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

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的贡献 -ev(k)，因此带中所有电子的贡献为：

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

求和包括能带中所有被占据态。

一. 满带电子不导电

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

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

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

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

当没有外加电场时，在一定温度下，电子占据 $\boldsymbol{k}$ 态和－$\boldsymbol{k}$态的几率只与该状态的能量有关。所以，电子占据 $\boldsymbol{k}$ 态和－$\boldsymbol{k}$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 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 $\boldsymbol{J} = 0$。

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。

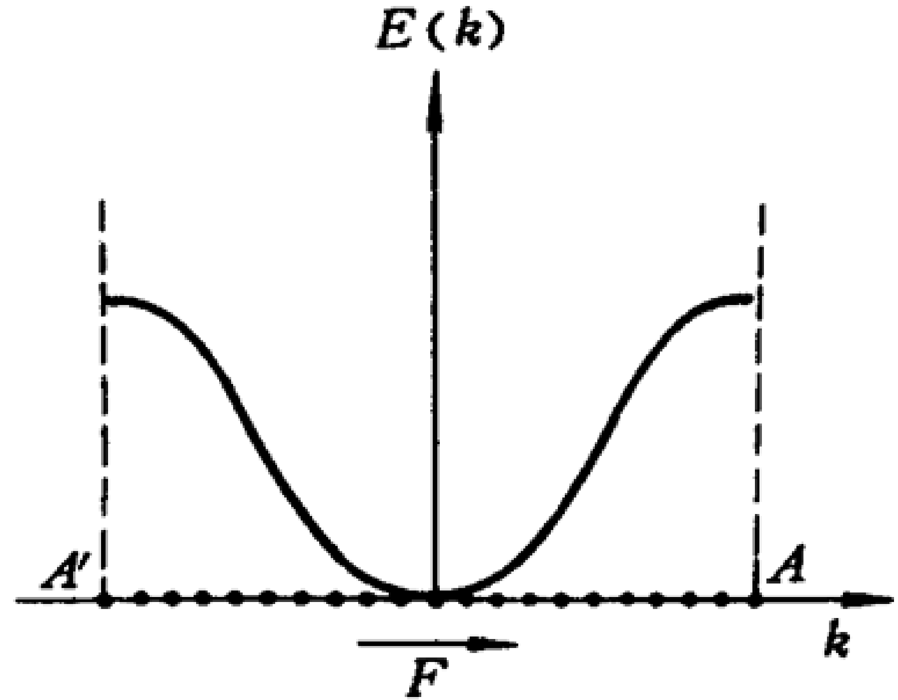


图 5－8　充满能带中的电子运动

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：

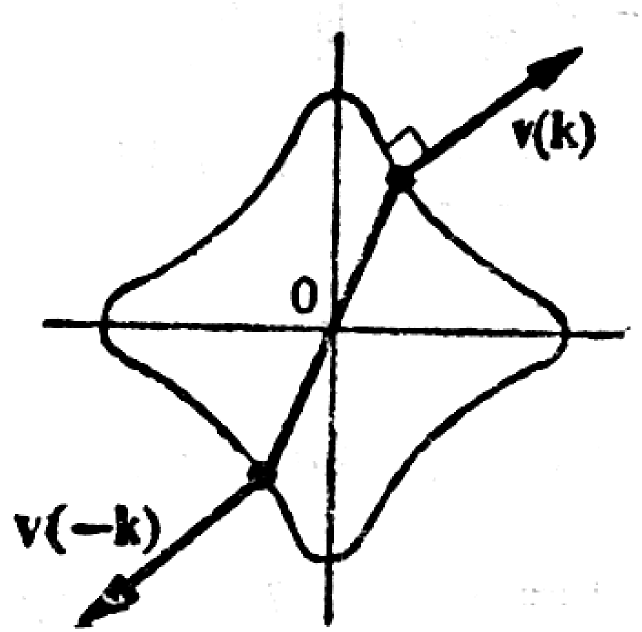
一个完全充满电子的能带不能形成电流。根据公式可知：

$$v(-k)=-v(k)$$ （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：

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

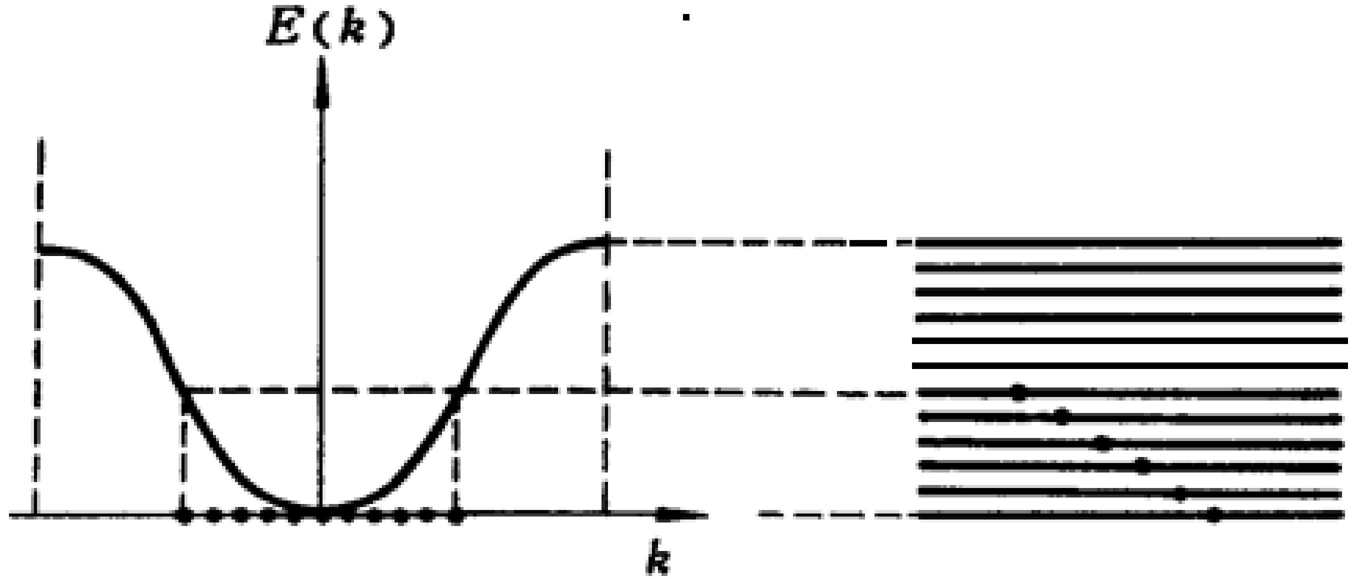


由于上面的关系，求和为零。

所以满带不能形成电流。

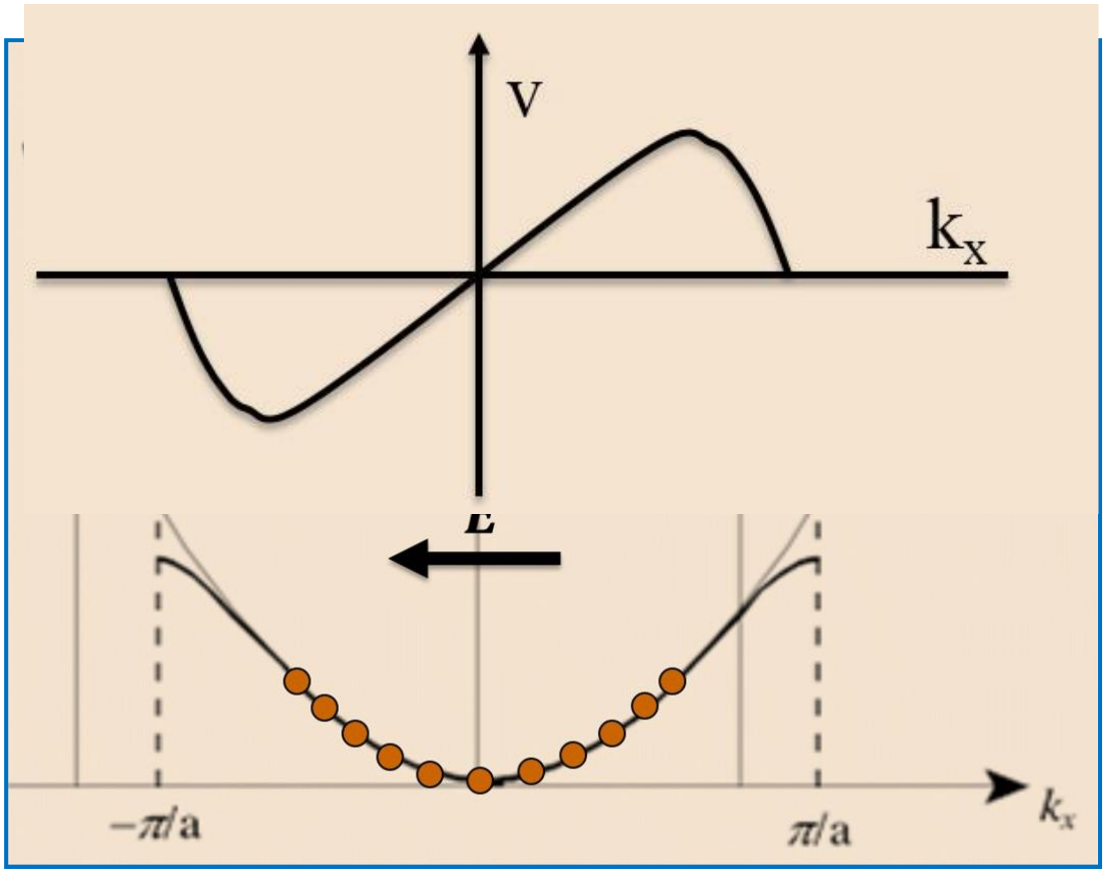
二. 未满带电子导电——导带：

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。

电子在外电场中运动



$$\vec{F} = \hbar\frac{d\vec{k}}{dt} = -e\vec{E}$$

$$k = -\frac{eE}{\hbar}t$$

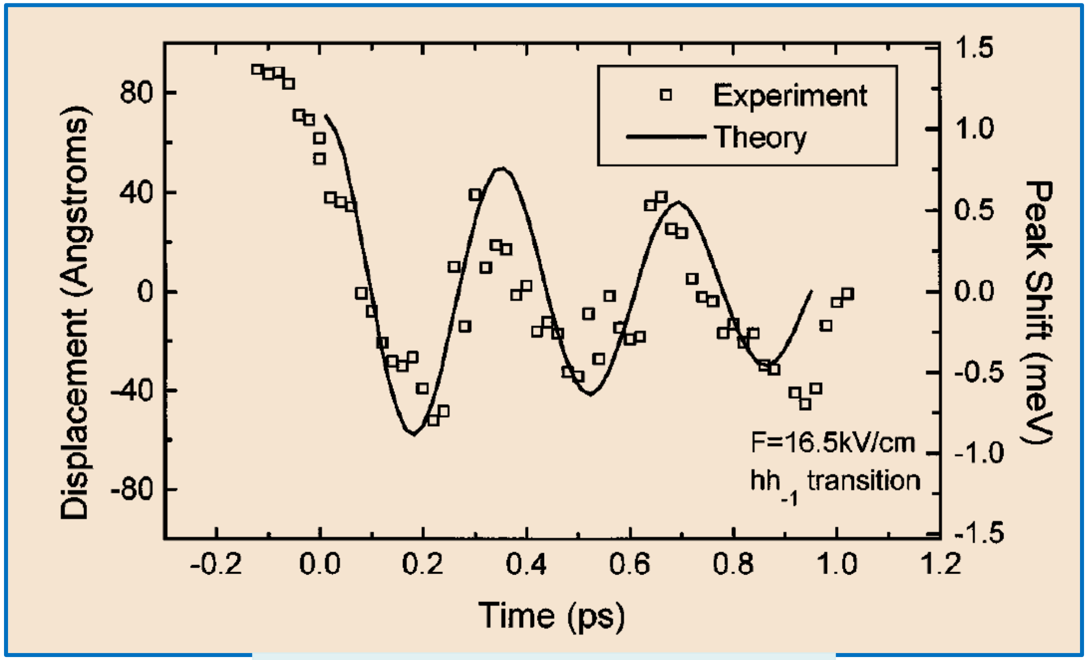
$$\vec{v} = \frac{1}{\hbar}\vec{\nabla}_{\vec{k}}E(\vec{k})$$

$$x(t) = \int v(k(t))dt$$
$$= -\frac{A}{eE}\cos\left(\frac{aeE}{\hbar}t\right)$$

Bloch振荡

$$x(t) = \int v(k(t))dt = -\frac{A}{eE}\cos\left(\frac{aeE}{\hbar}t\right)$$

$$T = \frac{\hbar}{eEa}$$

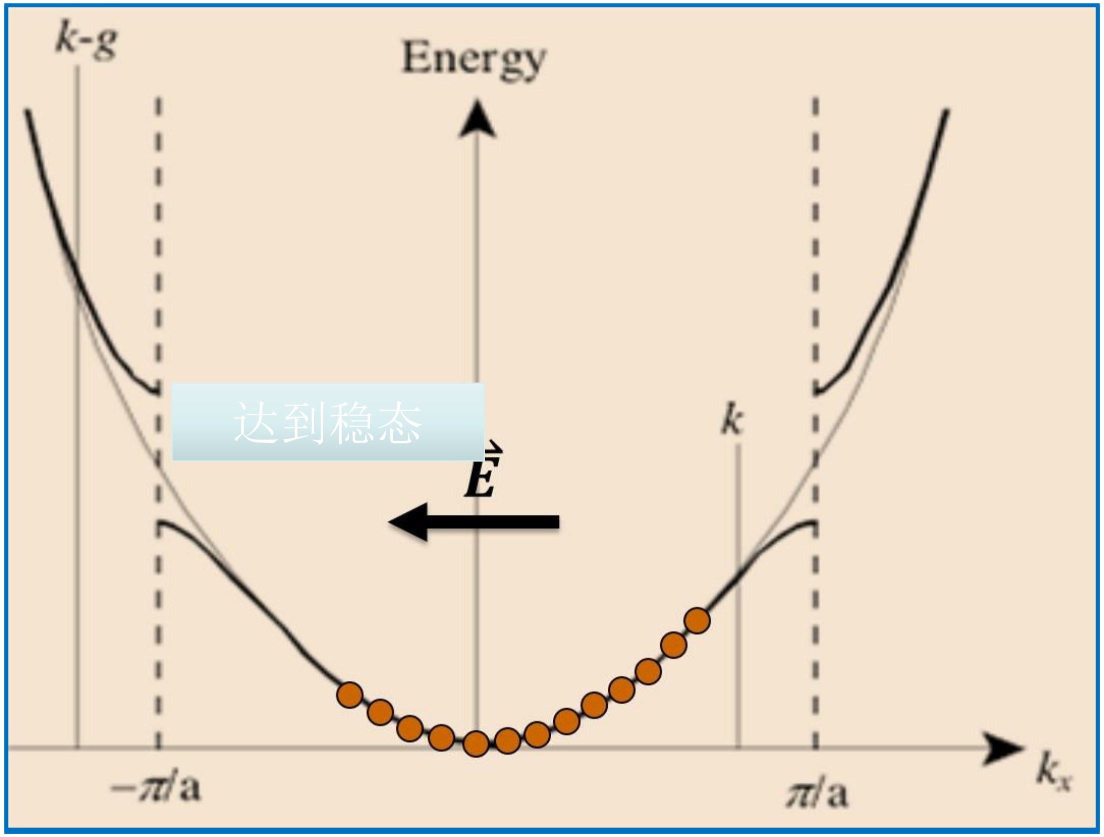


GaAs/Al$_{0.3}$Ga$_{0.7}$As Superlattices

Werner Heisenberg and Felix Bloch, around 1931. (DM)

Lyssenko *et al.*, PRL 79, 301 (1997).

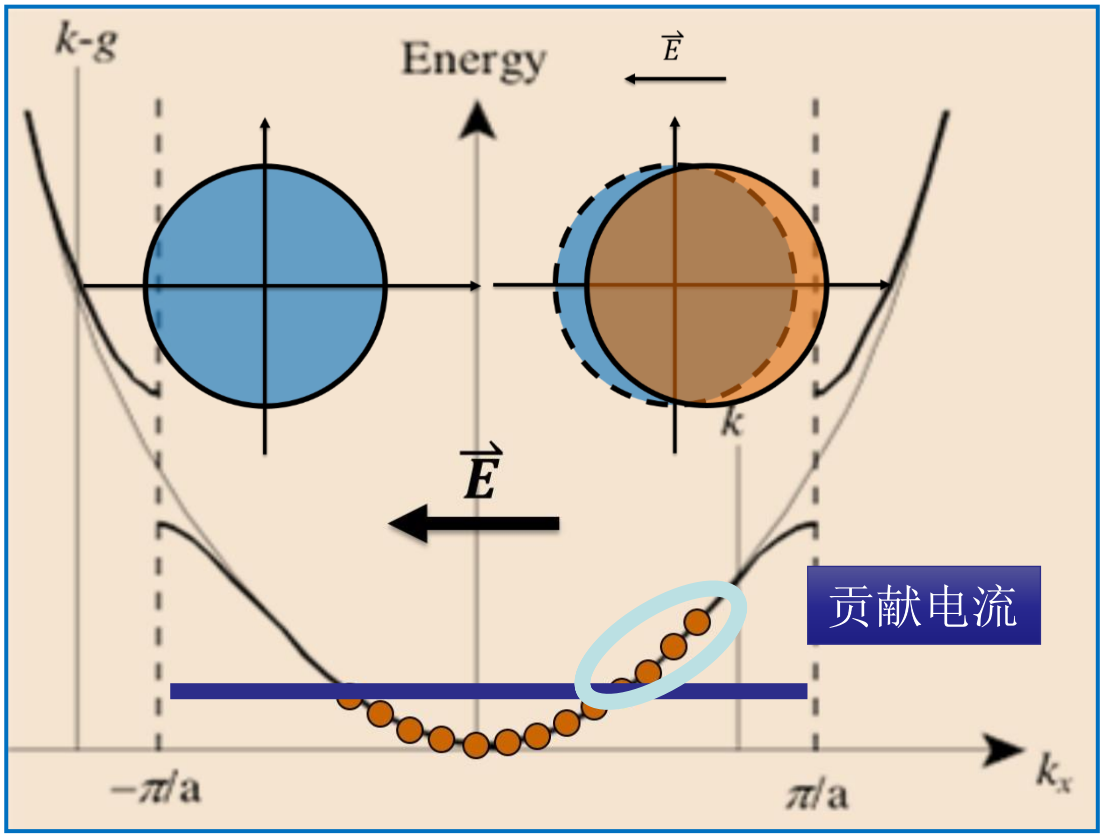
存在散射时电子的运动



$$\vec{F} = \hbar \frac{d\vec{k}}{dt} = -e\vec{E}$$

$$\frac{dk}{dt} = -\frac{\Delta k}{\tau} + \frac{eE}{\hbar} = 0$$

存在散射时电子的运动

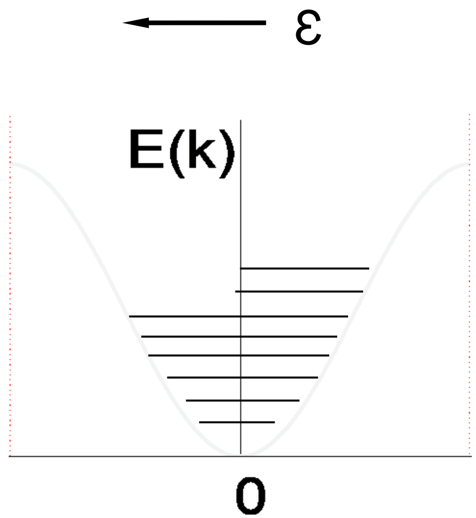


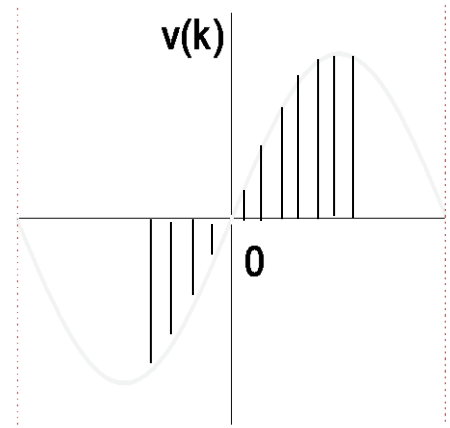
$$\frac{dk}{dt} = -\frac{\Delta k}{\tau} + \frac{eE}{\hbar} = 0$$

$$\Delta k = \frac{eE\tau}{h}$$

$$j = nev = \frac{ne^2\tau}{m}E$$

欧姆定律微观形式

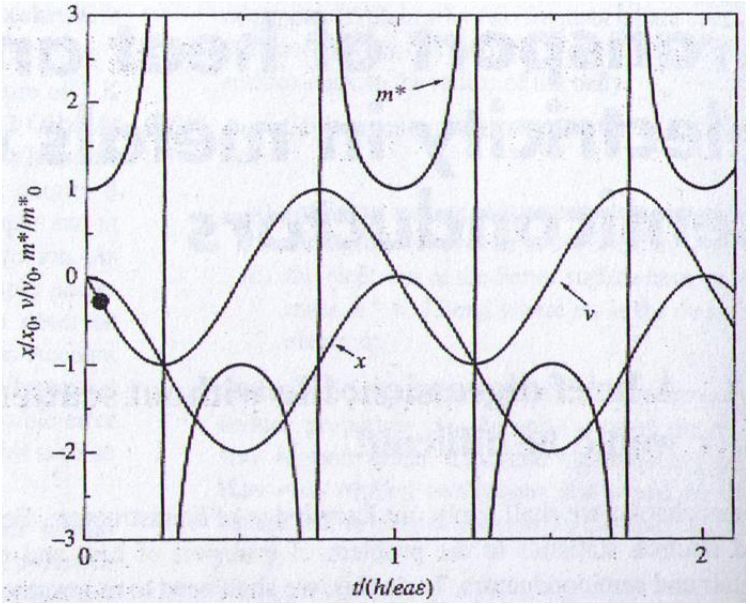




当存在电场时，由于导带中还有部分没有电子填充的空态，

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。

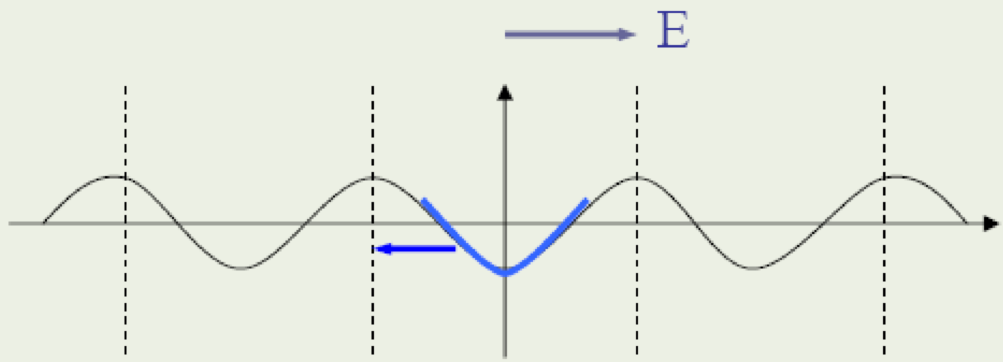


The solution to this peculiar situation is to introduce scattering; in this first discussion, we shall use a very simple form of scattering. Let us suppose that the electron starts to accelerate and then is scattered after a certain time. Let us also suppose that this scattering process, being statistical in nature, completely randomises the electron's k; in other words, the electron 'forgets' everything about its motion before the event. The electron will then start to accelerate again until it scatters once more.

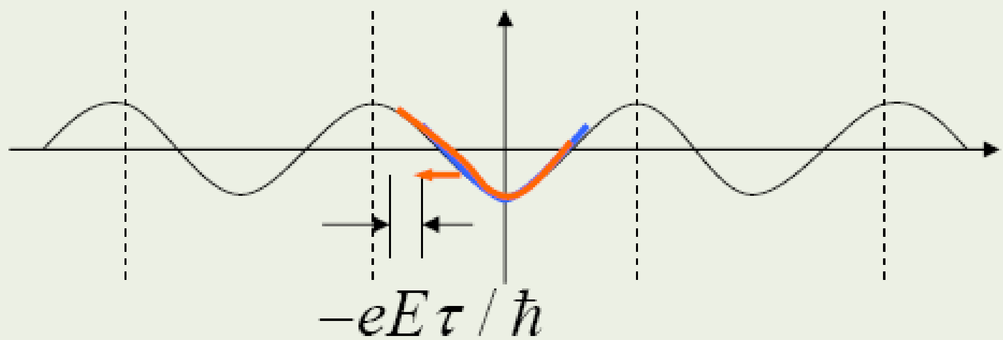
Let us look at the average value of k that might be expected after a scattering event. As the scattering events are random, the electron is as likely to have positive k as it is to have negative k immediately after scattering; statistically (i.e. after averaging many events) the average value of k after scattering will be close to 0. Thus, the average outcome of the scattering is to 'reset' the electron back to its initial state. The effect of the subsequent restricted periods of acceleration will be to give the electron a net, *finite* average velocity in the initial direction of motion. This is represented by the point on the velocity curve in Fig. 9.1.

As the electron has now acquired a finite average velocity, it is carrying a current in response to the field ϵ. Therefore, with the introduction of scattering, the material has become a conductor of electricity. The scattering events prevent the electron moving very far up the band, so that it never accesses the troublesome regions where v and m^* reverse.

Partially filled band without scattering



Partially filled band with scattering time τ



Current density

$$j = (-e)\frac{1}{V}\sum_{k\,\in\,\text{filled states}} v_k$$

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

$$\boldsymbol{I}(\boldsymbol{k}) + \left[-e\boldsymbol{v}(\boldsymbol{k})\right] = 0$$

$$\therefore \boldsymbol{I}(\boldsymbol{k}) = e\boldsymbol{v}(\boldsymbol{k})$$

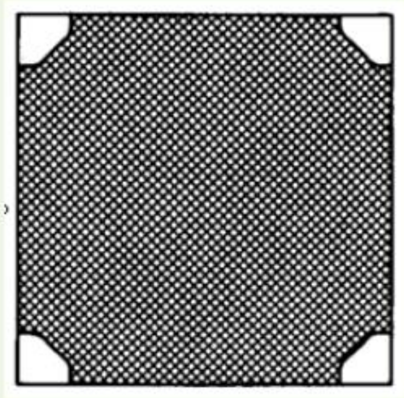
这表明，**近满带的总电流就如同一个带正电荷e，其速度为空状态 $\boldsymbol{k}$ 的电子速度一样。**

A nearly-filled band

$$\vec{j} = -\frac{e}{V}\sum_{\text{filled }\vec{k}}\vec{v}$$

$$= -\frac{e}{V}\left(\sum_{\vec{k}\in 1\text{st BZ}}\vec{v} - \sum_{\text{unfilled }\vec{k}}\vec{v}\right)$$

$$= +\frac{e}{V}\sum_{\text{unfilled }\vec{k}}\vec{v}$$



$\therefore$ unoccupied states behave as +e charge carriers

在有电磁场存在时，设想在 $\boldsymbol{k}$ 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。

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\boldsymbol{I}(\boldsymbol{k}) = e\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}v(\boldsymbol{k})$$

作用在 k 态中电子上的外力为

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

电子的准经典运动：

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{v}}{\mathrm{d}t} = \frac{\boldsymbol{F}}{m^*}$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\boldsymbol{I}(\boldsymbol{k}) = e\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\boldsymbol{v}(\boldsymbol{k}) = -\frac{e^2}{m^*}\left\{\boldsymbol{\varepsilon} + \boldsymbol{v} \times \boldsymbol{B}\right\}$$

而在能带顶附近，电子的有效质量为负值，$m^* < 0$。

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\boldsymbol{I}(\boldsymbol{k}) = \frac{e}{|m^*|}\left\{e\boldsymbol{\varepsilon} + e\boldsymbol{v}(\boldsymbol{k}) \times \boldsymbol{B}\right\}$$

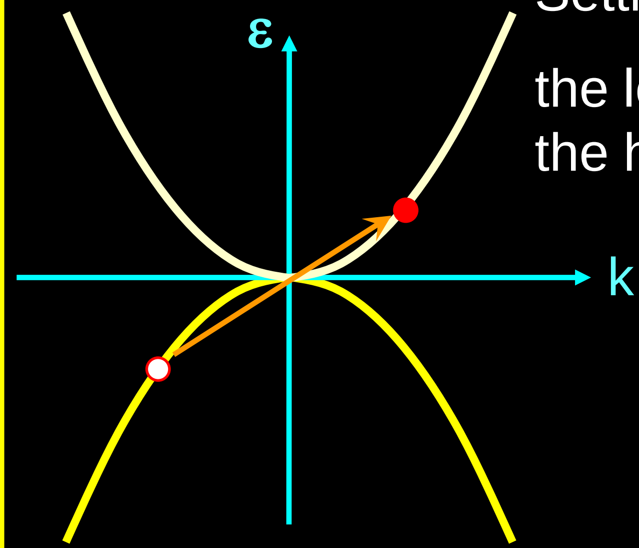
$\left\{e\boldsymbol{\varepsilon} + e\boldsymbol{v}(\boldsymbol{k}) \times \boldsymbol{B}\right\}$ 为正电荷e在电磁场中所受的力。

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 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$v(k)$的粒子的情况一样。我们将这种假想的粒子称为空穴。

In a full band : all pairs of states $\left(\vec{k}, -\vec{k}\right)$ are filled and $\sum \vec{k} = 0$.

If an electron of wavevector k_e is missing, $\sum \vec{k} = -\vec{k}_e$. Alternatively speaking, a hole of wavevector $\vec{k}_h$ is produced and $\vec{k}_h = -\vec{k}_e$.



Setting the energy of the top of valence band is zero,

the lower in the band the missing electron lies,
the higher the energy of the system.

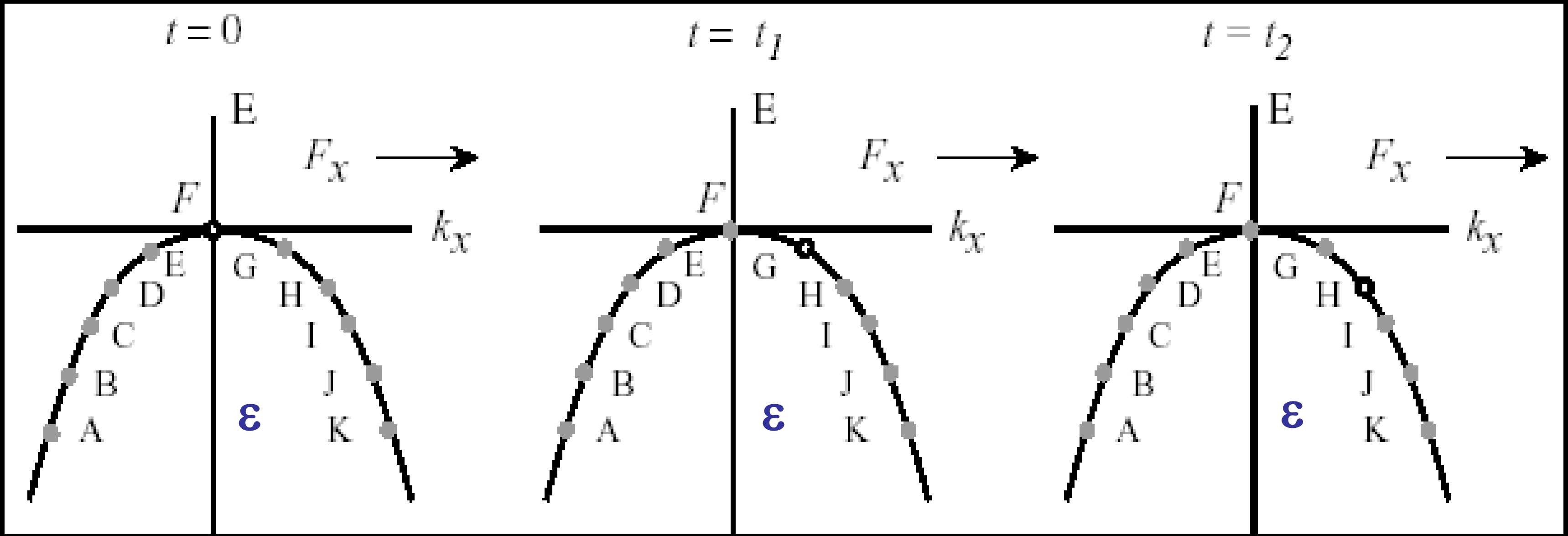
The band is symmetric :

$$\varepsilon_e(\vec{k}_e) = \varepsilon_e(-\vec{k}_e) = -\varepsilon_h(\vec{k}_h)$$

$$v_h = \frac{1}{\hbar}\nabla_{\vec{k}_h}\varepsilon_h = \frac{1}{\hbar}\left(-\nabla_{\vec{k}_e}\right)\left(-\varepsilon_e\right) = v_e$$

The group velocity of the hole is the **same** as that of the electron.

How does a hole move?



$$\hbar \frac{d\vec{k}_e}{dt} = (-e)\left(\vec{E} + \frac{1}{\hbar}\nabla_{\vec{k}_e}\varepsilon_e(\vec{k}_e)\times\vec{B}\right)$$ the equation of a motion for ***an electron***

Applying to a missing electron : creation of a hole

$$\hbar \frac{d\left(-\vec{k}_h\right)}{dt} = (-e)\left(\vec{E} + \frac{1}{\hbar}\nabla_{\vec{k}_h}\varepsilon_h(\vec{k}_h)\times\vec{B}\right) \rightarrow \boxed{\hbar \frac{d\vec{k}_h}{dt} = (+e)\left(\vec{E} + \frac{1}{\hbar}\nabla_{\vec{k}_h}\varepsilon_h(\vec{k}_h)\times\vec{B}\right)}$$

the equation of a motion for ***a hole***

exactly the equation of motion for a particle of positive charge

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。

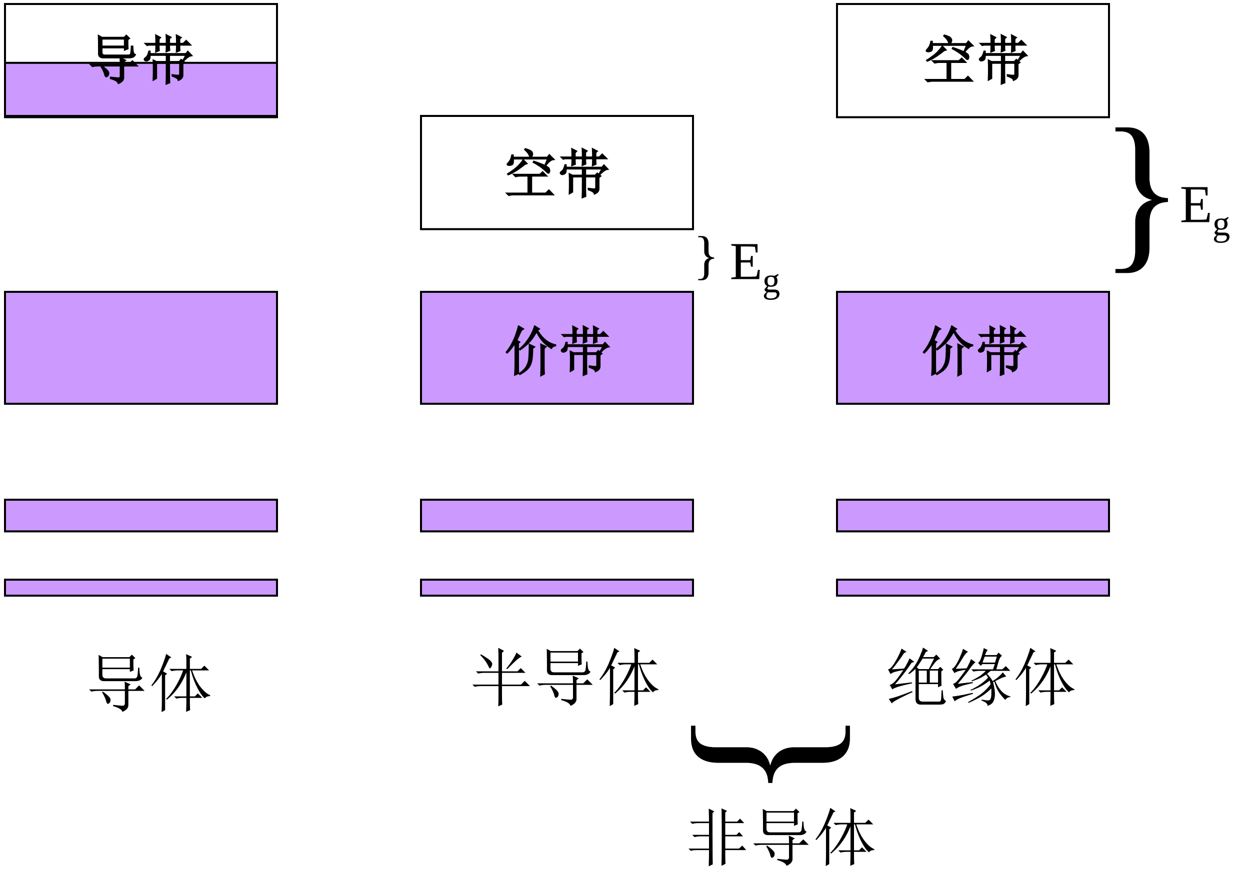
引入空穴概念后，在金属自由电子论中所无法解释的某些金属（如Be，Zn，Cd）正Hall系数问题，就很容易解释了。在金属中参与导电的载流子既可以是电子，也可以是空穴。

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**

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 ~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：E_g~3 eV

绝缘体：禁带宽度一般都较宽，E_g >几个eV。

如α－Al_2O_3：E_g~8 eV；NaCl：E_g~6 eV。

半金属：介于金属与半导体之间的中间状态。

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

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

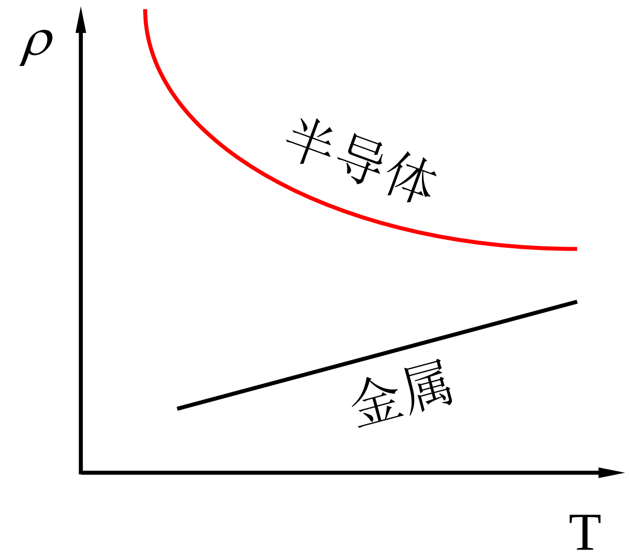
电阻率：Bi：//c $127\times 10^{-6}(\Omega\cdot cm)$；$\perp$c $100\times 10^{-6}(\Omega\cdot cm)$

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

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

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~$\exp(-E_g/k_BT)$，在一般情况下，由于$E_g>>k_BT$，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。

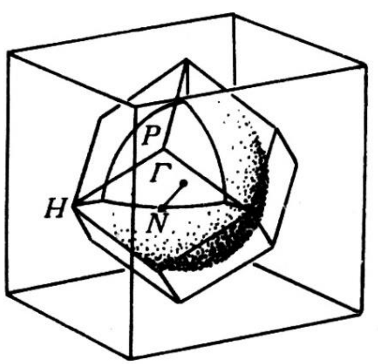


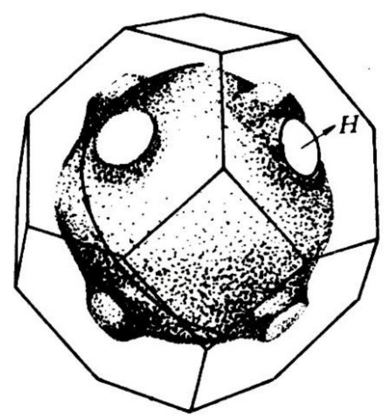
如果半导体中存在一定的杂质，其能带的填充情况将有所改变，可使导带中出现少量电子或价带中出现少量空穴，从而使半导体有一定的导电性，称为非本征导电性。

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。

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。

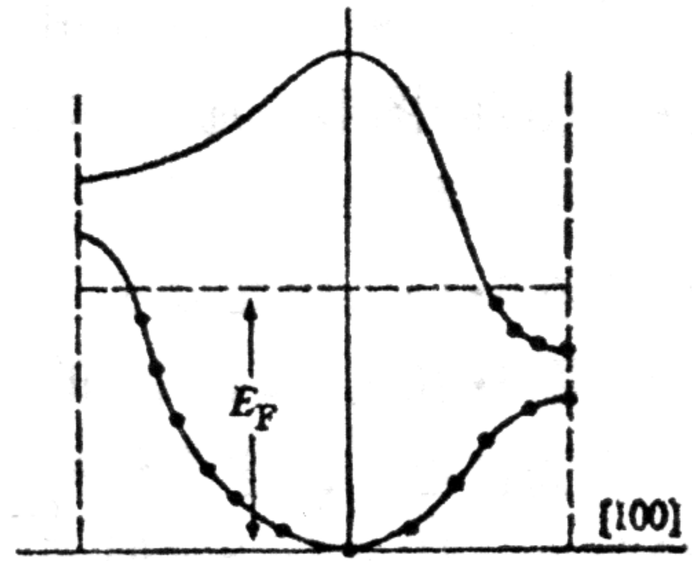




- 第三族元素也有类似的情况，只不过这时形成导带的是np电子，而不是ns电子。所以，第三族元素的晶体绝大多数为金属。
- 对于二价的碱土金属元素，与碱金属元素相似，其最外层有两个ns电子，如Be：$1s^2 2s^2$；Mg：$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$等。若按对碱金属的讨论，N个碱土金属原子中有2N个ns电子，应刚好填满其相应的ns能带而形成非导体。但实际上它们是金属导体，而不是非导体。这是由于在这些晶体中，与ns态相应的能带与上面的**能带发生重叠**，因此，2N个ns电子尚未填满相应的能带就已开始填入更高的能带，结果使得这两个能带都是部分填充的。

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 $E_g \sim 6$ eV，所以，NaCl晶体为绝缘体。

习题

6.3 黄书5.2