少数空穴.在引入“空穴”概念后,就容易理解在某些情形下,霍尔系数为正值的原因,无疑那是因为空穴

担负起运载电荷的责任.p型半导体正是属于这种情况.

3. 电子与晶格振动的耦合作用导致超导电性

晶格振动散射电子,导致了电阻的出现.但是在本世纪初,物理学家发现在很低的温度下,水银的电阻会突然消失,电流永恒流动而无任何损失.人们称这种现象为超导电性.人们曾为揭示这个现象的秘密作过长期的努力,但多数都失败.直到1957年才建立起超导电性的微观理论——BCS理论.该理论认为晶格振动与电子之间的相互作用是产生超导电性的重要因素.金属中的某个电子与正离子晶格发生作用,正离子被吸引,向电子靠近.同时,这个区域的正离子也能受到别的电子的吸引.如图7所示,以晶格振动为媒介,电子之间发生了关联.在一定条件下,可以出现吸引力,而使电子配成所谓库柏对.配对态比单电子态能量要低,两者之间的能量差值称为能隙.BCS理论指出:两个动量大小相等、方向相反、自旋相反的电子束缚在一起而成为一对.配对电子之间吸引力是微弱的,所以其空间距离甚远.一般它将比点阵间距大三个数量级.在每个电子对占据的体积中,会包含成百万个别的电子对.电子对空间上的重叠将使泡利原理起重要作用.结果导致电子对的动量关联:所有电子对的质心动量必须相同.因无规扰动而引起的散射不会改变个别电子对的质心动量(因其它动量态已被电子占据).这就意味着各个电子对的质心动量维持不变.

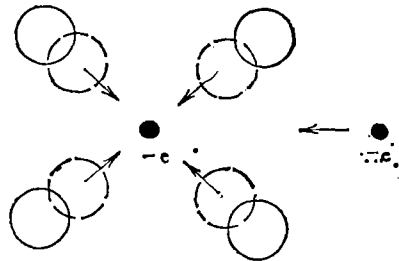


图7 电子以晶格振动为媒介相互作用着

当电流流过超导体时,沿着电流方向,电子的集体动量增加,此时所有电子对的动量还是彼此相同的.但是在普通导体中,电子被晶格振动或杂质缺陷所散射,动量不断改变,所以出现电阻.在超导体中,电子对的扰动被遏制,没有电阻.仅当电子对被拆散时,才可能出现电阻.要实现拆散所需的能量至少等于能隙值.当温度升高时,热振动激烈起来,束缚的电子对会被拆散.这时称样品从超导态转入正常态.