

6.2 导体、绝缘体和半导体的能带解释

满带不导电

空穴

导体、半金属、半导体和绝缘体

Bloch 电子的几何相位

金属绝缘体转变

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。

导体、绝缘体和半导体

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。

一、满带不导电 电流

每个电子对电流密度的贡献 $-e\mathbf{v}_n(\mathbf{k})$ ，因此零温时第 n 个能带中所有电子的贡献为：

$$J_n = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k} \in \text{占据态}} (-e)\mathbf{v}_n(\mathbf{k}) = -e \int_{\text{占据态}} \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \mathbf{v}_n(\mathbf{k}) \quad \text{零温对占据态求}$$

$$= \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} (-e)\mathbf{v}_n(\mathbf{k}) f_n(\mathbf{k}) = -e \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \mathbf{v}_n(\mathbf{k}) f_n(\mathbf{k}) \quad \text{有限温占据几率 } f_n$$

$$\text{总电流} \quad \mathbf{J} = \sum_n \mathbf{J}_n$$

☞ 有时间反演不变的系统： $\varepsilon_n(\mathbf{k}) = \varepsilon_n(-\mathbf{k})$ ， $\mathbf{v}_n(\mathbf{k}) = -\mathbf{v}_n(-\mathbf{k})$

$$\hbar\mathbf{v}_n(\mathbf{k}) = \nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon_n(\mathbf{k}) = \nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon_n(-\mathbf{k}) = -\nabla_{-\mathbf{k}} \varepsilon_n(-\mathbf{k}) = -\hbar\mathbf{v}_n(-\mathbf{k})$$

☞ 平衡态下，有时间反演不变的体系里每个能带的电流为零。

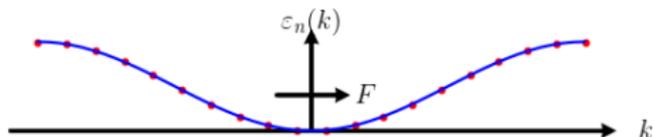
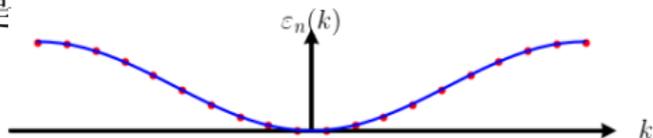
☞ 有时间反演和自旋轨道耦合时， $\varepsilon_{n\sigma}(\mathbf{k}) = \varepsilon_{n-\sigma}(-\mathbf{k})$ ， $\mathbf{v}_{n\sigma}(\mathbf{k}) = -\mathbf{v}_{n-\sigma}(-\mathbf{k})$ ，简并的两个自旋能带电流互相抵消，总电流为零。

暂时不管自旋轨道耦合情况

满带电子不导电

当电子把整个能带占满时

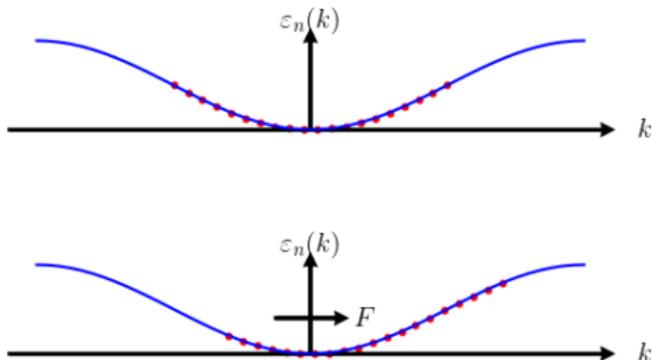
- 没有外加电场, $\mathbf{v}_n(\mathbf{k}) = -\mathbf{v}_n(-\mathbf{k})$, 宏观的总电流为零
 - 所有的电子在 \mathbf{k} 空间里具有相同的速度 $\hbar\dot{\mathbf{k}} = F$ 。
电子整体移动, 但由于 BZ 是周期的, 不改变对称分布, 因此 $\mathbf{J} = 0$ 。
- ☞ 满带不导电



未饱和带电子导电

当电子部分填充能带时

- 没有外加电场, $\mathbf{v}_n(\mathbf{k}) = -\mathbf{v}_n(-\mathbf{k})$, 宏观的总电流为零
 - 所有的电子在 \mathbf{k} 空间里具有相同的速度 $\hbar\mathbf{k} = F$ 。
电子整体移动,
破坏对称分布,
因此 $\mathbf{J} \neq 0$ 。
- ☞ 未饱和带导电



☞ 元素晶体的导电性

- N 个原胞, 允许的 \mathbf{k} 有 N 个。由于自旋简并, 每个能带可以有 $2N$ 个电子占据。
- 每个原胞只有一个单价原子时一定是导体。
- 没有能带交叠的话, 每个原胞里有一个二价原子时是绝缘体。有能带交叠则是导体。

二、空穴

近满带和空穴

$$\begin{aligned}\mathbf{I} &= -e \sum_{\mathbf{k} \in \text{占据态}} \mathbf{v}_n(\mathbf{k}) = -e \left[\sum_{\mathbf{k} \in BZ} \mathbf{v}_n(\mathbf{k}) - \sum_{\mathbf{k} \in \text{空态}} \mathbf{v}_n(\mathbf{k}) \right] \\ &= e \sum_{\mathbf{k} \in \text{空态}} \mathbf{v}_n(\mathbf{k})\end{aligned}$$

部分填充能带的电流

= 带 $-e$ 电荷的载流子对占据态求和

= 带 $+e$ 电荷的载流子对空态求和

☞ 当能带几乎是空的时候，占据态数比较少，对占据态求和方便

☞ 当能带几乎是满的时候，空态数目比较少，对空态求和方便

极端情况，假设只有动量为 \mathbf{k}_e 的一个态未被占据，那么总电流

$$\mathbf{I} = -e \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{v}_n(\mathbf{k}) = +e \mathbf{v}_n(\mathbf{k}_e)。$$

此时的总电流等价于一个带正电荷 $+e$ ，以速度为 $\mathbf{v}_n(\mathbf{k}_e)$ 运动的假想粒子产生的电流。这种假想粒子我们称为“空穴”。

空穴 \Leftrightarrow 缺失电子

缺失电子动量 $\hbar\mathbf{k}_e$, 电流 $e\mathbf{v}_n(\mathbf{k}_e)$

- 空穴电荷: $+e$
缺少电子, 少负电荷 $-e$ \Leftrightarrow 空穴带正电荷 $+e$
- 空穴速度: $\mathbf{v}_{\text{空穴}} = \mathbf{v}_{\text{缺失电子}}$
电流 $I = e\mathbf{v}_{\text{缺失电子}} = e\mathbf{v}_{\text{空穴}}$ \Leftrightarrow $\mathbf{v}_{\text{空穴}} = \mathbf{v}_{\text{缺失电子}}$
- 空穴能量: $\varepsilon_{\text{空穴}} = -\varepsilon_{\text{缺失电子}}$
以化学势为能量零点

$$f_e = \frac{1}{e^{[\varepsilon_n(\mathbf{k}) - \mu]/k_B T} + 1} = \frac{1}{e^{\varepsilon_{\text{电子}}/k_B T} + 1}$$

$$\begin{aligned} f_h &= 1 - f_e = \frac{e^{[\varepsilon_n(\mathbf{k}) - \mu]/k_B T}}{e^{[\varepsilon_n(\mathbf{k}) - \mu]/k_B T} + 1} = \frac{1}{e^{-[\varepsilon_n(\mathbf{k}) - \mu]/k_B T} + 1} \\ &= \frac{1}{e^{\varepsilon_{\text{空穴}}/k_B T} + 1} \end{aligned}$$

空穴动量: $k_{\text{空穴}} = -k$ 缺失电子

- 增加波矢为 k_e 的电子, 系统的总动量增加 $\hbar k_e$
- 减小波矢为 k_e 的电子, 系统的总动量减小 $\hbar k_e$
- 满带系统的总动量为零
- 满带少一个波矢为 k_e 的电子, 系统总动量为 $-\hbar k_e$
- 定义空穴动量为 $\hbar k_h = -\hbar k_e$, 空穴波矢 $k_h = -k_e$

这里是我们对空穴波矢和动量的定义, 可以有其它定义 (例如 $k_h = k_e$) 但都没有这种定义简单自洽。我们可以把按照这种方式定义的空穴当成准粒子, 依据其色散关系, 研究它在外场作用下运动。

空穴

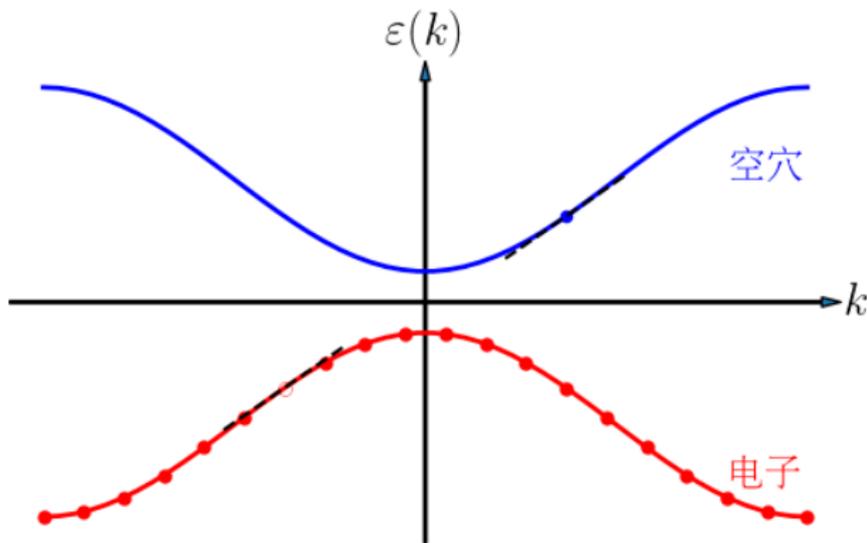
- 电子动量 $\mathbf{k}_e = \mathbf{k}$, 色散关系 $\varepsilon_n^e(\mathbf{k}_e) = \varepsilon_n(\mathbf{k})$,
速度 $\mathbf{v}_n^e(\mathbf{k}_e) = \nabla_{\mathbf{k}_e} \varepsilon_n^e(\mathbf{k}_e) = \nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon_n(\mathbf{k}) = \mathbf{v}_n(\mathbf{k})$

- 空穴色散关系

$$\varepsilon_n^h(\mathbf{k}_h) = -\varepsilon_n^e(-\mathbf{k}_e) = -\varepsilon_n(-\mathbf{k}) \quad \boxed{= -\varepsilon_n(\mathbf{k}) \text{ 自旋简并}}$$

- 空穴速度

$$\mathbf{v}_n^h(\mathbf{k}_h) = \nabla_{\mathbf{k}_h} \varepsilon_n^h(\mathbf{k}_h) = \nabla_{-\mathbf{k}} [-\varepsilon_n(\mathbf{k})] = \mathbf{v}_n(\mathbf{k})$$



空穴

动量为 \mathbf{k}_e 的电子的运动方程:

$$\hbar \frac{d\mathbf{k}_e}{dt} = \mathbf{F}_e = (-e)[\mathbf{E} + \mathbf{v}_n^e(\mathbf{k}) \times \mathbf{B}] = (-e)[\mathbf{E} + \mathbf{v}_n(\mathbf{k}) \times \mathbf{B}]$$
$$\frac{d\mathbf{v}_n(\mathbf{k})}{dt} = \frac{\mathbf{F}_e}{m_e^* = \hbar^2 / (\partial^2 \epsilon_n / \partial k^2)}$$

动量为 \mathbf{k}_h 的空穴的运动方程

$$\hbar \frac{d\mathbf{k}_h}{dt} = \mathbf{F}_h = e[\mathbf{E} + \mathbf{v}_n^h(\mathbf{k}_h) \times \mathbf{B}]$$

$$m_h^*(\mathbf{k}) = -m_e^*(\mathbf{k}) \quad \text{空态多在带顶, 电子有效质量为负, 空穴质量为正}$$

空穴

空穴分布函数:

$$f_e(\mathbf{k}) = \frac{1}{e^{[\varepsilon_n(\mathbf{k})-\mu]/(k_B T)} + 1}$$
$$f_h(\mathbf{k}) = 1 - f_e(\mathbf{k}) = 1 - \frac{1}{e^{[\varepsilon_n(\mathbf{k})-\mu]/(k_B T)} + 1}$$
$$= \frac{1}{e^{-[\varepsilon_n(\mathbf{k})-\mu]/(k_B T)} + 1}$$

以化学势 μ 为能量零点

- ☞ 电子分布函数是能量为 $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ 的 Fermi 函数。
- ☞ 空穴分布函数是能量为 $-\varepsilon_n(\mathbf{k})$ 的 Fermi 函数。

空穴

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。

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。

空穴

电子描述 vs 空穴描述

物理量	电子描述	空穴描述
动量 \mathbf{k}	在 \mathbf{k}_e 态没有电子占据	$\mathbf{k}_h = -\mathbf{k}_e$ 上被空穴占据
能量 (化学势为零点)	$\varepsilon_n^{(e)}(\mathbf{k}_e) = \varepsilon_n(\mathbf{k})$	$\varepsilon_n^{(h)}(\mathbf{k}_h) = -\varepsilon_n(-\mathbf{k})$
电荷	-e	+e
速度	$\mathbf{v}_n^{(e)}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}_e} \varepsilon_n^{(e)}(\mathbf{k}_e)$ $= \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon_n(\mathbf{k})$	$\mathbf{v}_n^{(h)}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}_h} \varepsilon_n^{(h)}(\mathbf{k}_h)$ $= -\frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon_n^{(h)}(\mathbf{k})$
有效质量	$m_e^{*-1} = \frac{1}{\hbar^2} \nabla_{\mathbf{k}} \nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon_n(\mathbf{k})$ $= \frac{1}{\hbar^2} \nabla_{\mathbf{k}} \nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon_n^{(e)}(\mathbf{k})$	$m_h^{*-1} = -\frac{1}{\hbar^2} \nabla_{\mathbf{k}} \nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon_n(\mathbf{k})$ $= \frac{1}{\hbar^2} \nabla_{\mathbf{k}} \nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon_n^{(h)}(\mathbf{k})$

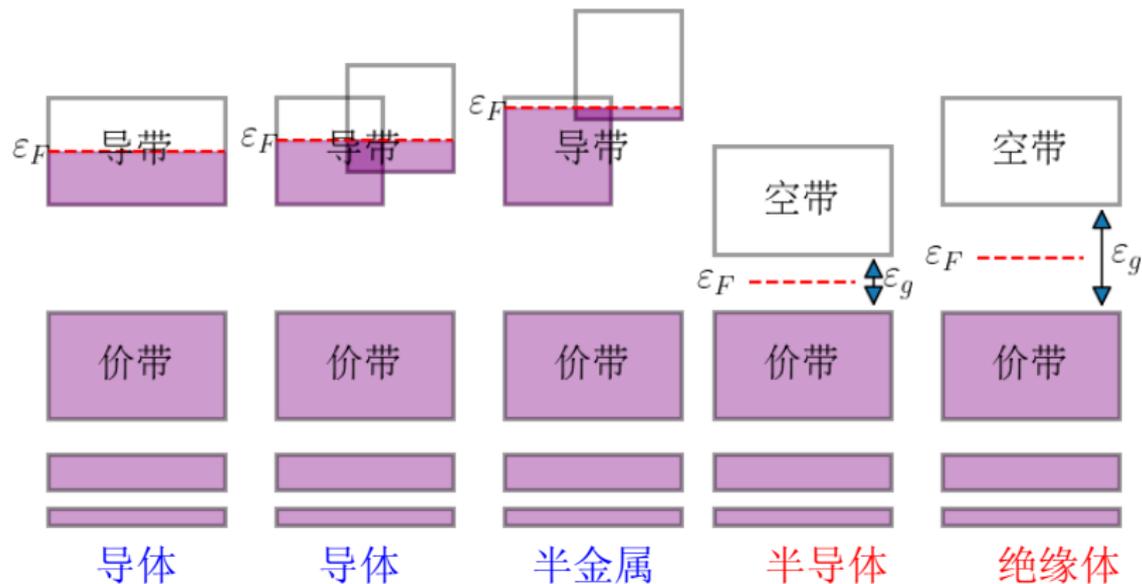
空穴

两种载流子导电行为

- ☞ 空穴导电性：接近满带所产生的导电性；
- ☞ 电子导电性：接近空带所产生的导电性。

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。当能带基本上是空的时候，是电子导电性，Hall 系数为负；当能带基本上是满的时候，是空穴导电性，Hall 系数为正。

三、导体、半金属、半导体和绝缘体



$T \nearrow R(T) \nearrow$

金属电导率是半金属的 10^{4-5} 倍

$T \nearrow R(T) \searrow$

- 导带：能量最低的没有被完全填满的能带。
- 价带：能量最高的被全部填满的能带。

半导体 / 绝缘体中的载流子随温度的变化

本征半导体 / 载流子（没有杂质）在温度不为 0 K 时，由于热激发，存在一定数量的载流子。

化学势为 μ ，导带上的电子数 n 和价带上的空穴数 p 分别为

$$\begin{aligned}n &= \sum_{\sigma \mathbf{k}} f(\varepsilon_{c\mathbf{k}}) = \int g_c(\varepsilon) f_c(\varepsilon) = \int_0^{\infty} g_c(\varepsilon) \frac{1}{e^{(\varepsilon_c + \varepsilon - \mu)/k_B T} + 1} d\varepsilon \\&\simeq \int_0^{\infty} g_c(\varepsilon) e^{-\frac{\varepsilon_c - \mu}{k_B T} - \frac{\varepsilon}{k_B T}} d\varepsilon = e^{-\frac{\varepsilon_c - \mu}{k_B T}} \int_0^{\infty} g_c(\varepsilon) e^{-\varepsilon/k_B T} d\varepsilon \\&= N_c(T) e^{-(\varepsilon_c - \mu)/k_B T}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}p &= \sum_{\sigma \mathbf{k}} f(\varepsilon_{c\mathbf{k}}) = \int g_v(\varepsilon) [1 - f_v(\varepsilon)] \\&= \int_0^{\infty} g_v(\varepsilon) \left[1 - \frac{1}{e^{(\varepsilon_v - \varepsilon - \mu)/k_B T} + 1} \right] d\varepsilon \\&= \int_0^{\infty} g_v(\varepsilon) \frac{1}{e^{(\mu - \varepsilon_v + \varepsilon)/k_B T} + 1} d\varepsilon \simeq e^{(\varepsilon_v - \mu)/k_B T} \int_0^{\infty} g_v(\varepsilon) e^{-\varepsilon/k_B T} d\varepsilon \\&= e^{(\varepsilon_v - \mu)/k_B T} N_v(T)\end{aligned}$$

半导体 / 绝缘体中的载流子随温度的变化

$$np = e^{-(\varepsilon_c - \varepsilon_v)/k_B T} N_c(T) N_v(T) = e^{-\varepsilon_g/k_B T} N_c(T) N_v(T)$$

本征材料中，导带上的电子都是从价带上激发起来，因此 $n \equiv p$

$$\begin{aligned} N_c(T) e^{(\mu - \varepsilon_c)/k_B T} &= N_v(T) e^{(\varepsilon_v - \mu)/k_B T} \\ \frac{\mu - \varepsilon_c}{k_B T} + \ln N_c(T) &= \frac{\varepsilon_v - \mu}{k_B T} + \ln N_v(T) \\ \mu &= \frac{\varepsilon_c + \varepsilon_v}{2} + \frac{k_B T}{2} \ln \frac{N_v(T)}{N_c(T)} \\ &\simeq \frac{\varepsilon_c + \varepsilon_v}{2} \quad \boxed{\text{化学势基本上在禁带中心}} \end{aligned}$$

$$n = p = \sqrt{N_c(T) N_v(T)} e^{-\varepsilon_g/(2k_B T)}$$

☞ 载流子密度随温度指数升高，因此温度升高时，电导率上升。

拓扑绝缘体

- 满带不导电 \Rightarrow 所有能带全满即是绝缘体
- 有些材料能带电子的波函数具有非平凡的几何属性
严格地说是 Bloch bundle 的几何属性，可以大体地理解为是相位 $\theta_n(\mathbf{k})$ 的几何： $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\theta_n(\mathbf{k})} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$
- 拓扑绝缘体：Bloch Bundle 几何属性不平凡的绝缘体

$$\mathbf{J} = \sum_{\mathbf{k}} (-e) \mathbf{v}_n(\mathbf{k}) = -e \sum_{\mathbf{k}} [\nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon_n(\mathbf{k})] + \boxed{-e \dot{\mathbf{k}}_c \times \boldsymbol{\Omega}_n(\mathbf{k})}$$

- 拓扑绝缘体必然具有的特性
 - 非平凡的拓扑特征量
和对称性以及维度有关：Chern number (偶数维材料), winding number (奇数维材料), $Z_2 \dots$
 - 零能表面态
凝聚态里的能量零点通常取在 Fermi 面上，也就是说拓扑绝缘体在 Fermi 能上至少有一个态
 - 一维：孤立的零能态，Majorana fermion;
 - 二维/三维：锥状能带结构，可以导电的表面态。

Bloch 电子的几何相位

$$\psi_{n\mathbf{k}} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}$$

$$\begin{aligned} |u_{n\mathbf{k}+\xi}\rangle &= |u_{n\mathbf{k}+\xi}\rangle = |u_{n\mathbf{k}}\rangle + \xi \cdot |\nabla_{\mathbf{k}} u_{n\mathbf{k}}\rangle \\ &= |u_{n\mathbf{k}}\rangle + \xi \cdot \sum_m |u_{m\mathbf{k}}\rangle \langle u_{m\mathbf{k}} | \nabla_{\mathbf{k}} u_{n\mathbf{k}} \rangle \end{aligned}$$

$$\simeq |u_{n\mathbf{k}}\rangle - i\xi \cdot |u_{n\mathbf{k}}\rangle \left(i \langle u_{n\mathbf{k}} | \nabla_{\mathbf{k}} u_{n\mathbf{k}} \rangle \right) = \mathcal{A}_n(\mathbf{k})$$

$$= e^{-i\xi \cdot \mathcal{A}_n(\mathbf{k})} |u_{n\mathbf{k}_c}\rangle$$

$$|u_{n\mathbf{k}}\rangle \rightarrow e^{i\theta_n(\mathbf{k})} |u_{n\mathbf{k}}\rangle$$

相位通常可忽略，但在定义波函数的“几何”关系中至关重要。定义 $\theta_n(\mathbf{k})$ 使得 \mathbf{k} 和邻近的 $\mathbf{k}+\xi$ 上的波函数“距离”最小。非简并体系中，波函数的几何等价于这么定义的相位空间 $\theta_n(\mathbf{k})$ 的几何。

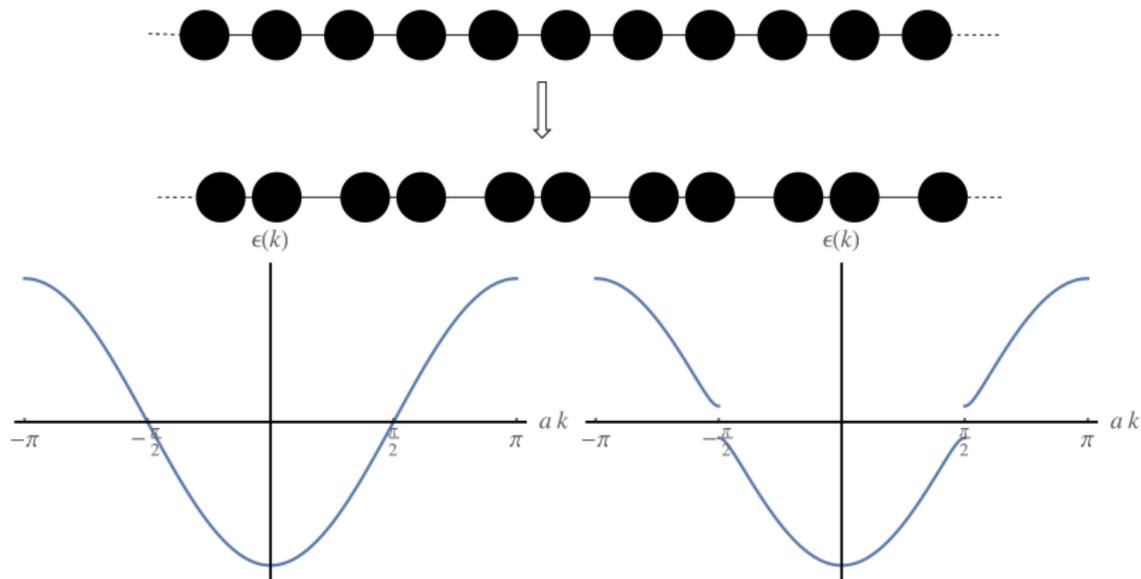
$$\begin{aligned} & \left| e^{i\theta_n(\mathbf{k}+\xi)} |u_{n\mathbf{k}+\xi}\rangle - e^{i\theta_n(\mathbf{k})} |u_{n\mathbf{k}}\rangle \right| \\ & \simeq \left| e^{i\theta_n(\mathbf{k}+\xi) - i\xi \cdot \mathcal{A}_n(\mathbf{k})} |u_{n\mathbf{k}}\rangle - e^{i\theta_n(\mathbf{k})} |u_{n\mathbf{k}}\rangle \right| \end{aligned}$$

四、金属绝缘体转变

电子能量驱动的结构相变

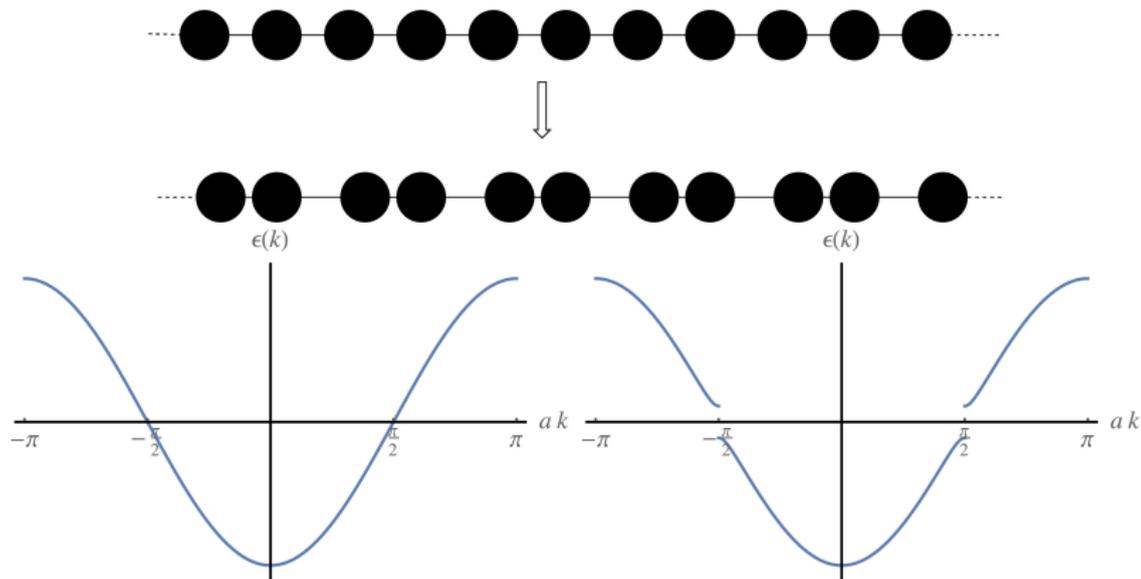
- 稳定状态：系统总能量 ($T = 0 \text{ K}$) 或自由能最低 ($T \neq 0 \text{ K}$)
- 降低电子能量的办法：尽可能靠近但是不超过布里渊区边界
 - 远离 BZ 边界时，晶格场对能量改变不大
 - 靠近但是不超过边界时，能量降低
 - 越过边界之后，能量立刻升高
- 金属 \Rightarrow 绝缘体/semimetal
绝缘体电子只靠近、接触而不越过 BZ 边界
 - ☞ 能量降低最多
 - Peierls 相变
 - Bismuth 晶格结构
- 增加可以靠近的 BZ 边界
 - 简立方：六个 BZ 边界
 - FCC：八个 BZ 边界
 - BCC：十二个 BZ 边界

Peierls 相变：二聚化导致的金属绝缘体相变



- 相变前：所有原子均匀排列成一维单价原子链
一个原胞里有一个原子 \Rightarrow 每个原胞一个电子 \Rightarrow 半满带金属
- 相变后：晶格畸变，二聚化
两个一个原胞里有两个原子 \Rightarrow BZ 长度减少一半
 \Rightarrow 每个原胞两个电子 \Rightarrow 绝缘体

Peierls 相变：二聚化导致的金属绝缘体相变

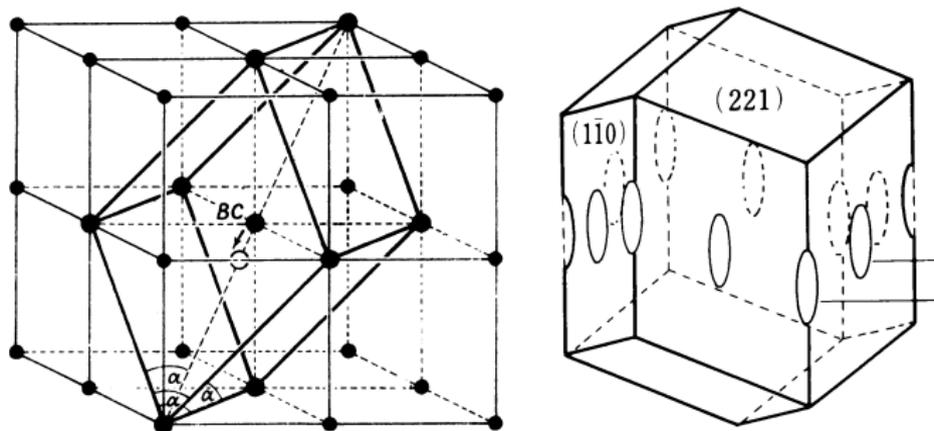


假设系统产生二聚化，相邻原子相对位移为 δ ，那么电子总能量减少量正比于 $\delta^2 \ln \delta$ ；二聚化导致晶格能量升高量正比于 δ^2 。因此一维单原子链总会二聚化。

二聚化后，单价一维原子链发生金属绝缘体转变，从导体变为绝缘体。在某些情况下，这个绝缘体是拓扑绝缘体。

Bismuth 晶格结构

“Introduction to electron theory of metals”, Mizutani p141



- 五价：本应该是良导体，但实际上电导率非常低，semimetal
- 每个原胞里有两个原子的三角晶格，但是非常接近于简立方
- Jones 提出：简立方晶格畸变 \Rightarrow 包含两个原子的 BCC 结构 \Rightarrow 包含两个原子三角晶格 \Rightarrow 每个原胞里包含十个电子
- 能带略微交叠：Fermi 面非常小的 semimetal

黄铜的相图

黄铜: $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x$, FCC (α -brass) \rightleftharpoons BCC (β' -brass)。
相变点在 $x = 0.35$ 。假设 Cu 和 Zn 唯一的区别是对价电子数的贡献, 那么价电子数 $\eta = (1 - x) + 2x = 1 + x$ 。

FCC 结构的布里渊区是一个截角八面体, 从布里渊区心到边界的最短距离在 $[111]$ 方向上。

$$k_{min} = \frac{2\pi}{a} \left[\left(\frac{1}{2}\right)^2 + \left(\frac{1}{2}\right)^2 + \left(\frac{1}{2}\right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} = \frac{\sqrt{3}\pi}{a} = 1.732 \frac{\pi}{a}$$

$$n = \frac{4\eta}{a^3}$$

$$k_F = (3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}} = \left(\frac{12\eta\pi^2}{a^3}\right)^{\frac{1}{3}} = 1.563\eta^{1/3} \frac{\pi}{a}$$

$$\frac{k_F}{k_{min}} = 0.903\eta^{1/3} = 0.903(1+x)^{1/3}$$

$$x = 0.36 \Rightarrow k_F = k_{min} \circ$$

