

能 帶 理 論 的 進 展*

謝 希 德

(復 旦 大 學)

引言

一、能帶的形成

1. 週期性勢場中電子的波函數
2. 電子的加速度與速度

二、能帶計算的主要方法

1. 緊束縛法
2. 原胞法
3. 正交化平面波法

三、和能帶結構有關的物理性質

1. 迴旋共振
 - a. 半導體的迴旋共振

b. 金屬的迴旋共振

2. 電流磁效應

- a. n 型鍺和硅
- b. p 型鍺和硅

3. 磁化率

- a. 晶體中電子的磁化率
- b. 半導體的磁化率
- c. 底哈斯, 凡阿爾芬效應

4. 反常的趨膚效應

參考文獻

引 言

要瞭解固體的許多性質，必須用量子理論來研究電子在晶體中的能量狀態。從原則上看來，只要我們能解出包含着許多電子和原子核的晶體的薛定諤方程，則上述的問題便完全可以解決。但是由於這是一個非常複雜的多體問題，不可能求出嚴格的解，必須訴諸於近似的方法。首先我們只限於討論理想的結晶體，原子或離子依一定的週期性排列在晶格的格點上，其次我們略去原子核的運動，因此只剩下了多電子的問題。類似這種情況的問題，在單原子的系統中已曾遇到過。哈特利^[1]在研究原子中電子的狀態時，即曾經引入了所謂的自洽場法。他設想每一個電子是在原子核及由其他電子的電荷分佈所決定的平均勢場中運動，因此將多電子問題簡化成單電子問題。總的波函數可以寫成許多只含有一個電子的坐標的函數組合。根據這種單電子的近似方法，我們也可以把晶體中的每個電子看作是在所有的原子核的勢場以及其他電子的平均勢場中運動，由於晶體中原子排列的週期性，電子是在週期性勢場中運動，由此所求出的電子的能量狀態與孤立原子中電子的能量狀態不同，不是孤立的能級，而是形成能帶。基於這種理論，我們可以解釋晶體的許多性質，例如區分出絕緣體，金屬和半導體，以及許多電學，磁學及熱學性質。由於晶體的複雜性，即使是用單電子近似法，也比在孤立原子系統中複雜得多，具體地體現在波函數的形式的選擇，週期性勢場的決定等。在過去的三十年中，對於各種結合性質不同的晶體（例如金屬，離子晶體，原子晶體等），在單電子的近似下，曾發展了一些不同的方法^[2]，對瞭解晶體的許多性質，起了相當大的作用。近十年來，由於在固體物理領域中開展了廣泛的研究工作，由許多新的實驗技術所帶來的研究成果，豐富了我們對能帶結構的

* 1958 年 1 月 11 日上午在固體電子論報告會上報告。

知識,再加上計算技術的進步,也使得研究能帶的理論方法上有了一些新的進展.本文分為三部分,前兩部分簡單地敘述了能帶的形成、電子在週期性勢場中運動的性質,以及能帶理論中的一些計算方法及結果.第三部分介紹一些與能帶結構有關的物理性質,討論如何通過一些實驗方法來進一步認識晶體的能帶結構以及由此所提出的新的問題.

一、能帶的形成

1. 週期性勢場中電子的波函數 如果所考慮的晶體的平移對稱性可以通過矢量 $\mathbf{R}_m$ 來表示,

$$\mathbf{R}_m = m_1 \mathbf{a}_1 + m_2 \mathbf{a}_2 + m_3 \mathbf{a}_3, \quad (1.1)$$

$\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ 是晶體的基元平移矢量, m_1, m_2, m_3 為任何整數. 因此晶體中的勢場 $V(\mathbf{r})$ 滿足下列條件:

$$V(\mathbf{r} + \mathbf{R}_m) = V(\mathbf{r}), \quad (1.2)$$

則單電子的薛定諤方程中的波函數具有下面的形式^[3]:

$$\psi_k = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_k(\mathbf{r}), \quad (1.3)$$

$u_k(\mathbf{r})$ 是具有晶格平移對稱性的波函數. ψ_k 滿足薛定諤方程:

$$H\psi_k = E_k \psi_k. \quad (1.4)$$

波函數 ψ_k 的形式有如一平面波, 波的振幅隨位置而異, 而且隨着晶體的週期性有着相應的重複. 在能帶理論發展的初期曾經用了許多簡單的模型來求出電子的能量狀態, 例如克羅尼格和盤尼^[4] 用一個一維的週期性勢場, 嚴格地求出電子的能量狀態. 各種不同的計算都指出可能的能量狀態是分成許多帶, 和孤立原子中用量子數來表徵電子的狀態相似, 在晶體中電子的狀態是用波矢 $\mathbf{k}$ 來描述. 如果介紹倒格矢 $\mathbf{b}_i$, 與 $\mathbf{a}_j$ 有下述關係:

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = \delta_{ij}. \quad (1.5)$$

則在以 $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ 作為基矢的倒格子空間中, 我們可以定義任何倒格矢

$$\mathbf{K}_n = 2\pi(h_1 \mathbf{b}_1 + h_2 \mathbf{b}_2 + h_3 \mathbf{b}_3), \quad (1.6)$$

h_1, h_2, h_3 為任何整數. 如令

$$\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{K}_n, \quad (1.7)$$

由(1.3)可以得到

$$\psi_k = e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}} e^{-i\mathbf{K}_n \cdot \mathbf{r}} u_k(\mathbf{r}). \quad (1.8)$$

由於 $e^{-i\mathbf{K}_n \cdot \mathbf{r}}$ 和 u_k 具有相同的週期性, 因此可以合併到 $u_k(\mathbf{r})$ 中, 所以和一定波函數相連繫的波矢並不是惟一的, 同時我們在 $\mathbf{k}$ 空間中可以在原點附近選擇一個最小的區域, 在這個區域表面上任何一點可由區域表面上其他點加上一個矢量 $\mathbf{K}_j$ 而得到, 這樣的區域稱為第一個布里淵區^[5], 可以證明, 布里淵區是多面體, 其形狀與晶體結構有關. 包圍這個區的面的方程為

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{K} + \frac{1}{2} K^2 = 0. \quad (1.9)$$

如果晶體的體積是 V , $V = \mathbf{L}_1 \cdot \mathbf{L}_2 \times \mathbf{L}_3$, 而 $\mathbf{L}_1 = N_1 \mathbf{a}_1$, $\mathbf{L}_2 = N_2 \mathbf{a}_2$, $\mathbf{L}_3 = N_3 \mathbf{a}_3$, 取 $\mathbf{k}$ 空間的主軸沿 $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ 諸方向, 由波恩-卡門週期性邊界條件可以求出在第一個布里淵區中 $\mathbf{k}$ 的可能值與原胞的數目 $N = N_1 N_2 N_3$ 相等, 而且狀態是均勻地分佈在 $\mathbf{k}$ 空間中,

具有密度 $\frac{V}{(2\pi)^3}$ 和每一個 $\mathbf{k}$ 值相當，有一系列可能的能量數值： $E_1(\mathbf{k}), E_2(\mathbf{k}), \dots, E_\beta(\mathbf{k})$ 。

由於在晶體中原子的數目很大，所以在 $\mathbf{k}$ 空間中象徵着能量狀態的點子距離很近，所以我們可以把 $E_\beta(\mathbf{k})$ 當作是連續的，這些連續的能量狀態組成能帶， β 為第幾個能帶的標記。

顯然， $E(\mathbf{k})$ 的數值要由解薛定諤方程而得到，可以證明

$$E(\mathbf{k}) = E(\mathbf{k} + \mathbf{K}_n), \quad (1.10)$$

$$E(\mathbf{k}) = E(\alpha \mathbf{k}). \quad (1.11)$$

α 代表晶體所屬的對稱羣中不包含平移的一些對稱操作。因此我們只需算出第一個布里淵區某一部分的能量，在 $\mathbf{k}$ 空間中其他對稱相應點的能量便可由 (1.11) 式直接得出。圖 (1.1) 代表面心立方晶格及體心立方晶格的第一個布里淵區。

2. 電子的加速度與速度 可以證明，如果電子在定態 ψ_k ，在晶體中運動的平均速度為

$$\mathbf{v}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}), \quad (1.12)$$

則若電子受有外力 $\mathbf{F}$ ，在外力作用下的加速度

$$\frac{dv_i}{dt} = m_{ij}^{-1} F_j, \quad (1.13)$$

張量

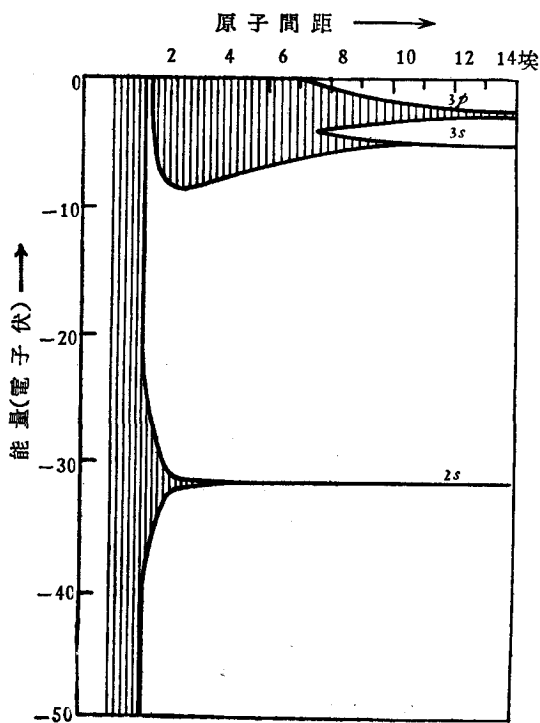
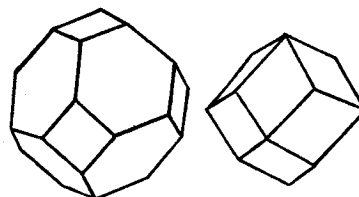


圖 1.2 鈉的能帶



a. 面心立方晶格 b. 體心立方晶格
圖 1.1 第一個布里淵區

$$\frac{1}{m_{ij}} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j}. \quad (1.14)$$

(1.13) 式具有和牛頓第二運動定律類似的形式，我們稱張量 m_{ij} 為有效質量張量。由 (1.12) 及 (1.13) 可以看出，要研究電子在晶體中運動的情況，必須知道 $E(\mathbf{k})$ 。在一般情況， $E(\mathbf{k})$ 是相當複雜的函數，但是在大多數情況，我們最感興趣的是那些位於某些極值附近的狀態，因此我們可以将 $E(\mathbf{k})$ 在極值附近用戴勞級數展開。

$$E(\mathbf{k}) = E(\mathbf{k}_0) + \sum_i \sum_j \frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j} \times (k_i - k_{0i})(k_j - k_{0j}) + \dots \quad (1.15)$$

如果略去高級項，可以看出，有效質量張量與等能面在極值附近的曲度有關。如果極值是最小值，有效質量為正的。反之，如果極值是最大值，則有效質量是負值；可以證明，在這種情況，如取其絕對值作為有效質量，可以描述空穴的運動^[6]。空穴概念的

引入，對研究晶體中的電導現象有非常重要的意義。

除去 $E(\mathbf{k})$ 外，在很多情況，例如在計算晶體的結合能和彈性時，我們還需要知道 E 和晶體中原子間距離的關係。一般原子間距通過哈密頓量中的勢能項以參數的形式出現在薛定諤方程中，對於某個距離去求能量，便可得到要求的關係。圖(1.2)代表鈉的能帶結構。

二、能帶計算的主要方法

在早期的能帶計算工作中，曾用過各種簡單的勢場模型，或將週期性勢場展成傅利葉級數，作為微擾，用沒有勢場時的波函數(平面波)作為零級近似的波函數^[7]，由此可以求得能帶結構的一般性質。但顯然這些方法都只是定性的，與晶體中的實際情況相差甚遠，因此並不能給出任何定量的結論。下面我們將介紹幾種適用於某些晶體的方法，並簡單地說明其適用的範圍。

1. 緊束縛法 這個方法是布洛赫^[8]最先介紹的，又稱為原子軌道函數的綫性組合法。如果有原子軌道函數 $\chi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)$ ，相當於第 j 個原子的電子在狀態 n 的波函數，這個函數是以該原子的坐標 $\mathbf{R}_j$ 為中心。顯然 $\chi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)$ 滿足為原子中電子的薛定諤方程

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \chi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) + V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \chi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) = E_n^0 \chi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j). \quad (2.1)$$

$V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)$ 是原子的勢場。布洛赫設晶體的波函數可以寫成下列形式：

$$\psi_k(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j} \chi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j). \quad (2.2)$$

不難證明，上式滿足晶體中波函數應有的性質。將上式代入單電子近似的薛定諤方程：

$$H\psi_k = E_k \psi_k, \quad (2.3)$$

可以求出 E_k 。這個方法設想在晶體中電子的能量狀態是由孤立原子中的某個能量狀態過渡而來，例如 χ_n 是 s 的函數，則所求得的 E_k 是與 s 態相當的能帶。顯然只有當 χ_n 所代表的狀態是不簡併的，而且相鄰原子的波函數交疊很少時，這個方法才有意義。事實上，只有當僅僅計入相鄰原子的原子波函數的交疊，所牽涉到的計算才不致過於繁複。對於體心立方結構的晶體，如用單原子的 s 函數組成 ψ_k ，可以求出能量為

$$E_k = E_n^0 - \alpha_n - 8\beta_n(|\mathbf{a}_1|)(\cos k_x a \cos k_y a \cos k_z a), \quad (2.4)$$

式中的

$$\mathbf{a}_1 = a(1, 1, -1),$$

$$\alpha_n = -\int \chi_n^2(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) [V(\mathbf{r}) - V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)] d\tau, \quad (2.5)$$

$$\beta_n = -\int \chi_n^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) [V(\mathbf{r}) - V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)] \chi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) d\tau, \quad (2.6)$$

$|\mathbf{a}_1|$ 是基元平移矢量的絕對長度。由(2.4)式可以看出，如果 $\mathbf{k}$ 的值很小，等能面是球面，有效質量張量具有非常簡單的形式：

$$m_{11} = m_{22} = m_{33} = m^* = \frac{\hbar^2}{8a^2\beta_n(|\mathbf{a}_1|)}, \quad (2.7)$$

總的能帶寬度是 $16\beta_n(|\mathbf{a}_1|)$ 。

如果是用單原子的 p 函數，由於這個態是三度簡併的，則情況比較複雜。但是立方晶體中的勢場並不取消這個簡併度，如以各原子的坐標為原點，三個原子軌道函數具有形式 $x f(r)$, $y f(r)$, $z f(r)$ ，我們稱之為 χ_1 , χ_2 , χ_3 ，將這些函數疊加後可以組成布洛赫函數

$$\psi_{ki} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j} \chi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j), \quad (2.8)$$

而總的波函數可以寫成三個 ψ_{ki} 的綫性組合

$$\psi_k(\mathbf{r}) = \sum_i A_i \psi_{ki}(\mathbf{r}). \quad (2.9)$$

再代入薛定諤方程後,便可求出能量.

在上面我們把相當於 s 和 p 的能級分別處理, 只有當二者的差別大於能帶的寬度時才能這樣作, 否則必須計入二者的交疊, 用的波函數 $\psi_k(\mathbf{r})$ 應為四種布洛赫函數的組合(一個 s , 三個 p 函數). 佛萊查爾和伍發爾茲^[8]曾用緊密束縛的方法研究金屬鎳的帶, 最近這個方法也被用在研究六角緊密堆集結構的能帶^[9]. 總之, 由於略去相鄰原子及相距更遠的原子的波函數的交疊, 這個方法只對於內層離子心電子的能帶比較適用, 而對性質更接近自由電子的價電子, 這個方法顯然不會給出令人滿意的結果. 近年來, 也有一些改進這個方法的嘗試, 例如計入更多的交疊積分^[10], 或用正交化的原子軌道函數組成布洛赫和^[11]. 對這些方法, 在這裏不再詳細討論.

2. 原胞法 維格納及賽茲^[12]最先用這個方法對鹼金屬的能量得出比較定量的結果, 後來又經過斯萊特^[13]及貝特等^[14]的改進而成為一個比較完善的方法. 他們以某個原子為中心, 作垂直於相鄰原子連線的平分面, 由這些平面組成的多面體稱為維格納-賽茲原胞, 整個晶體可以看作是由無數個這種原胞堆集而成的. 在每個原胞內, 假設勢場 $V(r)$ 是球面對稱的, 因此薛定諤方程可以分離變數, 由解此方程可以求出一組正交歸一化的波函數, 這些函數具有形式 $Y_{lm}(\theta, \varphi) f_l(r, E_k)/r$, $f_l(r, E_k)$ 滿足方程

$$\frac{d^2 f}{dr^2} - [l(l+1)/r^2] f + \frac{2m}{\hbar^2} [E_k - V(r)] f = 0. \quad (2.10)$$

我們可以將波函數 ψ_k 展成 $Y_{lm}(\theta, \varphi) f_l(r, E_k)$ 等的綫性和:

$$\psi_k = \sum_{lm} b_{lm} Y_{lm}(\theta, \varphi) f_l(r, E_k)/r, \quad (2.11)$$

係數 b_{lm} 可以由邊界條件決定. 如果 $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ 是原胞邊界面中一對平行面上互相對應的兩點, 由 ψ_k 的性質我們不難證明

$$\psi_k(\mathbf{r}_2) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{21}} \psi_k(\mathbf{r}_1), \quad (2.12)$$

$$\nabla_n \psi_k(\mathbf{r}_2) = -e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{21}} \nabla_n \psi_k(\mathbf{r}_1), \quad (2.13)$$

∇_n 代表沿邊界面法綫方向的陡度. 由於在兩個面上法綫的方向相反, 所以在(2.13)的兩方相差一個負號. 通常多將 ψ_k 分成奇函數 ψ_u 及偶函數 ψ_g :

$$\psi_k = \psi_g + i\psi_u, \quad (2.14)$$

即 $\psi_g(\mathbf{r}_2) = \psi_g(\mathbf{r}_1)$, $\psi_u(\mathbf{r}_1) = -\psi_u(\mathbf{r}_2)$. 由(2.12)及(2.13)得到

$$\psi_g \tan \frac{\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{21}}{2} - \psi_u = 0, \quad (2.15)$$

$$\psi_g' + \psi_u' \tan \frac{\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{21}}{2} = 0. \quad (2.16)$$

在原則上, 如果我們可以使波函數在原胞邊界面上的每一點滿足邊界條件, 則可以得到相當好的結果, 但這樣做在 ψ_k 的展式中必須取很多項, 在實際運算上會引起難於克服的

困難。蕭克萊^[15]爲了研究原胞法的準確性曾介紹了“空格點的驗證法”，將沒有原子的格點周圍也依一定的方式分成許多維格納-賽茲原胞，然後由一定的邊界條件去決定能量 $E(\mathbf{k})$ 。顯然，這樣問題的嚴格解答所給出的波函數就是平面波，而能量 $E(\mathbf{k})$ 就是自由電子的能量。如果改變 ψ_k 的展式中所包含的項數來計算 $E(\mathbf{k})$ ，然後將所得的結果與嚴格解比較，便可以知道方法的準確程度究竟如何。空格點測驗指出，只有當 $E(\mathbf{k})$ 較小時，在 ψ_k 的展式中取少數的項（不計入高的 l 值的項），即可以得到相當滿意的結果，否則必須取很多項的組合，但由此所得出的決定能量的久期方程，很難得到解答。

爲了解決上述的困難，貝特^[16]等利用晶體的對稱性，將球諧函數組成綫性組合，使其變換性質與波矢 $\mathbf{k}$ 的羣^[16]的不可約表象相符合，這種組合稱爲晶格諧函數。波矢 $\mathbf{k}$ 的羣是由使 $\mathbf{k}$ 不變或將 $\mathbf{k}$ 變成與之等價的波矢（例如 $\mathbf{k} + \mathbf{K}_i$ ）的操作組成的，波矢爲 $\mathbf{k}$ 的波函數組成這個羣的不可約表象的基矢，在對稱操作的作用下有一定的變換性質。例如屬於第 s 個不可約表象的波函數即可寫成

$$\psi_{k,s} = \sum_{lt} \beta_{lt} K_{slt}(\theta, \varphi) f_l(r, E_k)/r, \quad (2.17)$$

t 代表在第 s 個不可約表象中，角量子數爲 l 的晶格諧函數所出現的次數。對於布里淵區某些對稱性較高的點，如該點的波矢爲 $\mathbf{k}$ ，只需選波矢 $\mathbf{k}$ 的對稱羣的不可約表象的晶格諧函數，而且由於這些函數的對稱性，在維格納-賽茲原胞邊界面上許多彼此對稱相應的點中，只需在一點滿足邊界條件，在其他的每個對稱相應點上也就自然而然地滿足了邊界條件。例如對於體心立方的晶體，如果我們要求 $\mathbf{k} = \left(\frac{\pi}{a}\right)(100)$ 點的能量，只需選取屬於該波矢的對稱羣的晶格諧函數。這些函數包含有 $l = 0, l = 4, l = 6, \dots, 0$ ，如只取 $l < 5$ 的函數，則有^[17]

$$K_{s0} = 1, \quad K_{s4} = \frac{x^4 + y^4 + z^4}{r^4} - \frac{2}{5}.$$

令

$$f_0(r, E_k)/r = R_0(r, E_k), \quad f_4(r, E_k)/r = R_4(r, E_k);$$

在此情況 $t = 1$,

$$\psi_k = B_0 R_0(r, E_k) + B_4 R_4(r, E_k) = \psi_g. \quad (2.18)$$

如取邊界面上 $\mathbf{a} = a(100)$ 處的連續條件，則 $r = a$, $\mathbf{R}_{21} = a(2, 0, 0)$ 由(2.16)式得到

$$B_0 R'_0(a, E_k) + \frac{2}{5} B_4 R'_4(a, E_k) = 0.$$

其他與 $a(100)$ 立方對稱相應的五個點，例如： $a(-1, 0, 0)$, $a(0, \pm 1, 0)$ 與 $a(0, 0, \pm 1)$

等，也能完全滿足上述的邊界條件，又如取 $a\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$ 點的連續條件，此時 $r = \frac{\sqrt{3}}{2}a$,

$\mathbf{R}_{21} = a(1, 1, 1)$ ，則(2.15)給出

$$B_0 R_0\left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, E_k\right) - \frac{4}{15} B_4 R_4\left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, E_k\right) = 0. \quad (2.19)$$

在其他與之對稱相應的 7 個點，上式也能滿足。由(2.18)及(2.19)便可求出 E_k 。由上面的例子可以看出，我們只用了兩項，實際上却包含了 $l < 5$ 的情況（如用 Y_{lm} ，則需 25 項！）。

而且可以在邊界面上許多對稱相應的點上滿足邊界條件，顯然由選擇對稱性質不同的點，和對稱相應點的數目越多的點來決定邊界條件可以得到較好的結果。

在引入晶格諧函數後，解決了 ψ_k 的展式中是否要包含 l 的高次項的問題，因此空格點測驗多用來測定如何選擇最適當的邊界條件^[18]。

在維格納和賽茲介紹了原胞法後，這個方法曾被廣泛地用來研究晶體的能帶結構^[19]，經過斯萊特、貝特等的改進後，已成為計算能帶結構的有力方法之一。主要的困難在於球面對稱的勢場是否適當以及邊界條件如何選擇的問題。

用貝特的方法只適於計算在布里淵區某些對稱點的能量，如果要在 $\mathbf{k}$ 空間中畫出 $E(\mathbf{k})$ 的圖形，除了利用對稱性外，還要知道 $E(\mathbf{k})$ 在這些對稱點附近的行為，通常是用微擾法來達到這個目的。例如我們已知 $\mathbf{k} = 0$ 時的波函數 ψ_{0s} ，可以用微擾法求得 ψ_k ，因為 $\psi_{ks} = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{ks}(\mathbf{r})$ ，將此式代入單電子近似的薛定諤方程後得到

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V + \frac{\hbar}{m} \mathbf{k} \cdot \frac{\hbar}{i} \nabla \right] u_{ks}(\mathbf{r}) = \left[E(\mathbf{k}) - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right] u_{ks}(\mathbf{r}), \quad (2.20)$$

而 ψ_{0s} 滿足的方程為

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right] \psi_{0s} = E(0) \psi_{0s}. \quad (2.21)$$

因此將 $\frac{\hbar}{m} \mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ 當作微擾，利用微擾理論及羣論^[20]，便可求出 $E(\mathbf{k})$ 應該具有的形式。

3. 正交化平面波法 由於緊束縛方法只對離子心的電子適用，原胞法又對於晶體的勢場給出了一定的限制，尋求更好的方法是必然的努力方向。由於晶體中原子外層的價電子受到的束縛較小，波函數在離開原子核較遠處與平面波比較相似（例如鈉的 3s 波函數），但是在距離原子核比較近的時候，却有着與孤立原子的波函數比較相似的性質。爲了要適當地描述這樣的波函數，赫令^[21]認為可以將一些離子心波函數組成綫性和，並且與平面波疊加起來，並選擇綫性和的係數使得所組成的波函數與離子心的波函數正交。這樣所得的波函數具有上述的特性，赫令稱之爲正交化平面波。有了正交化平面波後，將電子的波函數 ψ_k 寫成許多平面波的綫性疊加，再用綫性變分法決定能量。下面我們就具體地介紹這些波函數的形式。相當於第 s 個能級的離子心波函數可以用緊束縛的方法寫成

$$\Phi_{k,s}(\mathbf{r}) = \sum_j e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j} u_s(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j). \quad (2.22)$$

正交化的平面波 χ_i 可以寫成

$$\chi_i = \frac{e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{K}_i) \cdot \mathbf{r}}}{V^{1/2}} - \sum_j \mu_{ij} \phi_{\mathbf{k} + \mathbf{K}_{ij}}(\mathbf{r}). \quad (2.23)$$

如果選擇

$$\mu_{ij} = \int \frac{e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{K}_i) \cdot \mathbf{r}}}{V^{1/2}} u_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.24)$$

則不難證明

$$\int \chi_i^* \phi_{\mathbf{k}',s}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0. \quad (2.25)$$

電子的波函數可以寫成

$$\psi_k = \sum_i \beta_i \chi_i. \quad (2.26)$$

則由單電子近似的薛定諤方程，可以求得

$$E = \frac{\int \psi_k^* H \psi_k d\tau}{\int \psi_k^* \psi_k d\tau}. \quad (2.27)$$

選擇 β_i , 使 E 具有極值, 則 E 可以由下面的行列式決定:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E\Delta_{11} & H_{12} - E\Delta_{12} & \dots\dots\dots \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ H_{n1} - E\Delta_{n1} & \dots\dots\dots & \dots\dots \end{vmatrix} = 0. \quad (2.28)$$

式中 $H_{ij} = \int \chi_i^* H \chi_j d\tau$, $\Delta_{ij} = \int \chi_i^* \chi_j d\tau$. 顯然, 如果取更多的平面波疊加起來, 可以得到比較好的結果, 但又會引起高次行列式的困難。但是對於在布里淵區某些具有較高對稱性的 k 點, 我們可以將平面波組成和波矢 k 的羣的不可約表象的變換性質相符合的函數, 因此不是所有的 β_i 都是獨立的。由於行列式的級數與獨立的 β_i 的數目是相等的, 因此我們雖然包括了許多平面波, 但是由於獨立的係數的數目不多, 因此避了解高次行列式的困難。尤其是在利用電子計算機的計算技術有了充分發展的今天, 事實上已能處理相當高次的行列式, 因此在波函數 ψ_k 的

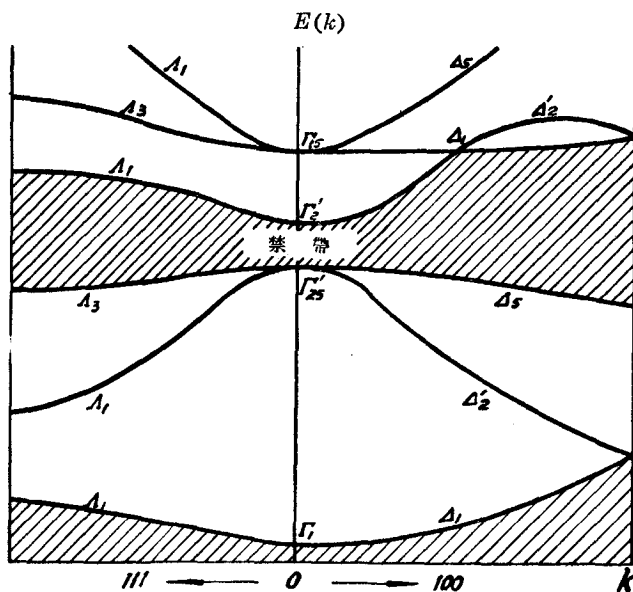


圖 2.1 錫的能帶結構

展式中可以包含許多平面波 (數目可達 146 之多, 而只需解 16 行 16 列的行列式), 使得正交化平面波法在目前發展成爲一個相當強而有力的計算能帶的方法, 例如赫曼既曾用這個方法相當詳細地計算了錫的能帶結構^[22], 對於硅^[23] 以及鋁^[24] 最近也有類似的計算。圖(2.1)代表赫曼對錫的計算結果。(沒有計入自旋與軌道的耦合。)

上面僅簡單地介紹了幾種計算能帶的方法, 至於詳細的計算例如勢場的決定, 羣論的應用, 以及其他的計算方法, 在這裏限於篇幅, 不再詳細論述。

三、和能帶結構有關的物理性質

1. 迴旋共振 在目前最能直接測定載流子的有效質量的方法是迴旋共振的實驗。如施靜磁場 H 於晶體, 則載流子將以 H 的方向爲軸沿螺旋軌道加速, 載流子的角頻率爲

$$\omega_c = \pm \frac{eH}{m^*c}, \quad (3.1)$$

正號是對電子、負號是對空穴而言。如果等能面是球面, m^* 即載流子的有效質量。如果等能面是橢球面, H 對於橢球三個主軸的方向餘弦是 α, β, γ , 而 m_1, m_2, m_3 是沿橢球三個主軸方向的有效質量, 蕭克萊^[25] 指出

$$\frac{1}{m^*} = \left(\frac{m_1\alpha^2 + m_2\beta^2 + m_3\gamma^2}{m_1m_2m_3} \right)^{1/2}. \quad (3.2)$$

如果垂直於磁場，再施一高頻電場於晶體，則當電場的頻率 ω 與迴旋共振的頻率 ω_c 相等時，產生共振的現象，此時晶體從電場所吸收的能量有最大值，所以如改變磁場的強度，由測量能量的吸收峯的位置便可以求得 m^* 。這個方法對於半導體最為適宜，因為半導體的電導率比金屬小，趨膚效應小，高頻電場幾乎可以均勻地深入到半導體的內部。為了得到比較尖銳的吸收峯，必須 $\omega\tau \gg 1$ ； τ 是載流子的弛豫時間，因此必須有較高頻率的電場或有較大的弛豫時間。要獲得較大的 τ ，必須盡量地減少散射的影響，因此為了減少雜質散射，必須用具有高純度的樣品，同時為了減少晶格散射的作用，則必須在低溫時進行，而載流子的激發，則依靠紅外光的照耀。對於金屬，當高頻電場與金屬表面垂直時，由於導電電子的屏蔽作用，電場完全不能透入到金屬內部，如果高頻電場平行於金屬表面，則由於趨膚效應，只能透入極薄的一層。因此對於金屬進行迴旋共振的測量比較困難。下面我們先介紹半導體的迴旋共振。

a. 半導體的迴旋共振

(i) n 型鍺和硅 由(3.1)式可以看出，如果等能面是球面，則無論磁場在任何方向，都只能觀測到一個峯。但對 n 型鍺和硅則得到下列的結果^[26]：

磁場方向	n 型鍺	n 型硅
任意	四個吸收峯	三個吸收峯
100	一個	兩個
111	兩個	一個
110	兩個	兩個

如果假設鍺的導帶的等能面是極值在(111)及其立方對稱相應的方向上的旋轉橢球面，而硅的導帶等能面是極值在沿(100)及其立方對稱相應的方向的旋轉橢球，則可以解釋上述的結果。根據這個模型，等能面的方程可寫成

$$E(\mathbf{k}) = E(\mathbf{k}_0^i) + \frac{\hbar^2}{2} \left[\frac{(k_x - k_{0x}^i)^2}{m_1} + \frac{(k_y - k_{0y}^i)^2}{m_1} + \frac{(k_z - k_{0z}^i)^2}{m_3} \right], \quad (3.3)$$

$\mathbf{k}_0^i$ 代表第 i 個極值在布里淵區的位置。如 $\mathbf{H}$ 的方向與 k_{0x}^i 的夾角是 θ ，則(3.2)式可寫成

$$\frac{m^*}{m_1} = \left(\frac{K}{K \cos^2 \theta + \sin^2 \theta} \right)^{1/2}, \quad (3.4)$$

式中 $K = \frac{m_3}{m_1}$ 。對於鍺 $\mathbf{k}_0^i$ 的方向是(111), ($\bar{1}$ 11), ($\bar{1}$ $\bar{1}$ 1), ($\bar{1}$ $\bar{1}$ $\bar{1}$), (1 $\bar{1}$ $\bar{1}$), (1 $\bar{1}$ $\bar{1}$), (11 $\bar{1}$) 及 ($\bar{1}$ 1 $\bar{1}$)，硅的 $\mathbf{k}_0^i$ 的方向為(100), (010), (001), ($\bar{1}$ 00), (0 $\bar{1}$ 0)及(00 $\bar{1}$)。根據這個模型，我們可以算出當磁場在不同方向時 m^* 的值，再由實驗的結果，便可算出 m_1 及 m_3 ，得到的結果如下表所示：

$\mathbf{H}$ 的方向	n 型鍺			p, n 型硅		
	$\cos \theta$	$\frac{m^*}{m_1}$	m^*/m_0 (實驗值)	$\cos \theta$	$\frac{m^*}{m_1}$	m^* (實驗值)
100	$\pm \frac{1}{\sqrt{3}}$	$\left(\frac{3K}{K+2} \right)^{1/2}$	0.164 ± 0.001	0	$K^{1/2}$	0.43 ± 0.02
				± 1	1	0.19 ± 0.01

111	1	1	0.0819 ± 0.0003	$\pm \frac{1}{\sqrt{3}}$	$\left(\frac{3K}{K+2}\right)^{1/2}$	0.27 ± 0.02
	$\pm \frac{1}{3}$	$3\left(\frac{K}{K+8}\right)^{1/2}$	0.208 ± 0.001			
110	0	$K^{1/2}$	0.368 ± 0.005	0	$K^{1/2}$	0.43 ± 0.02
	$\pm \sqrt{\frac{2}{3}}$	$\left(\frac{3K}{2K+1}\right)^{1/2}$	0.138 ± 0.001	$\pm \frac{1}{\sqrt{2}}$	$\left(\frac{2K}{K+1}\right)^{1/2}$	0.24 ± 0.01

由上面可以算出在 4°K 時鎘和硅的電子的有效質量是

$$\text{鎘 } m_1 = (0.0819 \pm 0.0003)m_0, \quad m_3 = (1.64 \pm 0.03)m_0;$$

$$\text{硅 } m_1 = (0.19 \pm 0.01)m_0, \quad m_3 = (0.98 \pm 0.04)m_0.$$

由上面的結果可以知道鎘的導帶極值是在 $[111]$ 等八個方向，而硅的導帶的極值是在 $[100]$ 等 6 個方向。但是迴旋共振不能決定極值是在布里淵區之內，還是在面上，因此不能斷定鎘導帶等能面究竟是 8 個橢球面還是 4 個，也不能決定硅的等能面究竟是 6 個還是 3 個。圖 3.1 代表鎘和硅導帶等能面的位置。

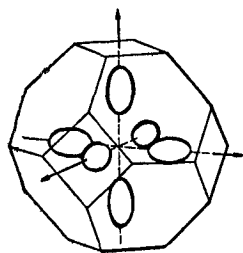


圖 3.1 a. 硅的電子的等能面

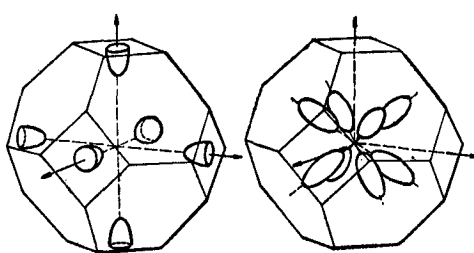


圖 3.1 b. 鎘的電子的等能面

(ii) p 型鎘和硅 鎘和硅的價帶結構比較複雜。價帶頂在布里淵區的中央 ($\mathbf{k} = 0$)，由於自旋軌道耦合，這個三度簡併(不計自旋)的帶乃分成一個位於 $\mathbf{k} = 0$ 的四度簡併的帶及另一個具有較低能量的二度簡併帶。前者相當於 $J = \frac{3}{2}$ 的狀態，後者則相當於 $J = \frac{1}{2}$ 的帶，等能面的方程為

$$E(\mathbf{k}) = Ak^2 \pm \sqrt{B^2k^4 + c^2(k_x^2k_y^2 + k_y^2k_z^2 + k_z^2k_x^2)}, \quad (3.5)$$

以及

$$E(\mathbf{k}) = -E_{s0} + A'k^2. \quad (3.6)$$

鎘 $E_{s0} = 0.28$ 電子伏， 硅 $E_{s0} = 0.035$ 電子伏。

對於鎘，由於 E_{s0} 較大，在一般的溫度範圍，空穴主要是在較高的兩個帶中。A, B, C 諸常數可由迴旋共振的結果來測定。如將波矢 $\mathbf{k}$ 寫成 (k_H, k_ρ, φ) ， k_H 為 $\mathbf{k}$ 在磁場方向的分量，在迴旋共振的實驗條件下是一個不變的量， k_ρ 為與 k_H 垂直的分量，其絕對值隨射頻電場的功率的增加而增加， φ 表示極角。如用經典的考慮，設 v 為與磁場垂直的速度， $p_\perp$ 為垂直於 v 及磁場的動量，則運動方程給出

$$cdp_\perp = evHdt, \quad (3.7)$$

$$\oint \frac{cdp_\perp}{evH} = T = \frac{2\pi}{\omega_c}, \quad (3.8)$$

將 ω_c 的值代入後得到

$$m^* = \frac{\hbar^2}{2\pi} \oint \frac{k_p d\varphi}{\frac{\partial E}{\partial k_p}}. \quad (3.9)$$

在一般情況要計算上式是非常繁複的，但如果令磁場與(110)面平行，而且只考慮在赤道面上的運動($k_H = 0$)，則由(3.5)及(3.9)可以得出

$$m^* = \frac{\hbar^2}{\pi} \int_0^{\pi/2} \frac{d\varphi}{A \pm \left\{ B^2 + \frac{C^2}{4} [1 + g(\varphi)] \right\}^{1/2}}, \quad (3.10)$$

式中的 $g(\varphi)$ 是

$$g(\varphi) = -(3 \cos^2 \theta - 1) [(\cos^2 \theta - 3) \cos^4 \varphi + 2 \cos^2 \varphi]. \quad (3.11)$$

θ 為 H 與(001)方向的夾角。經過積分後我們得到

$$m^* = \frac{\hbar^2}{2} \frac{1}{A \pm \left\{ B^2 + \frac{C^2}{4} \right\}^{1/2}} \left\{ 1 \pm \frac{C^2 (3 \cos^2 \theta - 1)^2}{64 \left(B^2 + \frac{1}{4} C^2 \right)^{1/2} \left\{ A \pm \left(B^2 + \frac{1}{4} C^2 \right) \right\}} \right\}. \quad (3.12)$$

如取正號則得到有效質量比較小的空穴。如 k_H 不太大時， m^* 的值幾乎與 k_H 無關，由於狀態的密度隨 k 的增加而減少，所以具有大的 k_H 的值的空穴很少，因此我們可以取共振峯的位置來決定 $k_H = 0$ 的空穴的有效質量。由兩組實驗數據便可測定 A, B, C 對於鎘和硅的結果如下^[26]：

	鎘			硅		
磁場方向	100	111	110	100	111	110
輕空穴 m_L/m_0	0.0438 ± 0.003	0.0426	0.043	0.171 ± 0.007	0.157 ± 0.005	0.163 ± 0.005
重空穴 m_H/m_0	0.284 ± 0.001	0.376	0.352 ± 0.004	0.46 ± 0.01	0.57 ± 0.01	0.53 ± 0.01
	$A = (-13.0 \pm 0.2) \frac{\hbar^2}{2m}$			$A = (-4.1 \pm 0.2) \frac{\hbar^2}{2m}$		
	$ B = (8.0 \pm 0.1) \frac{\hbar^2}{2m}$			$ B = (1.6 \pm 0.2) \frac{\hbar^2}{2m}$		
	$ C = (10.3 \pm 0.2) \frac{\hbar^2}{2m}$			$ C = (3.3 \pm 0.5) \frac{\hbar^2}{2m}$		

b. 金屬的迴旋共振

在金屬中當 $\omega\tau \gg 1$ 時，趨膚深度很小，如果磁場與金屬面垂直，沒有迴旋共振的現象。最近阿茲貝和卡那指出^[27]，如果令磁場平行於金屬表面，電子將繞 H 作螺旋運動。一個接近表面的電子，除非遇到碰撞，將在 $\frac{2\pi}{\omega_c}$ 時刻之後重新接近表面。如果有頻率為 ω 的電場施於金屬，由於電場透入金屬的深度遠小於電子軌道的半徑，因此只有當電子接近金屬表面時才會受到電場的加速作用，當 $\omega = \omega_c$ ，連續的加速作用將有相同的位相，如果電子轉好幾圈後才有碰撞（則 $\omega\tau \gg 1$ ），則可以有共振的現象。事實上只要當電子接近金屬表面時，電場有相同的位相，就可以觀測到共振，所以共振的條件也可以寫成

$$\frac{\omega}{\omega_c} = x,$$

x 是整數，即當電子轉一圈時，電場有 x 次的振盪。共振的具體表現是將金屬的表面抗阻

乘以下面的因子^[27,28]:

$$[1 - \exp(-2\pi i x) \exp(-2\pi x / \omega \tau)]^{1/3},$$

即阻抗約隨 x 而週期性地變化。換句話說,也就是阻抗隨磁場而有週期性的變化。由磁場的值便可決定 m^* 。目前在這方面的工作還不多,佛塞特^[29]對錫及銅作了初步的測量,最近開普等^[30]又對錫作了較詳細的測量,雖然這方面的研究工作還剛剛開始,但無疑的,進一步的探討對於瞭解金屬的費米面將起很大的作用。

2. 電流磁效應 由研究晶體在電場與磁場作用下的一些物理現象,例如電導率,霍爾現象,磁阻等可以幫助我們瞭解電子在晶體中的行為,因此也就提供了有關電子在晶體中的能量狀態以及散射機構的知識。在這裏我們主要介紹近年來對於半導體在這方面所作的工作,以及這些結果與能帶結構的關係。

根據賽茲^[31]所建立的唯象理論,在弱磁場的近似下(即 $\frac{\mu H}{c} \ll 1$ 或 $\frac{eH\tau}{m^*c} \ll 1$, μ 是載流子的遷移率),電流密度與磁場及電場的關係是

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{e} + \alpha \mathbf{e} \times \mathbf{H} + \beta H^2 \mathbf{e} + \gamma (\mathbf{e} \cdot \mathbf{H}) \mathbf{H} + \delta \begin{pmatrix} H_1^2 & H_2^2 & H_3^2 \end{pmatrix} \mathbf{e}. \quad (3.13)$$

可以證明,在各向同性的情況下, $\delta = 0$, $\beta = -\gamma$ 。 σ 代表電導率,霍爾常數 R 則由係數 α 決定,即

$$R = \frac{\alpha}{\sigma^2}.$$

β , γ 及 δ 諸係數則決定磁場對於電導率的影響,我們稱磁場對於電阻的影響為磁阻,通常用 $\frac{\Delta\rho}{\rho H^2}$ 來描述磁阻的大小, $\Delta\rho$ 是有磁場時的電阻率與沒有磁場時電阻率的差別。由於在實驗中,常以恆定的電流通過樣品,而由測量不同磁場強度時樣品兩端的電位降落來決定電導率與磁場的關係,我們常將(3.13)式改寫成^[32]

$$\mathbf{e} = \rho_0 [\mathbf{j} + a \mathbf{j} \times \mathbf{H} + b H^2 \mathbf{j} + c (\mathbf{j} \cdot \mathbf{H}) \mathbf{H} + d \begin{pmatrix} H_1^2 & H_2^2 & H_3^2 \end{pmatrix} \mathbf{j}]. \quad (3.14)$$

其中 ρ_0 即是沒有磁場時的電阻率, a , b , c , d 諸係數與 α , β , γ , δ 等有下列關係:

$$a = -\alpha\rho_0, \quad (3.15)$$

$$b = -(\beta + \rho_0\alpha^2)\rho_0, \quad (3.16)$$

$$c = -(\gamma - \rho_0\alpha^2)\rho_0, \quad (3.17)$$

$$d = -\delta\rho_0, \quad (3.18)$$

由電阻率的定義, $\rho = \frac{\mathbf{e} \cdot \mathbf{j}}{j^2}$, 我們很容易地由(3.14)式算出磁阻為

$$\frac{\Delta\rho}{\rho H^2} = b + c \frac{\mathbf{j} \cdot \mathbf{H}}{j^2 H^2} + d \frac{j_1^2 H_1^2 + j_2^2 H_2^2 + j_3^2 H_3^2}{j^2 H^2}. \quad (3.19)$$

在不是各向同性的情況,我們又常用 $M_{ikl}^{i'k'l'}$ 來代替 $\frac{\Delta\rho}{\rho}$, 指標 (ikl) 代表電流密度的方向, $(i'j'k')$ 則代表磁場的方向。由(3.19)不難得出

$$\frac{M_{100}^{100}}{H^2} = b + c + d, \quad (3.20)$$

$$\frac{M_{100}^{010}}{H^2} = \frac{M_{110}^{001}}{H^2} = b, \quad (3.21)$$

$$\frac{M_{110}^{110}}{H^2} = b + \frac{d}{2}, \quad (3.22)$$

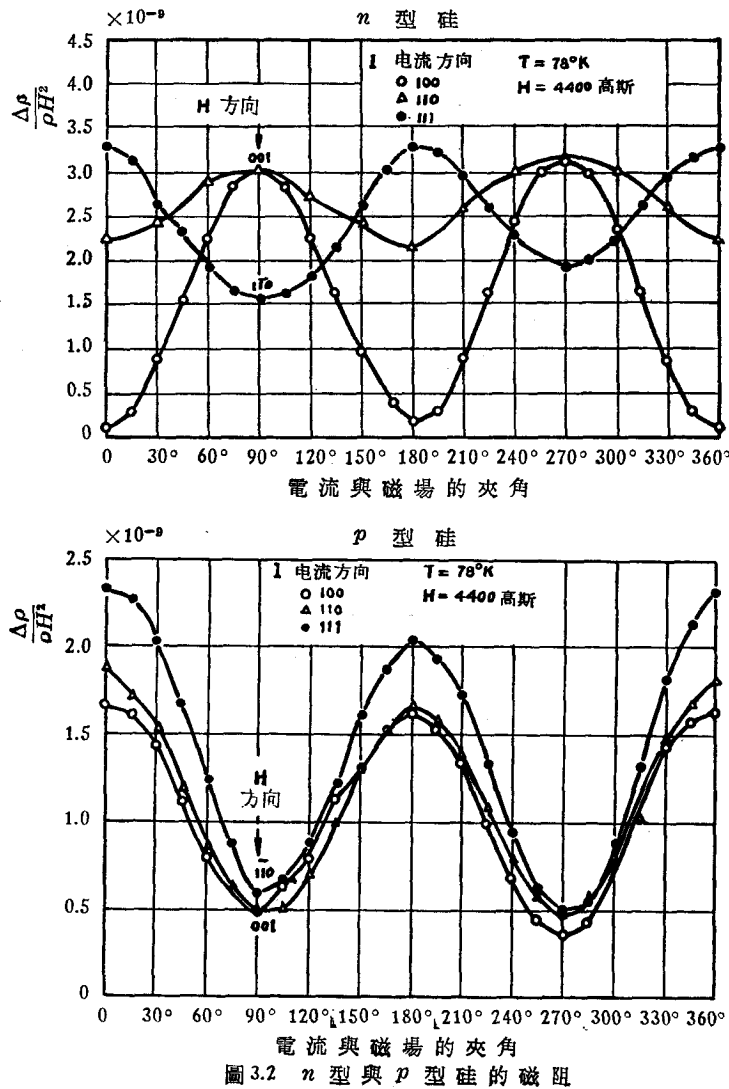
$$\frac{M_{110}^{110}}{H^2} = b + c + \frac{d}{2}. \quad (3.23)$$

如果是各向同性的, $d = 0$, $b = -c$, 則當磁場平行於電流時, 磁阻為零, 我們稱這種情況的磁阻為縱向磁阻. 皮爾遜和蘇^[33]對於 n 型與 p 型鍺, 皮爾遜和赫令^[34]對於 n 型和 p 型硅的磁阻都作了詳細的測量. 他們的結果如表 1 及圖 3.2 所示.

表 1. n 型與 p 型鍺的磁阻

	p 型*		n 型	
	300°K	77°K	300°K	77°K
M_{100}^{100}/H^2	0.04×10^{-9}	1.4×10^{-9}	1.92×10^{-9}	88×10^{-9}
M_{100}^{010}/H^2	1.3×10^{-9}	30.4×10^{-9}	0.90	28.5×10^{-9}
M_{110}^{001}/H^2	1.3×10^{-9}	32.2×10^{-9}	1.03	31.5×10^{-9}
M_{110}^{110}/H^2	1.3×10^{-9}	27×10^{-9}	1.68	75×10^{-9}
M_{110}^{110}/H^2	0.21×10^{-9}	2×10^{-9}	0.99	58×10^{-9}

* H 的單位是高斯.

圖 3.2 n 型與 p 型硅的磁阻

由三組實驗數據便可決定 b, c, d ，再加上霍爾常數以及電導率的測量，便可得出 β, γ, δ 。通常常用 $\frac{2\beta + \delta}{2\beta}$ 及 $\frac{2\beta + 2\gamma + \delta}{2\beta}$ 來量度各向異性的性質，在各向同性時，二者的值分別為 1 與 0。由圖(3.2)及表 1 中都可以看出 n 型與 p 型樣品的磁阻都顯示出一定程度上的各向異性性質，其中以 n 型樣品最為突出。而且 n 型與 p 型半導體有很不同的結果，例如 n 型銻的縱向磁阻 ($\mathbf{j} \parallel \mathbf{H}$ 時的 $\frac{\Delta\rho}{\rho H^2}$) 遠大於橫向磁阻 ($\mathbf{j} \perp \mathbf{H}$ 時的 $\frac{\Delta\rho}{\rho H^2}$)，而 p 型銻的情況則恰好相反。由 77°K 時 n 型銻的磁阻數據可以看出橫向磁阻有非常顯著的各向異性。賽茲曾用等能面是球面、弛豫時間各向異性、平均自由程與速度無關的模型求出立方對稱晶體磁阻的係數。根據賽茲的理論， M_{110}^{110} 比 M_{100}^{100} 大 2.5 倍，而且 β 為正值，然而實驗的結果 β 恆為負值，顯然，賽茲的理論並不能解釋實驗的結果。換句話說，只計入弛豫時間的各向異性，不足以說明銻和硅磁阻的各向異性，尤其是無法解釋 n 型與 p 型樣品的磁阻特性上的分歧。

前面已曾提及由迴旋共振的實驗結果及理論的計算都說明了銻和硅的能帶結構相當複雜，而且導帶與價帶的結構很不相同。基於這種事實，必須根據能帶結構的特性分別地對 n 型與 p 型樣品的遷移現象加以討論。下面我們先討論等能面是旋轉橢球面對 n 型銻和硅的電流磁效應的影響。

表 2. n 型銻和硅的電導率、霍爾常數與磁阻 [$\tau = \tau(E)$]

	銻 (111 橢球)	硅 (100 橢球)
電導率 σ	$\frac{ne^2 \langle \Delta E \tau \rangle}{3 \langle \Delta E \rangle} \left(\frac{2}{m_{\perp}} + \frac{1}{m_{\parallel}} \right)^*$	$\frac{ne^2 \langle \Delta E \tau \rangle}{3 \langle \Delta E \rangle} \left(\frac{2}{m_{\perp}} + \frac{1}{m_{\parallel}} \right)$
霍爾常數 R	$-\frac{1}{nec} \frac{\langle \Delta E \tau^2 \rangle \langle \Delta E \rangle}{\langle \Delta E \tau \rangle^2} \frac{3 \left(\frac{2}{m_{\parallel} m_{\perp}} + \frac{1}{m_{\perp}^2} \right)}{\left(\frac{2}{m_{\perp}} + \frac{1}{m_{\parallel}} \right)^2}$	同左
	$\beta + \gamma = 0$ $b + c = 0$	$\beta + \gamma + \delta = 0$ $b + c + d = 0$
$\frac{\delta}{\beta}$	$\frac{2(K-1)^2}{(2K+1)(K+2)}$	$\frac{(K-1)^2}{K^2 + K + 1}$
M_{100}^{100}/H^2	$R^2 \sigma^2 \frac{2}{3} \frac{(K-1)^2(2K+1)}{K(K+2)^2} \frac{\langle \Delta E \tau^3 \rangle \langle \Delta E \tau \rangle}{\langle \Delta E \tau^2 \rangle^2}$	0
M_{100}^{010}/H^2	$R^2 \sigma^2 \left\{ \frac{1}{3} \frac{\langle \Delta E \tau^3 \rangle \langle \Delta E \tau \rangle}{\langle \Delta E \tau^2 \rangle^2} \frac{(2K+1)^2}{K(K+2)} - 1 \right\}$	$R^2 \sigma^2 \left\{ \frac{\langle \Delta E \tau^3 \rangle \langle \Delta E \tau \rangle}{\langle \Delta E \tau^2 \rangle^2} \frac{(2K+1)(K^2+K+1)}{K(K+2)^2} - 1 \right\}$
M_{110}^{110}/H^2	$\frac{1}{2} M_{100}^{100}/H^2$	$\frac{R^2 \sigma^2}{2} \left[\frac{\langle \Delta E \tau^3 \rangle \langle \Delta E \tau \rangle}{\langle \Delta E \tau^2 \rangle^2} \frac{(2K+1)(K-1)^2}{K(K+2)^2} \right]$
$M_{110}^{1\bar{1}0}$	$M_{110}^{110} + M_{100}^{010}$	$M_{100}^{010} - M_{110}^{110}$

* 以極值為中心的等能面方程為 $E(k) = E_0 + \frac{\hbar^2}{2} \left[\frac{k_x^2}{m_x} + \frac{k_y^2}{m_y} + \frac{k_z^2}{m_z} \right]$,

$$\Delta E = E - E_0, \quad K = \frac{m_{\parallel}}{m_{\perp}}.$$

$\langle \rangle$ 代表對電子濃度的平均，例如 $\langle \Delta E \rangle = \frac{\int \Delta E dn}{n}$ 。

a. *n* 型鍺和硅

(i) 弱場 如果設想鍺和硅的導帶的極值分別位於[111]及其立方對稱相應之點, 以及[100]方向及其立方對稱相應之點, 用迴旋共振實驗所得出的有效質量決定等能面的方程 $E(\mathbf{k})$, 在弱磁場以及弛豫時間只與能量有關的近似下, 計算得到 *n* 型鍺和硅的電導率, 霍爾常數, 磁阻等如表 2 所示. 如計入弛豫時間的各向異性, 用某方向電流密度的衰減來定義弛豫時間^[34], 對於等能面是旋轉橢球面的情況, 赫令^[34]將 $\tau_{||}$ 定義為沿橢球長軸方向的弛豫時間, $\tau_{\perp}$ 定義為沿短軸方向的弛豫時間算出電導率, 霍爾係數以及磁阻. 所得的結果如表 3 所示:

表 3. *n* 型鍺和硅的電導率, 霍爾常數及與磁阻有關的係數

	鍺 (111 橢球)	硅 (100 橢球)
電導率	$\frac{ne^2}{3\langle\Delta E\rangle} \left[2 \frac{\langle\Delta E\tau_{\perp}\rangle}{m_{\perp}} + \frac{\langle\Delta E\tau_{ }\rangle}{m_{ }} \right]$	同左
霍爾常數	$-\frac{1}{nec} \langle\Delta E\rangle 3 \frac{\frac{\langle\Delta E\tau_{\perp}^2\rangle}{m_{\perp}^2} + \frac{2\langle\Delta E\tau_{\perp}\tau_{ }\rangle}{m_{\perp}m_{ }}}{\left(2\frac{\langle\Delta E\tau_{\perp}\rangle}{m_{\perp}} + \frac{\langle\Delta E\tau_{ }\rangle}{m_{ }} \right)^2}$	同左
σ_{iiii}^*	$\frac{ne^4}{c^2\langle\Delta E\rangle} \left[\frac{4}{9} \frac{\langle\Delta E\tau_{\perp}^2\tau_{ }\rangle}{m_{\perp}^2m_{ }} - \frac{2}{9} \frac{\langle\Delta E\tau_{\perp}^3\rangle}{m_{\perp}^3} - \frac{2}{9} \frac{\langle\Delta E\tau_{ }^2\tau_{\perp}\rangle}{m_{ }^2m_{\perp}} \right]$	0
σ_{ijij}^*	$\frac{ne^4}{c^2\langle\Delta E\rangle} \left[-\frac{5}{9} \frac{\langle\Delta E\tau_{\perp}^2\tau_{ }\rangle}{m_{\perp}^2m_{ }} - \frac{2}{9} \frac{\langle\Delta E\tau_{\perp}^3\rangle}{m_{\perp}^3} - \frac{2}{9} \frac{\langle\Delta E\tau_{ }^2\tau_{\perp}\rangle}{m_{ }^2m_{\perp}} \right]$	$\frac{ne^4}{c^2\langle\Delta E\rangle} \left[-\frac{1}{3} \frac{\langle\Delta E\tau_{\perp}^2\tau_{ }\rangle}{m_{\perp}^2m_{ }} - \frac{1}{3} \frac{\langle\Delta E\tau_{\perp}^3\rangle}{m_{\perp}^3} - \frac{1}{3} \frac{\langle\Delta E\tau_{ }^2\tau_{\perp}\rangle}{m_{ }^2m_{\perp}} \right]$
σ_{ijji}^*	$\frac{ne^4}{c^2\langle\Delta E\rangle} \left[\frac{7}{9} \frac{\langle\Delta E\tau_{\perp}^2\tau_{ }\rangle}{m_{\perp}^2m_{ }} + \frac{1}{9} \frac{\langle\Delta E\tau_{\perp}^3\rangle}{m_{\perp}^3} + \frac{1}{9} \frac{\langle\Delta E\tau_{ }^2\tau_{\perp}\rangle}{m_{ }^2m_{\perp}} \right]$	$\frac{ne^4}{c^2\langle\Delta E\rangle} \frac{\langle\Delta E\tau_{\perp}^2\tau_{ }\rangle}{m_{\perp}^2m_{ }}$
σ_{ijii}^*	$\frac{ne^4}{c^2\langle\Delta E\rangle} \left[-\frac{2}{9} \frac{\langle\Delta E\tau_{ }^2\tau_{\perp}\rangle}{m_{ }^2m_{\perp}} + \frac{1}{9} \frac{\langle\Delta E\tau_{\perp}^3\rangle}{m_{\perp}^3} + \frac{1}{9} \frac{\langle\Delta E\tau_{ }^2\tau_{\perp}\rangle}{m_{ }^2m_{\perp}} \right]$	同上

$$* \quad \beta = \sigma_{ijij}, \gamma = \sigma_{ijji} + \sigma_{ijji}, \beta + \gamma + \delta = \sigma_{iiii} \quad (i=1, 2, 3; j=1, 2, 3).$$

由上面的計算結果看出, 在弱場的範圍, 電導率和霍爾常數都是各向同性的, 這點與實驗符合. 理論計算很明確地顯示出磁阻的各向異性性質, 而且其特徵與能帶極值的位置有密切關係. 硅的能帶結構給出 $b + c + d = 0$, 因而 $\frac{M_{100}}{H^2} = 0$, 即平行於立方軸的縱向磁阻為零, 赫令等的實驗 (圖 3.2) 支持這個結果. 鍺的能帶結構給出 $b + c = 0$, 因而得出磁阻的關係 $M_{110}^{110} = \frac{1}{2} M_{100}^{100} + M_{100}^{010}$, 哥德伯等的實驗^[35]證實了上述的關係. 由測量含硅量不同的鍺硅合金的磁阻^[36], 曾得到當硅的含量增加時, 決定磁阻的參數 ($b + c + d$) 的值減小, 而 $b + c$ 則由零逐漸增加, 這個事實說明當硅的含量增加, 便有些載流子佔據了極值在[100]等方向的能量狀態中, 這些結果都支持了迴旋共振所決定的能帶模型.

由表 2 可以看出, 如果設弛豫時間是各向同性的, 只與能量有關, 磁阻的值決定於散射機構及等能面各向異性的參數 K . 阿貝勒斯和麥布恩^[37]用 $K = 20$, $\tau\alpha E^{-1/2}$ 所計算的結果和皮爾森及蘇在室溫所測量的結果符合甚佳, 但與在 77°K 的溫度的測量結果却有分歧. 這個事實說明參數 K 或 τ 都可能與溫度有關. 哥德伯等^[35]試圖分析這個問題, 他們測量了由 77°K 到 320°K 的 *n* 型鍺的磁阻, 他們設 $\tau = LE^s$, $S = S(T)$ 以及等能面是位

於(111)方向的橢球($K = 11.9$)的模型來解釋所有的數據。顯然這樣的分析並不理想。因為由赫令^[34]等的分析看出,如果計入散射的各向異性,則決定磁阻各向異性性質的主要參數不是 K , 而是 $K \frac{\tau_{\perp}}{\tau_{\parallel}}$ 。再者,班尼迪克及保爾等人^[38],曾指出少量電離雜質的散射對磁阻的值有很大的影響,而根據哈姆^[39]及赫令^[40]的分析,電離雜質散射所決定的 τ 有很強各向異性,由於電離雜質對散射的貢獻隨溫度而異,因此很可能隨溫度變化的參數是 $K \frac{\tau_{\perp}}{\tau_{\parallel}}$ 。最近格里克曼^[41]研究了雜質散射對於 n 型鎢的磁阻的影響,發現當溫度在 77°K 時, $b + c = 0$ 的條件不能滿足,對於雜質含量不同的半導體得出不同的結果,可以估計雜質散射對於磁阻是起了重要的作用,但目前的理論還不能很好地解釋實驗結果。伯勞地等^[42]測量了由 65°K 到 200°K n 型鎢的電流磁效應,由此所決定的 K 約由 14 增到 20。他們也認為事實上所決定的是 $K \frac{\tau_{\perp}}{\tau_{\parallel}}$, 而不是 K 。雖然上述的一些結果似乎都認為 K 不隨溫度變化,但我們並不能認為這種說法是肯定的。

(ii) 強磁場 在強磁場的情況,常將電流密度與電場的關係寫成

$$j_i = S_{ik}(\mathbf{H}) \epsilon_k. \quad (3.24)$$

$S_{ik}(\mathbf{H})$ 為磁導張量,其值滿足恩薩格爾^[43]關係式

$$S_{ik}(\mathbf{H}) = S_{ki}(-\mathbf{H}). \quad (3.25)$$

用等能面是橢球的理論算出霍爾常數的值與電流的方向、磁場的方向以及磁場的大小有關^[44]。等能面橢球在布里淵區中的位置決定了霍爾效應各向異性性質的特徵。例如對於硅,當磁場由 0 增到無限大時,電流沿 100 方向,磁場沿 010 方向的霍爾常數 R_{100}^{010} 經過一個極值,然後趨近飽和。而 R_{100}^{110} 却沒有極值。對於鎢, R_{100}^{110} 有極值,而 R_{100}^{010} 却沒有極值。由於數學上的繁複,在計算中多略去了 τ 與能量的關係,將 τ 看作為與能量無關的常數。由此可以得到和實驗定性地相符的結果,因此對於等能面是橢球面的能帶模型又給予一個佐證。

b. p 型鎢和硅

(i) 兩種空穴存在的實驗證據。在強磁場的情況,如果用等能面是球面,只計入縱聲學長波的散射($\tau = \frac{l}{v}$),計算所得的結果和弱場時不同^[45],霍爾常數變號的溫度隨磁場而改變。當磁場增加時,霍爾常數變號的溫度由低溫轉向高溫。

威拉爾遜^[46]等測量了 p 型鎢及 p 型 InSb 的霍爾常數與磁場的關係。由於 InSb 的空穴有很高的遷移率,所以不必在很高的磁場,就不能用弱場近似的理論,而必須用強磁場的方法,實驗結果與用等能面是球面的模型所計算的結果相符。對於 p 型鎢,也發現不必很高的磁場,霍爾常數的值即與磁場強度有關,因此也不能用弱場的理論。但是威拉爾遜等發現,當磁場由 1000 高斯減到 100 高斯時, p 型鎢的霍爾常數約增加 50%,而且當磁場增加時,霍爾常數變號的溫度移向低溫,這些事實都不

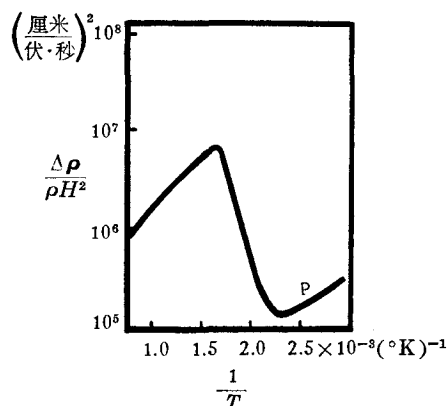


圖 3.3 p 型樣品磁阻與溫度關係示意圖

能用基於簡單能帶模型的理論結果來解釋。在上面曾提到的迴旋共振的實驗指出鍺和硅都有兩種空穴，一種有效質量較大的重空穴，和另一種有效質量比較小的輕空穴。威拉爾遜等設在鍺中輕空穴的含量約為重空穴的 2%，遷移率是重空穴遷移率的八倍，由此可以得到和實驗相符的結果。

根據等能面是球面的模型，當溫度由本徵範圍降低到雜質範圍時， p 型樣品的磁阻應經過一最大值及最小值（圖 3.3），實驗得到^[46]對於 p 型 InSb，磁阻隨溫度的變化符合（圖 3.3）所示的規律，但是對 p 型鍺卻沒有極值，也可以由引入一種輕的空穴來闡明這種分歧。

最近龍恩^[47]的實驗指出，對於 p 型硅，當磁場甚至高達 13000 高斯時，溫度在 77°K 及 320°K 之間，霍爾常數與磁場無關，因此可以用弱場的近似，這也是可以理解的。因為由迴旋共振的測量結果，硅的空穴的有效質量比鍺大，因此在較高的磁場下，仍能滿足 $\frac{eH\tau}{m^*c} < 1$ 的條件。

(ii) 磁阻的各向異性 由皮爾遜和蘇^[32]，皮爾遜和赫令^[33]以及最近哥德伯爾^[48]等試驗都證明 p 型鍺和 p 型硅的磁阻有各向異性的性質。由迴旋共振的實驗知道，硅和鍺價帶的結構是簡併的扭曲面，和重空穴相當的等能面比輕空穴的等能面有更高的扭曲程度。馬夫羅狄斯及拉克斯^[49]曾用迴旋共振所決定的等能面 [(3.5) 式] 和 $\tau \propto E^{-1/2}$ 的簡單假設計算出弱磁場近似下的 p 型鍺的磁阻。計算結果雖然可以定性地說明磁阻的各向異性，但是定量的解釋却難令人滿意。此外，哥德伯爾等^[48]認為如果只計入等能面的扭曲性，而仍用簡單的各向同性的弛豫時間，則理論的結果無論如何不能說明磁阻隨磁場的變化。

(iii) 存在的困難 雖然利用迴旋共振對鍺的價帶所給出的結果可以說明 p 型鍺的霍爾效應與磁阻的某些特性，但是在現有的理論中仍存在着下面幾個問題：

a) 所用的各向同性的弛豫時間不能代表空穴的散射。如只計入縱聲學長波的晶格散射，空穴的遷移率應與 $T^{-1.5}$ 成比例，然而實驗指出對 p 型鍺，遷移率與 $T^{-2.3}$ 成比例^[50]。愛倫萊赫和奧佛豪斯爾^[51]考慮了兩種空穴在兩個簡併的價帶之內以及帶與帶之間的散射過程，並且同時計入了晶格的聲學波與光學波對散射的作用。計算結果說明對於兩種空穴散射都不是各向同性的。利用他們所算出的散射幾率，選取適當的決定聲學波與光學波散射程度的參數，可以求出 $\mu \propto T^{-2.3}$ 的定律，顯然研究任何其他遷移現象所採用的散射機構，應與給出 $T^{-2.3}$ 定律的機構一致，目前在這方面還沒有很好的研究結果。

b) 輕空穴與重空穴濃度的比值問題。威拉爾遜為了解釋 p 型鍺的霍爾效應及磁阻，曾設二者的比為 0.02。但是根據迴旋共振的實驗，二者的有效質量分別為 $0.04m_0$ 及 $0.3m_0$ ，因此根據統計理論，濃度的比應為

$$\frac{p_1}{p_2} = \left(\frac{m_1}{m_2} \right)^{3/2} = \left(\frac{0.04}{0.3} \right)^{3/2} \doteq 0.048.$$

由於迴旋共振的結果是在 4.2°K 所測定的，而霍爾常數及磁阻却是在較高溫度測定的，因此濃度比值的分歧可能是由於價帶等能面的扭曲程度隨溫度而改變，因此也影響到有效質量的改變。再者，在威拉爾遜等的計算中是採用簡單的各向同性的散射機構，而這種散射模型並不能給出正確的遷移率與溫度的關係，這一點也可能是引起濃度分歧的原因之一。

c) 在強場的討論中沒有計入量子效應。在強場的作用電子軌道的量子化顯然將影響遷移現象。蒂太卡^[52]、達維朵夫及波麥蘭出克^[53]、阿格佛斯^[54]等人曾對這些問題進行了研究。但是到目前為止，理論與實驗之間還沒有很好的聯系。由哥德伯爾^[48]等的實驗得到 p 型鍺在 100 方向的縱向磁阻有較大的值，而且在很高的磁場時還沒有飽和的現象，他們認為如要解釋這些反常的現象，可能必須計入量子效應。

此外，在強磁場的情況， $\omega\tau > 1$ ($\omega = \frac{eH}{m^*c}$)，弛豫時間可能與磁場有關，但是在討論遷移現象時所用的玻耳茲曼方程是假設一個與外場無關的弛豫時間，因此玻耳茲曼方程在強場中的適用性可能還需要詳細地考慮。

同樣地，龍恩^[47]在解釋他的對硅的實驗數據時也遇到了困難。如果在等能面的方程式(3.5)中，用迴旋共振所決定的 A, B, C 及簡單的散射模型 ($\tau \propto E^{-1/2}$)，並不能解釋磁阻的數據。除去扭曲度隨溫度變化可能是分歧原因之一外， p 型硅還有其他複雜的因素，由於第三個價帶較高 [(3.6) 中的 E_{s0} 小]，因此在溫度較高時也可能有空穴在這個帶中。如果考慮到位於三個價帶內的空穴，散射機構一定非常複雜， p 型硅的遷移率與溫度的關係 ($\mu \propto T^{-2.7}$) 也正說明了這一點。因此在一個解釋遷移現象的完善的理論中，就必須能給出遷移率的 $T^{-2.7}$ 定律。要達到這樣的目的，目前顯然還要作更大的努力。

總之，由研究半導體的電流磁效應有助於瞭解半導體的能帶結構，但是由於散射機構的存在，使問題大大地複雜化。因為散射幾率一方面和能帶結構有關，但同時又是決定各種遷移現象的重要因素，因此它們之間的錯綜聯系，使得由遷移現象本身並不能很明確地定出能帶結構的參數。

3. 磁化率 和磁阻不同，磁化率的數值可以直接給出有關能帶結構的參數。在下面我們將看到，對金屬鉍的磁化率測量，使我們比較清楚地瞭解它的費米能面的形狀。尤其是在低溫時的德·哈斯，萬·阿爾芬效應^[55]，已成為研究金屬費米能面的重要方法之一。

a. 晶體中電子的磁化率

(i) 離子實電子的逆磁磁化率^[56]

$$\chi = - \frac{e^2}{6mc^2} \sum_{i=1}^{N_b} \bar{r}_i^2, \quad (3.26)$$

N_b 為內層電子的數目。

(ii) 電子的順磁磁化率^[56]

$$\text{經典統計 } \chi = \frac{N\mu_0^2}{kT}, \quad (3.27)$$

$$\text{費米-狄拉克統計 } \chi = \frac{N\mu_0^2}{kT} \frac{F'_{\frac{1}{2}}(\xi)}{F_{\frac{1}{2}}(\xi)}, \quad (3.28)$$

式中的 μ_0 是波爾磁子， N 是電子的濃度， $\xi = \frac{E_F}{kT}$ ， E_F 是費米能量， $F_{\frac{1}{2}}(\xi)$ 為費米積分，其定義如下：

$$F_{\frac{1}{2}}(\xi) = \int_0^\infty \frac{x^{1/2} dx}{e^{x-\xi} + 1}. \quad (3.29)$$

(iii) 價電子的逆磁化率

根據經典理論,金屬中自由電子對逆磁性的貢獻為零,蘭道^[57]首先指出,如果計入量子效應,則自由電子的逆磁化率為

$$\text{經典統計 } \chi = -\frac{n\mu_0^2}{3kT}. \quad (3.30)$$

$$\text{費米-狄拉克統計 } \frac{-n\mu_0^2}{3kT} \frac{F'_{\frac{1}{2}}(\xi)}{F_{\frac{1}{2}}(\xi)}. \quad (3.31)$$

由於晶體中的價電子並不是完全自由的,蘭道的結果僅是近似的,派爾斯^[58]計入晶體中週期性勢場對電子運動的影響,如果設磁場是沿 z 方向,得到價電子的逆磁化率為

$$\chi = \frac{\mu_0^2 m_0^2}{3} \frac{2}{(2\pi)^3 \hbar^4} \int \left[\frac{\partial^2 E}{\partial k_x^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_y^2} - \left(\frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_y} \right)^2 \right] \frac{\partial f_0}{\partial E} dk, \quad (3.32)$$

f_0 是電子的分佈函數,在經典統計適用的溫度範圍,上式可寫成

$$\chi = -\frac{n\mu_0^2 m_0^2}{3kT} \langle m_{xx}^{-1} m_{yy}^{-1} - m_{xy}^{-1 2} \rangle. \quad (3.33)$$

m_{xx}^{-1} 等即為有效質量張量的倒易,和前面相同, $\langle \rangle$ 代表對電子濃度的平均值. 由(3.27)及(3.33)得到價電子的總的磁化率為

$$\chi_f = \frac{n\mu_0^2}{kT} \left\{ 1 - \frac{m_0^2}{3} \langle m_{xx}^{-1} m_{yy}^{-1} - m_{xy}^{-1 2} \rangle \right\}. \quad (3.34)$$

電子的總數為被束縛的內層電子與價電子的總和, $N = n + N_b$, 內層電子的總磁化率是

$$\chi_b = \text{逆磁化率} + \text{順磁化率} = \frac{N_b \mu_0^2}{kT} \left[1 - \frac{1}{N_b} \frac{e^2}{6mc^2} \sum_{i=1}^{N_b} \bar{r}_i^2 \right]. \quad (3.35)$$

(iv) 束縛在雜質原子的電子的磁化率 設這類電子的濃度是 N_I , 其平均的軌道半徑是^[59]

$$r^2 = \frac{\epsilon^2 m_0 a_H^2}{m^*}, \quad (3.36)$$

ϵ 是晶體的電介質常數, a_H 為第一波爾半徑. 磁化率可寫成

$$\chi_I = N_I \left[\frac{\mu_0^2}{kT} - \frac{e^2 \epsilon^2 m_0^2 a_H^2}{6m^{*3} c^2} \right]. \quad (3.37)$$

第一項代表順磁的磁化率,第二項代表逆磁的磁化率.

由(3.34), (3.35)及(3.37)得到晶體中電子對磁化率的總的貢獻為

$$\chi = \chi_f + \chi_b + \chi_I.$$

b. 半導體的磁化率 布士和慕色爾^[60]首先指出通過磁化率可以研究能帶結構,由於所得的結果與散射機構及遷移現象無關,因此比由電流磁效應所得的結果更為直截了當. 下面我們僅對 n 型鍺及 p 型鍺的情況進行討論.

(i) n 型鍺 用極值在(111)諸方向的 4 個或 8 個旋轉橢球作為等能面的模型,價電子對磁化率的貢獻可以寫成

$$\chi_f = \mu_0^2 \left\{ \frac{n}{kT} \frac{F'_{\frac{1}{2}}(\xi)}{F_{\frac{1}{2}}(\xi)} + \frac{m_0^2}{3} \frac{2}{(2\pi)^3} \int \sum_{i=1}^S \left[m_{xx}^{-1 i} m_{yy}^{-1 i} - (m_{xy}^{-1 2i}) \right] \frac{\partial f_0}{\partial E} dk \right\}, \quad (3.38)$$

令

$$\sum_{i=1}^s (m_{xx}^{-1} m_{yy}^{-1} - m_{xy}^{-1}) \equiv s \langle f_e^2 \rangle.$$

s 為極值的數目，上式可寫成

$$\chi_f = \frac{\mu_0^2}{3k} s C \left(\frac{m_1^2 m_3}{m_0^3} \right)^{1/2} T^{1/2} [3 - m_0^2 \langle f_e^2 \rangle] F'_{\frac{1}{2}}(\xi), \quad (3.39)$$

式中 $C = 4\pi(2m_0 k)^{3/2}/h^3$.

在高溫時，可以用經典統計，得到

$$\chi_f = \frac{n\mu_0^2}{kT} \left[1 - \frac{m_0^2}{3} \langle f_e^2 \rangle \right]. \quad (3.40)$$

對於鎢， $\langle f_e^2 \rangle$ 的理論值是

$$\langle f_e^2 \rangle = \frac{1}{3m_1} \left(\frac{2}{m_3} + \frac{1}{m_1} \right) = \frac{1}{3m_1^2} \left(\frac{2+K}{K} \right). \quad (3.41)$$

如令 $m_1 = 0.082m_0$, $K = 20$, $m_0^2 \langle f_e^2 \rangle = 54.9$. 可以看出，在高溫時 χ_f 與 $\frac{1}{T}$ 成比例，

在低溫時 χ_f 與 $\frac{1}{T}$ 的關係則不是線性的，將理論與實驗比較^[61]，發現如用 $s = 4$ 可以使二者符合。所以磁化率的測量結果與四個橢球的模型一致，即導帶的極值可能在布里淵區的邊界上。當載流子濃度不太高時 (10^{16} — 10^{17} 厘米⁻³)，實驗所決定的 $\langle f_e^2 \rangle$ 與理論值比較接近，但載流子濃度較高時，則由實驗所得的數值低於理論值，這可能由於當載流子濃度較高，所形成的雜質導帶可能與導帶有交疊，因而影響載流子的有效質量。

(ii) p 型鎢 空穴的逆磁磁化率與電子的逆磁磁化率有相同的形式，只是必須用空穴的有效質量張量。如果略去價帶的扭曲度而且設第三個帶中沒有空穴，則

$$\chi_f = \frac{\mu_0^2}{3k} C \left[\left(\frac{m_L}{m_0} \right)^{3/2} + \left(\frac{m_H}{m_0} \right)^{3/2} \right] T^{1/2} \left\{ 3 - m_0^2 \langle f_h^2 \rangle \right\} F'_{\frac{1}{2}}(\xi), \quad (3.42)$$

$$\langle f_h^2 \rangle = \frac{m_L^{-1/2} + m_H^{-1/2}}{m_L^{3/2} + m_H^{3/2}}. \quad (3.43)$$

實驗所得的 $\langle f_h^2 \rangle$ 皆低於由迴旋共振所決定的理論值，這個分歧可能是由於價帶的扭曲程度隨溫度的變化而引起的。

(iii) 德·哈斯-萬·阿爾芬效應 有許多金屬在低溫時的逆磁磁化率有隨磁場強度而振盪的現象。這個現象稱為德·哈斯-萬·阿爾芬效應，這個效應和電子在磁場中的量子效應有關。在這裏我們只用蘭道對自由電子的逆磁理論來定性地說明這個現象。如果磁場沿 z 方向，根據蘭道的理論，電子的能量是

$$E = \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} + 2H\mu_0 \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad (3.44)$$

式中 n 為任何正整數。在沒有磁場時，電子的能量狀態是均勻地分佈在 $\mathbf{k}$ 空間中，但在有磁場時，電子的能量狀態只能分佈在圖 3.4 所示的圓柱面上。這些圓柱面的截面積是

$$A = \pi(k_x^2 + k_y^2) = 2\pi \frac{eH}{\hbar c} \left(n + \frac{1}{2} \right). \quad (3.45)$$

在沒有磁場時，存在於圓柱面間的能量狀態，在有磁場時則分別地過渡到相鄰的圓柱面

上。當磁場增加時，電子的平均能量在沒有磁場的平均能值附近振盪，因此也引起磁化率的振盪。每當某一個圓柱的截面和費米能面的最大截面重合時，平均能量有相同的值，如設費米能面與 z 方向垂直的最大截面是 A_0 ，由(3.45)得到每當

$$A_0 = 2\pi \left(n + \frac{1}{2} \right) eH/\hbar c \quad (3.46)$$

時，有一次振盪。換句話說，振盪的週期是

$$T = \Delta \left(\frac{1}{H} \right) = \frac{2\pi e}{\hbar c A_0}. \quad (3.47)$$

由上式知道，由測量磁化率的週期，便可求出費米能面上和磁場方向垂直的最大截面。

如果不是在絕對零度，在 E_F 附近，數值是 kT 的能量範圍中有些狀態是空的，也有的是被充滿的，如果在 E_F 附近的兩個量子化的狀態的能量差別的數量級與 kT 相當，則當磁場增加時，平均能量的改變不大，因此德·哈斯-萬·阿爾芬效應減弱，在 A_0 附近能量的差別是

$$\Delta E = \left(\frac{dE}{dA} \right) \Delta A = \frac{2\pi eH}{\hbar c} \left(\frac{dE}{dA} \right)_{A_0} = \frac{eH\hbar}{m^*(A_0)c}. \quad (3.48)$$

$m^*(A_0)$ 代表在費米能面上與磁場垂直的最大截面上的有效質量，即與(3.9)式所定義的當 $k_H = 0$ 的有效質量相同。因此磁化率振盪的振幅和 $\frac{kT}{\Delta E} = \frac{kTm^*(A_0)c}{eH\hbar}$ 有關，由測量振幅與溫度的關係可以求出 $m^*(A_0)$ 。

對於金屬，費米能量的數量級大約是幾個電子伏特，因此 A_0 的數量級約為 10^{16} 厘米⁻²，由(3.47)得到

$$\Delta \left(\frac{1}{H} \right) \sim 10^{-8} \quad (3.49)$$

或

$$\Delta H \sim H^2 \cdot 10^{-8}. \quad (3.50)$$

如果磁場在 2×10^4 高斯， ΔH 也只有 4 高斯，這個變化很難測量，一般必須用高於 10^5 的磁場。但是如果在金屬中有截面較小的費米能面，則在不高的磁場也可以測出週期，金屬鉍便是一個例子，而德·哈斯，萬·阿爾芬效應便是在鉍中最先發現的^[62]。由上面可以看出，測量不同磁場方位的德·哈斯，萬·阿爾芬效應，便可以求費米能面上與磁場垂直的截面面積。如令磁場的方向用 (θ, φ) 來表示，由磁化率振盪的週期可以決定垂直於該方向的費米能面的最大截面 $A_0(\theta, \varphi)$ ，然後再由觀測振盪振幅隨溫度的變化便可以知道 $\left(\frac{\partial A_0}{\partial E} \right)_{\theta, \varphi}$ ，由此求出在該截面的有效質量。最近恩薩格爾^[63]及李佛席茲^[64]等都對金屬的德·哈斯，萬·阿爾芬效應作了進一步的研究。通過實驗所得到的有關費米能量的知識，具有非常重要的意義^[65]，它不僅有助於瞭解金屬的許多物理性質，而且對於能帶的理論計算上，也起了很大的作用，例如最近海恩^[24]用正交化平面波法計算鋁的能帶結構時，即利用了格恩納森^[66]對於鋁的德·哈斯，萬·阿爾芬效應的研究結果。

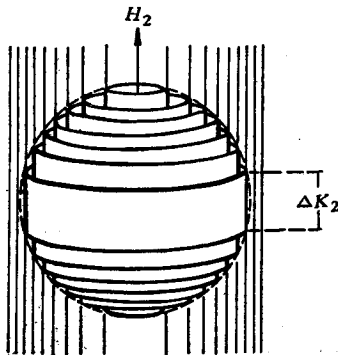


圖 3.4 在磁場中電子能量狀態的示意圖

除去磁化率在低溫及強磁場作用下有振盪的現象外，還曾發現電流磁效應（例如磁阻^[67]與霍爾效應^[68]），熱磁效應^[69]等也有隨磁場而振盪的現象，而且和磁化率有相同數量級的週期。蘇聯的科學家威伯爾曼^[70]在這方面作了一些理論研究，由上面已看到的這些效應的重要性，因此目前在這方面的研究工作得到了普遍的重視。

4. 反常的趨膚效應 當射頻電場入射到金屬表面，如電場傳播的方向與金屬表面垂直，則利用馬克斯威方程及歐姆定律，可以證明^[71]

$$\epsilon(z) = \epsilon(0)e^{-\frac{z}{\delta_0}(1+i)}, \quad (3.51)$$

式中的

$$\delta_0 = \frac{c}{\sqrt{2\pi\omega\sigma_0}}. \quad (3.52)$$

δ_0 即為熟知的趨膚深度。在實驗上，測量的量是表面電阻，金屬表面的阻抗為

$$Z = R + iX = \frac{\epsilon(0)}{\int_0^\infty J(z)dz} = -\frac{4\pi i\omega}{c^2} \frac{\epsilon(0)}{\left(\frac{d\epsilon}{dz}\right)_0}. \quad (3.53)$$

由(3.51)及(3.53)，得到表面電阻為

$$R = \frac{2\pi\omega}{c^2} \delta = \sqrt{\frac{2\pi\omega}{c^2\sigma_0}}. \quad (3.54)$$

對於純淨的樣品， σ_0 隨溫度的減少而增加，表面電導則應隨 $\sigma_0^{\frac{1}{2}}$ 的定律增加。在倫敦^[72]，皮帕爾德^[73]，張伯斯^[74] 的工作中指出，在高頻的情況，許多金屬的表面電導隨溫度的減少而上升，但逐漸趨近一恆定值，這個值隨金屬而異，而且對於各向異性的晶體，與晶體的方位有非常複雜的關係。這種現象稱為反常趨膚效應，是由於在高頻及高電導的情況，趨膚深度可能小於平均自由程，當 $l \gg \delta$ 時，電子在相鄰碰撞之間不再是在一個恆定的電場中運動，因此在電場中電子的分佈也隨坐標而變。由玻爾茲曼方程，我們不是得出歐姆定律，而是在電流密度與電場強度之間有一個積分的關係，在表面內的每一點有不同的值，這個關係式代替了正常情況的歐姆定律。因此馬克斯威方程

$$\frac{d^2 \mathbf{e}_x}{dz^2} = \frac{4\pi i\omega}{c^2} \mathbf{j}_x \quad (3.55)$$

變成一個積分微分方程。如特爾及桑德海默^[75,76] 對等能面是球面及橢球面的情況求得了積分微分方程的解，所得的結果與實驗符合甚佳。皮帕爾德^[77] 用一個比較簡單的模型解釋了這個效應。當 $l \gg \delta_0$ 時，只有運動幾乎平行於金屬表面的電子能够在具有電場的表面層內完成自由程的大部分，才對於電導過程有所貢獻，因此他引入了一個參數 β ，而且設只有那些垂直於金屬表面的速度分量的值是在 $\pm \frac{\beta\delta}{\tau}$ 之內的電子，對於電導才有貢獻，因此稱這些電子為有效的。如果電子的速度是 v ，速度的方向和金屬表面成 θ 角，則顯然有效電子的 θ 必須小於 $\frac{\beta\delta}{v\tau}$ 。由於有效電子的運動幾乎與金屬表面平行，因此可以設想電子是在恆定的場中運動。如設等能面是球面，不難求出有效電子與電子濃度的比是 $\frac{3}{2} \frac{\delta\beta}{l}$ ，因此有效的電導率

$$\sigma_{\text{有效}} = \frac{3}{2} \frac{\delta \beta \sigma}{l}. \quad (3.56)$$

將上式代入(3.52),我們得到趨膚深度是

$$\delta = \left(\frac{3\pi\omega\beta\sigma}{lc^2} \right)^{-1/3}. \quad (3.57)$$

表面電阻

$$R = \left(\frac{8\pi^2\omega^2 l}{3c^4\beta\sigma} \right)^{1/3} = \left(\frac{4\pi^2\omega^2\delta}{c^4\sigma_{\text{有效}}} \right)^{1/3}. \quad (3.58)$$

由於 $\sigma = \frac{e^2 n l}{m v(E_F)}$, $\frac{l}{\sigma}$ 為常數,所以在一定頻率下,表面電導具有恆定的值,顯然這樣的結果相當於極限情況的表面電導,通常稱這種情況為“極端的反常”。我們用 R_∞ 代表此時的表面電阻。和如特爾及桑德海默對於等能面是球面的計算結果比較,可以得出 $\beta = 8\pi/3^{3/2}$ 。在他們的計算中,設金屬表面對電子有漫反射的作用。

在上面的討論中,我們只用了一個參數 β 來形容反常現象,在能面是球面的情況下,與用嚴格理論所獲得的結果相同,但問題在於是否對於各種形狀的等能面,我們都能用一個常數 β 來形容有效性呢?對於費米能面是橢球面的情況,利用有效性概念也得出與嚴格理論相同的結果。因此一般認為可以將這個方法一般化,求出表面電導與費米能面的幾何參數間的關係。

如果考慮二維的情況,令在某一點費米能面的曲率半徑是 ρ ,法綫的方向與某個固定方位成 φ 角。如金屬表面與該固定方向成 θ 角,只有 $\phi = \theta$ 的電子在電場的作用下可以有較大的位移,如 v_0 和 τ 是在 P 點的電子的速度和弛豫時間。有效的電子是在角度 $2 \frac{\beta\delta}{\tau v_0}$ 內運動,因此在費米能面上所掃過的弧長是 $\frac{2\beta\delta}{\tau v_0} |\rho|$ 。在平行於表面的電場作用下,費米能面沿其法綫方向位移了 $e\varepsilon_x \tau$,所以有些電子由 P' 所在的一端移到 P 點附近,而且其速度改變了符號,因此電流密度是

$$j_x = \frac{8\beta\delta |\rho| e^2 \varepsilon_x}{h^2}, \quad (3.59)$$

有效電導率是

$$\sigma_{\text{有效}} = \frac{8\beta\delta |\rho| e^2}{h^2}, \quad (3.60)$$

如仍令 $\beta = 8\pi/3^{3/2}$,代入(3.57)及(3.58)後得到

$$R_\infty = \frac{\sqrt{3}}{2} \left(\frac{\pi\omega^2 h^2}{2 |\rho| e^2 c^4} \right)^{1/3}. \quad (3.61)$$

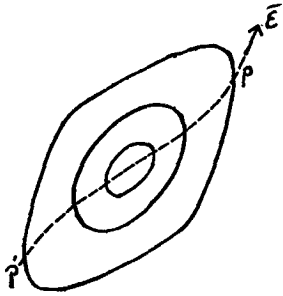


圖 3.5 任意二維晶體的等能面圖

因此表面電阻與在費米能面上和金屬表面平行的曲度半徑有關。因此如果測量不同 θ 數值的 R_∞ ,便可求出費米能面上各點的曲度半徑。

上述的討論也可以推廣到三維的情況。阿茲貝和卡崗諾夫^[78]求出在極端反常情況下,金屬表面阻抗與費米能面上平行於表面的曲度半徑的關係。

由上面的討論中可以看出,研究在不同方位的晶體的反常趨膚效應可以得到費米能面上各點的曲度半徑,因而能夠更好地瞭解整個費米能面的結構。

在上面簡單地介紹了幾種和能帶結構有關的物理性質，由於一些實驗技術的進步，例如高純度樣品，高頻，低溫以及高磁場等的獲得，使我們對於這些物理性質有進一步的瞭解，豐富了有關能帶結構的知識，除了上述的幾種性質外，研究光吸收^[79]與壓阻^[80]也能提供有關能帶的資料，在這裏不再介紹。

參 考 文 獻

- [1] Hartree, D. R., *Proc. Camb. Phil. Soc.* **24** (1928), 89.
- [2] Reitz, J. R., *Solid State Physics*, Vol. I, p. 1—95, Edited by Seitz, F. and Turnbull, D., (1955).
- [3] Bloch, F., *Z. Physik* **52** (1929), 555.
- [4] Kronig, R., Penney, W. G., *Proc. Roy. Soc.* **A130** (1931), 499.
- [5] Brillouin, L., *Compt. rend.* **191** (1930), 198; *J. Phys. et radium* **1** (1930), 377.
- [6] Shockley, W., *Electrons & Holes in Semiconductors*, p. 178 (1950).
- [7] Bethe, H., Sommerfeld, A., *Handbuch der Physik* **24** (1934), Part 2.
- [8] Wohlfarth, E. P., *Proc. Phys. Soc.* **65A** (1952), 192. Fletcher, G. C., Wohlfarth, E. P., *Phil. Mag.* **42** (1951), 106.
- [9] Miasek, M., *Phys. Rev.* **107** (1957), 92.
- [10] Coulson, C. A., Taylor, R., *Proc. Phys. Soc.* **A65** (1952), 815.
- [11] Löwdin, P. O., *J. Chem. Phys.* **18** (1950), 365.
- [12] Wigner, E., Seitz, F., *Phys. Rev.* **43** (1933), 804; **46** (1934), 509.
- [13] Slater, J. C., *Phys. Rev.* **45** (1934), 794.
- [14] Von der Lage, F. C., Bethe, H., *Phys. Rev.* **71** (1947), 612.
- [15] Shockley, W., *Phys. Rev.* **52** (1937), 866.
- [16] Bouckaert, L. P., Smoluchowski, R., Wigner, E., *Phys. Rev.* **50** (1936), 58.
- [17] Bell, D. G., *Rev. Mod. Phys.* **26** (1954), 311.
- [18] Bell, D. G., Hum, D. M., Pincherle, L., Sciamia, D. W. & Woodward, P. M., *Proc. Roy. Soc.* **A217** (1953), 71.
- [19] Krutter, H. M., *Phys. Rev.* **48** (1935), 664. Howarth, D. J., Jones, H., *Proc. Phys. Soc.* **A65** (1952), 355.
- [20] Shockley, W., *Phys. Rev.* **78** (1950), 173.
- [21] Herring, C., *Phys. Rev.* **57** (1940), 1169. Herring, C., Hill, A. G., *Phys. Rev.* **58** (1940), 132.
- [22] Herman, F., *Phys. Rev.* **93** (1954), 1214. Callaway, J., *Phys. Rev.* **97** (1955), 933.
- [23] Woodruff, T. O., *Phys. Rev.* **103** (1956), 1159. Bassani, F., *Phys. Rev.* **108** (1957), 263.
- [24] Heine, V., *Proc. Roy. Soc.* **240** (1957), 340.
- [25] Shockley, W., *Phys. Rev.* **90** (1953), 491.
- [26] Dresselhaus, G., Kip, A. F., Kittel, C., *Phys. Rev.* **98** (1955), 368. Lax, B., Zeiger, H. J., Dexter, R. N., *Phys. Rev.* **104** (1956), 637.
- [27] Азбелъ, М. Я., Канер, Э. А., *ЖЭТФ* **29** (1955), 876. Азбелъ, М. Я., Канер, Э. А., *ЖЭТФ* **30** (1956), 811.
- [28] Heine, V., *Phys. Rev.* **107** (1957), 431.
- [29] Fawcett, E., *Phys. Rev.* **103** (1956), 1582.
- [30] Kip, A. F., Langenberg, D. N., Rosenblum, B., Wagoner, G., *Phys. Rev.* **108** (1957), 494.
- [31] Seitz, F., *Phys. Rev.* **79** (1950), 372.
- [32] Pearson, G. L., Suhl, H., *Phys. Rev.* **83** (1951), 768.
- [33] Pearson, G. L., Herring, C., *Physica* **20** (1954), 975.
- [34] Herring, C., Vogt, E., *Phys. Rev.* **101** (1956), 944.
- [35] Goldberg, C., Davis, R. E., *Phys. Rev.* **102** (1956), 1254.
- [36] Glickman, M., *Phys. Rev.* **100** (1955), 1146.
- [37] Abeles, B., Meiboom, S., *Phys. Rev.* **95** (1954), 31.
- [38] Benedek, G. B., Paul, W., Brooks, H., *Phys. Rev.* **100** (1955), 1129.
- [39] Ham, F., *Phys. Rev.* **100** (1955), 1251.
- [40] Herring, C., *B.S.T.J.* **32** (1955), 237.

- [41] Glickman, M., *Phys. Rev.* **108** (1957), 264.
- [42] Broudy, R. M., Venables, J. D., *Phys. Rev.* **105** (1957), 1757. Broudy, R. M., Venables, J. D., *Phys. Rev.* **103** (1956), 1129.
- [43] Onsager, L., *Phys. Rev.* **37** (1931), 405; *Phys. Rev.* **38** (1931), 2265.
- [44] Shibuya, M., *Phys. Rev.* **95** (1954), 1385.
- [45] Johnson, V. A., Whitesell, W. J., *Phys. Rev.* **89** (1953), 941.
- [46] Willardson, R. W., Harman, T. C., Beer, A. C., *Phys. Rev.* **96** (1954), 1512.
- [47] Long, D., *Phys. Rev.* **107** (1957), 672.
- [48] Goldberg, C., Adams, E. N., Davis, R. E., *Phys. Rev.* **105** (1957), 865.
- [49] Lax, B., Mavroides, J. G., *Phys. Rev.* **100** (1955), 1650; *Phys. Rev.* **107** (1957), 1530.
- [50] Morin, F. J., Maita, J. P., *Phys. Rev.* **94** (1954), 1525.
- [51] Ehrenreich, H., Overhauser, A. W., *Phys. Rev.* **104** (1956), 331; *Phys. Rev.* **104** (1956), 649.
- [52] Titeica, V. S., *Ann. Physik* **22** (1935), 129.
- [53] Давыдов, Б. и Померанчук, *ЖЭТФ* **9** (1939), 1294.
- [54] Argyres, P. N., Adams, E. N., *Phys. Rev.* **104** (1956), 900.
- [55] de Haas, W. J., Van Alphen, P. M., Leiden Comm. No. 212A (1930).
- [56] Wilson, H., *Theory of Metals*, p. 150—177 (1953).
- [57] Ландау, Л. Д., *Z. Physik* **64** (1930), 629.
- [58] Peierls, R., *Z. Physik* **80** (1933), 763; *Z. Physik* **81** (1933), 186.
- [59] Kittel, C., *Solid State Physics*, p. 355—356, 第二版 (1956).
- [60] Busch, G., Mooser, E., *Helvetica Physica Acta* **26** (1953), 611.
- [61] Stevens, D. K., Cleland, J. W., Crawford, J. H., *Phys. Rev.* **100** (1955), 1084.
- [62] Shoenberg, D., *Proc. Roy. Soc. A* **170** (1939), 341; *Phil. Trans. A* **245** (1952), 1.
- [63] Onsager, L., *Phil. Mag.* **43** (1952), 1006.
- [64] Лифшиц, И. М., Косевич, А. М., *ЖЭТФ* **29** (1955), 730; *ЖЭТФ* **29** (1955), 743.
- [65] Chambers, R. G., *Canad. J. Phys.* **34** (1956), 1395; Pippard, A. B., *Solvay Congress Report* **10** (1955).
- [66] Gunnarsen, E. M., *Phil. Trans. Roy. Soc. A* **249** (1957), 299.
- [67] Alers, P. B., Webber, R. T., *Phys. Rev.* **91** (1953), 1060; Berlincourt, F. G., *Phys. Rev.* **93** (1954), 935.
- [68] Brodie, L. C., *Phys. Rev.* **93** (1954), 935; Connell, R. A., Marcus, J. A., *Phys. Rev.* **107** (1957), 940; Babiskin, J., *Phys. Rev.* **107** (1957), 981.
- [69] Steele, M. C., Babiskin, J., *Phys. Rev.* **94** (1954), 1394; Steele, M. C., Babiskin, J., *Phys. Rev.* **98** (1955), 359.
- [70] Зильберман, Г. Е., *ЖЭТФ* **29** (1955), 762.
- [71] Jones, H., *Handbuch der Physik* **XIX** (1956), 308—314.
- [72] London, H., *Proc. Roy. Soc. A* **176** (1940), 522.
- [73] Pippard, A. B., *Proc. Roy. Soc. A* **191** (1947), 385.
- [74] Chambers, R. G., *Proc. Roy. Soc. A* **215** (1952), 481.
- [75] Reuter, G. E. H., Sondheimer, E. H., *Proc. Roy. Soc. A* **195** (1948), 336.
- [76] Sondheimer, E. H., *Proc. Roy. Soc. A* **224** (1954), 260.
- [77] Pippard, A. B., *Proc. Roy. Soc. A* **224** (1954), 273.
- [78] Каганов, М. И., Азбель, М. Я., *ЖЭТФ* **27** (1954), 762; *ДАН* **102** (1955), 49.
- [79] Kahn, A. H., *Phys. Rev.* **97** (1955), 1647.
- [80] Smith, C. S., *Phys. Rev.* **94** (1954), 42.

討 論

高聯佩* (幻燈片從略)謝先生講到磁場電效應是測量能帶結構的主要方法之一,我想補充說明:磁場電效應本身也提供了些有趣的問題,比如 Justi 學派在 1936 到 1941 年間做了一系列的磁阻實

* 原曾表演有關幻燈片,發言是結合幻燈片的說明的。這裏的發言是由高先生概括當時發言的主要內容補寫的。

驗。Cd 單晶的磁阻¹⁾在大約 35kg 的作用下，當溫度從室溫降到 He 溫度時，磁阻可以增加到約 15 萬倍（電流接近垂直於六方晶軸）；甚至可以到 5 百萬倍以上（電流平行於六方晶軸）。又如金單晶的磁阻²⁾，當磁場繞着電流方向，也就是立方晶軸方向，轉過 360 度時，顯示出很强的，而又對稱的各向異性體。雖說我們曾經建議用級數展開法及能帶結構的知識，可以定性地了解這些問題（關於這一點以後在介紹 Лифшиц 學派的論文時，我們還會提到），嚴格說來，這些還是未解決的問題。

彭桓武 這些圖是什麼意思？

高聯佩 謝先生剛才講過磁場小時可以用能帶論解釋一些電流磁效應的現象。當磁場加大時，效應愈來愈複雜，是否可以解釋還是一個沒有解決的問題，我拿這些圖來是希望引起大家對它的注意。

黃 昆 這裏的磁場大到什麼程度？是否電子可以在碰撞之間轉好幾圈？

謝希德 剛才我所講的強場基本上假設電子所處在的週期場不受磁場影響。而在 35000 高斯這樣強的磁場中是否仍可以按單電子論（不計磁場項）來解薛定諤方程是有問題的。

高聯佩 我認為把圖 [A. H. Wilson, Theory of Metals, 318 頁(1953)] 用傅氏分析展開成 H 的級數，這樣可以定性來說明。關於黃先生提的自由電子可以轉多少圈的問題，以後張先生介紹 Лифшиц 學派的工作時也許會提到。

謝希德 一般是用 $\omega\tau$ 來標誌磁場的強弱。

黃 昆 剛才謝先生講的是一種標準，我覺得有兩個強弱標準的問題，一個是在磁場中運動軌道半徑和自由程比，一個是和原胞大小比。在理論分析中，這兩者是否分開的？

謝希德 一般和自由程比較多，磁場對有效質量的影響目前還沒有考慮進去。

程開甲 Пекар 對 Cu_2O 中電子遷移率做過計算，一種是用極化子計算，另一種是用普通電子，他肯定 Cu_2O 的載流子是極化子。剛才你說鎘的兩種空穴是否一種是極化子，另一種是沒有極化的。你說它們有效質量之比是 1/50，似乎正好說明這一點。

謝希德 1/50 是濃度比；有效質量是 0.3 和 0.04 電子質量。

程開甲 能帶中的電子分佈和磁場是否有關係。例如，在列寧格勒大學有 Ю. Н. Шувалов 對 CdS 用 X 光分析作電子雲分佈，發現在光導電時，電子雲由原來強的變為弱的。他們現在繼續做這些實驗，發現磁場加大後，這種現象便消失了。這現象有些像超導中的磁場阻止超導的作用。

高聯佩 程先生提出的是很有興趣的問題。能帶在外場作用下的定義是什麼？Wannier 在 1937 年所做的工作中提出過這個問題。最近 Slater, Luttinger, Adams 等人又做了些工作。

張宗燧 加強磁場後，包含矢勢的動量 $\mathbf{k}$ 不對易，能帶就可能沒有意義了（指不能同時規定 k_x, k_y, k_z 的值）。

謝希德 曾有人把磁場加在薛定諤方程中在 De Haas-Van Alphen 效應上。

張宗燧 為什麼不從頭就把磁場一起算進去？

黃 昆 我認為這是考慮計算簡單或複雜的問題。先考慮週期場，就可以把它的影響簡單地用有效質量代替掉。但是當這樣計算所涉及的德布羅意波長所對應的動能可以和能帶間的距離相比時，能帶就混了起來，能帶概念就有了問題，有效質量不能用。問題不嚴重時可以用微擾修正。

張宗燧 不是能帶混不混的問題。能帶內有很多態，它們是當作連續的，用 k_x, k_y, k_z 標誌。加強磁場後，動量 $\mathbf{k}$ 等不對易，這樣討論 E 是 k_x, k_y, k_z 如何的函數，把 k 看作連續的，不一定可靠（例如有有效質量張量通過 $\partial^2 E / \partial k_i \partial k_j$ 討論不一定可靠）。在磁場弱時這一問題不嚴重，但磁場無限加強後這一問題總是要發生的。

黃 昆 問題是磁場要強到什麼程度。

1) Justi, E., Kramer, J., Schulze, R., *Phys. Zs.* **41** (1940), 308.

2) Justi, E., *Leitfähigkeit und Leitungsmechanismus fester Stoffe* (Göttingen, 1948).

彭桓武 是否指 $\mathbf{P}$ 和 $\frac{e\mathbf{A}}{c}$ 大小相比的問題？

黃 昆 不懂張先生所說不對易的困難指的是什麼意思。我想是否就是 De Haas-Van Alphen 效應——加強磁場後在垂直平面中就量子化了。平常可以把這種不連續態的波函數看作許多平面波的疊加，能帶中的情形也是一樣。

程開甲 Wannier 函數在微擾分佈在許多原子的範圍時是適用的。因此，磁場不十分大時，電子軌道很大，有效質量的理論完全可以用。只有在極大磁場中，電子軌道只有幾個原子，於是能帶間有了干擾，就不能再用有效質量了。所以我同意黃昆先生的意見。