

小结：能带理论的基本概念

- 近自由电子近似
- 解波函数的性质
- 能带：能量-波矢关系
 - 紧束缚模型的观点：相邻波函数重叠导致能级展宽成为能带
- 能带边的抛物线（“抛物体”）近似，有效质量
- 群速度、运动方程
- 等能面
- 态密度

小结：有效质量矩阵

- 普遍来说，有效质量是一个矩阵

$$m_n^* = \frac{1}{\hbar^2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \mathbf{k}^2} \Big|_{\mathbf{k}_0} \right)^{-1} = \frac{1}{\hbar^2} \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial k_x^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_z \partial k_x} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_y^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_y \partial k_z} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial k_z \partial k_x} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_y \partial k_z} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_z^2} \end{pmatrix} \Big|_{\mathbf{k}_0}^{-1}$$

- 可适当选取x、y、z轴，使得有效质量对角化

$$m_n^* = \begin{pmatrix} m_{nx}^* & 0 & 0 \\ 0 & m_{ny}^* & 0 \\ 0 & 0 & m_{nz}^* \end{pmatrix} \quad \text{各向同性时} \quad m_n^* = \begin{pmatrix} m_n^* & 0 & 0 \\ 0 & m_n^* & 0 \\ 0 & 0 & m_n^* \end{pmatrix} = m_n^* I$$

简化为一个数

小结：运动方程

- 准经典近似下，电子群速度满足

$$\mathbf{v} = \frac{d\omega}{d\mathbf{k}} = \hbar m_n^{*-1} \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)$$

$$\text{即 } m_n^* \cdot \mathbf{v} = \hbar(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)$$

矩阵 列向量

- 准经典近似下，电子有运动方程

$$\mathbf{F} = \frac{\hbar d\mathbf{k}}{dt} = m_n^* \cdot \frac{d\mathbf{v}}{dt}$$

矩阵 列向量

也即牛顿第二定律

小结：态密度

- 态密度综合了能带向各个方向的性质
 - 态密度有效质量 $m_{dn}^* = (m_{nx}^* m_{ny}^* m_{nz}^*)^{\frac{1}{3}}$
- 态密度有效质量越大，态密度越高
- 三维情况下，态密度和能量相对于带边差值的平方根成正比

- $$\text{DOS} = \frac{dZ}{dE} = \frac{L^3 m_{dn}^* \sqrt{2m_{dn}^* (E - E(k_0))}}{\pi^2 \hbar^3}$$

第二部分：能带结构

- 晶体能带的严谨处理方法
- **实际半导体的能带结构**
 - 硅的能带结构
 - 金刚石晶体的能带结构
 - 闪锌矿晶体的能带结构
 - 纤锌矿晶体的能带结构
- 实际半导体能带结构的规律

半导体材料的能带结构

IV族单质：C（金刚石）、
Si、Ge

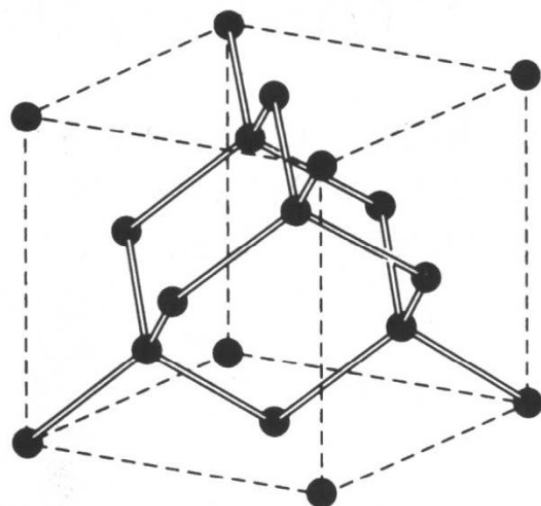


图 23 金刚石型晶体结构。图中显示了四面体键合的排列方式。

金刚石结构

III-V、II-VI族化合物：
GaAs、InSb、ZnS等

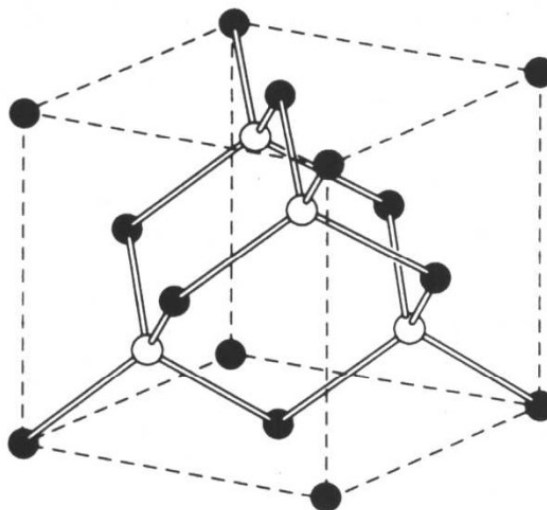


图 24 立方硫化锌的晶体结构。

立方闪锌矿结构

III-V、II-VI族化合物：
GaN、ZnO、ZnS等

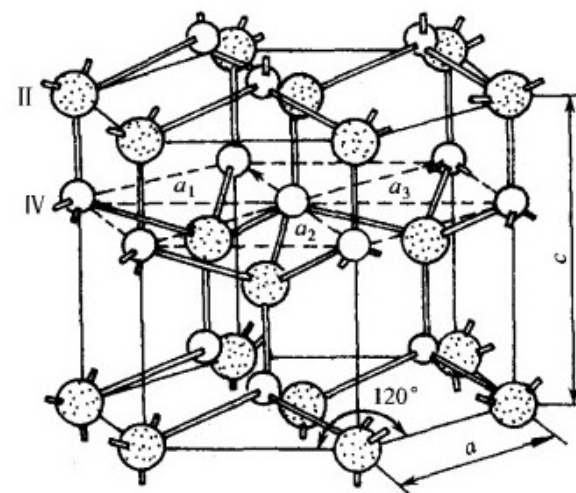
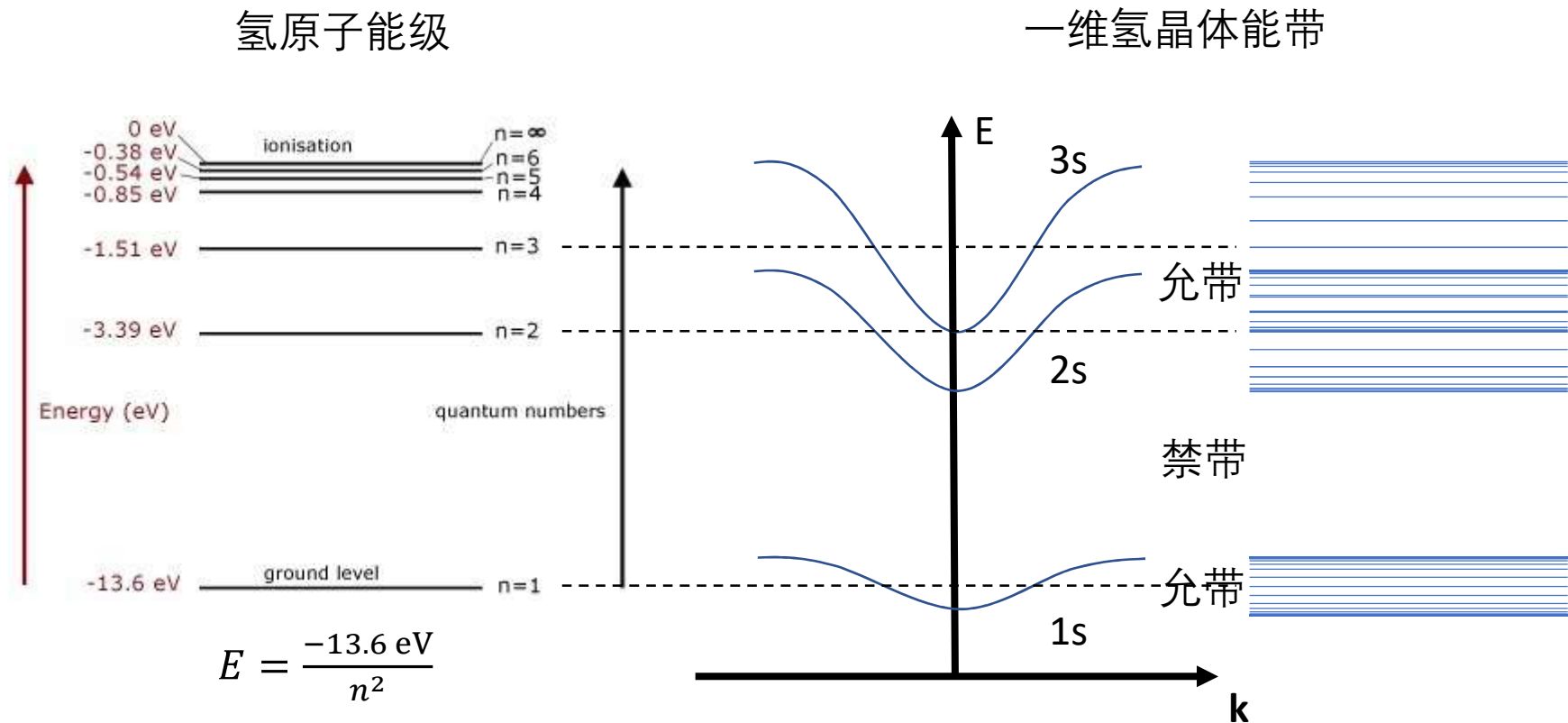


图 1-3 纤锌矿型结构

六方纤锌矿结构

已知晶体结构，如何得出能带结构？

原子能级的展宽构成能带



紧束缚模型:

原子波函数线性组合→晶体波函数（布洛赫波）

原子能级→晶体能带（在原子能级上下展宽）

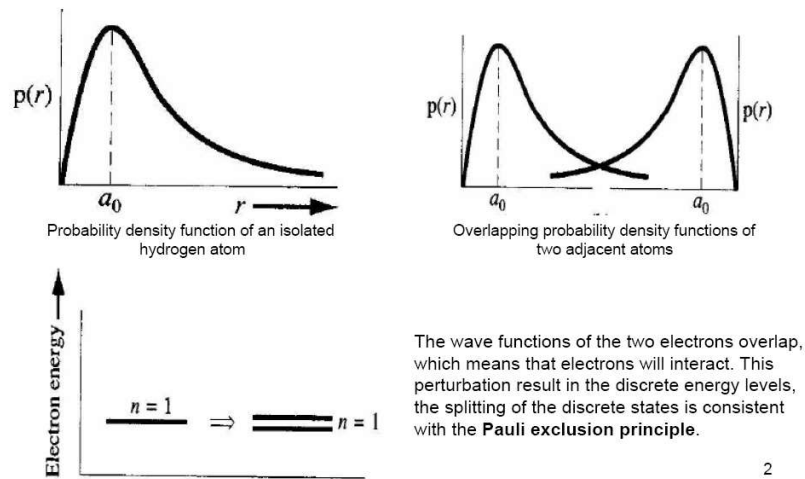
半导体能带的形成

- 与一维氢原子晶体类似，当多电子原子形成晶体时，原来分属于N个原子的相同的原子能级将分裂、展开形成准连续的能带

两个原子波函数交叠形成成键、反键轨道

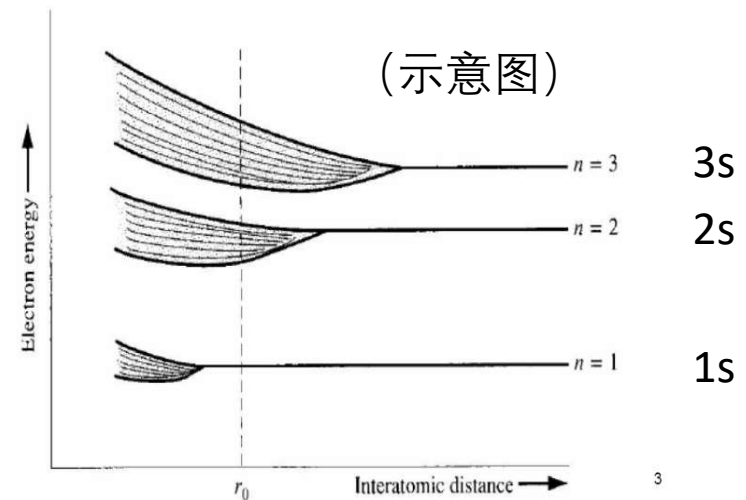
N个原子波函数交叠形成N个轨道（能带）
电子填入其中

Formation of Energy Band



2

Schematic of Energy Band



3

注意，能带有两个功能：1.导电；2.成键，稳定晶体结构

半导体能带的特点

- 外层电子（价电子）波函数交叠大，共有化运动强，能级分裂明显，能带宽；内层电子波函数交叠小，共有化运动弱，能级分裂小，能带窄
- 能带宽+填满下半部分=强共价键，稳定晶体结构
 - 能带窄+填满=基本没有贡献：“紧束缚近似”

一维紧束缚近似中

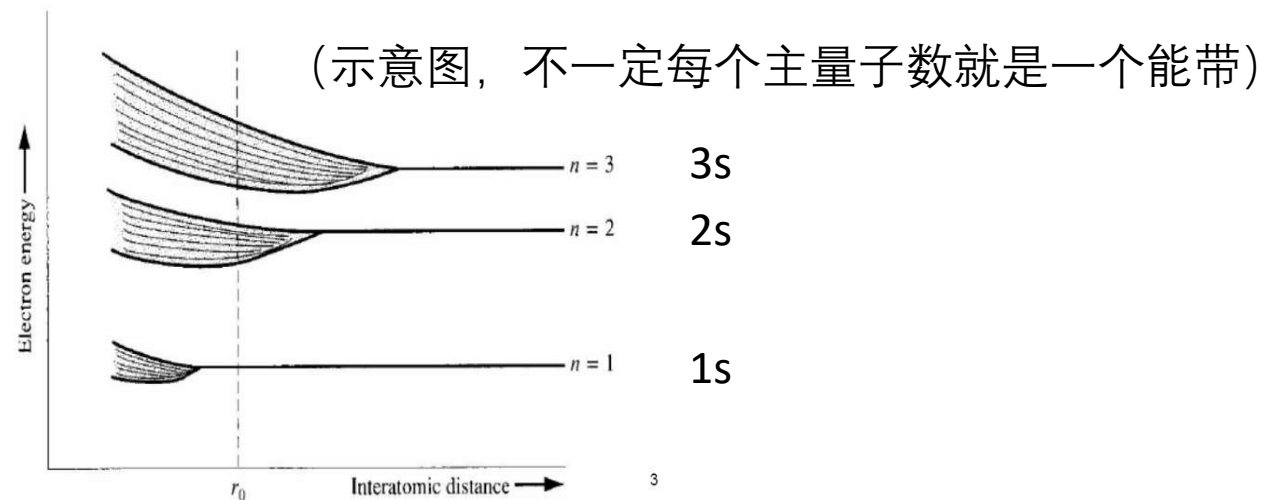
$$E = \hbar\omega = E_0 - 2T \cos ka$$

波函数交叠 T 直接影响能带宽度

半导体能带的特点

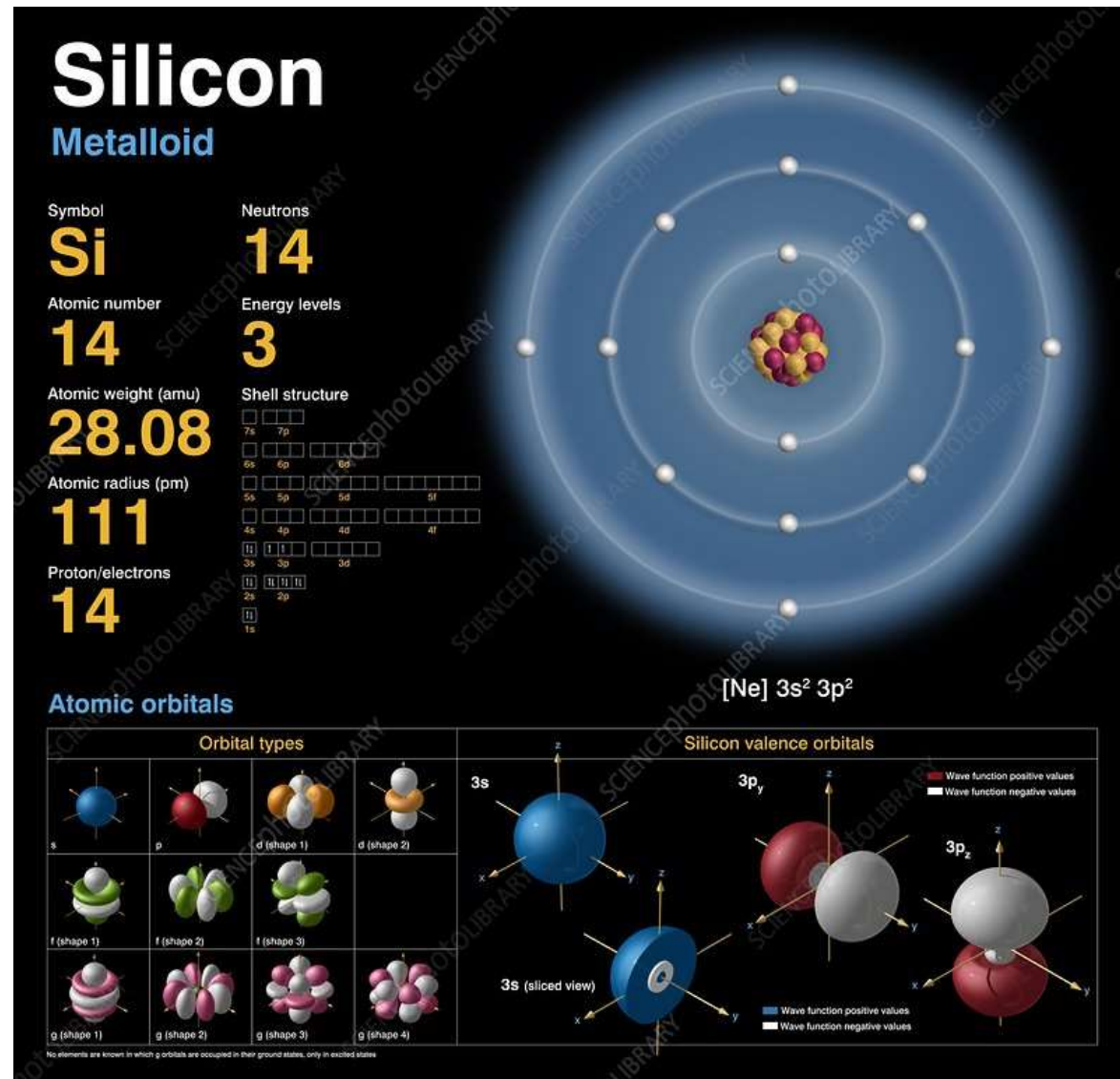
- 展开的能带称为允带，允带间的能量范围称为禁带
 - 禁带的能量范围不能存在电子
 - 禁带可能有多个，但是我们通常只讨论能级填充上限附近的一个

Schematic of Energy Band



硅

- $1s^2$
- $2s^2$
- $2p^6$
- $3s^2$
- $3p^2$
- 最外层原子轨道参与成键，形成能带



硅能带的形成：紧束缚模型

- 是否直接3s、3p轨道线性组合就得到了硅的电子波函数？

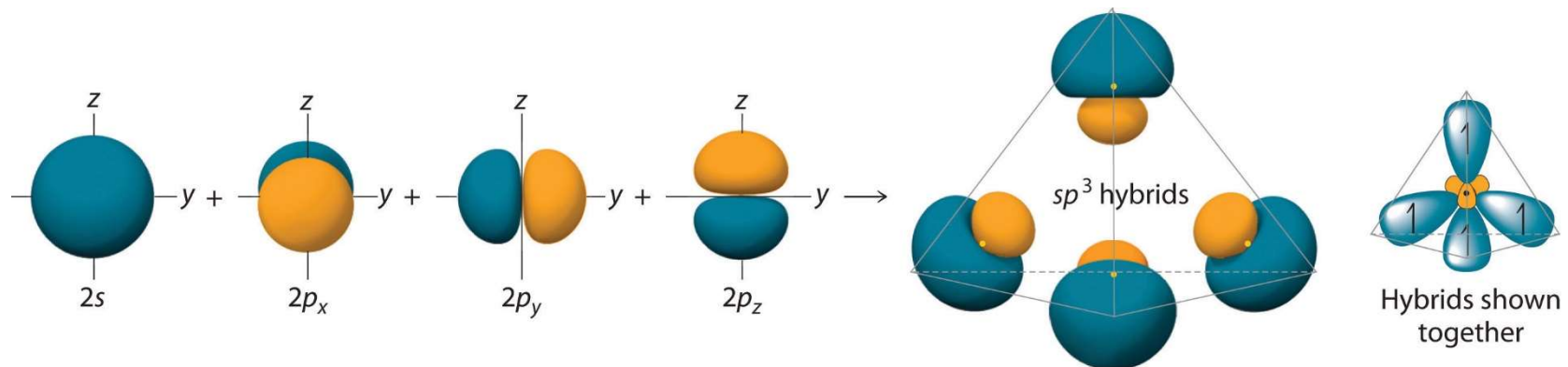
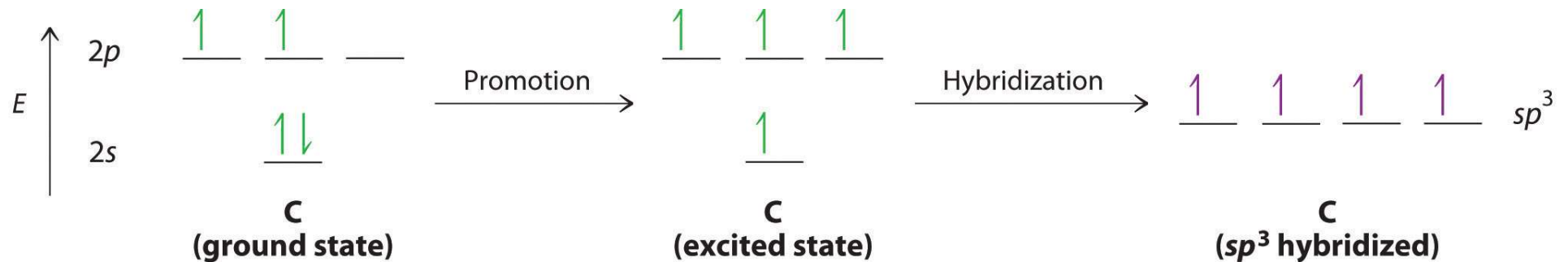
$$\psi(\mathbf{x}) = \frac{1}{\sqrt{N^3}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \psi_{3p}(\mathbf{x} - \mathbf{R}) \quad (\text{示意})$$

- 然后计算平均能量就得到了能带？

$$\begin{aligned} \int \psi(\mathbf{x}, t)^* \hat{E} \psi(\mathbf{x}, t) dV &\sim \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \int \psi_{3p}(\mathbf{x})^* \hat{H} \psi_{3p}(\mathbf{x} - \mathbf{R}) dV & (\text{示意}) \\ &= E_{3p} - T e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}} - T e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}} \end{aligned}$$

硅能带的形成：轨道杂化

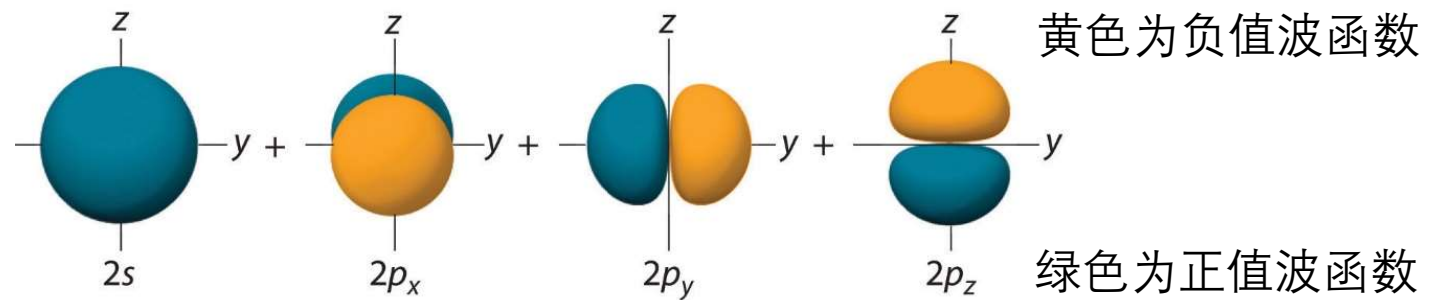
- 与氢原子晶体不同，当多电子原子形成晶体时，原子的相近能级可能会先杂化，再交叠形成能带
- 为什么不直接成键，而是需要先杂化？



(例子为碳；硅类似，把2s2p改为3s3p即可)

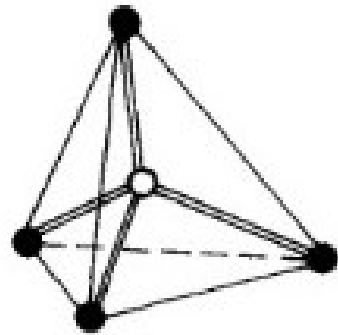
轨道杂化的定量表述

- 轨道杂化也是线性组合的一种
- $\psi_{sp^3-1} = (\psi_s + \psi_{p_x} + \psi_{p_y} + \psi_{p_z})/2$
- $\psi_{sp^3-2} = (\psi_s + \psi_{p_x} - \psi_{p_y} - \psi_{p_z})/2$
- $\psi_{sp^3-3} = (\psi_s - \psi_{p_x} - \psi_{p_y} + \psi_{p_z})/2$
- $\psi_{sp^3-4} = (\psi_s - \psi_{p_x} + \psi_{p_y} - \psi_{p_z})/2$

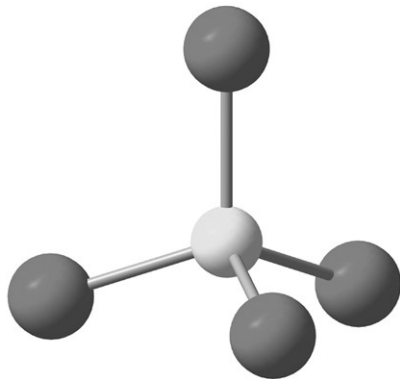


sp^3 杂化与正四面体配位

中心原子位于正四面体中心，配位原子位于正四面体四个顶点

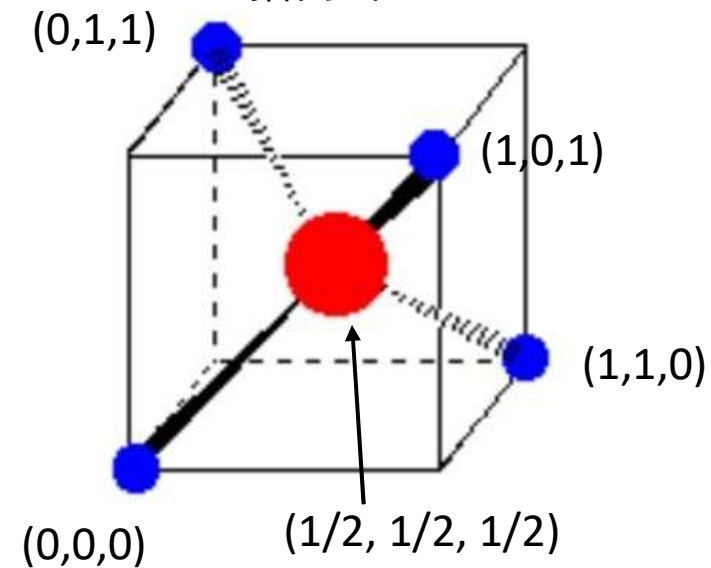


(a) 正四面体结构



正四面体配位的另一种表示方法

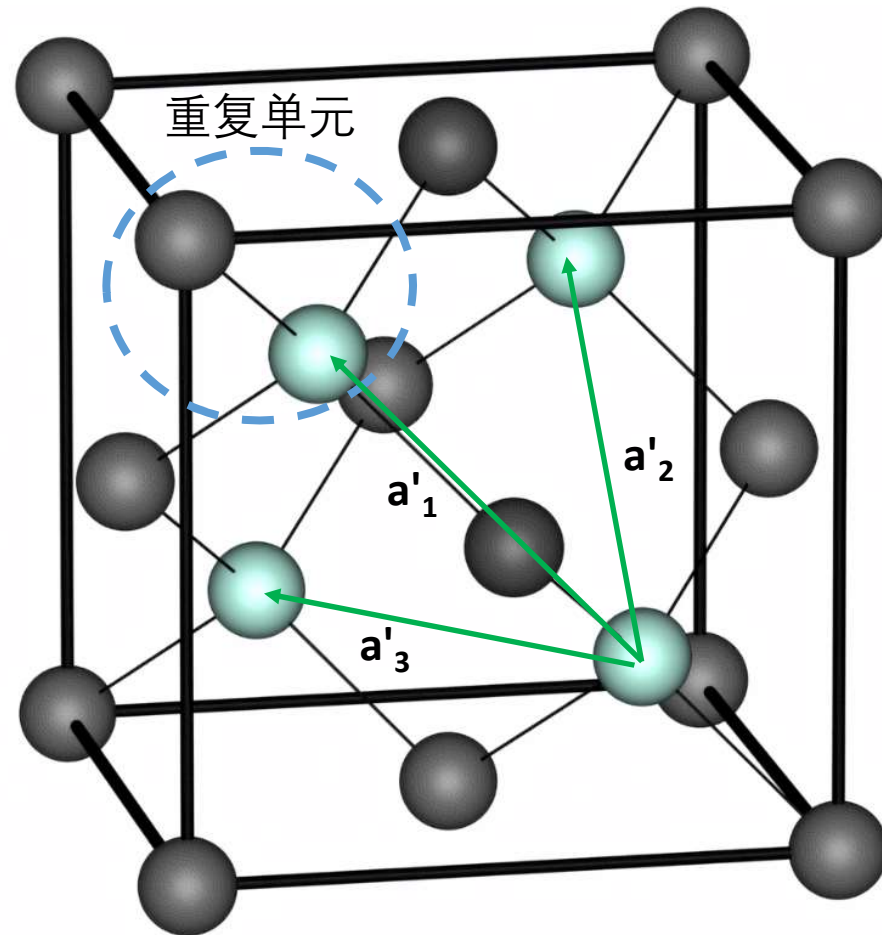
$\psi_{sp^3-1} = (\psi_s + \psi_{p_x} + \psi_{p_y} + \psi_{p_z})/2$ 指向性很强。
指向哪里？



sp^3 杂化：和相邻原子波函数重叠更多，键能 T 更大，晶体更加稳定

硅能带：紧束缚近似

- 硅的原胞包含两个硅原子（记作 α 、 β ）
- 每个硅原子有四个 sp^3 原子轨道，可组合出 $8N$ （ N 为原胞数）个波函数/状态（暂时不考虑自旋）
- 硅的原胞的正格矢为 \mathbf{a}'_1 、 \mathbf{a}'_2 、 \mathbf{a}'_3



硅能带：紧束缚近似

- 利用原子轨道线性组合，得到波函数，近似满足薛定谔方程

$$\psi_k(x) = \frac{1}{\sqrt{8N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \left(\sum_{j=1}^4 \alpha_{jk} \psi_{sp^3-\alpha}(\mathbf{x} - \mathbf{R}) + \sum_{j=1}^4 \beta_{jk} \psi_{sp^3-\beta}(\mathbf{x} - \mathbf{R}) \right)$$

归一化系数

“波形”式线性组合

硅原子 α 、 β 的4个 sp^3 轨道，可定义为 $\phi_k(\mathbf{x} - \mathbf{R})$

- 求其平均能量

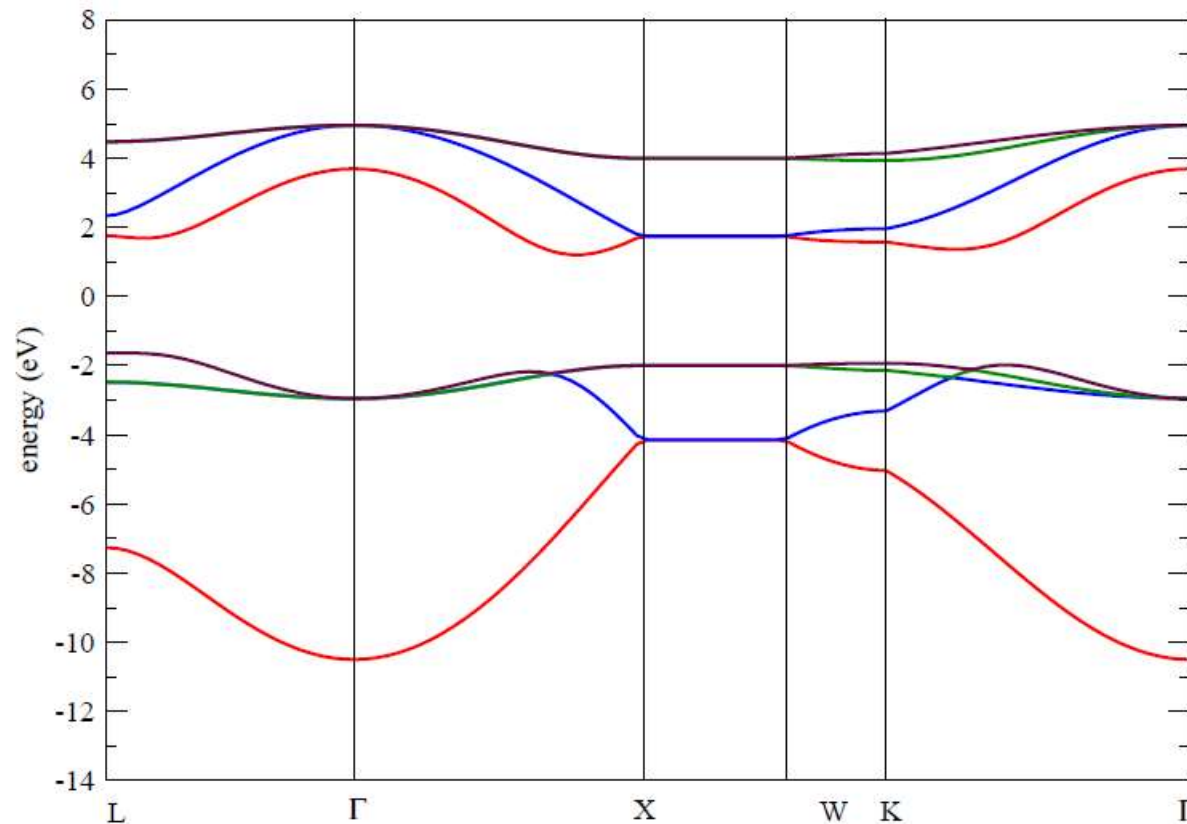
波函数和自己及相邻波函数的交叠

$$\int \psi_k(\mathbf{x}, t)^* \hat{E} \psi_k(\mathbf{x}, t) dV \sim \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \int \phi_k(\mathbf{x} - \mathbf{R})^* \hat{H} \phi_k(\mathbf{x} - \mathbf{R}) dV$$

计算较复杂，不再演示

硅能带：紧束缚近似

仅考虑硅原子和最近邻的波函数交叠



总共8条能带（ $8N$ 个波函数，每条能带 N 个波函数）

下面 $4N$ 条能带和上面 $4N$ 条能带之间有明显的禁带（带隙）

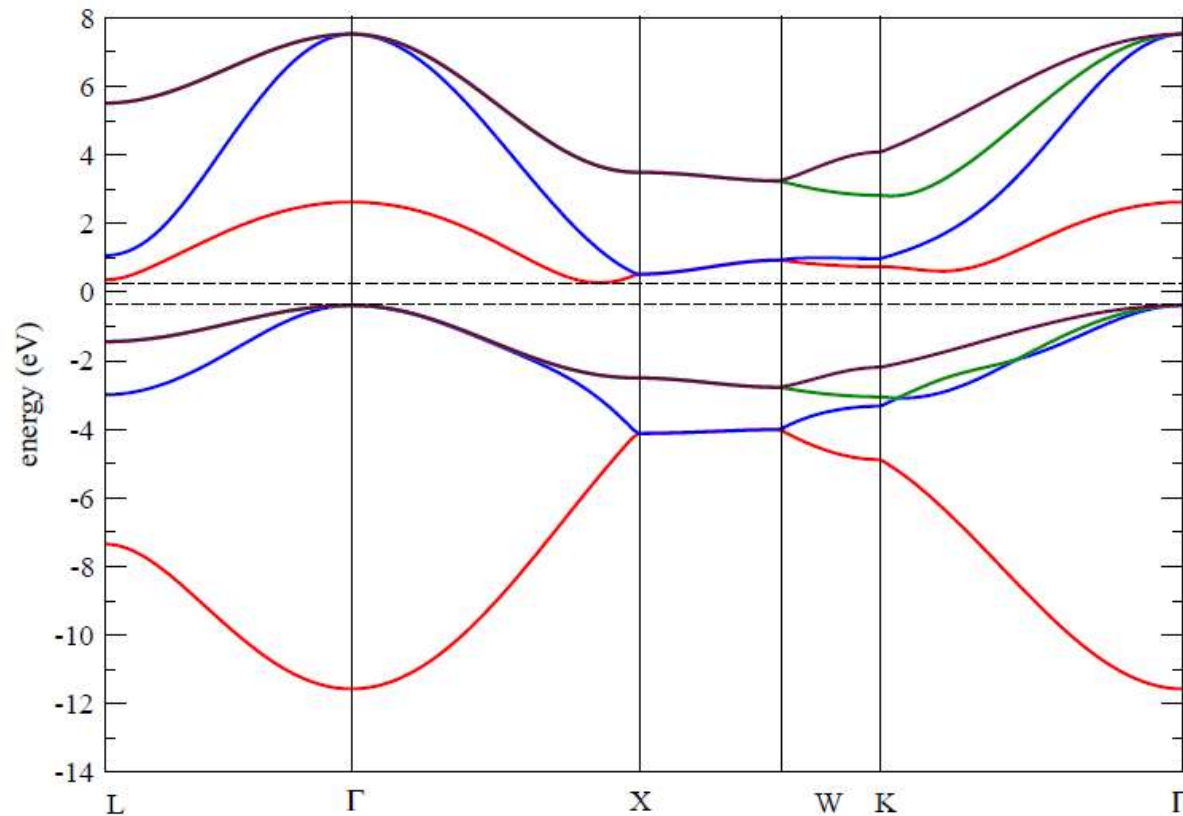
带隙宽度接近3.5 eV，和实验值不符（实验约1.12 eV）

Figure 2.4: Silicon bands including 1st neighbors only in the sum (2.1)

<http://materia.fisica.unimi.it/manini/theses/cinquanta.pdf>

硅能带：紧束缚近似

仅考虑硅原子、最近邻和次近邻的波函数交叠



总共8条能带（ $8N$ 个波函数，每条能带 N 个波函数）

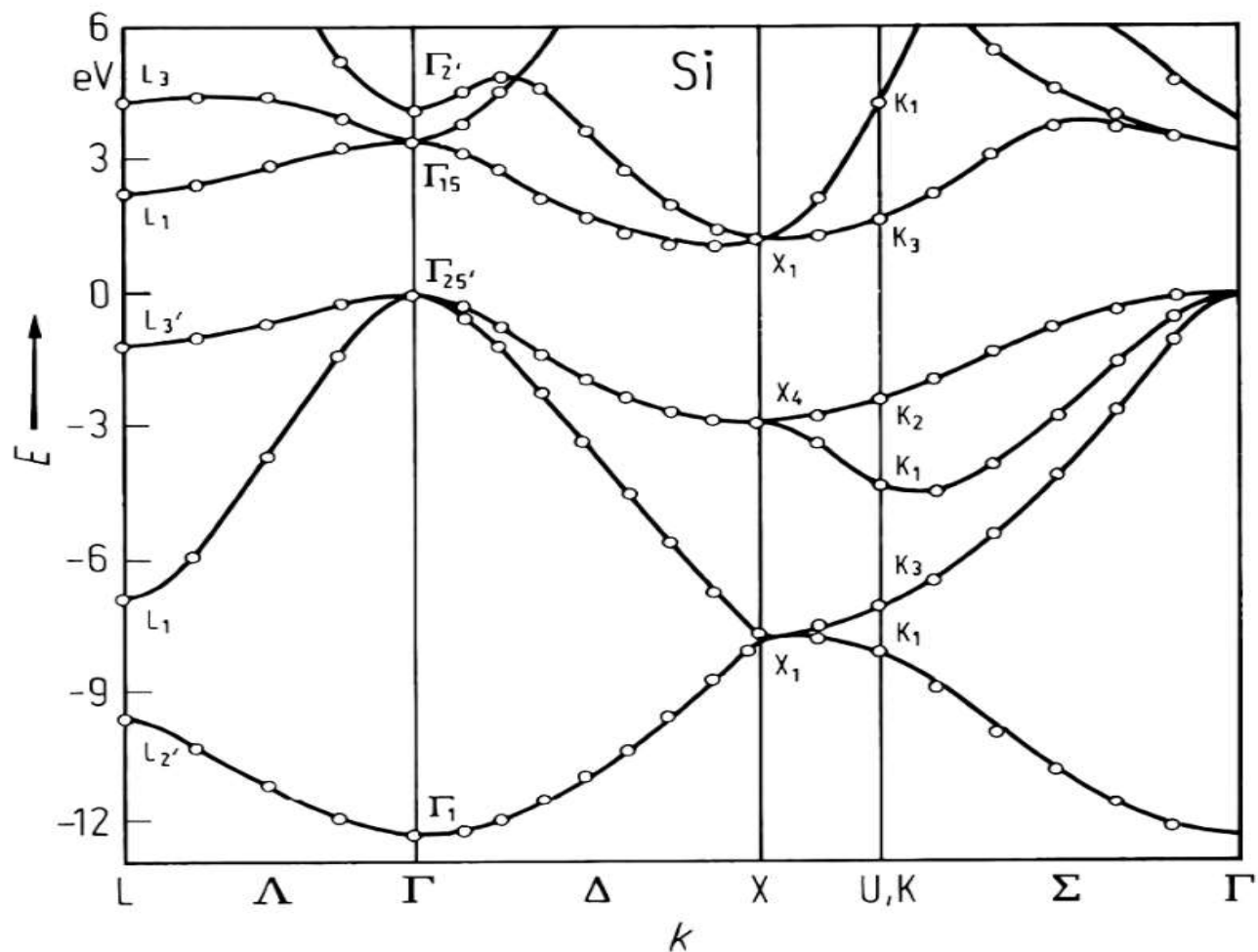
下面 $4N$ 条能带和上面 $4N$ 条能带之间有明显的禁带（带隙）

带隙宽度约1 eV，和实验值相符（实验约1.12 eV）

Figure 2.5: silicon bands cutting of on 2nd neighbors

<http://materia.fisica.unimi.it/manini/theses/cinquanta.pdf>

严格计算得到的硅能带



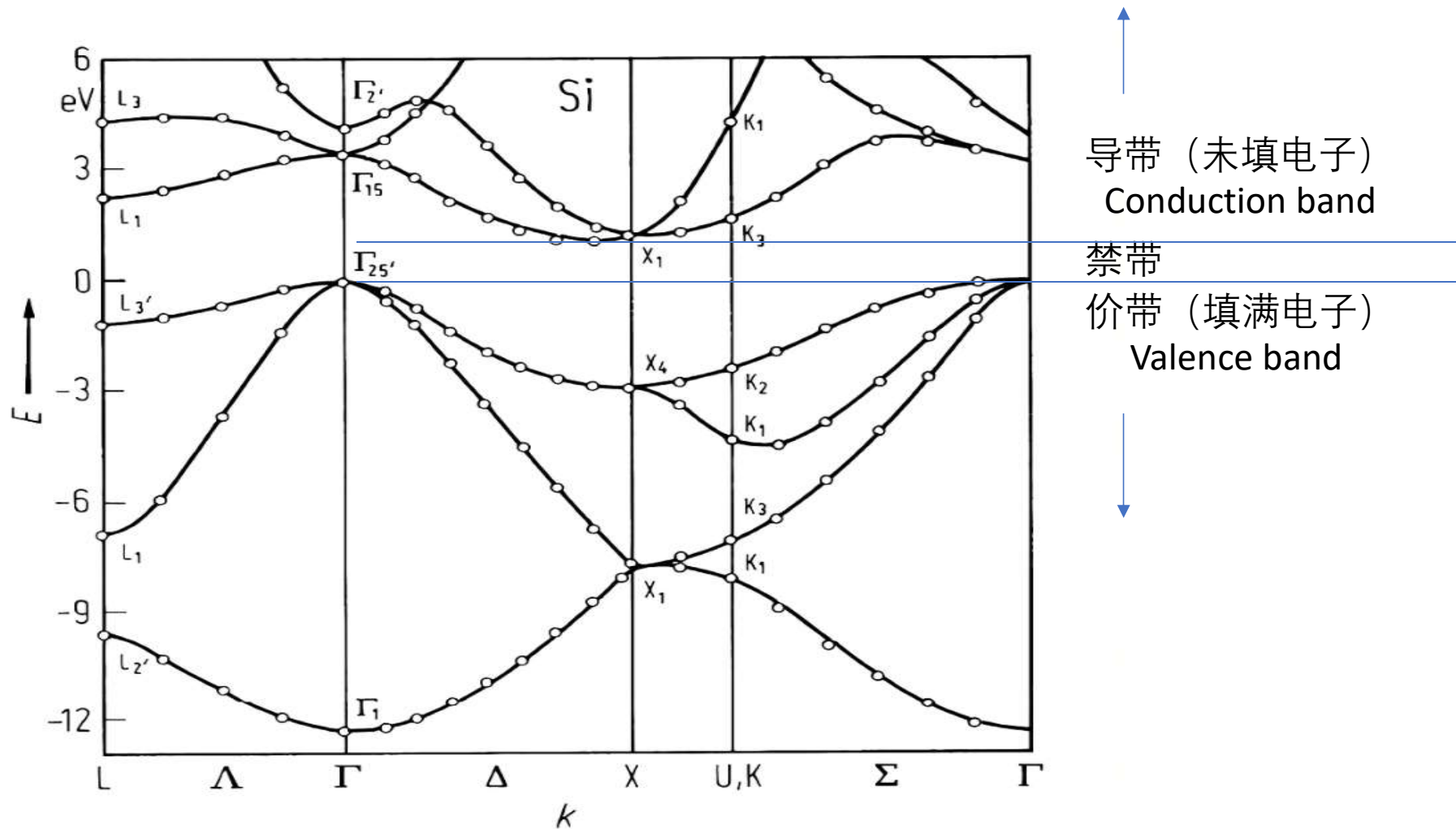
总共8条能带 ($8N$ 个波函数, 每条能带 N 个波函数)

下面 $4N$ 条能带和上面 $4N$ 条能带之间有明显的禁带 (带隙)

硅的电子填到哪里? (N 个原胞, 每个原胞2个硅原子, 硅原子4个 sp^3 轨道中各一个电子)

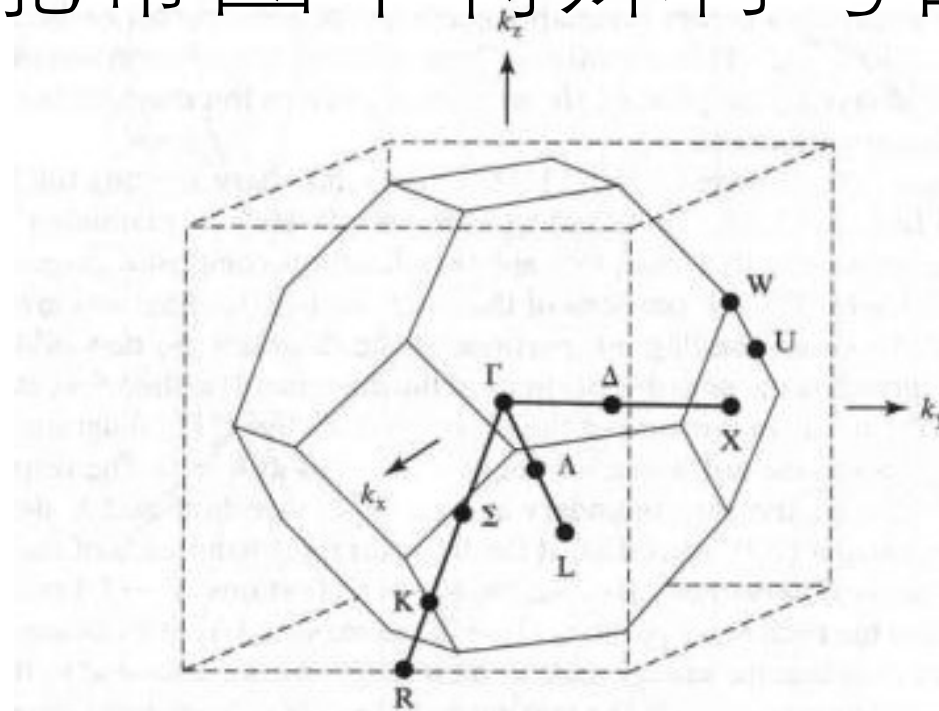
k : 三维, 较复杂; 布里渊区中注意 $\Gamma X K L$ 这几个点

硅能带的详细结构



k : 三维, 较复杂; 布里渊区中注意 Γ XKL这几个点

能带图中特殊符号的意义



Γ : $\mathbf{k} = 0$

ΓX : $\langle 100 \rangle$ 方向

ΓK : $\langle 110 \rangle$ 方向

ΓL : $\langle 111 \rangle$ 方向

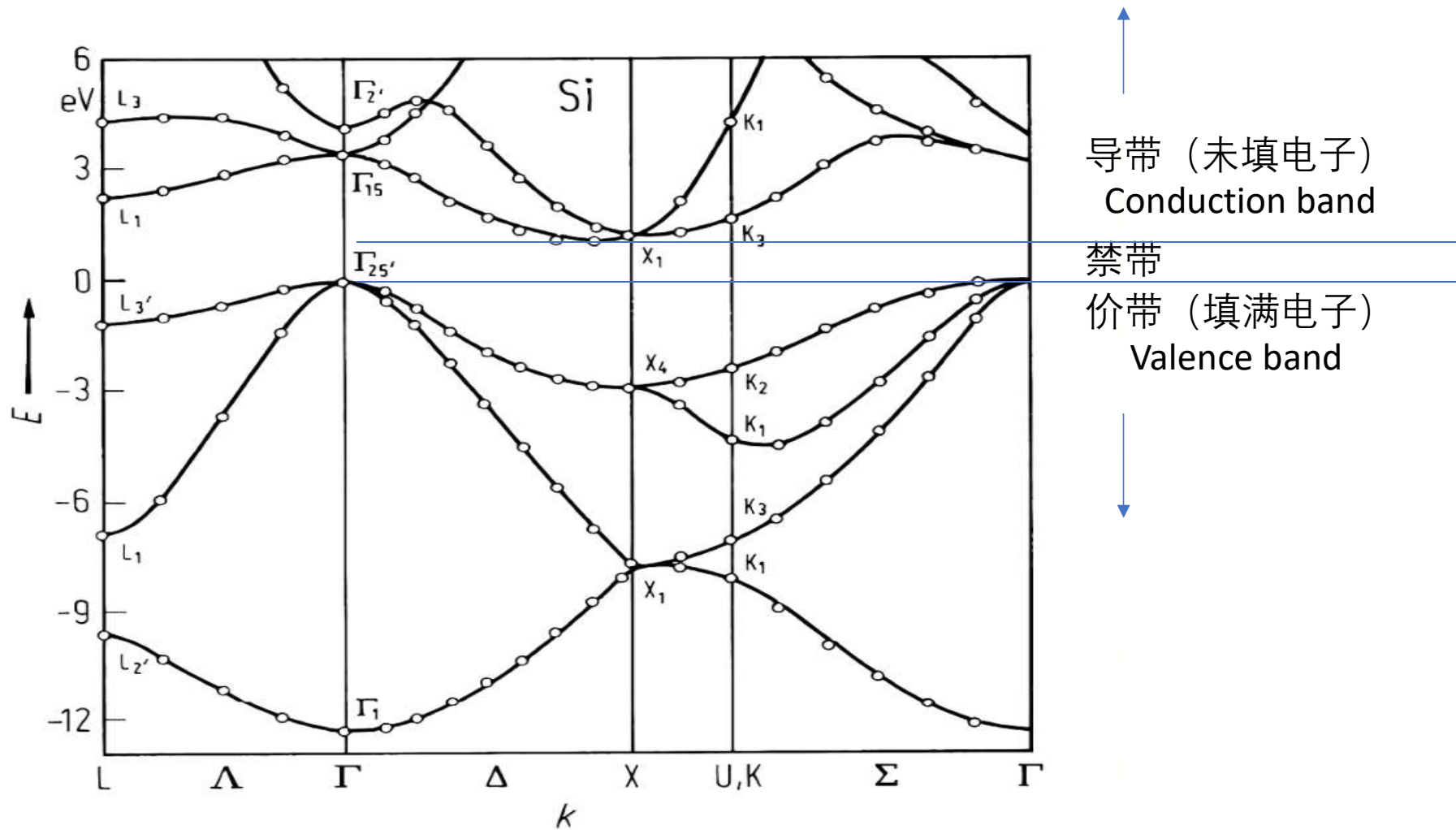
3.12 First Brillouin zone for materials crystallizing in the diamond and silicon structure. (After Blakemore.^[1] Reprinted with permission.)

Γ ... identifies the zone center ($k = 0$)

X ... denotes the zone end along a $\langle 100 \rangle$ direction, and

L ... denotes the zone end along a $\langle 111 \rangle$ direction.

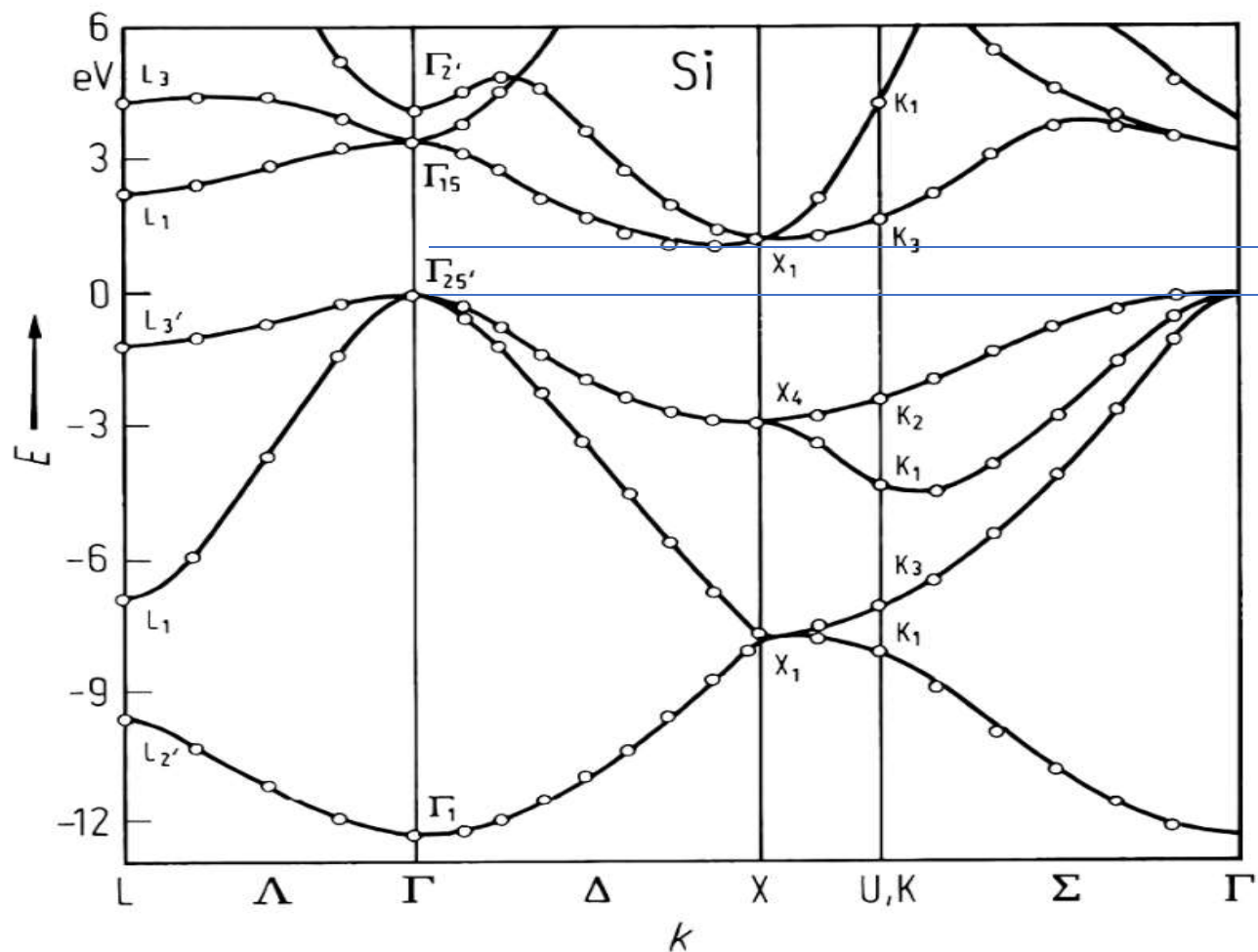
硅能带的详细结构



k : 三维, 较复杂; 布里渊区中注意 Γ XKL这几个点

硅能带的详细结构

半导体中由于很多原因
(后述)，导带底和价带顶会填一些电子/空穴



导带 (未填电子)

禁带

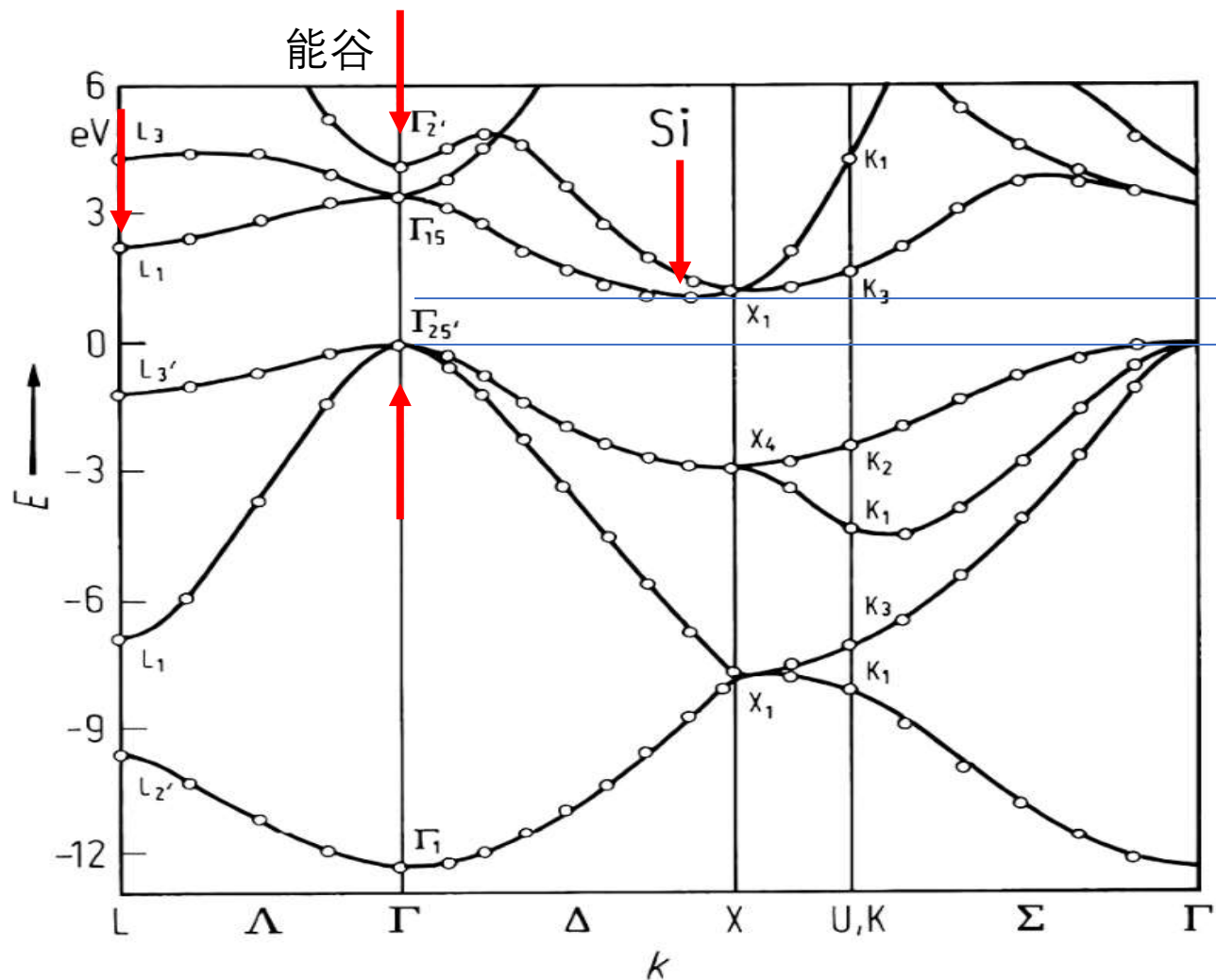
价带 (填满电子)

导带的极小值和价带的
极大值也叫做“能谷”

导带底 (最小值) 和价
带顶 (最大值) 分别在
哪里?

k : 三维, 较复杂; 布里渊区中注意 Γ XKL这几个点

硅能带的详细结构



半导体中由于很多原因
(后述)，导带底和价
带顶会填一些电子/空穴

导带三种能谷
 Γ 、 X 、 L

导带 (未填电子)

禁带

价带 (填满电子)

价带三条能带

导带的极小值和价带的
极大值也叫做“能谷”

导带底 (最小值) 和价
带顶 (最大值) 分别在
哪里?

k : 三维, 较复杂; 布里渊区中注意 Γ X K L 这几个点

硅的导带底

- 导带底 \mathbf{k}_0 : Γ X方向 ([100]方向某处)
- 能带具有明显各向异性

$$E(\mathbf{k}) \sim E(\mathbf{k}_0) + \underbrace{(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)}_{\text{行向量}} \cdot \frac{\hbar^2}{2} m_n^{*-1} \cdot \underbrace{(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)}_{\text{列向量}}$$

$$m_n^* = \begin{pmatrix} m_{nx}^* & 0 & 0 \\ 0 & m_{ny}^* & 0 \\ 0 & 0 & m_{nz}^* \end{pmatrix} \quad m_n^{*-1} = \begin{pmatrix} m_{nx}^{*-1} & 0 & 0 \\ 0 & m_{ny}^{*-1} & 0 \\ 0 & 0 & m_{nz}^{*-1} \end{pmatrix}$$

- $m_{nx}^* (\sim 0.92m) > m_{ny}^* = m_{nz}^* (\sim 0.19m)$
 - 对角化的三个轴就是x、y、z

硅的导带底等能面

- 导带底 \mathbf{k}_0 : Γ X方向 ([100]方向某处)
- 能带具有明显各向异性: x方向 (称为纵向 longitudinal) 显著重于y、z方向 (称为横向 transverse)
- $m_{nx}^*(\sim 0.92m) > m_{ny}^* = m_{nz}^*(\sim 0.19m)$

$$\frac{(k_x - k_{x0})^2}{m_{nx}^*} + \frac{(k_y - k_{y0})^2}{m_{ny}^*} + \frac{(k_z - k_{z0})^2}{m_{nz}^*} = \frac{2(E - E(\mathbf{k}_0))}{\hbar^2} \quad \text{为球心在}\mathbf{k}_0\text{的椭球面}$$

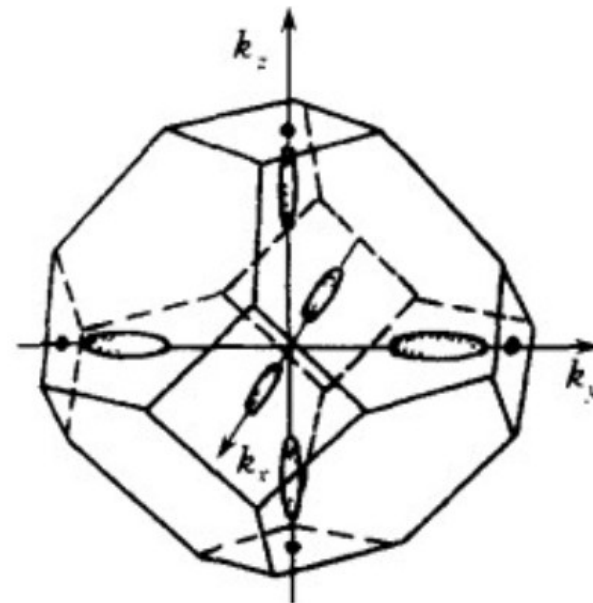
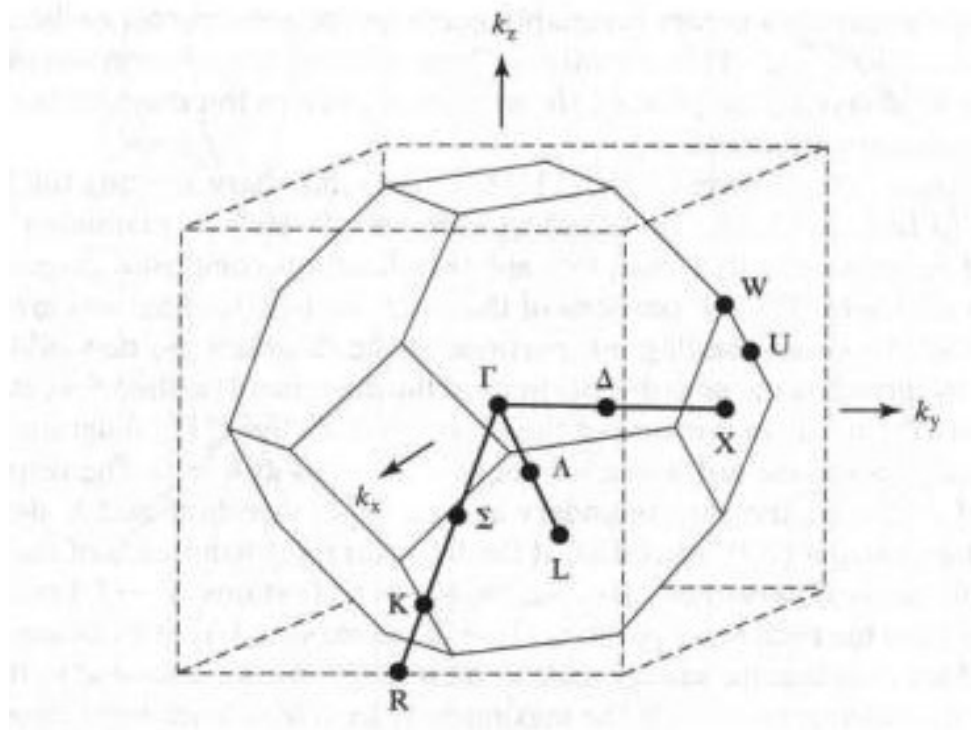
x方向比y、z方向长一些 ($\sqrt{0.92}:\sqrt{0.19}$)

硅的导带底和导带底等能面

- 导带底 \mathbf{k}_0 : Γ X方向 ([100]方向某处)
- $\langle 100 \rangle$ 对应的六个方向均有导带底 (能谷)

布里渊区

等能面



例子：运动方程

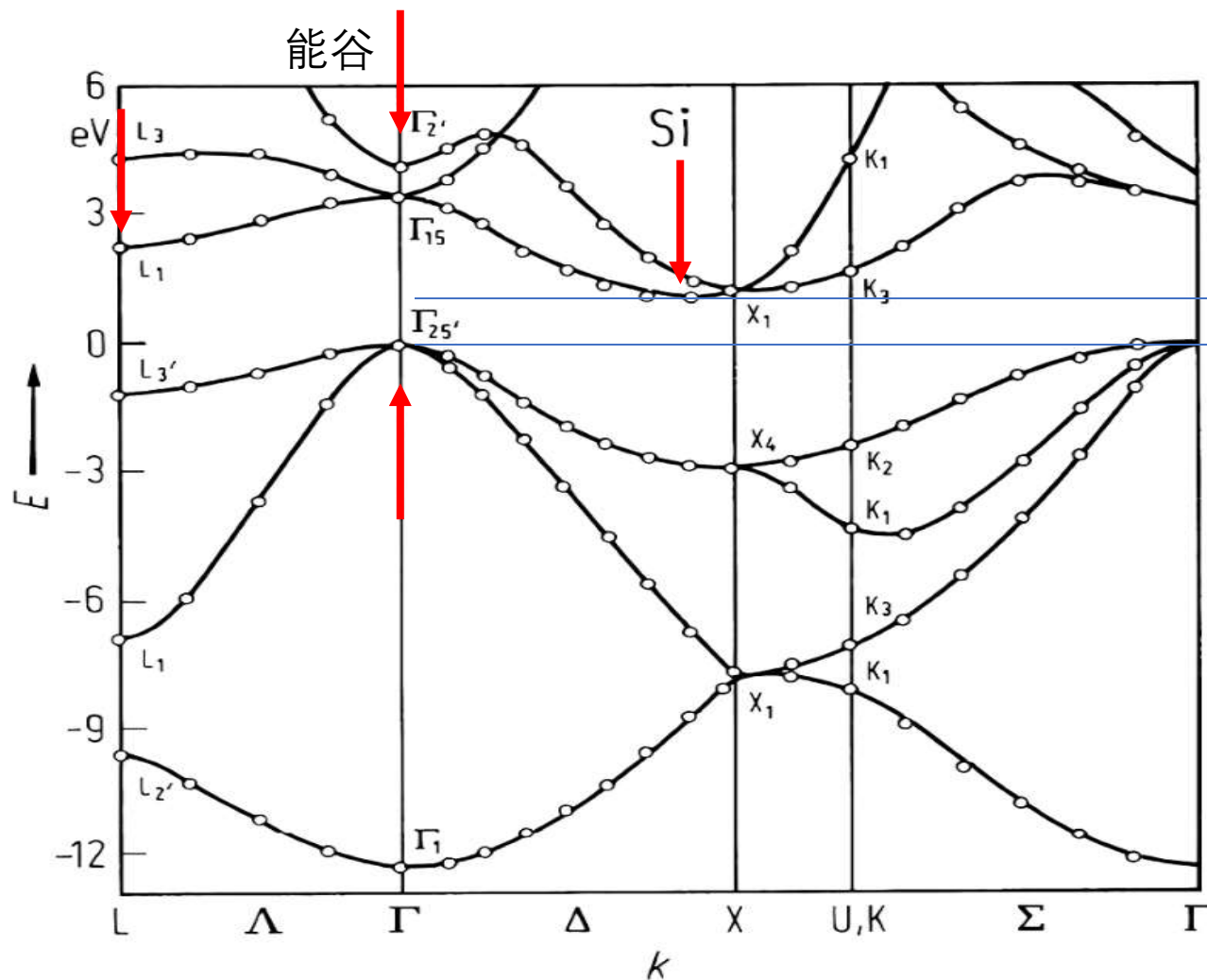
- 硅的[100]导带底有一个电子。向x、y、z方向分别施加相同的电场力F，求加速度之比。

$$m_n^* = \begin{pmatrix} m_{nx}^* & 0 & 0 \\ 0 & m_{ny}^* & 0 \\ 0 & 0 & m_{nz}^* \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{F} = \begin{pmatrix} m_{nx}^* & 0 & 0 \\ 0 & m_{ny}^* & 0 \\ 0 & 0 & m_{nz}^* \end{pmatrix} \mathbf{a}$$

$$\begin{pmatrix} a_x \\ a_y \\ a_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1/m_{nx}^* & 0 & 0 \\ 0 & 1/m_{ny}^* & 0 \\ 0 & 0 & 1/m_{nz}^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} F_x \\ F_y \\ F_z \end{pmatrix}$$

硅能带的详细结构



半导体中由于很多原因
(后述)，导带底和价
带顶会填一些电子/空穴

↑ 导带三种能谷
 Γ, X, L, Γ

导带 (未填电子)

禁带

价带 (填满电子)

↓ 价带三条能带

导带的极小值和价带的
极大值也叫做“能谷”

导带底 (最小值) 和价
带顶 (最大值) 分别在
哪里?

k : 三维, 较复杂; 布里渊区中注意 Γ, X, K, L 这几个点

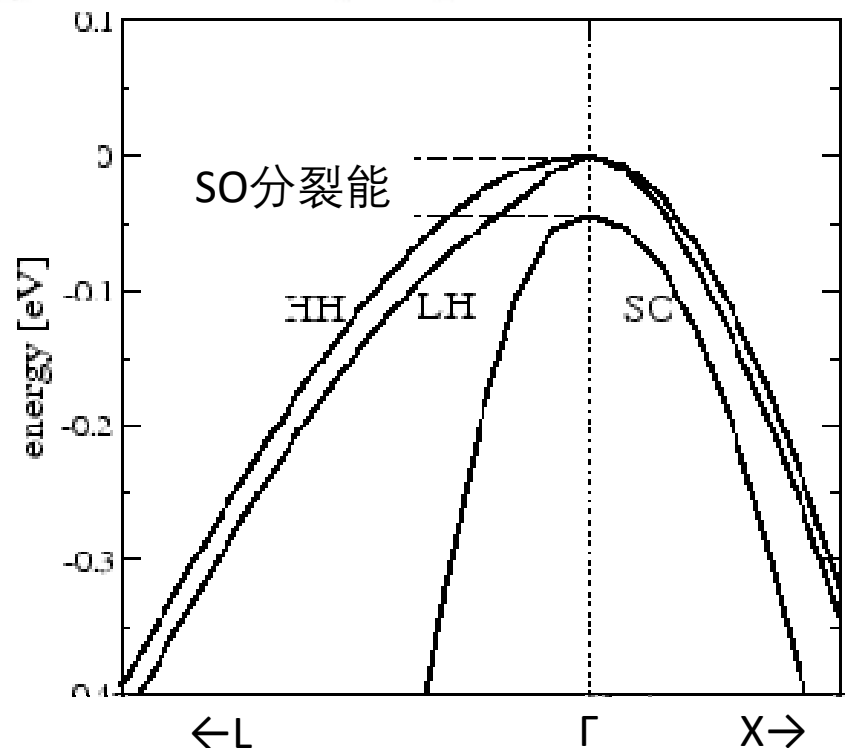
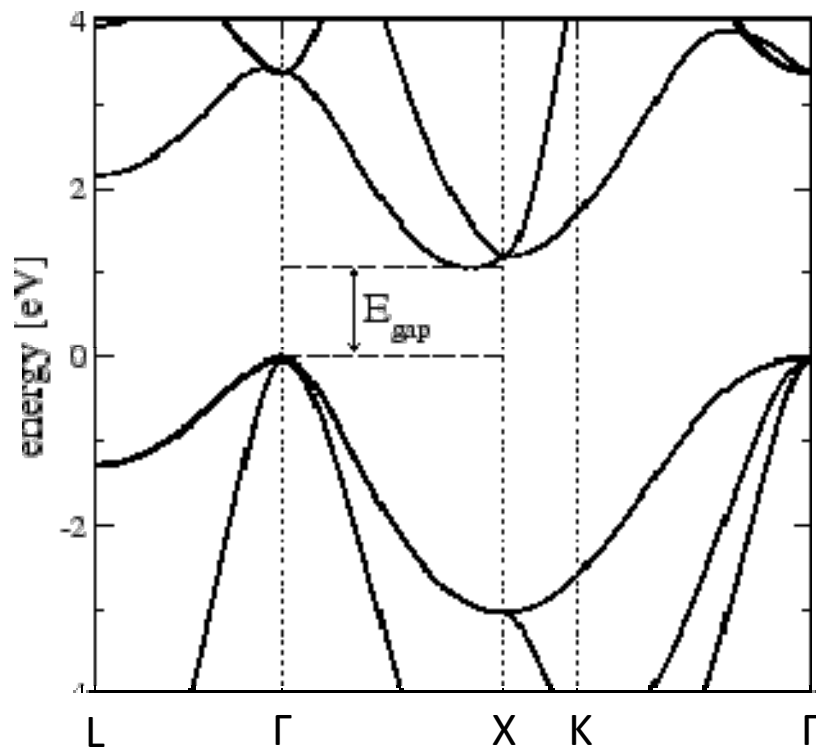
硅的价带顶

- 价带顶 \mathbf{k}_0 : Γ 点 ($\mathbf{k}_0 = \mathbf{0}$)
- 能带不具有明显各向异性
- 能带分为3支, 有效质量不同, 在 Γ 点处能量大致相等
- 分别叫做重空穴带 m_{ph}^* (heavy)、轻空穴带 m_{pl}^* (light)、自旋-轨道耦合(spin-orbit)产生的“第三个”带 m_{p3}^*
 - 其中, 重空穴带、轻空穴带在 Γ 点处能量完全相等
 - 自旋-轨道耦合带在 Γ 点处能量略低 (-0.04 eV)
- $m_{ph}^* \sim 0.53m$, $m_{pl}^* \sim 0.16m$, $m_{p3}^* \sim 0.25m$

硅的价带顶

- 到底哪一支是重空穴带，哪一支是轻空穴带，哪一支是自旋-轨道耦合带？

轻重空穴带 $E(\mathbf{k}) = -Ak^2 \mp \sqrt{B^2k^4 + C^2(k_x^2k_y^2 + k_y^2k_z^2 + k_z^2k_x^2)}$



硅的价带顶等能面

- 价带顶 \mathbf{k}_0 : Γ 点 ($\mathbf{k}_0 = \mathbf{0}$)
- 能带不具有明显各向异性

$$E(\mathbf{k}) \sim E(\mathbf{k}_0) + \underbrace{(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)}_{\text{行向量}} \cdot \frac{\hbar^2}{2} m_p^{*-1} \cdot \underbrace{(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)}_{\text{列向量}}$$

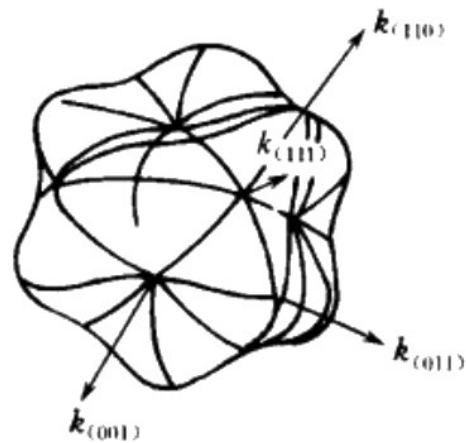
$$m_p^* = \begin{pmatrix} m_p^* & 0 & 0 \\ 0 & m_p^* & 0 \\ 0 & 0 & m_p^* \end{pmatrix} = m_p^* I \quad \text{为一个数}$$

$$\frac{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2}{m_p^*} = \frac{2(E - E(\mathbf{0}))}{\hbar^2} \quad \text{为球心在}\Gamma\text{点的球面}$$

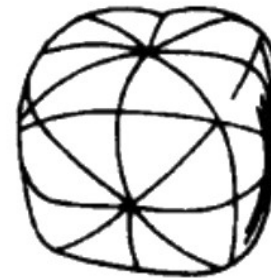
严格来讲更加复杂一些

硅的价带顶等能面

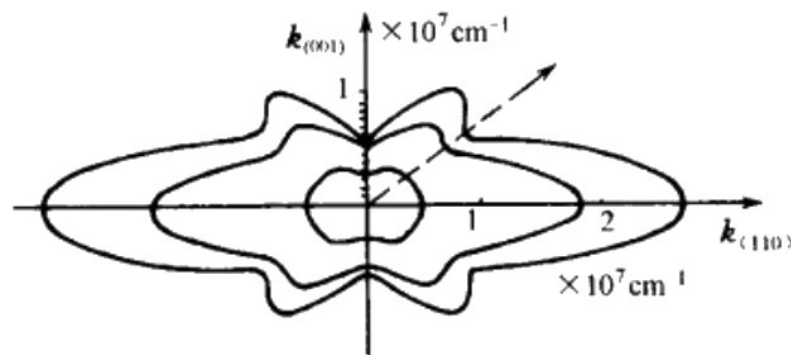
k 较大时, 还应计入4次项 $E(\mathbf{k}) = E(0) + \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m_p^*} + O(k^4)$



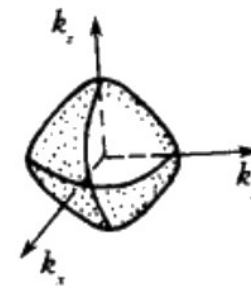
(a) 重空穴能值较高的情况



(b) 重空穴能值较低的情况



(c) (110) 平面等能面截面图



(d) 轻空穴等能面

图 1-25 重空穴和轻空穴 k 空间等能面示意图

例子：空穴态密度

波矢之间的间距： $\Delta k = \frac{2\pi}{L}$

k空间中单位体积含有的波函数（电子态）的数目： $\frac{dZ}{dk^3} = \left(\frac{1}{\Delta k}\right)^3 = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3$

考虑自旋再乘以2

态密度：单位能量中电子态的数目 E到E+dE之间可取的波矢有多少个？

E到E+dE之间的体积是等能面包围的体积相减，即 $4\pi/3 [(k+dk)^3 - k^3] = 4\pi k^2 dk$

因此 $dZ = 2 \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 4\pi k^2 dk$ 价带顶能量 E_v

$$E = E_v - \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m_p^*} \quad k = |\mathbf{k}| = \frac{\sqrt{2m_p^*(E_v - E)}}{\hbar} \quad \frac{dE}{dk} = -\frac{d}{dk} \frac{\hbar^2 k^2}{2m_p^*} = -\frac{\hbar^2}{m_p^*} k = -\frac{\hbar \sqrt{2m_p^*(E_v - E)}}{m_p^*}$$

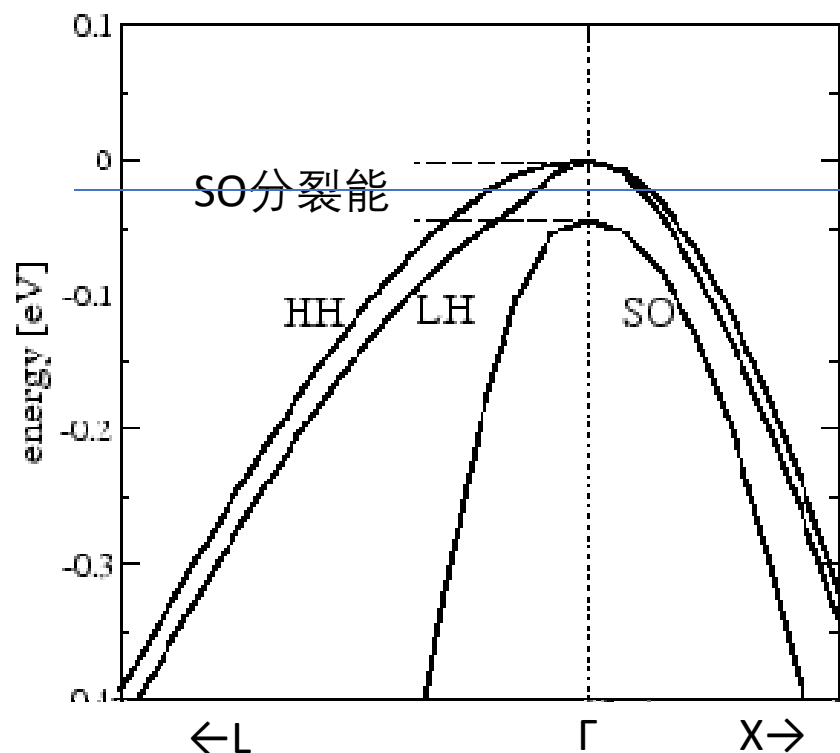
$$\text{态密度 DOS} = \left| \frac{dZ}{dE} \right| = 2 \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 4\pi \frac{2m_p^*(E_v - E)}{\hbar^2} \frac{m_p^*}{\hbar \sqrt{2m_p^*(E_v - E)}} = \frac{L^3 m_p^* \sqrt{2m_p^*(E_v - E)}}{\pi^2 \hbar^3}$$

注意：每个空穴带都有一个态密度

空穴的种类

态密度
$$\text{DOS} = \left| \frac{dZ}{dE} \right| = \frac{L^3 m_p^* \sqrt{2m_p^* (E_v - E)}}{\pi^2 \hbar^3}$$

注意：每个空穴带都有一个态密度



电子填到价带顶

问：主要是哪一种空穴？

例子：电子态密度

波矢之间的间距： $\Delta k = \frac{2\pi}{L}$

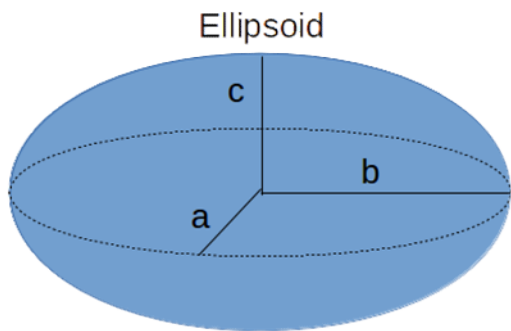
k空间中单位体积含有的波函数（电子态）的数目： $\frac{dZ}{dk^3} = \left(\frac{1}{\Delta k}\right)^3 = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3$

考虑自旋再乘以2

态密度：单位能量中电子态的数目 E到E+dE之间可取的波矢有多少个？

当等能面为椭球形时，E到E+dE之间的体积是？

椭球的体积是？



$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} + \frac{z^2}{c^2} = 1$$

椭球面方程

$$V = \frac{4}{3}\pi abc$$

椭球体积

令 $k = |\mathbf{k}| = \frac{\sqrt{2m(E - E(\mathbf{k}_0))}}{\hbar}$

三个半轴有 $k_x = \sqrt{\frac{m_{nx}^*}{m}} k$ $k_y = \sqrt{\frac{m_{ny}^*}{m}} k$ $k_z = \sqrt{\frac{m_{nz}^*}{m}} k$

例子：电子态密度

波矢之间的间距： $\Delta k = \frac{2\pi}{L}$

k空间中单位体积含有的波函数（电子态）的数目： $\frac{dZ}{dk^3} = \left(\frac{1}{\Delta k}\right)^3 = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3$

考虑自旋再乘以2 考虑对称性相同的能谷数再乘以s (=6)

态密度：单位能量中电子态的数目 E到E+dE之间可取的波矢有多少个？

$$dZ = 2s \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 4\pi \sqrt{\frac{m_{nx}^* m_{ny}^* m_{nz}^*}{m^3}} k^2 dk \quad \text{导带底能量 } E_c$$

算得态密度 $\text{DOS} = \left| \frac{dZ}{dE} \right| = \frac{L^3 m_{dn}^* \sqrt{2m_{dn}^* (E - E_c)}}{\pi^2 \hbar^3}$ 注：在有的资料里会把s提出来，不算在态密度有效质量里

其中 $m_{dn}^* = s^{\frac{2}{3}} (m_t m_l^2)^{\frac{1}{3}}$ 称为导带底电子态密度有效质量

是专门用于计算态密度所使用的各向异性有效质量的平均值

第二部分：能带结构

- 晶体能带的严谨处理方法
- **实际半导体的能带结构**
 - 硅的能带结构
 - **金刚石晶体的能带结构**
 - 闪锌矿晶体的能带结构
 - 纤锌矿晶体的能带结构
- 实际半导体能带结构的规律

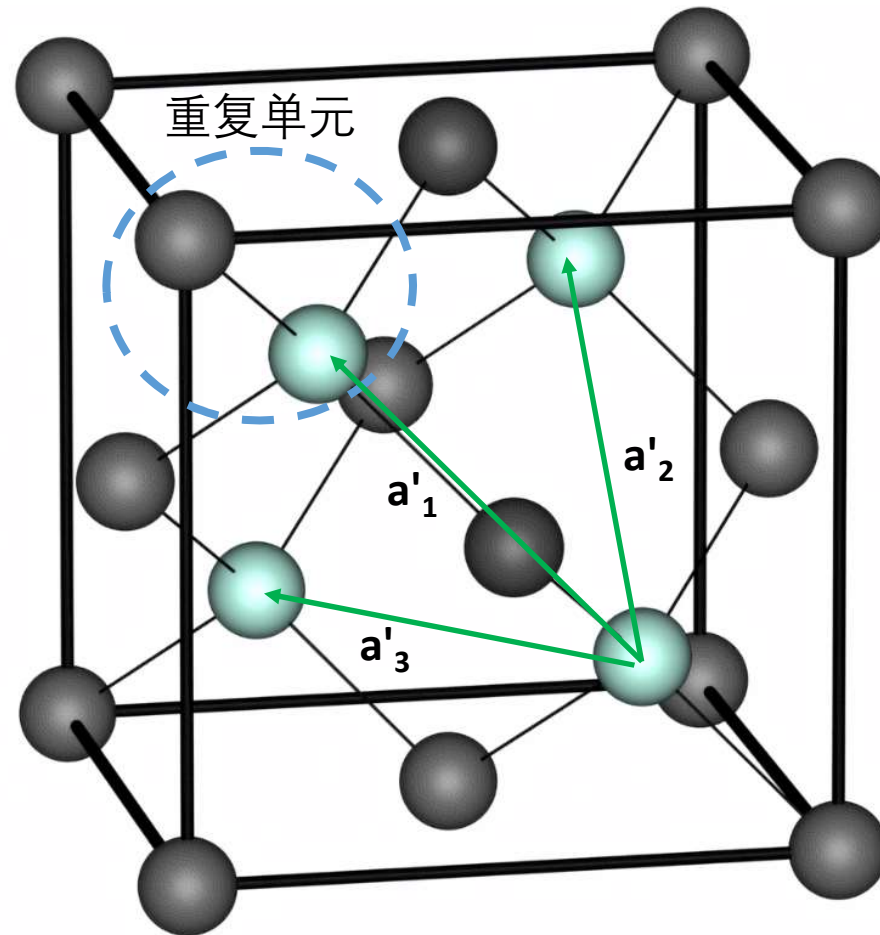
金刚石晶体：IV族

The Periodic Table of Elements

<div>Atomic Number</div> <div>Valence</div> <div>Symbol</div> <div>Element Name</div> <div>Atomic Mass (u)</div>																		<div>Alkali metals</div>		<div>Lanthanides</div>															
<div>Alkaline earth metals</div>																		<div>Actinides</div>																	
<div>Transition metals</div>																		<div>Nonmetals</div>																	
<div>Post-transition metals</div>																		<div>Halogens</div>																	
<div>Metalloid</div>																		<div>Noble gases</div>																	

硅能带：紧束缚近似

- 硅的原胞包含两个硅原子（记作 α 、 β ）
- 每个硅原子有四个 sp^3 原子轨道，可组合出 $8N$ （ N 为原胞数）个波函数/状态
- 硅的原胞的正格矢为 \mathbf{a}'_1 、 \mathbf{a}'_2 、 \mathbf{a}'_3



硅能带：紧束缚近似

- 利用原子轨道线性组合，得到波函数，近似满足薛定谔方程

$$\psi_k(x) = \frac{1}{\sqrt{8N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \left(\sum_{j=1}^4 \alpha_{jk} \psi_{sp^3-}(\mathbf{x} - \mathbf{R}) + \sum_{j=1}^4 \beta_{jk} \psi_{sp^3-}(\mathbf{x} - \mathbf{R}) \right)$$

归一化系数

“波形”式线性组合

硅原子 α 、 β 的4个 sp^3 轨道，可定义为 $\phi_k(\mathbf{x} - \mathbf{R})$

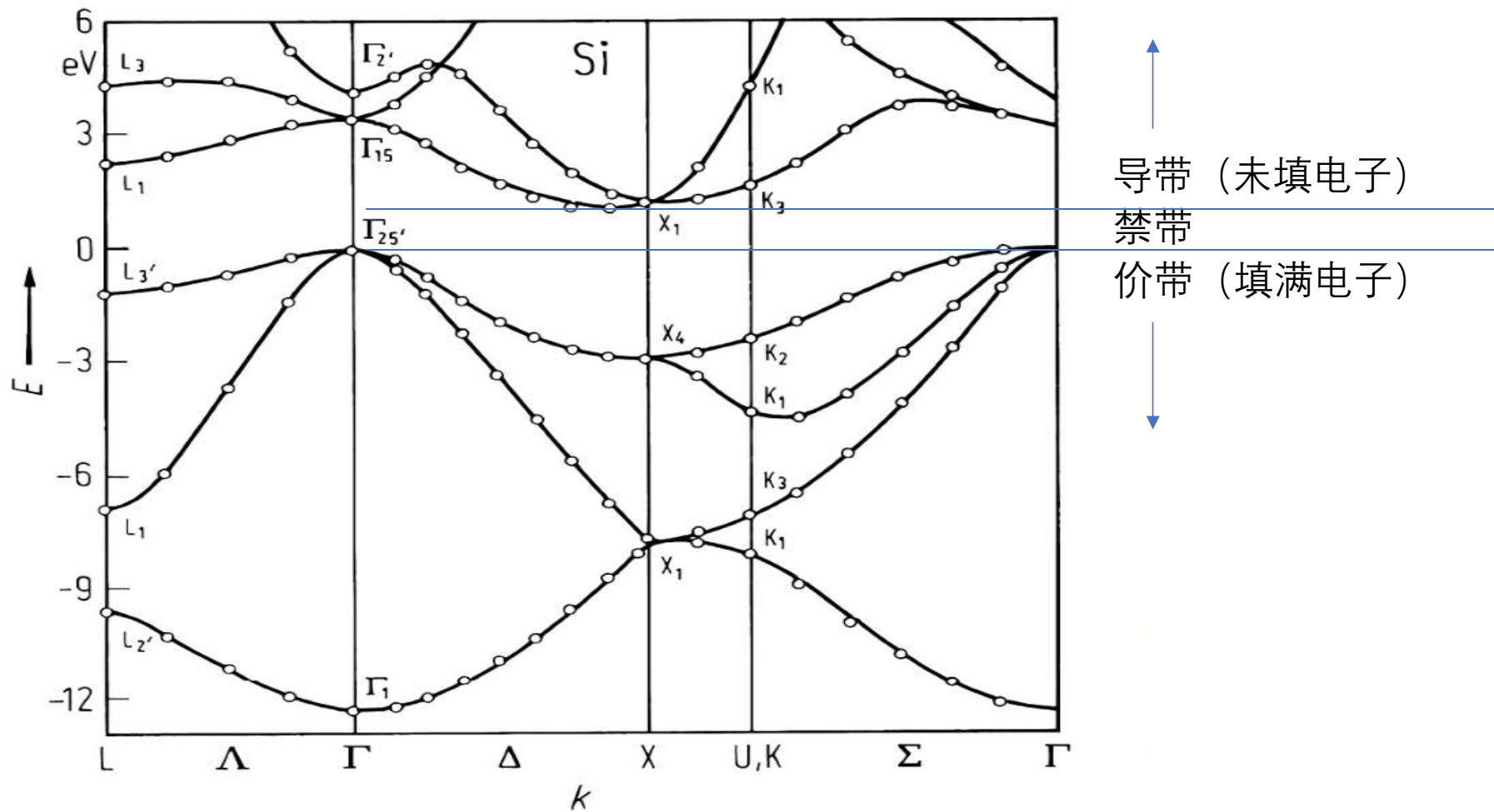
- 求其平均能量

波函数和自己及相邻波函数的交叠

$$\int \psi_k(\mathbf{x}, t)^* \hat{E} \psi_k(\mathbf{x}, t) dV \sim \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \int \phi_k(\mathbf{x} - \mathbf{R})^* \hat{H} \phi_k(\mathbf{x} - \mathbf{R}) dV$$

其它金刚石型晶体和硅的主要区别就在于此

硅能带的详细结构



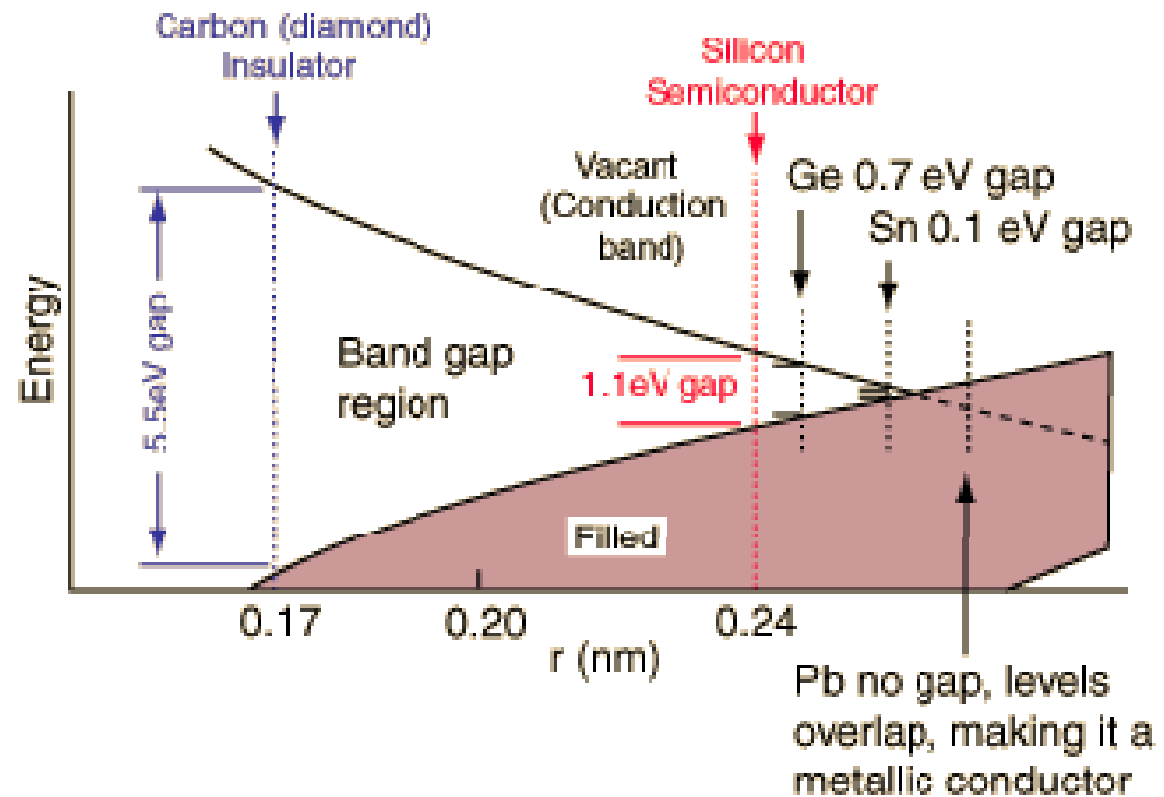
k : 三维, 较复杂; 布里渊区中注意 $\Gamma X K L$ 这几个点

金刚石型晶体能带结构

随原子序数增加，原子轨道重叠增加，导带价带变宽，带隙逐渐闭合

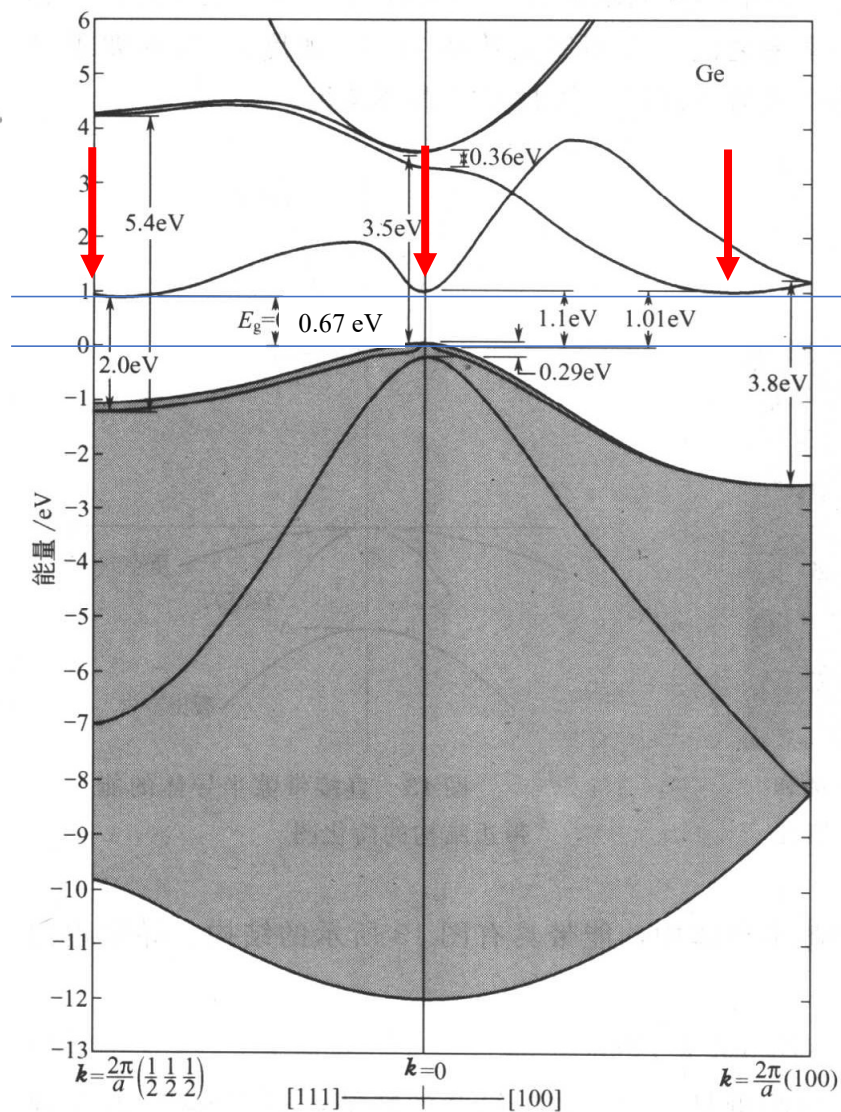
Periodic table environment of semiconductors 在能带相同的位置上，有效质量变小

B	C $2p^2$	N
Al	Si $3p^2$	P
Ga	Ge $4p^2$	As
In	Sn $5p^2$	Sb
Tl	Pb $6p^2$	Bi



锗能带的详细结构

三个能谷都是导带底候选，注意相对高度



导带 (未填电子)
禁带
价带 (填满电子)

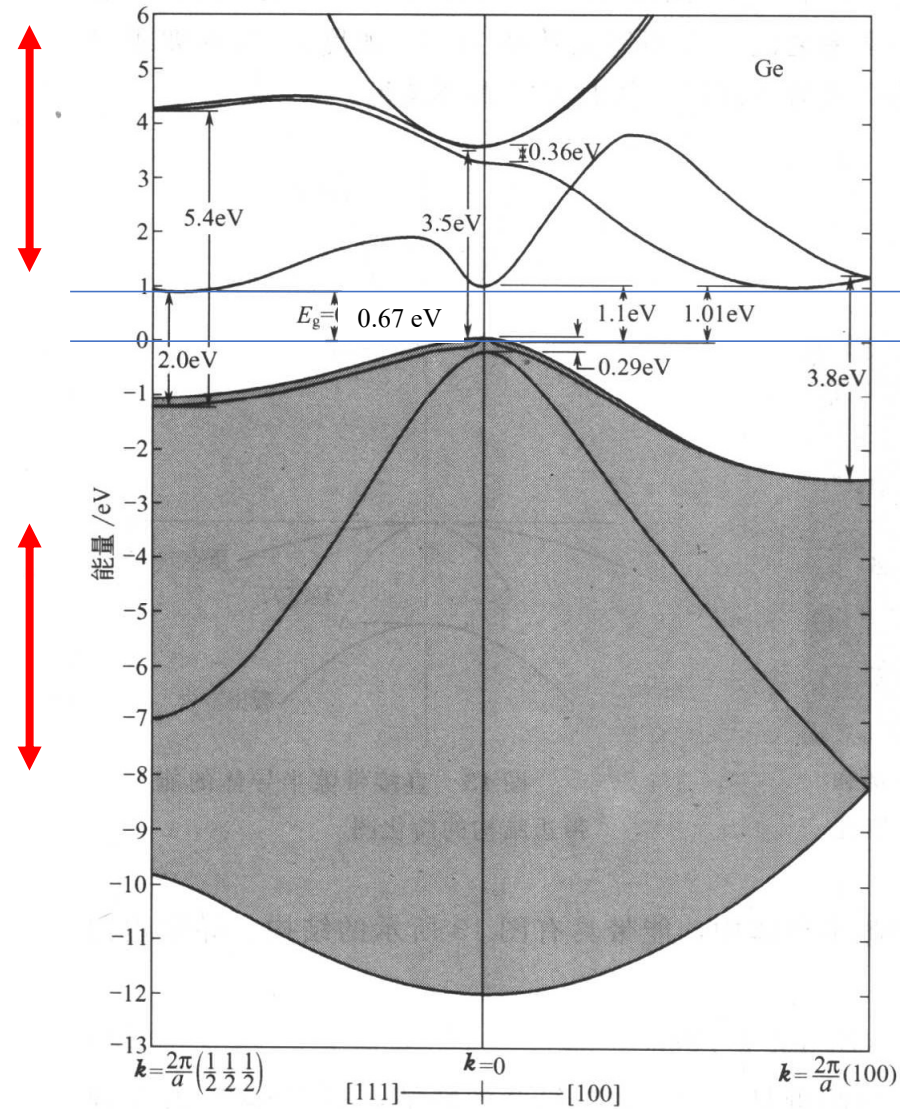
禁带宽度?
导带底位置?
价带顶位置?

硅、锗能带的特征

- 价带顶位于 $\mathbf{k}=0$ 处 (Γ 点)
- 价带顶附近有三个能带:
 - 重空穴带、轻空穴带 (Γ 点处二能带简并)、由于自旋-轨道耦合而形成的第三个带
- 导带底并非位于 $\mathbf{k}=0$ 处
 - 硅: $\langle 100 \rangle$ 方向某处
 - 锗: $\langle 111 \rangle$ 方向布里渊区边界
 - 无法简单预测导带底在哪里
- 带隙: 硅 (1.12 eV) 宽于锗 (0.67 eV)

金刚石型晶体有效质量

随原子序数增加，原子轨道重叠增加，导带价带变宽，有效质量变小



导带 (未填电子)
禁带
价带 (填满电子)

锗的导带底

- 导带底 \mathbf{k}_0 : L点 ([111]方向布里渊区边界)
- 能带具有明显各向异性
 - 注意: 此时取三个轴为[111]方向 (称之为纵向 longitudinal) 和与之垂直的任意两个方向 (称之为横向 transverse)

$$E(\mathbf{k}) \sim E(\mathbf{k}_0) + \underbrace{(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)}_{\text{行向量}} \cdot \frac{\hbar^2}{2} m_n^{*-1} \cdot \underbrace{(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)}_{\text{列向量}}$$

$$m_n^* = \begin{pmatrix} m_{nl}^* & 0 & 0 \\ 0 & m_{nt}^* & 0 \\ 0 & 0 & m_{nt}^* \end{pmatrix} \quad m_n^{*-1} = \begin{pmatrix} m_{nl}^{*-1} & 0 & 0 \\ 0 & m_{nt}^{*-1} & 0 \\ 0 & 0 & m_{nt}^{*-1} \end{pmatrix}$$

- $m_{nl}^* (\sim 1.64m) > m_{nt}^* (\sim 0.08m)$

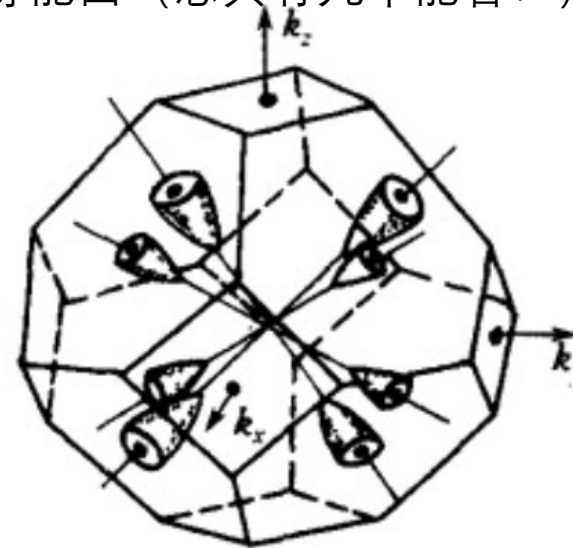
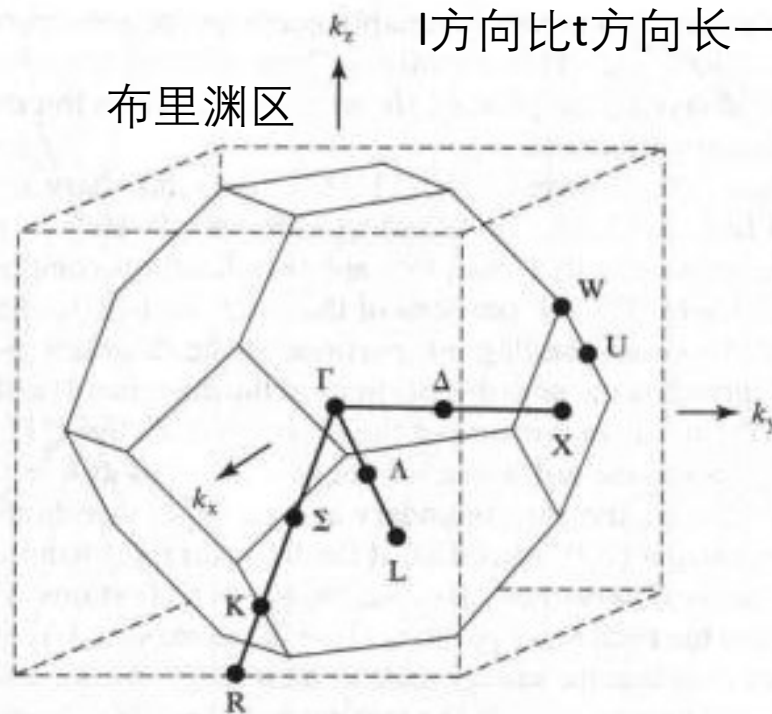
锗的导带底等能面

- 导带底 \mathbf{k}_0 : L点 ([111]方向布里渊区边界)

$$\frac{(k_l - k_{l0})^2}{m_{nl}^*} + \frac{(k_{t1} - k_{t10})^2}{m_{nt}^*} + \frac{(k_{t2} - k_{t20})^2}{m_{nt}^*} = \frac{2(E - E(\mathbf{k}_0))}{\hbar^2} \text{ 为球心在 } \mathbf{k}_0 \text{ 的椭球面}$$

l方向比t方向长一些 ($\sqrt{1.64}:\sqrt{0.08}$)

等能面 (总共有几个能谷?)



硅、锗的有效质量

- 导带底（位置不同，无法直接比较）
 - 硅不同方向 m_{nx}^* ($\sim 0.92m$), $m_{ny}^* = m_{nz}^*$ ($\sim 0.19m$)
 - x方向也可以叫做纵向，y、z也可以叫做横向，和锗对应
 - 锗纵、横有效质量 m_{nl}^* ($\sim 1.64m$), m_{nt}^* ($\sim 0.08m$)
- 价带顶
 - 不管是重空穴带、轻空穴带（ Γ 点处二能带简并）、自旋-轨道耦合带，锗的有效质量均小于硅

表 1-2 空穴的有效质量

材 料	$\frac{(m_p)_h}{m_0}$	$\frac{(m_p)_l}{m_0}$	$\frac{(m_p)_3}{m_0}$
硅	0.53	0.16	0.245
锗	0.28	0.044	0.077