上讲回顾：紧束缚近似

- 物理根据：原子间距远，作用小。用微扰法考虑
  - * 零级解：孤立原子的波函数
  - * 微扰势：晶体势减去孤立原子势
- 数学根据：波函数具**k**空间周期性，在实空间作傅里叶展开→**Wannier**函数=局域函数的**Bloch**和
- 紧束缚能带 $$E(\mathbf{k}) = E^{\text{原子}} + C + \sum_{\mathbf{R}}^{\text{最近邻}} J(\mathbf{R}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}$$

%上式仅考虑*s*电子，仅考虑相互作用到最近邻

%关键是计算相因子的和以及***J*****(R)**，注意***J*****(R)<0**

%能带宽度=能带顶和能带底的差

† 由原子间相互作用强度以及与结构有关的相因子的和所共同决定

本讲目的：晶体电子运动的准经典描写

- 如何描写晶体电子(或称Bloch电子或能带电子)在外场下的输运性质？
  * 外场(电场、磁场、…)→非定态
    % →如果用量子力学处理晶体电子，太过复杂！
- 有没有可能用简单的方法来处理?
  * 使晶体电子在外场下的运动，可用经典规律描写
    %而晶体中离子对电子运动复杂影响以另外的形式出现→有效质量

第20讲、晶体电子动力学

1. 准经典电子的动量、坐标和速度
2. 有效质量
3. Bloch振荡

1、准经典电子的动量、坐标和速度

- 晶体电子在外场作用下如何运动?
  - * 没有外场时，定态！现薛定谔方程中加外场
    →电子状态的能量会随时间变化→需解含时S方程

$$\hat{H}=-\nabla^2+V(\mathbf{r}) \qquad V(\mathbf{r})=V(\mathbf{r}+\mathbf{R})$$

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}\psi(\mathbf{r},t)=\left(\hat{H}+U\right)\psi(\mathbf{r},t) \qquad \psi(\mathbf{r},t)=e^{i[\mathbf{k}\bullet\mathbf{r}-E(\mathbf{k})t/\hbar]}u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

- 关于晶体中的电子，我们已经知道什么?
  - * 能带结构→***E*(k)**、本征函数。所以可用它来展开晶体波函数→解含时S方程←称之为**Bloch**表象
- 但特定条件下，也可将电子当作准经典粒子

如何将电子处理成准经典粒子

- 电子在周期势场中的运动

  →被当作具有有效质量的准粒子在零势场下(但限制在能带中)的运动所替代,

  * 这样的准经典粒子在外场下运动

    ←经典力学规律

- 但是，建立电子准经典运动方程需要知道电子的动量和坐标?

  * 经典粒子同时具有确定的动量和坐标，但是对电子呢？

思考：我们是否知道晶体电子的坐标

- 完全不知道，因为晶体电子的坐标是完全不确定的！
- 为什么？
- 晶体电子是共有电子！
- 那么，怎么处理这个问题？

这也是量子力学涵盖经典力学时所遇困难

- 通常一个新的、更为普遍的理论，往往可以用自身的逻辑完整地表达出来，并且独立于它的作为极限的低级理论
- 这里
  * 普遍理论→量子力学
  * 低级理论→经典力学

- 量子力学涵盖经典力学，经典力学是量子力学的极限
  * 但是，问题是：

思考：量子力学能否独立于经典力学，建立起自身完整的逻辑，描写量子力学体系自己？

不行！

→测不准原理

- 不行，当表达量子力学概念时，原则上却不得不用到经典理论！
- 为什么？
- 因为一个粒子如果没有轨道，意味着它也没有任何其他的动力学标志。这样，对于一个只有量子客体的系统，就不能建立起逻辑上完全独立的力学描述
  - * 所以，量子力学相对于经典力学，在概念上，不仅仅在于波—粒二象性的革命；而且，它还不得不用到经典的力学描述
- 所以，测不准原理在量子力学中同样处于核心地位

回到前面的问题：把电子处理成准经典粒子，如何确定它的坐标？量子力学实际上已经为此作好了准备

- 增添状态的不确定性，换取坐标可知性
- 这可行吗?
- 行!
  - * 电子在外场下不是定态，状态会发生变化，新的态可以用附近的态迭加得到。
  - * 与定态的差别是现在一个状态要用一定范围内的不同的**k**的状态迭加！

晶体电子的动量和坐标？

- 这是可行的，为什么？
  - * 晶体电子的本征态用具有确定波矢**k**和能量的**Bloch**函数来描写，状态**k**完全确定，坐标完全不确定
  - * 然而，在外场下是非定态过程→**k**显然会发生变化
  - * 而在外场下电子状态可以看作是**k**附近的Δ**k**范围内的本征态迭加而成→波包→分布在**r**附近的Δ**r**范围
  - * 电子的坐标→波包坐标！
- 实际上是用展宽动量，即Δ**k**，来换取坐标**r**的可知性
- 具体过程→
  - * 数学上比较繁复，但要记住结论

- **Bloch**本征态
  - * 现含时，不同的**k**状态具有不同的能量可写为

$$\psi_{\mathbf{k}}^{n}(\mathbf{r},t)=e^{i\left[\mathbf{k}\bullet\mathbf{r}-\frac{E_n(\mathbf{k})}{\hbar}t\right]}u_{\mathbf{k}}^{n}(\mathbf{r})$$

- 假定电子在能带之间不能跃迁
  - * 即在同一能带中运动，可略去能带指标
- 为简单起见，讨论一维情况
  - * 求与$\mathbf{k_0}$对应的波包中心位置，波包就是将$\boldsymbol{k_0}$附近$\boldsymbol{\Delta k}$范围内的本征函数迭加

$$\psi_k(x,t)=\frac{1}{\Delta k}\int_{k_0-\Delta k/2}^{k_0+\Delta k/2}e^{i\left[kx-\frac{E(k)}{\hbar}t\right]}u_k(x)dk=\frac{u_{k_0}(x)}{\Delta k}\int_{k_0-\Delta k/2}^{k_0+\Delta k/2}e^{i\left[kx-\frac{E(k)}{\hbar}t\right]}dk$$

  - * 调幅函数随**k**变化很小，可提到积分号外

- 展开**E(k)**，

$$k=k_0+\delta k,\quad E(k)=E(k_0)+\left.\frac{dE(k)}{dk}\right|_{k_0}\delta k \qquad E'(k)=\frac{dE(k)}{dk}$$

$$\psi_k(x,t)\approx u_{k_0}(x)e^{i\left[k_0x-\frac{E(k_0)}{\hbar}t\right]}\frac{1}{\Delta k}\int_{k_0-\Delta k/2}^{k_0+\Delta k/2}e^{i\delta k\left[x-\frac{E'(k)}{\hbar}t\right]}d(\delta k)$$

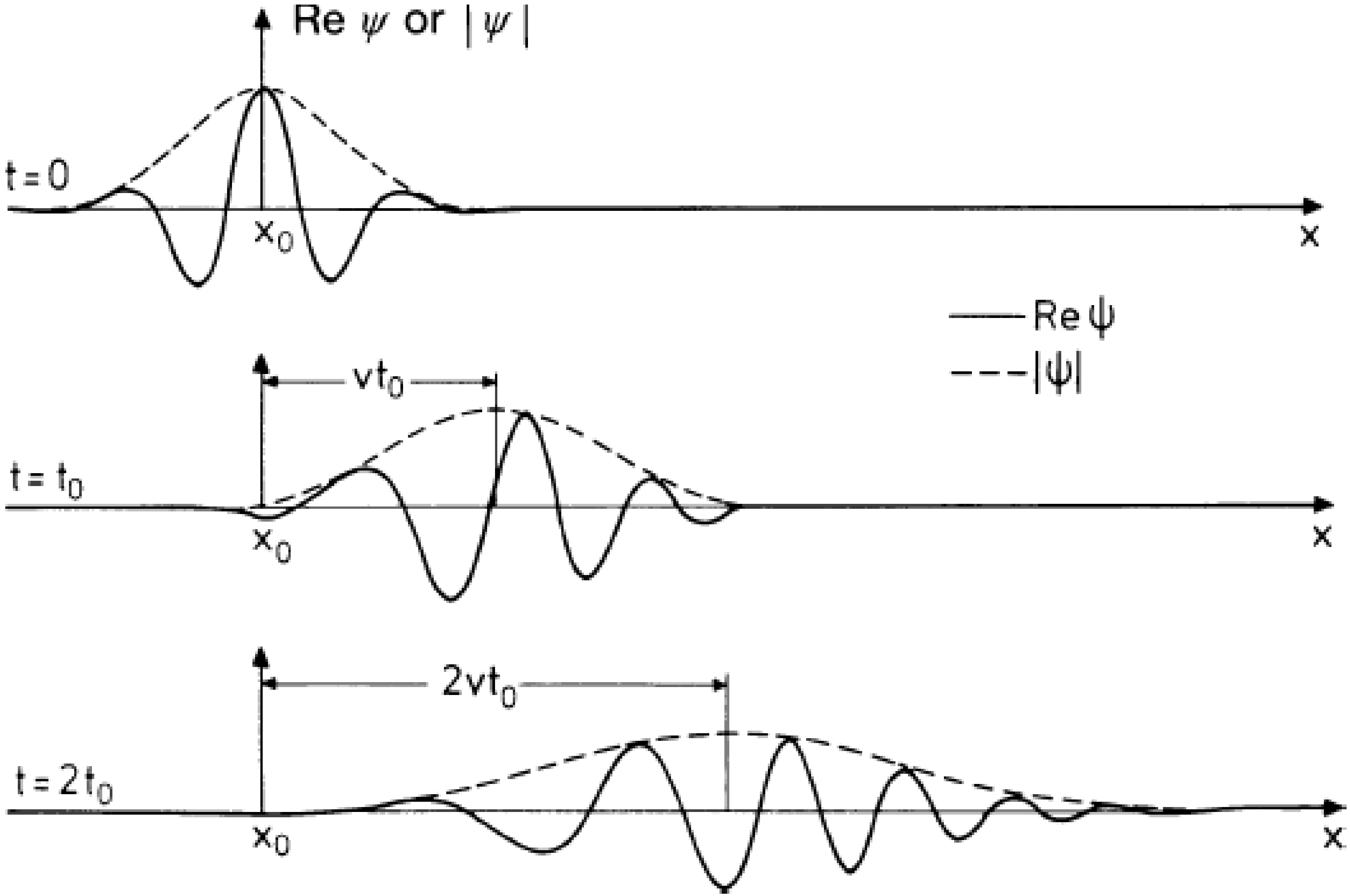
$$\approx\psi_0(x,t)\frac{\sin\frac{\Delta k}{2}\left(x-E'(k)\big|_{k_0}t/\hbar\right)}{\frac{\Delta k}{2}\left(x-E'(k)\big|_{k_0}t/\hbar\right)}$$

- 看这个波包的几率分布为

$$\left|\psi_k(x,t)\right|^2 \approx \left|u_{k_0}(x)\right|^2 \left[\frac{\sin\frac{\Delta k}{2}\left(x - E'(k)\big|_{k_0} t/\hbar\right)}{\frac{\Delta k}{2}\left(x - E'(k)\big|_{k_0} t/\hbar\right)}\right]^2 = \left|u_{k_0}(x)\right|^2 \left|A(x,t)\right|^2$$

- 波包既与周期调幅因子有关，也与**$A(x,t)$** 有关
- 如**Δk=0**，**A=1**，电子在全空间可以出现
- 如**Δk**不为零，**$|A|^2$**的特点
  - * 其中**$A(\xi)$**中的ξ=**0**时，波包振幅最大，而ξ>>**0**时，波包振幅为零➔波包局域在晶体中某一区域内
- 认为波包中心位置**(ξ=0)**即电子坐标

$$\zeta = x - E'(k)\big|_{k_0} t/\hbar = 0 \qquad x = \frac{1}{\hbar}\frac{dE(k)}{dk}\bigg|_{k_0} t \qquad \boxed{\mathbf{r} = \frac{1}{\hbar}\nabla_{\mathbf{k}} E_n(\mathbf{k})\big|_{k_0} t}$$


Re ψ or | ψ |
t = 0
x0
x
Re ψ
|ψ|
vt0
t = t0
x0
x
2vt0
t = 2t0
x0
x

讨论 $\mathbf{r}=\frac{1}{\hbar}\nabla_{\mathbf{k}}E_n(\mathbf{k})\big|_{k_0}t$

- 很容易得到波包速度——Bloch电子的群速度

$$\mathbf{v}=\frac{d\mathbf{r}}{dt}=\frac{1}{\hbar}\nabla_{\mathbf{k}}E_n(\mathbf{k})\big|_{k_0}$$

- 可以证明，这也是波矢为**k**、能量为$\boldsymbol{E_n}(\mathbf{k})$的**Bloch**电子的平均速度，与时间无关
- 准经典模型成立的条件：

* **Δk**范围应该远小于**B**区范围，即**Δk<<2** π**/*a*，** → **|Δr|>>*a*，**所以外场应该是时间和空间的缓变函数

1. 外场变化的波长 λ **>>*a***
2. 外场频率$h\omega$**<<E_g，**禁止能带之间跃迁

- 上述条件是针对外场的，晶体的周期性势场已包含在$E(\mathbf{k})$中

$$\mathbf{v} = \frac{1}{\hbar}\nabla_{\mathbf{k}} E_n(\mathbf{k})\Big|_{k_0}$$

思考：电子速度与时间无关意味着什么？

- 电流永不衰减！
  - ＊ 电流与电子速度相关，如平均速度与时间无关，这意味着电流将永不衰减！
- 其物理原因是什么？
  - ＊ 无电阻机制！电导率无穷大！电子不但与电子没有碰撞，如果周期性势场成立→与离子相干碰撞

思考：那么，如果电子与离子无相互作用，在外电场下会导致什么结果？即，自由电子气情况如何？

- 自由电子气体模型中的电子与离子无作用，在外电场下将被无限加速，会导致电流无限大
- 所以虽然离子作用被抹平——自由电子近似，但还要引入额外的碰撞机制——弛豫时间近似

思考：准经典电子没有碰撞机制，那么晶体电子在外场下会不会被无限加速？

不会！因为速度也是一个周期性函数，周期函数是有界的→**Bloch**振荡；

晶体电子既不会被外场无限加速，速度也不会衰减，如果符合前面的条件

思考：其中的物理原因是什么？

- 此模型中电子与离子并不是没有相互作用
  - ＊ 晶体电子被处理成准经典粒子，并不是没有条件的→我们将**k**展宽，才换来坐标的可知性
  - ＊ **k**展宽→***E*(k)**变化， ***E*(k)**就是离子对电子的作用就是周期性势场的作用产生
- 离子对电子的作用已经隐含在***E*(k)**中，当电子平均速度与其导数相联系时，才能作为经典离子处理

能带中电子的运动

- 准经典假定：外电场使电子沿能带运动，只涉及一条能带，或者说，电子在外电场作用下能量的变化不能使电子跃迁到其他能带
  - * 外电场很弱，因此，波矢变化很小
  - * 外电场波长远大于晶格常数，远小于B区线度
  - * 可用经典方法处理电子在外电场、磁场下的运动
- 晶体周期性势场的影响都在能带结构中反映
  - * ？
  - * 电子加速度
  - * 电子质量？

外电场作用下的加速度

- 准经典：电子受外场作用状态变化，外场所作功转化为电子能量的增加

$$dE = Fvdt$$

- 能量的变化由状态的变化决定

$$Fv = \frac{dE}{dt} = \frac{dE}{dk}\frac{dk}{dt} = v\hbar\frac{dk}{dt} \qquad F = \hbar\frac{dk}{dt}$$

- 加速度

$$\frac{dv}{dt} = \frac{1}{\hbar}\frac{d}{dt}\frac{dE}{dk} = \frac{1}{\hbar}\frac{d^2E}{dk^2}\frac{dk}{dt} = \frac{1}{\hbar^2}\frac{d^2E}{dk^2}\hbar\frac{dk}{dt} = \frac{1}{\hbar^2}\frac{d^2E}{dk^2}F$$

- 即有可能将能带结构与晶体电子质量相联系

2、有效质量

- 与经典运动方程比较，如果

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2}\frac{d^2E}{dk^2}$$

- 周期性势场中电子在外电场中的运动，就好象质量为m^*(称为有效质量)的经典的带电粒子在外电场中的运动，服从

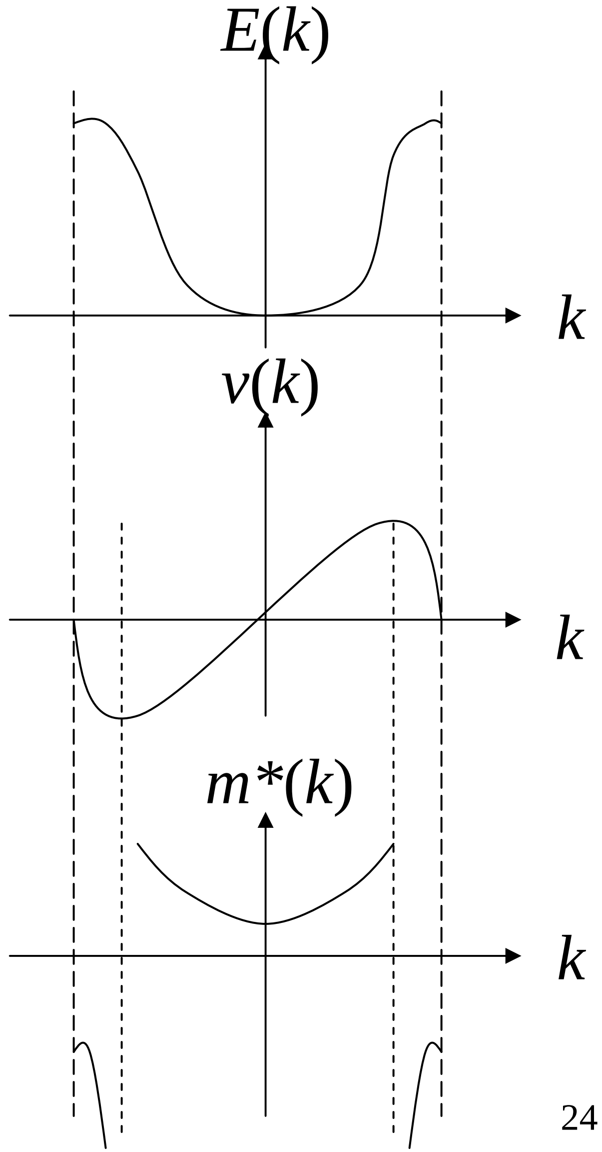
$$F = m^*\frac{dv}{dt}$$

- 三维时，有效质量为一张量

$$\left(\frac{1}{m^*}\right)_{\alpha\beta} = \frac{1}{\hbar^2}\frac{d^2E}{dk_\alpha dk_\beta}, \qquad \alpha,\beta = (x,y,z) \qquad \frac{dv_\alpha}{dt} = \left(\frac{1}{m^*}\right)_{\alpha\beta} F_\beta$$

晶体周期性势场对电子运动影响

- 能带结构
- 速度
  - * 思考：自由电子速度变化？
- 有效质量
  - * 带底，$m^*>0$
  - * 带顶， $m^*<0$
  - * 能带宽， m^*小
  - * 能带窄， m^*大



负有效质量

- 在晶体中运动的电子就可以看作是质量相当于有效质量的电子的经典运动，服从经典定律
- 有效质量不是常数，而是**k**的函数
- 负的有效质量！有效质量与$\boldsymbol{E}(\mathbf{k})$有关：能带顶附近的能带曲率是负的，有效质量也是负的！
  - * 负有效质量表示电子状态由**k**变化到**k+dk**时，由电子转移给晶格的动量大于外场转移给电子的动量，而正的有效质量则相反

$$\frac{1}{m^*}=\frac{1}{\hbar^2}\frac{d^2E}{dk^2}$$

思考：有效质量有没有可能无限大？

- 没有色散的能带上，电子的有效质量?
- $\boldsymbol{d^2E(k)/dk^2 \sim 0}$，有效质量无穷大

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2}\frac{d^2E}{dk^2}$$

思考：有效质量无穷大具有什么物理意义？

- 该电子非常局域，很难隧穿到邻近原子上去。

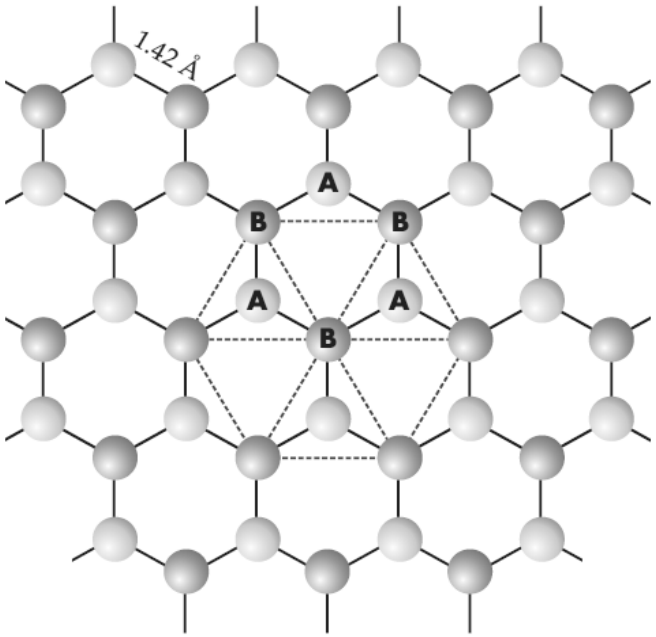
$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2}\frac{d^2E}{dk^2}$$

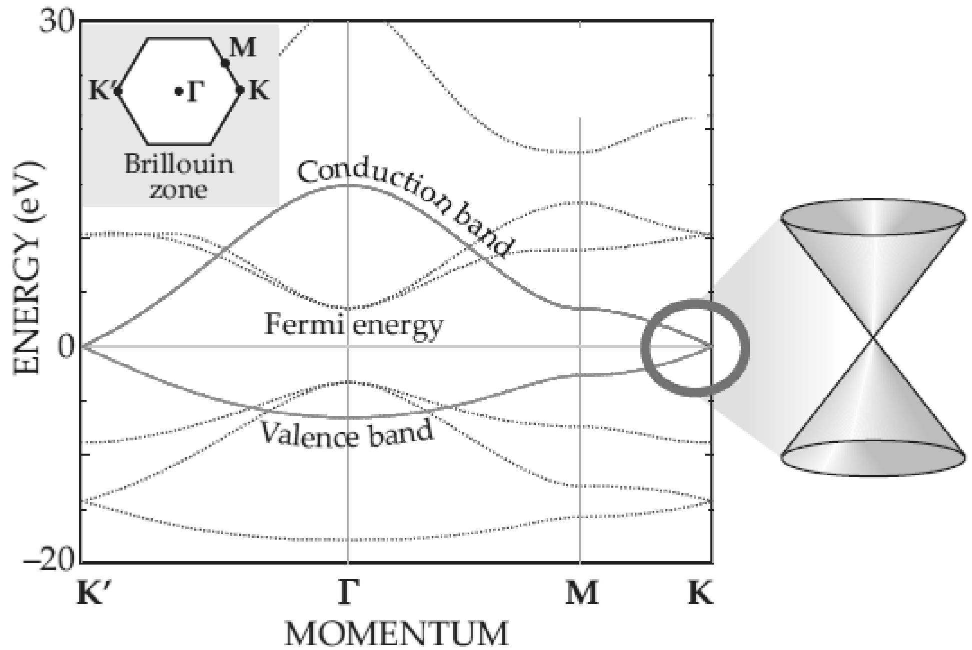
思考：有效质量有可能等于零吗？

- 有可能！**Graphene**在**K**点的有效质量等于零。意味着什么？

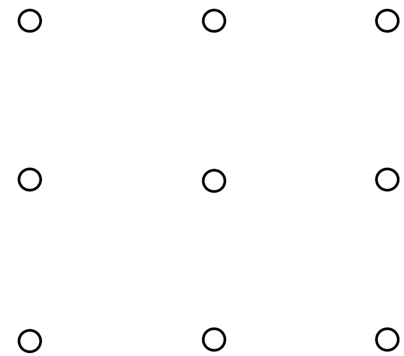
Graphene的能带结构

- 在K点，成键态和反键态简并(=E_F，零能隙)
  - ＊ 这是由于原胞被两个AB完全等价所致
- 能带在K点线性交叉→有效质量等于零
  - ＊ →所谓的Dirac点。速度大约可达光速的1/300！





例题：有效质量



- 用紧束缚近似计算有效质量
  - * 二维正方晶格，每个原胞只含有一个s电子的一个原子，只考虑最近邻，计算能带底电子和能带顶空穴的有效质量。

解：

- * 对处于中心位置的原子，有四个最近邻，以基矢为单位，其坐标是：

$$(1,0);\ (-1,0);\ (0,1);\ (0,-1)$$

$$\sum_{\mathbf{R}}^{\text{最近邻}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} = e^{ik_x a} + e^{-ik_x a} + e^{ik_y a} + e^{-ik_y a}$$

$$= 2\left(\cos k_x a + \cos k_y a\right)$$

$$E(\mathbf{k}) = E^{原子} + C + 2J\left(\cos k_x a + \cos k_y a\right)$$

- 当 $k_x = \dfrac{\pi}{a},\ k_y = \dfrac{\pi}{a}$ $\quad E_{极大} = E^{原子} + C - 4J$
- 当 $k_x = 0,\ k_y = 0$ $\quad E_{极小} = E^{原子} + C + 4J$

- 带宽=**8|J|**
- 计算能带底的有效质量。利用**ka<<1**，作展开，有

$$E(k) = E^{原子} + C + 4J - Jk^2a^2$$

- 相应的有效质量

$$m^* = \hbar^2\left(\frac{d^2E(k)}{dk^2}\right)^{-1} = -\frac{\hbar^2}{2Ja^2}$$

- 计算能带顶的有效质量可以引入

$$\tilde{k}_x = \frac{\pi}{a} - k_x \qquad \tilde{k}_y = \frac{\pi}{a} - k_y$$

- 利用 $\tilde{k}_x a \ll 1 \quad \tilde{k}_y a \ll 1$

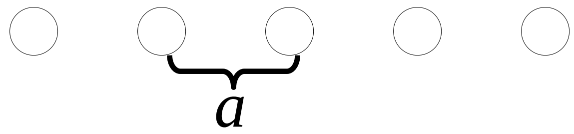
- 作展开，可得

$$E(\tilde{\mathbf{k}}) \approx E^{原子} + C - 4J + J\tilde{\mathbf{k}}^2 a^2$$

- 能带顶的有效质量

$$m^* = \frac{\hbar^2}{2Ja^2} = -m^*_{空穴}$$

3、Bloch振荡



- 用一维紧束缚近似能带，讨论电子在外电场作用下的运动
- 先看紧束缚能带，周期***a***，只考虑第一近邻，

$$E(\mathbf{k}) = E^{\text{原子}} + C + J\sum_{\mathbf{R}}^{\text{最近邻}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}$$

$$E(k) = E^{\text{原子}} + C + J\left(e^{ika} + e^{-ika}\right)$$

$$E\left(k\right) = E^{\text{原子}} + C + 2J\cos ka$$

$$E(k) = E^{原子} + C + 2J\cos ka$$

- 因为$J<0$，所以能带底位于$k=0$，能带顶位于 $k = \pm\frac{\pi}{a}$
- 能带宽度$4|J|$
- 速度和有效质量分别为

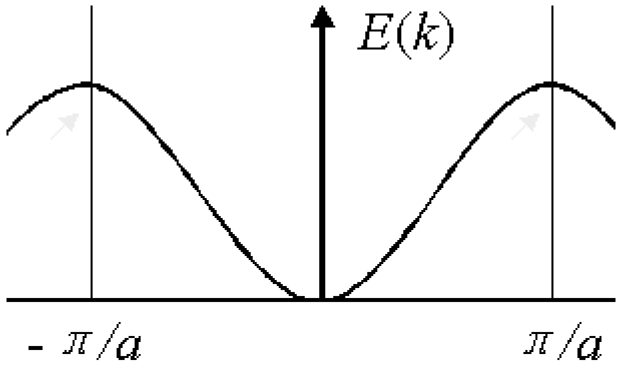
$$v(k) = \frac{1}{\hbar}\frac{dE(k)}{dk} = -\frac{2Ja}{\hbar}\sin ka$$

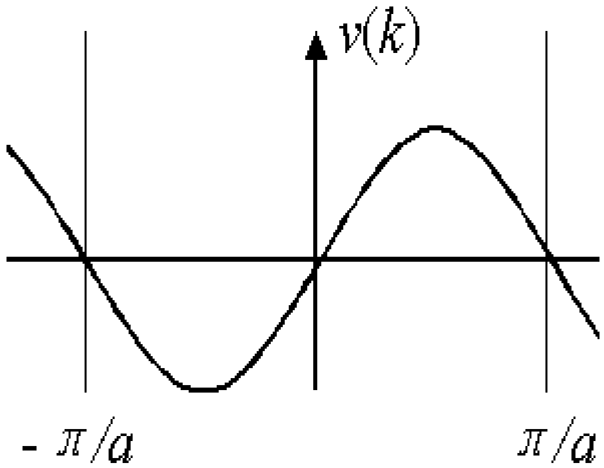
$$m^*(k) = \hbar^2\left(\frac{d^2E(k)}{dk^2}\right)^{-1} = -\hbar^2\left(2Ja^2\cos ka\right)^{-1}$$

- 显然，在带底和带顶，速度都为零
- 而带底和带顶的有效质量分别为（注意$J<0$）

$$m^*_{底} = -\hbar^2\left(2Ja^2\right)^{-1} > 0 \qquad m^*_{顶} = \hbar^2\left(2Ja^2\right)^{-1} < 0$$

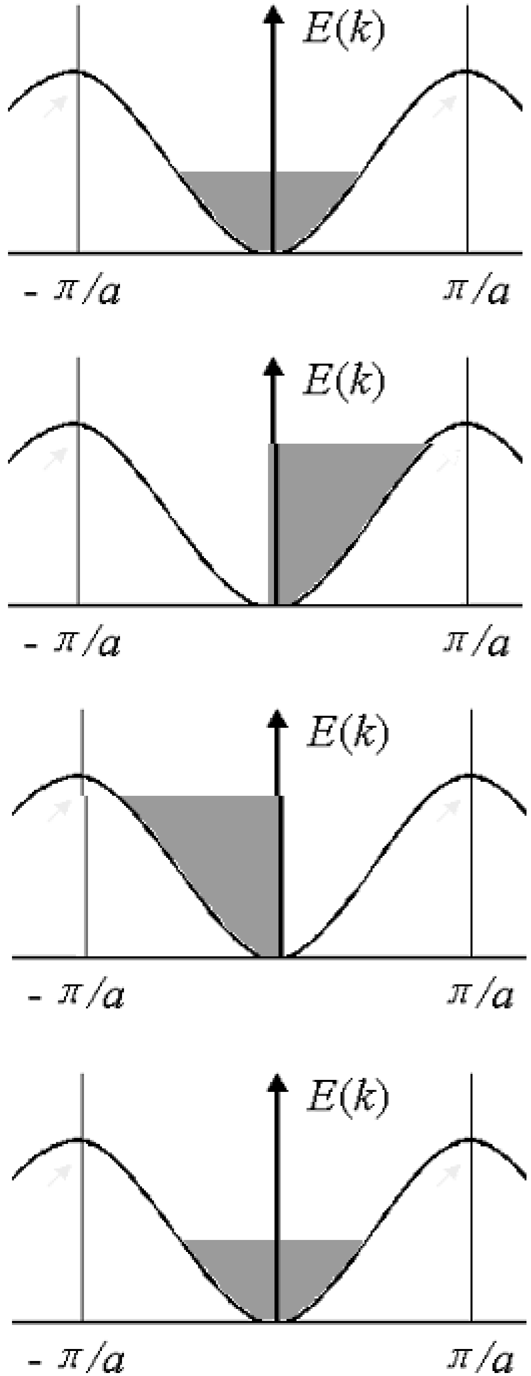
- 电子在k空间，能量沿着$E(k)$函数作周期性变化
- 电子运动到B区边界，移出边界，即在另一端移入，在k空间作循环运动
- 速度随时间振荡，带底时，$m^*>0$，在外场作用下加速；
- 在$\pi/2a$处，$m^* \rightarrow \infty$，速度最大；
- 超过$\pi/2a$， $m^*<0$，开始减速，在π/a为零(即$-\pi/a$)；
- 然后反向加速；在$-\pi/2a$处反向最大，超过$-\pi/2a$后， $m^*>0$，加速。即速度振荡





$$v(k) = -\frac{2Ja}{\hbar}\sin ka$$

- 原来未满能带的电子在外电场作用下漂移
- 形成电流，方向与外场方向一致，直到占满右半部，电流达与电场同向最大值
- 越过B区π/a边界，从-π/a进入B区边界，直至占满左半部，电流达与电场反向最大值
- 回复开始时的情况，电流为零
- 就这样，电流从零到正的最大，减少，到零，再到反向最大，形成振荡——**Bloch**振荡
- 在恒定电场下，产生交变电流！



- 电子在实空间振荡
- 很难观测：电子将受到杂质、原子振动和缺陷的散射（碰撞），来不及完成振荡就被散射。观察到这种振荡的条件是 $\omega\tau >> 1$

$$\omega \sim k\text{空间速度} \quad /\text{布里渊区宽度} \qquad \sim \frac{qE}{\hbar} / \frac{1}{a} = \frac{qEa}{\hbar}$$

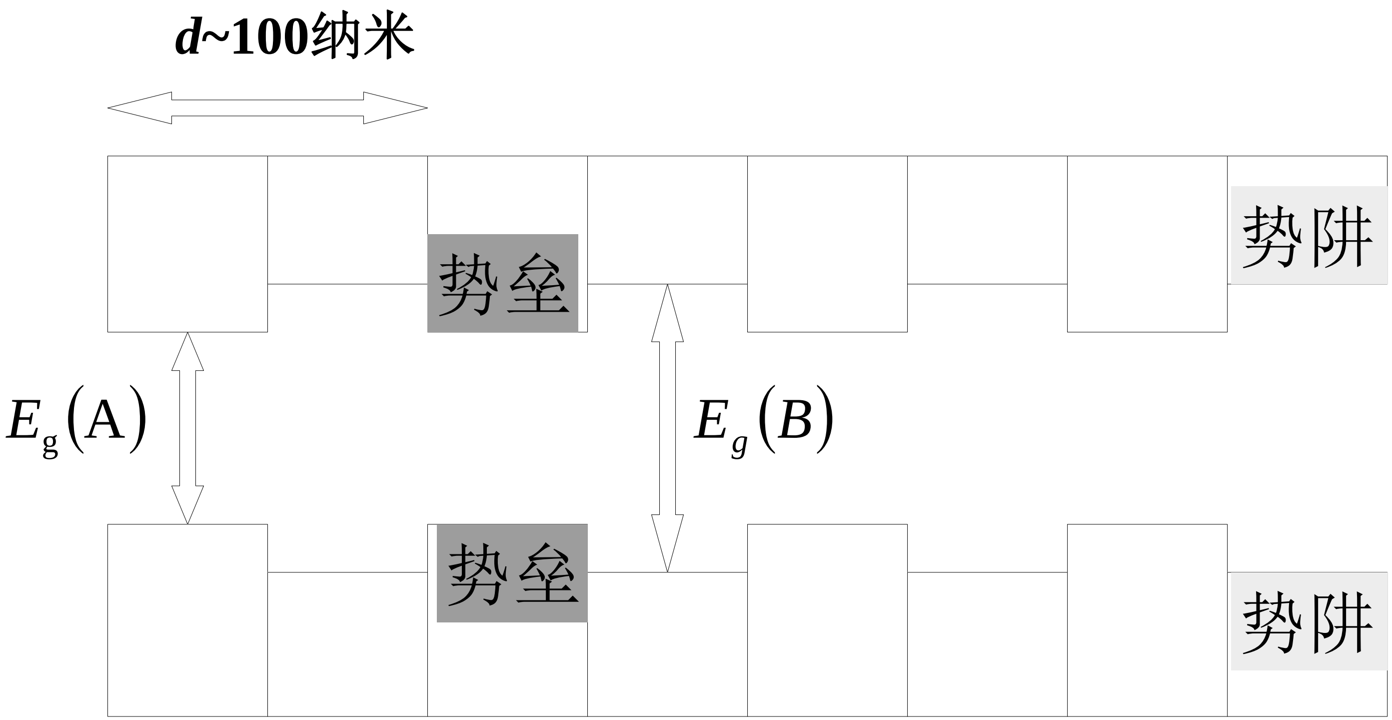
$$\omega \sim \frac{qEa}{\hbar}$$

- 晶格常数是**10^{-10}**米的量级；弛豫时间是**10^{-13}**秒量级，满足这个条件需要**10^{7}V/M**量级的电场强度，击穿。

→视野拓展→人工超晶格

- 周期大、弛豫时间长就可以观察到?
- 在极低温（散射可略），超晶格（周期大）中观察到与这一振荡有关的负阻现象
  * **1970**年，日本科学家江崎和华裔科学家朱兆祥共同提出一个全新的革命性概念——半导体人工超晶格
- 由两种半导体材料**A**和**B**交替地周期性迭加而成(如**GaAs/Al$_x$Ga$_{1-x}$As**)，可以制成晶体常数比较大的一维人工周期！

- 两种材料带隙不同，形成这样一维周期变化的结构
- 对电子或空穴分别形成势垒和势阱



本讲小结：兼答本讲目的所提问题

- 晶体电子在外场(电场、磁场、…)作用下运动
  - * 如果用量子力学处理晶体电子，太复杂！
  - * 可作准经典处理
- 晶体电子在晶体中运动无阻尼机制
  - * 电子速度与时间无关，电导率无穷大！
  - * 在外电场下，电子并不会被无限加速，其速度是周期性振荡
- 有效质量：经典方法处理晶体电子，晶体对电子的作用包含在其中
  - * 正和负有效质量的意义
  - * 有效质量等于无限大、零的意义

新引入的概念

- 有效质量
- 准经典近似条件
- 波包位置、速度和加速度
- **Bloch**振荡

习题

20. (书中4.1题) 设有一维晶体电子能带可以写成

$$E(k)=\frac{\hbar^2}{ma^2}\left(\frac{7}{8}-\cos ka+\frac{1}{8}\cos 2ka\right)$$

其中**a**是晶格常数。试求：

a) 能带宽度；

b) 电子在波矢**k**状态时的速度；

c) 能带底部和顶部电子的有效质量。

要求能够独立完成，这里已给出紧束缚能带形式，紧束缚能带也要求能够独立完成