

固体物理补充讲义

中国科学技术大学02系編

1961年9月

第四单元 晶体中电子的行为补充讲义

能带与费米面

§1. 有效质量的物理意义

有效质量是单电子近似理论中的最重要的参量之一。一般教本通过电子受外力 F 作用时的运动方程

$$\dot{v}_i = \frac{1}{\hbar} \sum_j \frac{\partial^2 \epsilon}{\partial k_i \partial k_j} F_j \quad (4.1)$$

来定义有效质量

$$\frac{1}{m_{ij}^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \epsilon}{\partial k_i \partial k_j} \quad (4.2)$$

这样一来就完全保留了牛顿力学运动方程的形式，有利于仿照经典的图象来描述电子的运动状态；同时自由电子模型的公式 m 的一经换为 m^* 后一般即可应用于能带论。仅只这样说，并不使我们十分明了为何 m_{ij}^* 既不同于自由电子的质量，而且还可能是张量呢。

为了进一步了解有效质量以及准动量 $\hbar k$ 的物理根源，我们必须考虑到电子的运动状态改变时，晶格必然也受到一定的影响。电子与晶格组成的体系在外力 eE 的作用下产生的动量改变

$$\Delta p^a = 1 \text{ 冲量: } \int eE dt$$

$$\Delta p^a = \Delta p^{aT} + \Delta p^{aL}$$

将电子的 Bloch 波函数写作其富里叶展开

$$\begin{aligned} \psi_k(\mathbf{r}) &= e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_k(\mathbf{r}) \\ &= \sum_G a_G(\mathbf{k}) \exp[i(\mathbf{G} + \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}] \end{aligned} \quad (4.3)$$

这里 G 是倒格子中平移向量的 2π 倍。由此可得

$$\begin{aligned} p^{aT} &= -i\hbar \int \psi_k^* \nabla_r \psi_k d\tau \\ &= \hbar \left[\mathbf{k} + \sum_G \mathbf{G} |a_G(\mathbf{k})|^2 \right] \end{aligned} \quad (4.4)$$

可见 k 态电子的动量并非 $\hbar k$ ，而上式中 $\sum \dots$ 的项为晶格与电子间的相互作用所形成。如果没有晶格周期场的作用，电子的动量即单纯地等于 $\hbar k$ 。电子的状态从 $\mathbf{k}$ 变到 $\mathbf{k} + \Delta \mathbf{k}$

时的动量改变为

$$\Delta p^{*z} = \hbar \left[\Delta k + \sum_G G (\nabla_k |a_G(k)|^2 \cdot \Delta k) \right] \quad (4.5)$$

其中 $\sum \dots$ 的项是电子在晶格的作用下所产生的, 故反作用产生的晶格动量改变应为

$$\Delta p^{*z} = -\hbar \sum_G G (\nabla_k |a_G(k)|^2 \cdot \Delta k) \quad (4.6)$$

由是

$$\Delta p^z = \hbar \Delta k \quad (4.7)$$

因此 $\hbar k$ 或 k 又被称为晶体动量。

我们经常将 $\hbar k$ 看作准动量, 不妨引入 m^* 令其满足

$$\hbar \Delta k / m^* = \Delta p^{*z} / m$$

或

$$\hbar \sum_i \Delta k_i / m_i = \Delta p_i^{*z} / m \quad (4.8)$$

通过(1.5)算出

$$\frac{m}{m_i^*} = \delta_{ii} + G_i \frac{\partial}{\partial k_i} |a_G(k)|^2$$

容易证明这样得出的 m^* 的表达式与(1.2)相同: 从

$$v_i = p_i^{*z} / m = \frac{\hbar}{m} \left[k_i + \sum_G G_i |a_G(k)|^2 \right]$$

和

$$v_i = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon}{\partial k_i}$$

推出

$$\frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k_i \partial k_i} = \frac{1}{m} \left[\delta_{ii} + \sum_G G_i \frac{\partial}{\partial k_i} |a_G(k)|^2 \right]$$

故有(4.2)。

由(4.3)可以看出, 当运动状态十分接近 e^{ikx} , 则有 $G \neq 0$ 的 $a_G(k) \approx 0$, 因而 $m^* \approx m$ 。在 $E(k)$ 的极大值附近, m^* 必为负; 如在图 4.1 中 BCD 一段即为负(有效)质量区。 m^* 为负意味着从 k 态变到 $k + \Delta k$ 态时 Δp^* 与外力的作用方向相反, 这时 Δp^* 与外力的方向相同, 并且较大于 Δp^* 的绝对值。从弱束缚近似来看, 从图中 A 点趋于 D 点, 电子波函数中反射波成分 $\exp i(k - G)x$ 的成份逐渐增加。在 D 点 $k = G/2$, $e^{i\frac{G}{2}x}$ 和 $e^{-i\frac{G}{2}x}$ 有同大的权重, 形成驻波。在 B 点 $e^{i(k-G)x}$ 的成分已足够地大, 在外力作用下 Δp^* 与 $-G$ 的方向相同而与 Δk 的方向相反。在禁带 $2V_0$ 之上的一段, 由 E 趋向 F $e^{i(k-G)x}$ 的成分又逐渐减小, m^* 取正值。

当电子在负(有效)质量区内运动时,有效电阻也取负值, Kromer 曾根据这一表现,提出过负质量放大器的原理。

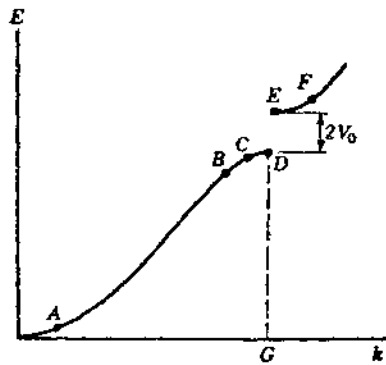


图 4.1 $V = 2V_0 \cos Gx$ 的周期势的能带, $E(k)$ 对 k 的曲线

§ 2. 实际晶体的能带

晶体价电子充满一个能带, 而且这一价带的能级与其上面的导带的能级之间存在着一个能量的禁区时, 晶体为半导体或绝缘体。禁区或禁带宽度 ϵ_g 为一重要的物理参量。半导体的 $\epsilon_g \lesssim kT$, 绝缘体则有 $\epsilon_g \gg kT$; 例如, 金刚石、硅、锗的 ϵ_g 各为 5.6、1.1、0.66 电子伏特, 金刚石为绝缘体而后二者为半导体。值得特别指出的是, 在布利渊区边缘上出现的能级畸变, 并不就形成晶体中能级分布的禁区; 因在不同的 k 方向上二个能带的能级可能存在着迭合。例如图 4.2 中给出 k 空间中 $[100]$ 方向上与 $[110]$ 方向上各有能量不连续区; 但就整个 k 空间而言, 并无禁带。碱土金属的能带结构即属于这一类, 因而其二价电子在充满一个能带之前已经侵入另一能带(导带)。

不难注意到, k 空间中等能面的几何分布是极关重要的, 然而非空间中任何等能面都是同样地重要。对于金属而言, 相关的物理性能被在费米面附近的电子的运动状态所决定, (费米面是在绝对零度晶体电子占据的能级顶端的等能面)。对于半导体则为导带底部与价带顶部的等能面, 前者决定传导电子的行为, 后者决定正空的运动状态。自由电子的等能面为圆球, 但在实际晶体中等能面不仅通常不是球形, 而且并不总是封闭曲面。金属中有若干所谓反常现象即由于开放的费米面所引起, 近年来对于金属费米面的研究进步很大, 我们将在另一节中给以简单的介绍。我们对于半导体的载流子的等能面或金属费米面的认识都是从理论计算和实验数据多方并合而获得, 这一情况并非如在原子物理中的实验数据与理论结果之间的互相验证。由于能带理论中的计算往往过于麻烦, 得到的结果并不足够定量地可靠, 但却是必不可少地需要它来使实验结果得到系统的理解。

锗和硅的能带结构的知识对于半导体物理和半导体技术具有指导性的作用。由于其需要性的显著, 在理论或实验方面近年来都花费了大量的劳动, 各种固体的能带结构我们认识得最多的就算是这两种半导体。图 4.3 a、b 分别给出锗和硅的导带和价带的 $E(k)$

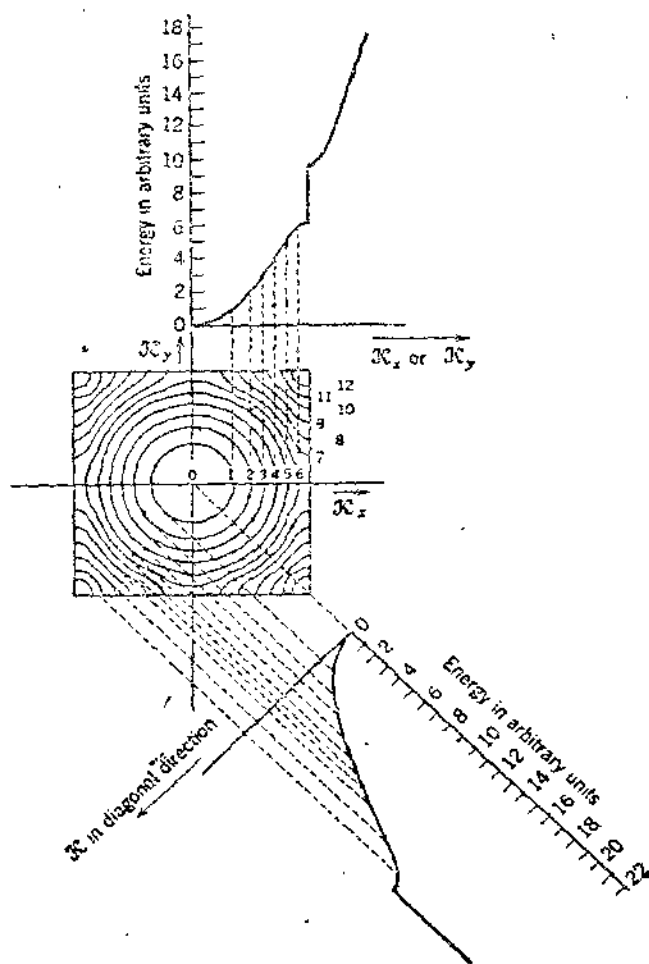


图 4.2 不同 $\mathbf{k}$ 方向上的 $E(\mathbf{k})$

部分曲线。由于 $\mathbf{k}$ 空间无法在平面上表达,而且对 $E(\mathbf{k})$ 的理论计算也限于若干主要的对称方向上的情况,因此图 4.3 中所绘出的只有 $\mathbf{k}$ 空间 $[111]$ 和 $[110]$ 方向上的邻近价带顶和导带底的部分,并将自旋轨道耦合引起的能级分裂略去了一部分,以免过于繁复。从这里看出,硅和锗的能带结构都比较复杂,远非一、二十年前固体理论工作者所能予示者。突出的特点有以下二者:位于布里渊区中心的价带顶为二重简并态,另一价带能最低略低一些,这三者的波函数均为原子的外层轨道所形成(紧束缚近似),后者与前二者之间的分裂为自旋轨道所引起。其次,硅和锗的导带底都不在布里渊区的中心:硅的导带最低点在 $[100]$ 轴上,大约在中心到布里渊区边界的中点;由于立方对称,导带底一共出现在六处。锗的导带底在 $[111]$ 轴与布里渊区边界的交点上,一共四处(从图形外观看来一共八处,但其中在同一个 $[111]$ 轴的两端者为等价点,只算一点)。

我们还进一步要求知道在能带极值附近的等能面分布情况,根据实验和理论研究的配合已经获得不少的知識。锗和硅的导带底附近的等能面为符合立方对称的旋轉椭球

形如 k 和能量 E 都自导带底算起,则表示等能面的方程为

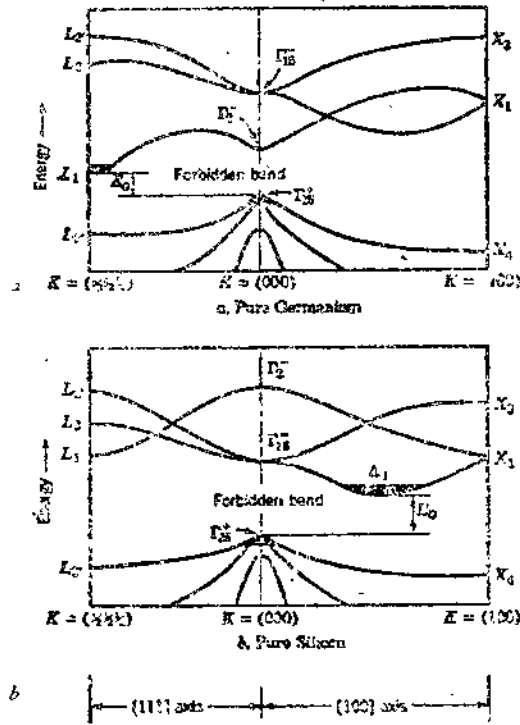


图 4.3 硅和锗的能带示意图

$$\frac{\hbar^2}{2} \left[\frac{k_x^2}{m_l} + \frac{k_y^2 + k_z^2}{m_t} \right] = \epsilon_0$$

这里的 n 方向为 $[100]$ 或 $[111]$ 轴,等能面对这个方向而言是旋转对称的。根据回旋共振实验数据推定的具体数字为

	m_l/m	m_t/m
硅	0.98 ± 0.04	0.19 ± 0.01
锗	1.64 ± 0.03	0.0819 ± 0.0003

在三个价带顶部的等能面是

$$\epsilon_{1,2} = -\frac{\hbar^2}{2m} [Ak^2 \pm \{B^2 k^4 + C^2(k_x^2 k_y^2 + k_y^2 k_z^2 + k_z^2 k_x^2)\}^{1/2}]$$

$$\epsilon_3 = -\Delta - \frac{\hbar^2}{2m} Ak^2$$

ϵ_1 和 ϵ_2 分别取式中的正负号,这两组等能面并非球形或椭球形,近似地为球形看待,得

$$m_{1,2} = m/A \pm \sqrt{B^2 + \frac{1}{3}C^2}$$

相应于硅和锗中二种正空——轻正空和重正空的有效质量。实验测得的数字为

	A	B	C	m_1/m	m_2/m
硅	4.0 ± 0.1	1.1 ± 0.4	4.1 ± 0.4	0.49	0.16
锗	13.1 ± 0.4	8.3 ± 0.6	12.5 ± 0.5	0.28	0.044

铋是一个典型的所谓半金属(Semi-metal)的例子,它比一般金属具有显著地较高的电阻和逆磁磁化率。结合实验知识与晶体结构提出的一个容纳五个价电子的第一布利渊区如图 4.4 所示。能带占据的情况大体上可以判断,在图中区外 A 点的能量低于区内隅角

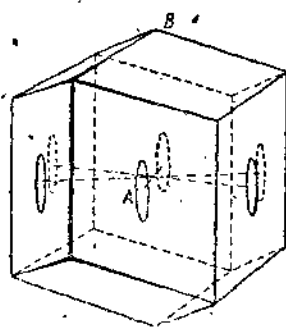


图 4.4 铋的布利渊区

上的 B 点,因此 B 点有少数正空,同时也有少数电子侵入了第二个布利渊区。A 点之外的等能面大约为椭圆形,其有效质量和传导电子数已经通过 de Haas-van Alphen 效应测出如下表所示。

	m_1/m	m_2/m	m_3/m	m_4/m	n/n_a
Bi	2.4×10^{-3}	2.5	0.05	-0.25	1.5×10^{-5}
Sb	0.0	1.00	0.52	-0.75	1.1×10^{-3}
Hg	0.15	—	—	—	10^{-4}

关于 B 区域的正空,我们还没有足够的知识。这里的几种金属是三角晶系的, m_1 、 m_2 和 m_3 是有效质量张量的 m_{11} m_{22} m_{33} 而 $m_4 = m_{23}$, n_a 是单位体积的原子数,而 n 是传导电子数。这几种金属以及 As、Zn、Ga 等由 de Haas-van Alphen 效应推算出的 n/n_a 竟是如此之小是否真实还是一个問題,这在下一节中,我们再提到。

§ 3. 应用磁效应研究有关能带电子的参量

研究半导体和金属中电子能带结构的主要参量的实验方法之中最有丰富成果的一类是对于这些晶体在磁场下的某些物理行为的观测,例如比较最为人所熟知的回旋共振。通过正确的理论指导,从这些实验数据算出上节中提到的有效质量、等能面分布、导带底和价带顶的位置或在下节中要讲的金属费米面。另一个重要的实验方法是研究晶体的红

* 方向(3)平行于三角晶轴, $m_{33} \neq 0$ 表示等能面椭圆的主轴是倾斜的。

外吸收光谱,例如,由此测定半导体的禁带宽度 E_G 和在 $\mathbf{k} = 0$ 点导带和价带之间的能量差 ΔE 等。这将在以后讨论晶体光学性质时再提到。

我们先考虑自由电子在磁场中运动的量子状态。设直流磁场为空间均匀的,强度为 H , 其方向被取作 z 轴。于是可取

$$A_x = -\frac{1}{2}Hy, \quad H_y = \frac{1}{2}Hx, \quad H_z = 0$$

为其势函数,代入薛丁吉方程

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \nabla + \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 \psi \\ &= \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \frac{He\hbar}{2mc} \left(z \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) + \frac{H^2 e^2}{8mc^2} (x^2 + y^2) \right] \psi = E\psi \end{aligned} \quad (4.9)$$

通过变换

$$\psi = \varphi(x, y, z) e^{i\frac{He}{2c\hbar}xy} \quad (4.10)$$

得到

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \frac{H\hbar}{mc} x \frac{\partial}{\partial y} + \frac{H^2 e^2}{2mc^2} x^2 \right] \varphi = E\varphi \quad (4.11)$$

上式中只含有对 y 和 z 的导数,故

$$\varphi(x, y, z) = e^{i(k_y y + k_z z)} \lambda(x) \quad (4.12)$$

即可将变数分离开来。 $\lambda(x)$ 的方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \lambda}{dx^2} + \frac{1}{2m} \left(\hbar k_y + H \frac{e}{c} x \right)^2 \lambda = \left(E - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} \right) \lambda \quad (4.13)$$

令 $x' = x + \frac{c\hbar}{eH} k_y$, $E' = E - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m}$ 上定简化为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx'^2} + \frac{H^2 e^2}{2mc^2} x'^2 \right] \lambda = E' \lambda \quad (4.14)$$

显然为一简谐振动的形式其本征能级

$$E'_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_c \quad (4.15)$$

$$\omega_c = \frac{He}{mc} \quad (4.16)$$

$$\psi_{n, k_y, k_z} = e^{i(k_y y + \frac{He}{2c\hbar} xy)} \lambda_n(x') e^{ik_z z} \quad (4.17)$$

$$E_{n, k_y, k_z} = \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} + \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_c$$

同样,如在(4.10)的步骤采用

$$\psi = \varphi e^{-i\frac{He}{2c\hbar}xy}$$

的变换则最后得到

$$\psi_{n k_x k_z} = e^{i(k_x x - \frac{Hx}{2\hbar} y)} \lambda_n(y') e^{i k_z z}$$

$$E_{n k_x k_z} = \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} + \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_c$$

$\psi_{n k_x k_z}$ 和 $\psi_{n k_y k_z}$ 的能量相等, 其中 $y' = y + \frac{c\hbar}{eH} k_x$ 。E 只和 n 及 k_z 有关而与 k_x 或 k_y 无关, k_x 和 k_y 不再具有量子数的意义, 任一有 E_{n, k_z} 能量的电子的波函数可以表达为

$$\psi_{n, k_z} = \sum_{k_x} c_{k_x} \psi_{n k_x k_z} + \sum_{k_y} c_{k_y} \psi_{n k_y k_z} \quad (4.18)$$

的线性组合。在 z 方向的磁场不影响电子平行方向的运动状态, 故 k_z 仍为一力学常量。

当并无外场时电子在 k 空间有均匀的分布, 外加直流磁场使这一分布有突出的改变。图 4.5 表出在 z 方向有磁场作用时, 电子在 k -空间集中在若干以 z 方向为轴的圆柱面上, 形成不连续的分布。柱面的位置保持 $E = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$, 由是, 柱的截面积 π

$$(k_x^2 + k_y^2) = \frac{2\pi m}{\hbar} \left(n + \frac{1}{2}\right) \omega_c, \quad k_x \text{ 和 } k_y \text{ 并非力学常量, 电子绕 } k_z = \text{常数与柱的圆形交}$$

线迴旋运动, 与其在座标空间中的运动相似。当其在适当的高频电磁波的作用下产生迴旋共振吸收时, 电子自内层圆柱跃迁到近邻的外层圆柱, k_z 保持不变。在实际晶体中 ω_c 表达式中的 m 应被适当的有效质量所代替。在教本迴旋共振的物理图象是用半径方法来证明的; 这里我们从量子力学波动方程出发阐明了电子在磁场中形成不连续的朗道能级, (苏联理论家朗道首先研究了这一课题, 故有这一个名称) 迴旋共振就是电子在相邻朗道能级之间的跃迁。图 4.5 还表明了朗道能级的高度简并, 在无磁场的均匀分布中处在相邻二柱面之间的本征态现在全部集中在一个柱面上; 而且当 H 增加时, 在一定的截面积内柱面数目随了减少, 简并度也就因而增加。

迴旋共振只是一系列的能带电子磁现象之一, 其它比较复杂的 de Haas-van Alphen 效应 (磁化率的振荡) 和 Шубников de Haas 效应 (电阻的振荡) 的研究还开始得更早好些年。图 4.5 可以用来说明 de Haas-van Alphen 效应的根源。

图中圆形虚线表示无磁场时的费米面, 其电子的平均能量为 E_0 ; 外加磁场后, 电子在 k 空间的轨道形成间断的柱面, 在温度较低时, 被占据的 k 空间仍大约达到虚线的范围, 而电子的平均能量 $\bar{E}$ 则在 E_0 的附近随 H 的逐渐

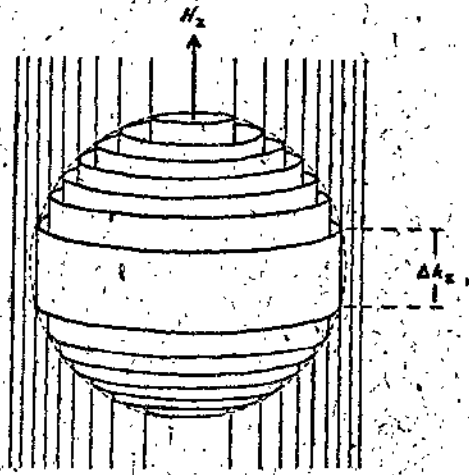


图 4.5 在磁场 H_z 的作用下 k 空间中朗道能级的分布

增加作近乎有周期性的变动。其理由不难说明如下：当 H 增加时，每个柱面的半径随之涨大，最外层的柱面在球内的长度 Δk_z 逐渐缩短，最后这一柱面完全移出球外。此后第二个柱面又重复第一柱面的过程，于是形成“周期”。每当外层柱面的 $\Delta k_z \rightarrow 0$ 时（参考图 4.5） $\bar{E}$ 达到一个极值。 $\bar{E}$ 对 H 具有近乎周期性的函数关系，相应地表现在可测物理量，磁化率 $\chi = -\frac{\partial^2 E}{\partial H^2}$ （极低温）也随 H 的增加而出现“振荡”现象，在很低的温度，可能明晰地观测到。振荡的周期为连接二次外层柱面移出费米面的磁场强度之差别，设 A_0 为费米面的截面积，则

$$\begin{aligned}\Delta\left(\frac{1}{H}\right) &= 2\pi e/\hbar c A_0 \\ &= \left(\frac{2}{\pi^2} e \frac{\pi}{3n}\right)^{1/2} \hbar c\end{aligned}\quad (4.19)$$

这里 n 的单位体积内的自由电子数。在实际晶体中费米面并非球形，电子在 k 空间的轨道也不复形成简单的圆柱面；只要费米面为封闭曲面，以上叙述的磁化率振荡现象仍必出现，但具有高度的各向异性。de Haas-van Alphen 效应曾经朗道学派以及 Peirles 等人进行过不少的理论工作，在实验方面对于 Bi、As、Ga、Zn、Be、Sn、石墨……等，都已累积了不少的数据。无论在理论和实验方面苏联的物理学家都有最卓越的贡献。图为 Zn 单晶 H 与六角晶轴成 25° 时在三个温度 a) 1.45°K 、b) 2.0°K 和 c) 4.2°K 下 $\Delta\chi$ 对 $1/H$ 的实测曲线。

包括电子自旋顺磁性在内的磁化率理论公式为。

$$\begin{aligned}\chi &= \frac{m^{*3/2}}{3\pi^2\hbar^3} \mu_0^{*2} (2\zeta)^{1/2} \times \\ &\times \frac{3m^{*2}}{m^2} - 1 - \frac{3\pi kT}{\mu_0^* H} \left(\frac{\zeta}{\mu_0^* H}\right)^{1/2} \sum_{r=1}^{\infty} \frac{(-1)^{r+1} \cos(r\pi m^*/m) \sin\left(\frac{1}{4}\pi - r\pi \zeta/\mu_0^* H\right)}{r^{1/2} \sinh(r\pi^2 kT/\mu_0^* H)}\end{aligned}\quad (4.20)$$

这里 $\mu_0^* = e\hbar/2m^*c$ ， ζ 为费米水平。在上式所包含的级数收敛很快， $r=1$ 的首项 c 能够表出整个公式的大体情况，从 $\sin\left(\frac{1}{4}\pi - \pi \zeta/\mu_0^* H\right)$ 的周期变化相当于

$$\Delta\left(\frac{1}{H}\right) = \mu_0^*/2\zeta = \frac{2}{\pi^2} e \left(\frac{\pi}{3n}\right)^{1/2} / \hbar c$$

与由物理图象所推定者完全一致。从这里的理论公式可以看出，在那些情况下 de Haas-van Alphen 效应能被观测到；首先，振荡周期相关的 ΔH 不能太大否则无法进行实验，例如 $\Delta H/H^2 = 10^{-7}$ 奥⁻¹ 要求 $n \approx 10^{19} \text{cm}^{-3}$ ，即只有在金属的价电子的很小一部分（ 10^{-3} — 10^{-4} ）参加传导电子的活动时才能出现便于观测的振荡周期。其次，还要振幅不可过小，从 χ 的理论公式可以看出 $\pi^2 kT/\mu_0^* H$ 的数量级至少不超过 ≈ 1 ，否则振幅太小使振荡现象不明确，如用 $H \approx 10^4$ 奥则必要 $m^*/m \approx 0.1$ ，或更小。反之，从观测 de Haas-van

Alphen 效应的 x 对 $1/H$ 的曲线中的周期和振幅可以量出金属的有效质量和有效自由电子数。应用这一方法已经推定了 Bi、Sb、Ga、Zn... 等一系列金属的这些参量, 在上一节中我们曾经给出 Bi 和其它二种金属的 m_{ij} 和 n/n_0 。这些金属的有效自由电子或传导电子仅为价电子中的极小一部分 (10^{-3} — 10^{-6}) 曾经引起不少的疑惑; 例如, 根据 de Haas-van

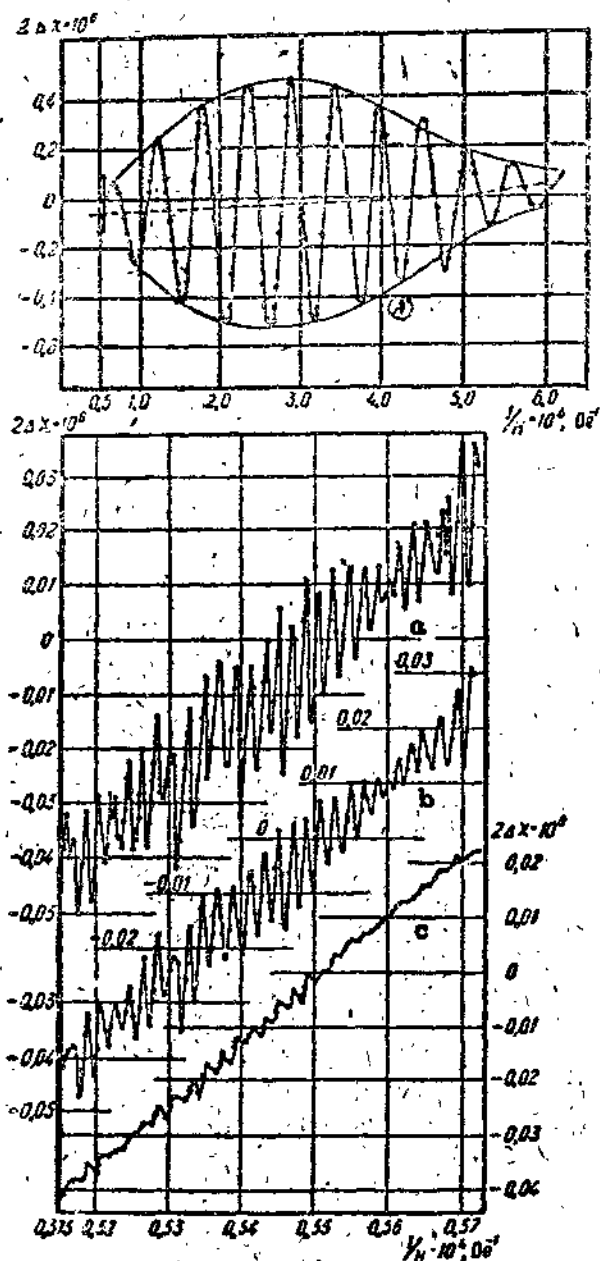


图 4.6 Zn 单晶的 de Haas-van Alphen 效应 (a) 1.45°K
(b) 2.0°K (c) 4.2°K 磁场方向与六角晶轴成 25° 角

Alphen 效应推定的数据 Zn 的 $n/n_s \approx 10^{-6}$, 这一数字与从 Zn 在低温下所表现的电子比热的实测值推定者差好几个数量级。目前, 比较一致的認識是, 对于 Bi、Sb、As 等半金属 de Haas-van Alphen 效应推算出的 n/n_s 的确表现了在第二布列渊区中的电子数目。在 Zn、Be 等这些金属中, 传导电子在 k 空间中占据的区域远非一个简单的球, 而是一些互相隔离的区域 (参看 § 4); 因而 (4.19) 中的 A_0 不是一个球的截面, 而是这个或那个费米区与朗道轨道所形成的柱之间的截面积。显然 (4.19) 中的 n_0 就不再是传导电子的总数, 而且可能只是传导电子中的很少一部分了。

最后, 我們提一下, 最近才充分受人注意到的电流磁效应的方向关系中的振荡现象如图 3.3 所示 p 型硅 $\Delta\rho/\rho H^2$ (ρ = 电阻) 随电流与磁场间夹角而改变的曲线。这一现象的研究可以推定半导体导带底和价带顶的位置, 以及电子与空穴的有效质量, 其结果可以和由迴旋共振实验所得到者互相印証。

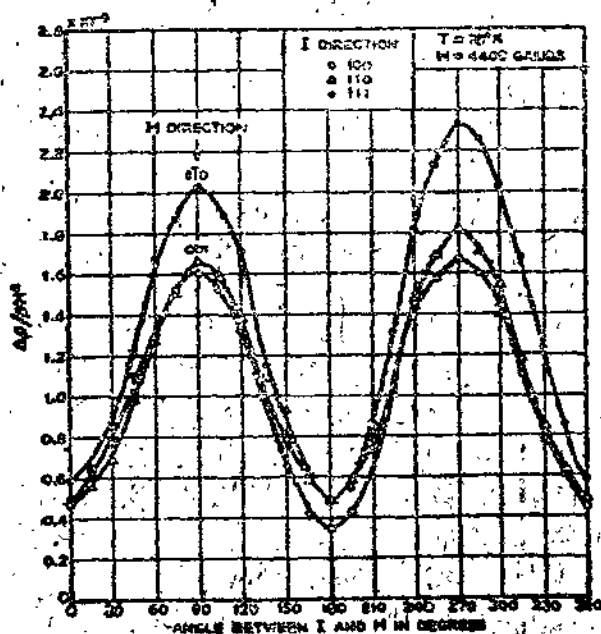


图 4.7 p 型硅中电流磁效应的方向依存关系

§ 4. 金属的费米面*

4.1. 等能面和费米面 自由电子的能量 E 和动量 k 有简单的平方关系:

$$E = E(k) = \frac{k^2}{2m} \quad (4.21)$$

对于每个固定的能量 E_0 , 方程 $E_0 = E(k)$ 在动量空间中给出一个球形的等能面。绝对温度零度时, 一切低于某个能量 E_F (费米能级) 的状态都被电子占据, 而高于 E_F 的状态都空着。 E_F 由单位体积内的电子数目决定。对应定于 $E_F = E(k)$ 的等能面叫作费米

面。自由电子的费米面常常就叫作费米球。

从晶体光学中知道,频率一定的电磁波沿各个方向的传播速度(或折射率)可能不一样。这是空间色散现象。与此相似,对于在晶体周期场中运动的电子,能量 E 和准动量 $\mathbf{k}$ 的关系,即电子能谱 $E(\mathbf{k})$ 可能更为复杂;函数 $E(\mathbf{k})$ 有时也称为电子的色散律。可以很一般地证明,色散律 $E(\mathbf{k})$ 具有倒易晶格的周期性,而且是准动量 $\mathbf{k}$ 的多值函数。由于函数 $E(\mathbf{k})$ 的周期性,可以在一个周期单元(布里渊区)内研究它的性质,也可以在整個倒易空间内讨论。前一种提法在探讨函数 $E(\mathbf{k})$ 本身的构造时比较习惯,后一种方式用以说明载流子在电场和磁场中的运动更为直观。我们将较多地采用第二种描绘方法,而且暂时避开布里渊区和能带的关系中尚未阐明的問題,为叙述方便等同使用这两个概念。

等能面 $E_0 = E(\mathbf{k})$ 可能是拓扑性质*十分复杂的表面。这种复杂性可以从下面的讨论中看得更清楚。

在能带的顶部和底部,能量 E 分别达到最大值和最小值。除了一些特例,在极值附近都可以把色散律开到二次项:

$$E(\mathbf{k}) = E_0 + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1,2,3} \frac{1}{m_{ij}} k_i k_j \quad (4.22)$$

二次曲面(4.22)在稳定的极值附近是一个椭球。如果极值是最小值,有效质量张量的主值都是正的,椭球面内的张量状态都低于椭球外的;极值是最大值时,情况相反。换句话说,如果在倒易空间中定义能量梯度 $\frac{\partial E}{\partial \mathbf{k}} = \mathbf{v}$, ($\mathbf{v}$ 是电子的速度) $\mathbf{v}$ 的方向就是等

能面的法线方向。在极小值附近的椭球,法线向外;而在极大值附近,法线向内。图4.8中以二维四方点阵,并且能 E 只在布里渊区内一个点达到极值的情况为例,给出了这两种情形的示意图。图中在一个布里渊区内画出了能量小于 E_0 的电子的填充情况,(未考虑“禁带”所占的空间)。

图4.8(b)对应于所谓“价带顶”附近的能级。为了使讨论和“导带底”一致,通常不谈椭圆外的状态被电子占据,而说椭圆内充满“空穴”。实际上,这样引入的“空穴”概念比一般利用(4.22)式所下的定义应用范围更广得多。至少,展开式(4.22)不合法时,借助法线方向仍可以定义“空穴”。

这类本身是封闭的,但在每个倒易晶格等价点都重复出现的等能面我们叫做闭合等能面。只有在极值附近,等能面才是闭合的,(即可能恰当地选择布里渊区,使等能面与布里渊区的界面不相割)。离开极值较远的地方(能带中部),展开或(4.22)已不成立,等

* 拓扑性质指的是那些在曲面连续地变形时(压缩、拉伸、扭曲等)仍然保持不变的几何性质,如单通、复通、接触、相交等等。

能面会逐渐偏离二次曲面。如果让能量从最小值连续地增加到最大值,随之观察等能面的变化,就会发现:从一套法线向外的曲面族过渡到一套法线向内的曲面族,至少必须经过一个特殊的伸展在整个倒易晶格里的“开放”表面,(即无论如何选取布里渊区,等能面都要与之相割)。

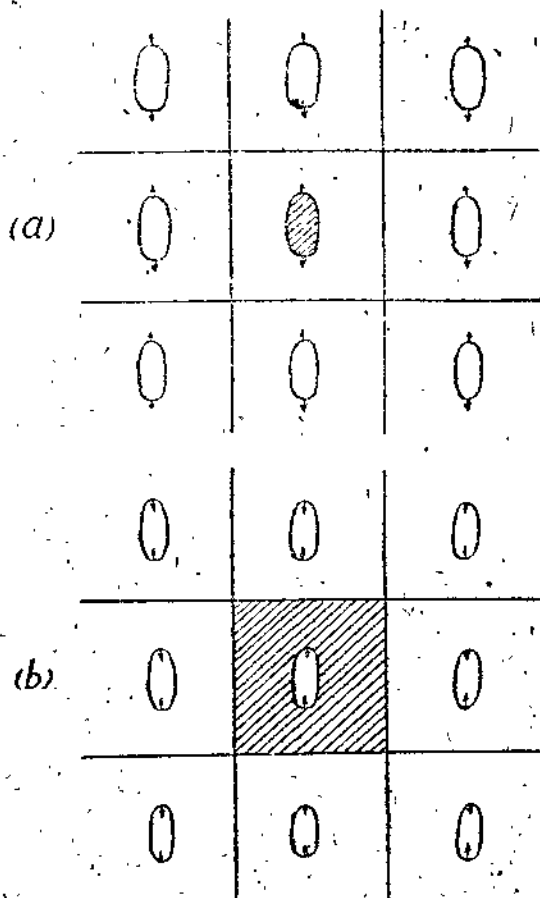


图 4.8 二维闭合等能线

(a) 极小值附近 (b) 极大值附近

(斜线标明一个布里渊区内被能量小于 E_0 的电子填满的状态)

图 4.9 中仍以二维四方点阵为例,画出了对应具体的色散律

$$E = A_1 \cos \frac{k_x a_x}{\hbar} + A_2 \cos \frac{k_y a_y}{\hbar}, \quad A_1 \neq A_2 \quad (4.23)$$

的一些等能线。不难看出,其中有整个一层是开放的。公式 (4.23) 是周期函数 $E(\mathbf{k})$ 的富立叶级数的第一项,它相当于紧密结合近似法的结果。三维紧密结合近似所给出的一个典型开放等能面示于图 4.10 中。如果在紧密结合近似中选取高于最近邻的相互作用,即取富立叶级数的高次项,等能面会变得相当离奇古怪(出现自交,自含等)。由此可知,开放等能面并不罕见,在每个能带中部它都要出现。

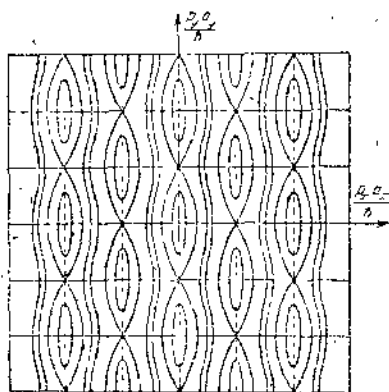


图 4.9 色数律 (4.3) 的等能线

半导体的不少重要性质都决定于价带顶和导带底附近的能谱结构。因此,从(2)式导入有效质量张量和电子“空穴”等概念后,就可以说明许多物理现象。金属的多数性质都是由费米能级附近的能谱构造决定,而费米能级的位置是电子填充的结果,没有任何理由一定在极值附近。它可能是闭合的,也可能是开放的。

从以上所述可以得出重要的结论:等能面中必然有开放的,而费米面可能是开放的;对于半导体必须研究能量极值附近的闭合等能面,对于金属不可避免地要讨论费米面的拓扑学。

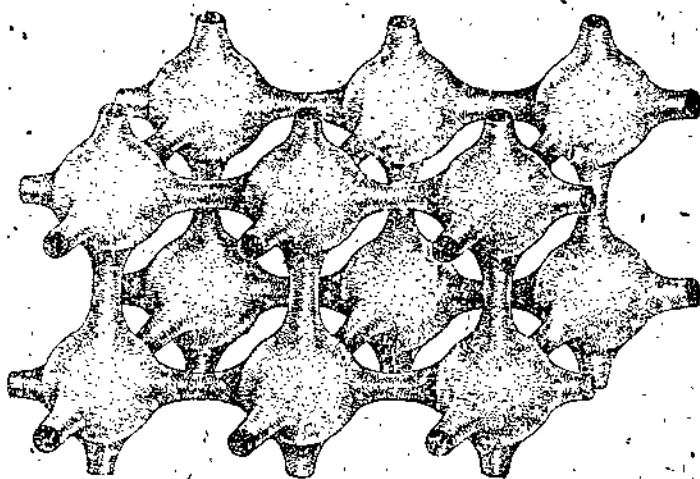


图 4.10 典型的开放等能面

4.2. 费米面的拓扑学和电子的运动学 决定金属电学和磁学性质的主要因素是:电子的色散律和各种导致有自由程的散射机构。

具有复杂色散律的电子在电场和磁场中的运动规律可能与真空中的自由电子大不相同。我们以电子在恒磁场 H (与 z 轴平行) 中的运动为例,略作解释。可以证明,如果不考

考虑一些细致的量子效应, 电子的运动仍由罗伦兹方程描述:

$$\frac{d\mathbf{k}}{dt} = \frac{e}{c} [\mathbf{v}\mathbf{H}] \quad (4.24)$$

方程(4.4)与自由电子罗伦兹方程的差别在于, 速度 $\mathbf{v} = \frac{\partial E}{\partial \mathbf{k}}$ 是动量 $\mathbf{k}$ 的复杂周期函数, (不计量子效应时, 有必要区分动量和准动量)。先后在(4.24)式两端作 $\mathbf{v}$ 和 $\mathbf{H}$ 的标量积, 得出能量和动量在磁场方向上投影的守恒性:

$$E(k_z) = \text{const}, \quad K_z = \text{const}. \quad (4.25)$$

方程组(4.25)是等能面和与磁场垂直的平面 $K_z = \text{const}$ 的截迹。这就是电子在动量空间中的运动轨道。它和电子在实际空间中的运动轨道只差九十度角和比例系数 $\frac{eH}{c}$, (这不难从方程(4.24)看出来)。如果等能面是闭合的, 方程(4.25)自然是一条闭合曲线, (在实际空间中它是沿磁场方向拉开的螺旋线, 但在与 K_z 垂直的平面上的投影仍与(5)保持相似)。这时电子仍然作周期运动, 可以证明回旋频率是:

$$\omega_c = \frac{eH}{m^*c} \quad (4.26)$$

$$m^* = m^*(K_z, E) = \frac{1}{2\pi} \frac{\partial S}{\partial E} \quad (4.27)$$

(4.27)式中 S 是 $K_z = \text{const}$ 平面内轨道所包围的面积。只要截迹(4.25)是闭合曲线, 这样定义的有效质量就是有意义的。如果等能面是开放的, 曲线(4.25)在一些方向上可能不闭合。这时电子在恒磁场中也会向无限远运动, (实际上它还是要受散射限制)。这是与自由电子迥然不同的, 后者在恒磁场中的轨道是闭合的圆图。

因此, 将费米面按闭合和开放分组, 在开放面上把电子的轨道就开放性归类, 再辅以某些奇异点附近轨道性质的研究——这样一些拓扑学的和微分几何学的讨论对理解金属中电子的运动规律有重要意义。

最近几年对具有复杂色散律的电子运动作了大量理论和实验研究。这些工作表明, 金属的许多性质都可以用费米面的复杂拓扑解释, 而不必具体分析散射过程, 同时也提供了关于各种金属费米面的丰富知识。当然, 为了使电子运动的特殊性充分表现出来, 必须减少散射的作用。因此大部分测量都是在低温和强磁场下用纯单晶完成的。

4.3. 研究费米面的实验方法, 我们不去探究各种物理效应的理论基础, (为此要用到一些比较繁复的数学推导); 只讨论几种重要方法的基本思想。

(一) 各种量子振荡效应。金属的许多参数在低温和强磁场中表现出准周期性的变化。这是因为按闭合轨道(4.25)在有限空间中的运动是量子化的, 要出现一些分立的能级, (即所谓“朗道能级”)。只有当费米能级和某个朗道能级迭合时, 对各种物理效应作出贡献的电子数目才最多, 而朗道能级的位置与磁场有关。因此在连续增强磁场时, 许多物

理量自然要忽大忽小地“振荡”，其周期是：

$$T = \frac{2\pi e}{\hbar c S_{\text{ext}}} \quad (4.28)$$

(参考公式 4.19) 这里 S_{ext} 是各轨道平面中最大与最小者的面积。量子振荡效应可以看成动量空间中的“面积仪”，它直接给出费米面在一定方向上的最大和最小截面积。目前研究得较多的振荡量是：逆磁磁化率 (de Haas-van Alphen 效应)，电导率 (Шубни Ков-де Хаас 效应)，热导率等。

(二) 反常趋肤效应。电磁波不能深入金属内部，只在很薄的表面层内衰减 (趋肤效应)。当自由程超过衰减层的厚度时，趋肤效应称为反常的。这时可以证明金属的表面电阻 (它决定电磁波的吸收) 主要通过如下与散射无关的积分表达：

$$B = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} |\rho(\varphi)| d\varphi \quad (4.29)$$

积分区间是费米面上运动速度与金属表面平行的电子所占据的一条窄带， $\rho(\varphi)$ 是窄带上各点的曲率半径。因此积分 (9) 是这条窄带的平均曲率半径，所以反常趋肤效应是动量空间中的“曲度仪”。如果用多晶样品，则只能测得费米面的总表面积，“表面积仪”。

(三) 逆磁共振和迴旋共振：金属中由于有趋肤效应存在，观测逆磁共振有原则上的困难。但是，如果磁场和金属表面准确平行，就可以观察到真正的迴旋共振。这种情况下每一迴旋周期中电子要回到表面层内一次，在外加高频电磁场中加速，因而可以观察到共振吸收。这很象是一种单粒的迴旋加速器，因此“迴旋共振”是很确切的名称。共振频率由 (6) 式决定，所以它是测定有效质量或 $\frac{\partial S}{\partial E}$ 的工具，“微分面积仪”。

(四) 超声迴旋共振。在强磁场中令超声波通过金属，它在金属中形成一个交变电场，而电子在这个电场中迴旋。由于电子迴旋频率远大于一般的超声频率，故可以认为电子是在一个稳定的周期电场中运动，电场的周期就是超声的波长。当迴旋半径和超声波的波长有一定比例关系时，就观察到共振吸收。这是一种纯粹的“几何共振”或尺寸共振，它是动量空间中测度轨道直径的量规。超声波没有趋肤效应，可以深入金属内部，故比其它高频方法优越。

(五) 电流磁效应。在磁场中可以测量载流子的霍尔系数和电阻率的变化 (磁阻)，这是两种最重要的电流磁效应。当磁场很强时，散射机构退居次要地位，霍尔系数和磁阻都基本上取决于费米面的拓扑性质。如果对给定的磁场方向，电子的轨道都是闭合的，则磁阻随磁场增加趋向饱和，而霍尔系数不断上升；如果有开放轨道存在，则电阻按平方律增加，霍尔效应反而在有限范围内变化。由此可见，电流磁效应虽然不能直接给出与费米面有关的种种几何量，但却是灵敏的“开放性指示仪”。