

半导体材料与物理

2.能带理论

中国科学技术大学微电子学院 吕頔

课程内容

- **研究主体：半导体中的电子**
- 第一部分：晶体结构
- **第二部分：能带结构**
 - 主要内容：如何推断半导体中电子状态
- 第三部分：热力学统计
- 第四部分：载流子输运
- 第五部分：非平衡载流子

第二部分：能带结构

- 自由电子的状态
- 原子中电子的状态
 - 氢原子模型
 - 多电子原子模型
- 晶体中电子的状态
 - 化学键
 - 共价键在晶体中的推广与紧束缚模型
- 绝缘体、半导体、导体的区别

电子是什么？

- 电子 (electron)：一种基本粒子（物质不可再分的单位）
- 电荷量： $-1.6\text{e-}19\text{ C}$
- 质量： $9.1\text{e-}31\text{ kg}$
- 自旋： $1/2$ ，磁矩 $9.3\text{e-}24\text{ J/T}$
- 电子不是经典力学中的质点

电子不是经典力学中的质点

- 电子的位置通常无法良好定义 (not well-defined)
 - 不确定原理
 - 并不是“没有位置”，只是“无法定义”：用波函数 (wave function) ψ 描述， $\psi^*\psi$ 为概率密度
- 电子的速度通常无法用位置对时间求导定义
 - 加速度同理
- 电子在确定的时间，是一束/一片/一个区域的波
 - 可以称之为“电子波”，是一个复标量场（不严格）
 - 随时间向波矢方向传播（如果有波矢）

电子不是经典力学中的质点

- 一些常见的、容易引起误解的表述：
- 电子的个数
 - 波为什么用“个”来形容？
 - 归一化条件 $\int \psi^* \psi dV = 1$
- 电子是点粒子
 - 指的是电子没有内部结构，不是复合粒子

算符和本征态

- 如何通过波函数 ψ 求出电子的性质？
 - 物理量用算符（operator） \hat{O} 替代
 - 将算符作用于波函数 $\hat{O}\psi$ ，如果等于波函数乘以一个实数 $\alpha\psi$ ，则该波函数称为本征态（eigenstate），对应的物理量为 α ，称为本征值（eigenvalue）
 - 如果不等于，则不能良好定义；但可计算平均值

$$\int \psi^* \hat{O} \psi dV$$
- 能量算符 $\hat{E} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$ ，动量算符 $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar \nabla$
- 位置算符 $\hat{\mathbf{x}} = \mathbf{x}$ ，势能算符 $\hat{V} = V(\mathbf{x})$
- 波函数怎么得到？

电子的状态从何而来？

- 薛定谔方程 (Schödinger equation) 解波函数

$$\begin{array}{ccc}
 \text{动能算符} & \text{势能算符} & \\
 \hat{H}\psi = \frac{\hat{p}^2}{2m}\psi + V\psi = \hat{E}\psi & & -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + V\psi = i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} \\
 \text{哈密顿算符} & & \text{能量算符}
 \end{array}$$

- 电子的波函数 ψ 描述了状态，随势场 V 的不同而不同
 - $V=0$ 时不受力，为自由电子
- 半导体中原子核形成势场 ($V \neq 0$)，解不同
 - 已经了解了半导体中的原子核排布
 - 可解出相应电子状态

自由电子的波函数

电子状态由薛定谔方程解出

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + V\psi = i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}$$

其中 ψ 为电子波函数， V 为电子所处势场（电势场）

$V = 0$ ，即电子不受力（所谓自由电子）时，其解为

$$\psi = Ae^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t)} \quad \left(\frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} = \hbar\omega\right) \quad \underline{\text{色散关系}}$$

自由电子的波函数

电子波函数

$$\psi = Ae^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t)}$$

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = A \frac{\partial}{\partial t} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t)} = -i\omega Ae^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t)} = -i\omega \psi$$

$$\nabla \psi = A \nabla e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t)} = i\mathbf{k} Ae^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t)} = i\mathbf{k} \psi$$

$$\nabla^2 \psi = i\mathbf{k} \cdot i\mathbf{k} \psi = -\mathbf{k}^2 \psi$$

薛定谔方程

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V\psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}$$

$$\frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{k}^2 \psi = \hbar \omega \psi$$

色散关系

$$\frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} = \hbar \omega$$

自由电子的能量动量

电子波函数

$$\psi = Ae^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t)}$$

$$\hat{E}\psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hbar\omega\psi = E\psi \quad \text{能量 } E = \hbar\omega$$

$$\hat{\mathbf{p}}\psi = -i\hbar \nabla \psi = \hbar \mathbf{k} \psi = \mathbf{p} \psi \quad \text{动量 } \mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$$

$\hat{x}\psi = x\psi \neq \alpha\psi$ 不能写为实数*波函数, 故位置没有良好定义

$$\text{色散关系} \quad \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} = \hbar\omega$$

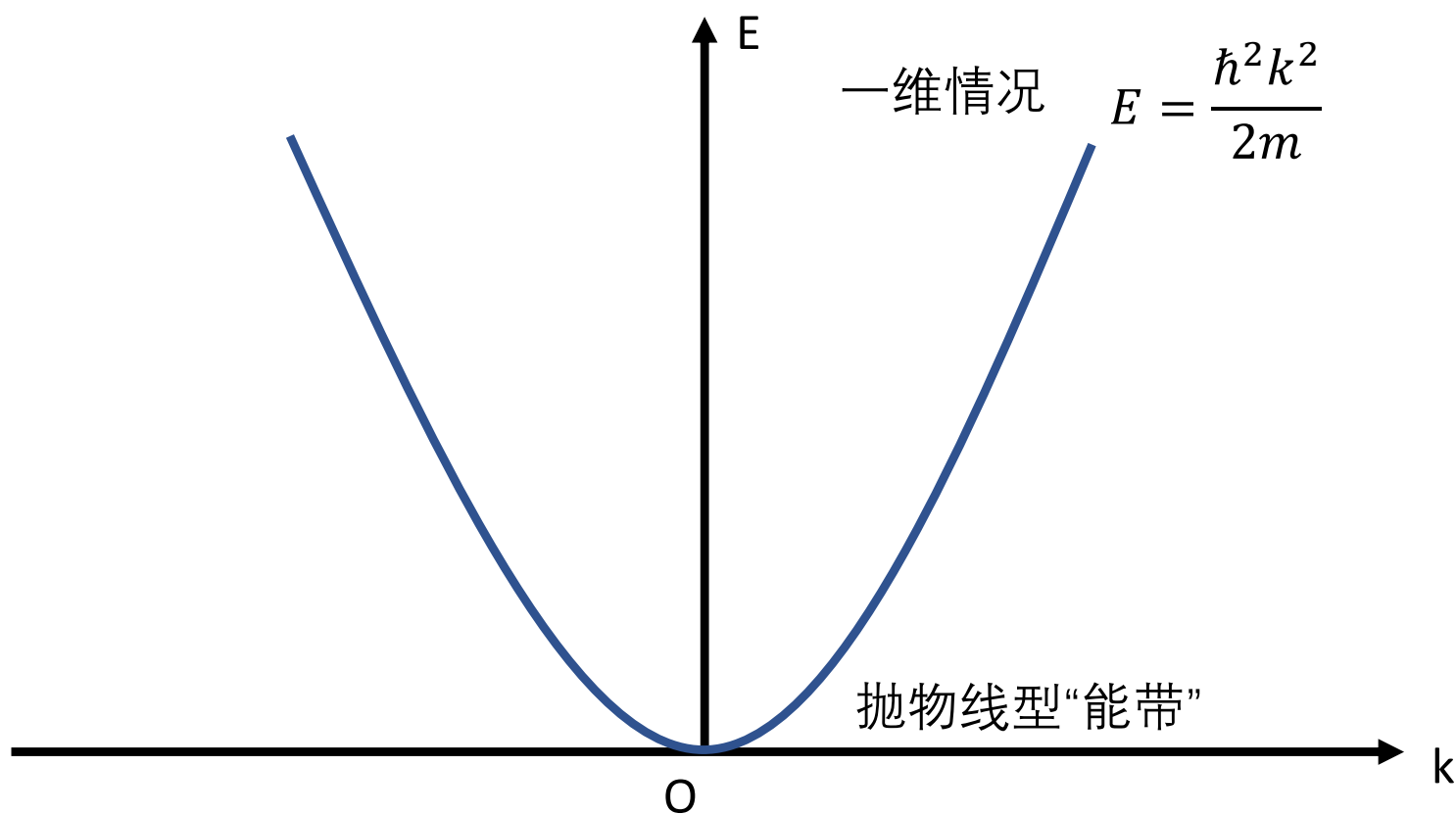
$$\text{因此} \quad E = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m}, \quad \text{称能量-波矢关系}$$

$$E = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} \quad \text{也可以算作能带 } (E(\mathbf{k}))$$

自由电子的“能带”

能量-波矢关系

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$



自由电子的归一化条件

- 自由电子波函数 $\psi = Ae^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t)}$
- 归一化条件 $\int \psi^* \psi dV = 1$
- A 取多少能使得 $\int \psi^* \psi dV = 1$?
- 这个解正确吗?
 - 正确，但是非物理

薛定谔方程具有线性

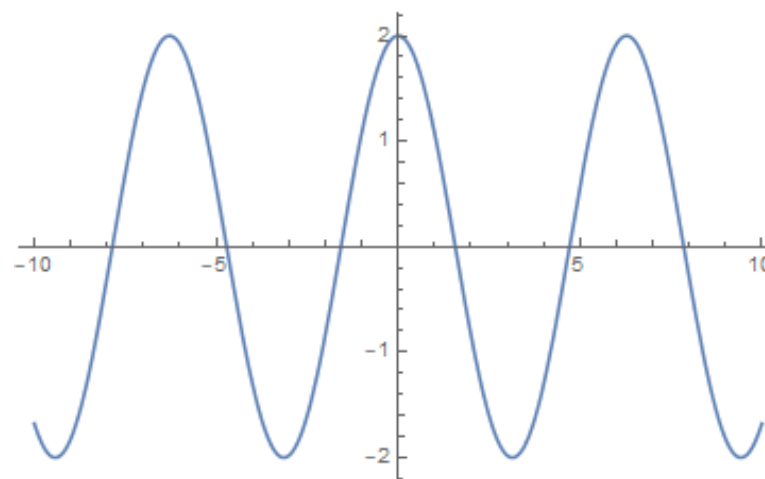
- 如果 ψ 和 ψ' 均为薛定谔方程的解, 则 $\alpha\psi + \beta\psi'$ 也为薛定谔方程的解

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + V\psi = i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}$$

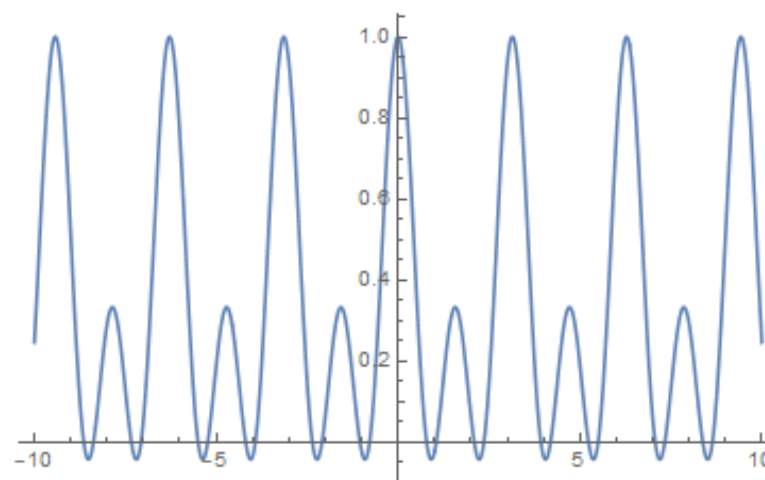
- 平面德布罗意波 $\psi = Ae^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}-\omega t)}$ 具有可线性叠加性
 - 即 $Ae^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}-\omega t)} + A'e^{i(\mathbf{k}'\cdot\mathbf{x}-\omega't)}$ 也满足薛定谔方程

傅里叶级数

$$\cos x$$

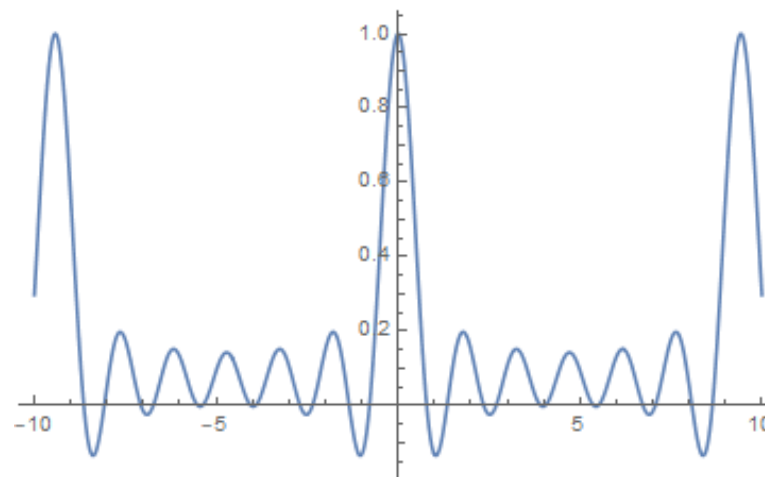


$$\frac{1}{3}(1 + \cos x + \cos 2x)$$

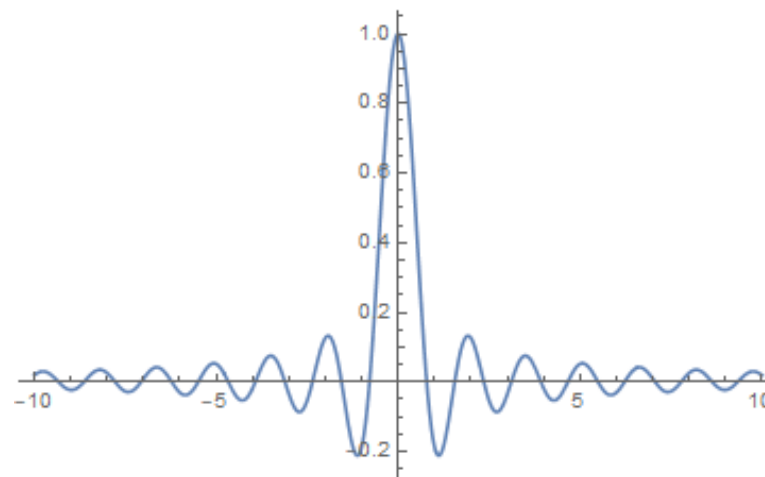


傅里叶级数

$$\frac{1}{7} \left(1 + \cos \frac{x}{3} + \cos \frac{2x}{3} + \cos x + \cos \frac{4x}{3} + \cos \frac{5x}{3} + \cos 2x \right)$$



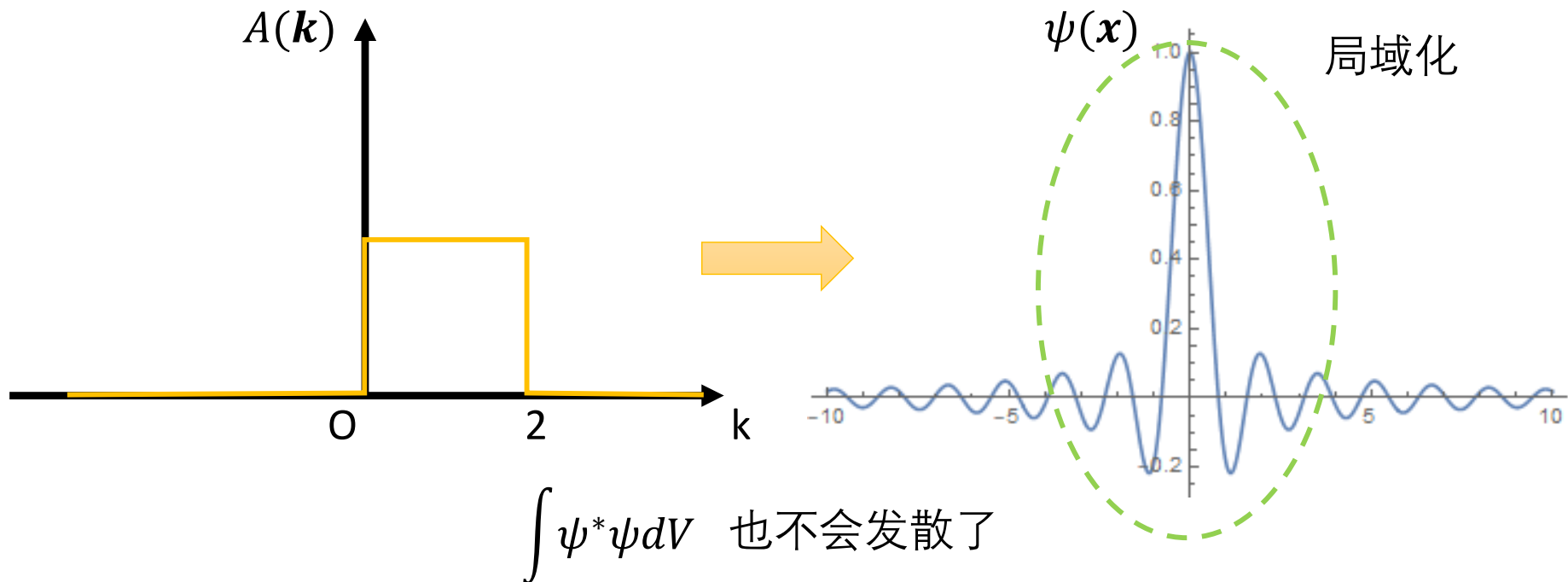
$$\frac{1}{101} \left(1 + \cos \frac{x}{50} + \dots + \cos x + \cos \frac{51x}{50} + \dots + \cos 2x \right)$$



取极限?

傅里叶变换

- 傅里叶级数取极限得到傅里叶变换
- $\psi(\mathbf{x}, t) = \int A(\mathbf{k}) e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t)} d\mathbf{k}$
 - 其中 $A(\mathbf{k})$ 为波前面的系数（权重）

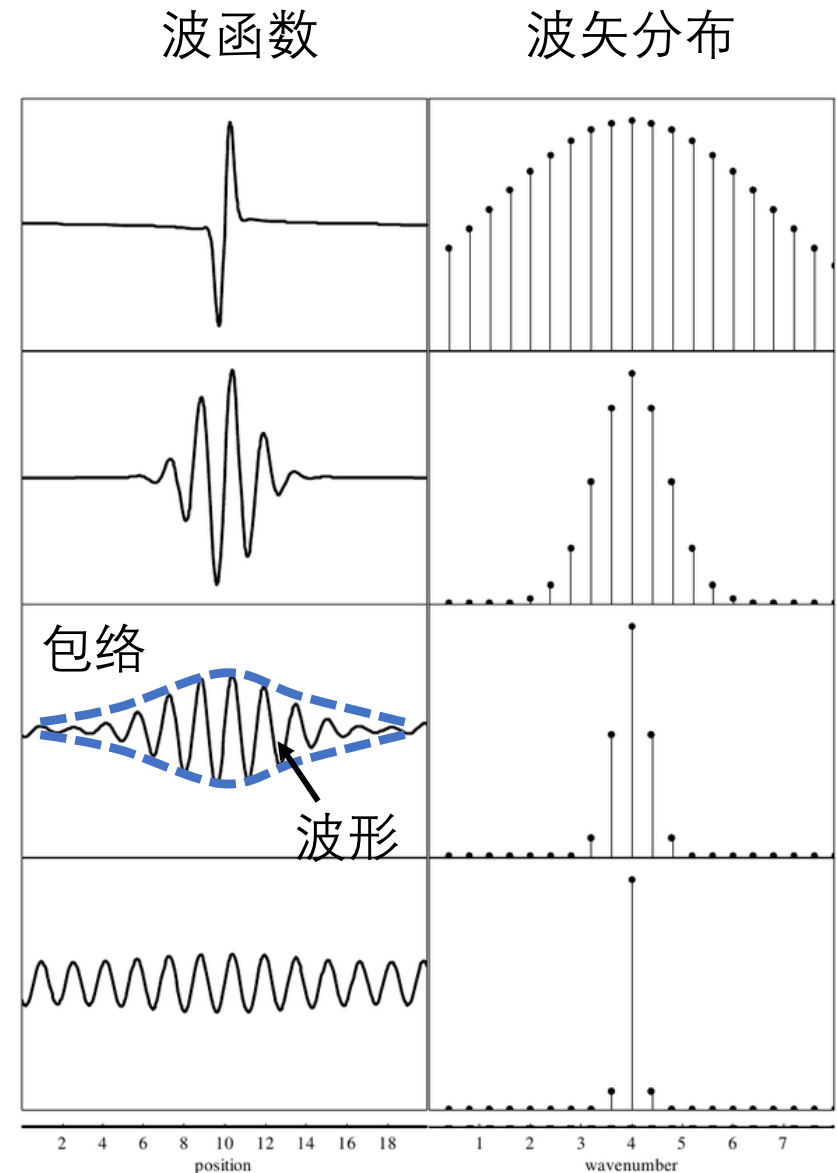


波包

- 实际的电子，并不具有单一的能量/频率和动量/波矢，而是诸多能量/频率和动量/波矢的线性叠加
 - 叠加的结果是局域化的平面波，称为波包 (wave packet)
- 即： $\psi(\mathbf{x}, t) = \int A(\mathbf{k}) e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t)} d\mathbf{k}$
 - 波函数 ψ 和波矢分布 $A(\mathbf{k})$ 互为傅里叶变换

波包

- 波函数 ψ 和波矢分布 $A(\mathbf{k})$ 互为傅里叶变换
- ψ 展宽越大, $A(\mathbf{k})$ 展宽越小, 反之亦然
 - 即不确定关系 $\Delta x \Delta k \geq 1/2$
 - 其中 Δx 为 $\psi(x)$ 分布的“宽度” (标准差), Δk 为 $A(k)$ 分布的“宽度” (标准差)
- 包络和波形



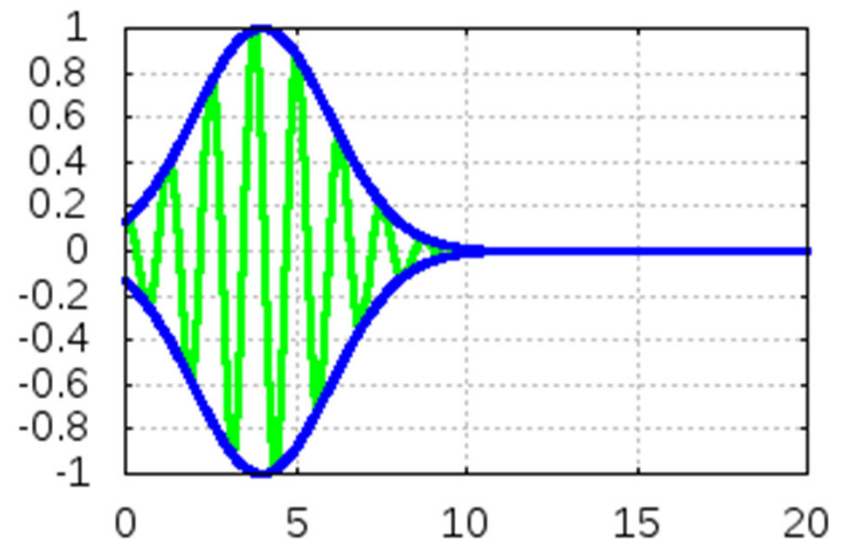
电子波速度的含义

- 相速度 $v_p = \omega/k$
 - 波形的速度
- 群速度 $v_g = d\omega/dk$
 - 包络的速度
- 电子概率密度正比于 $\psi^* \psi = \psi_0^* \psi_0$, 即波的包络 (蓝线) 为电子波的“形状”
- 因此, 群速度是真正的电子速度

$$\psi = \psi_0(\mathbf{x}, t) e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t)}$$

包络 波形

wave packet with $V_g < V_p$



自由电子的速度

自由电子的位置不确定，速度怎么计算？

波的群速度 $v = \frac{d\omega}{dk} \quad \mathbf{v} = \left(\frac{\partial \omega}{\partial k_x}, \frac{\partial \omega}{\partial k_y}, \frac{\partial \omega}{\partial k_z} \right) \equiv \frac{d\omega}{d\mathbf{k}}$

自由电子 $\omega = \frac{\hbar \mathbf{k}^2}{2m} \quad \mathbf{v} = \frac{\hbar \mathbf{k}}{m} = \frac{\mathbf{p}}{m}$

注意：电子不是经典力学中的质点

电子的速度只能用群速度 $\mathbf{v} = \frac{d\omega}{d\mathbf{k}}$ 计算

在电子不受力（自由电子）的时候恰好有 $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$

波包

- 电子位置可以模糊地定义：平均位置

$$\psi = \psi_0(\mathbf{x}, t) e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t)}$$

包络 波形

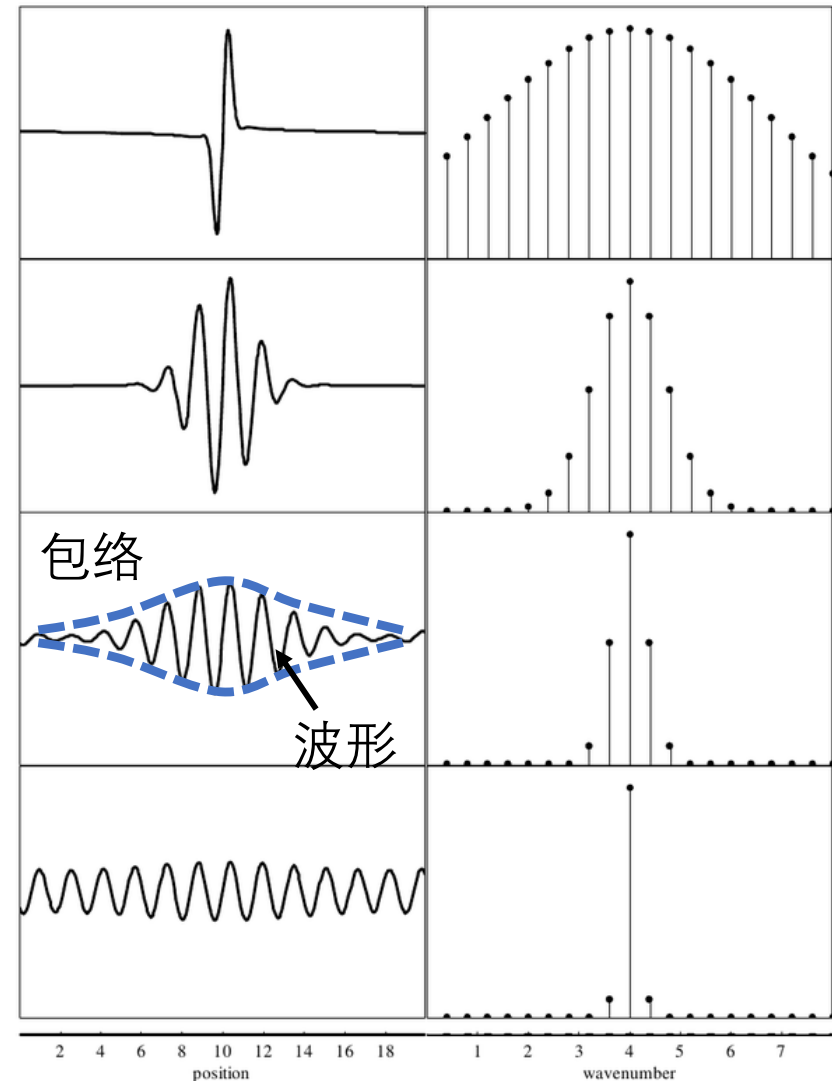
平均位置 $\int \psi^* \hat{\mathbf{x}} \psi dV = \int \psi_0^* \psi_0 \mathbf{x} dV$

位置在波包包络的重心

也可证明 $\frac{d \int \psi^* \hat{\mathbf{x}} \psi dV}{dt} = \mathbf{v}$

波函数

波矢分布

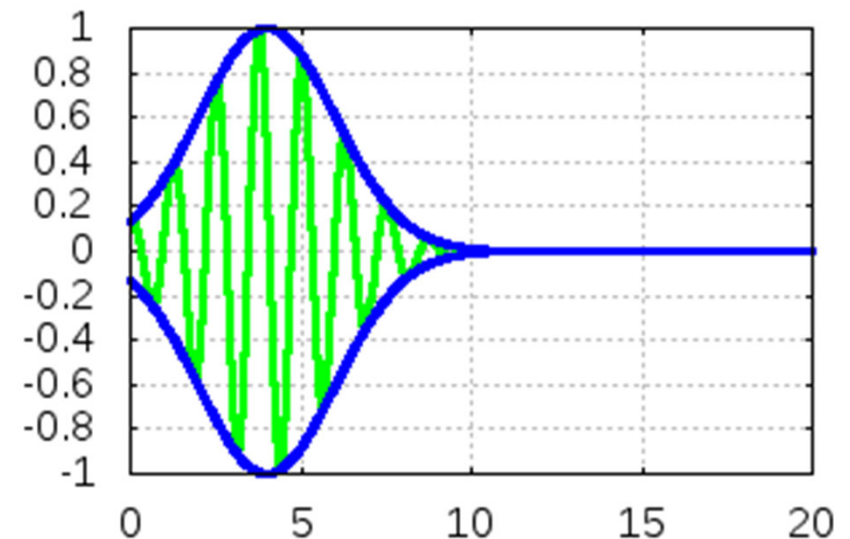


准经典近似

- 一个电子的状态可以用一个波包（平面波的线性叠加）代表
 - 波包包络的重心近似地代表电子的“坐标”：准经典近似
 - 但是，速度必须由 $d\omega/dk$ 计算
 - 准经典近似的电子满足经典的动量和动能定理（守恒）

不是质点，而是质“包”

wave packet with $V_g < V_p$



准经典近似的条件：在讨论的问题中，波包的空间扩展 Δx 和组成波包 k 值的扩展范围 Δk 远小于 x 和 k 的变化范围

准经典近似：电子在电磁场中

将自由电子置于力场 \mathbf{F} 中，就不自由了

在 dt 时间后，力冲量为 $\mathbf{F}dt$

因此 $\mathbf{F}dt = d\mathbf{p} = \hbar d\mathbf{k} \quad \mathbf{F} = \hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt}$

当电磁场较小，即电势（矢势）缓变时，薛定谔方程的解仍为德布罗意波

即“波包的空间扩展 $\Delta\mathbf{x}$ 远小于 \mathbf{x} ”

仍有 $\mathbf{v} = \frac{\hbar\mathbf{k}}{m} = \frac{\mathbf{p}}{m}$ 所以 $\mathbf{F} = \hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt} = m \frac{d\mathbf{v}}{dt}$

即量子态的自由电子也符合“牛顿第二定律”

因此，自由电子在电磁场中的运动和经典带电质点相同

$$\mathbf{F} = -e\mathbf{E}$$

电场：加速、偏折

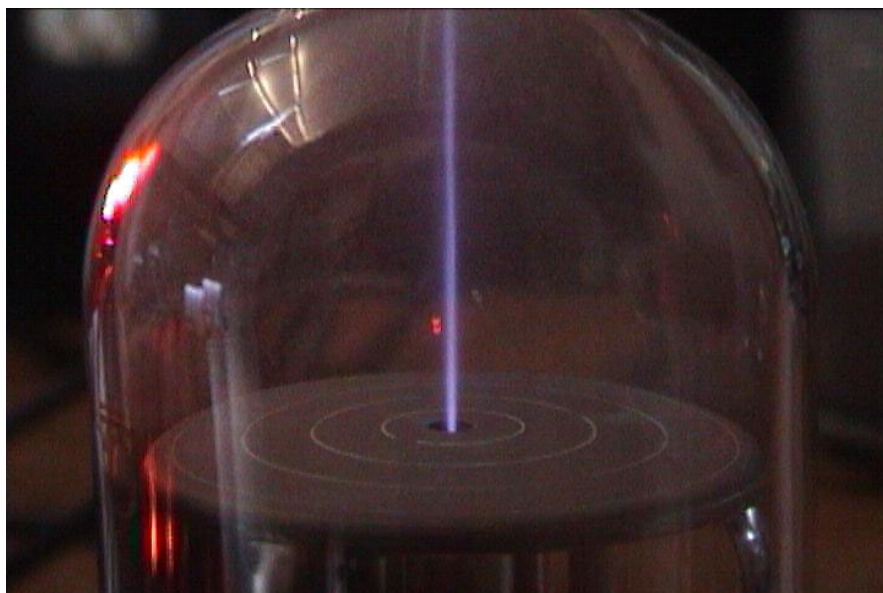
$$\mathbf{F} = -e\mathbf{v} \times \mathbf{B}$$

磁场：圆周运动

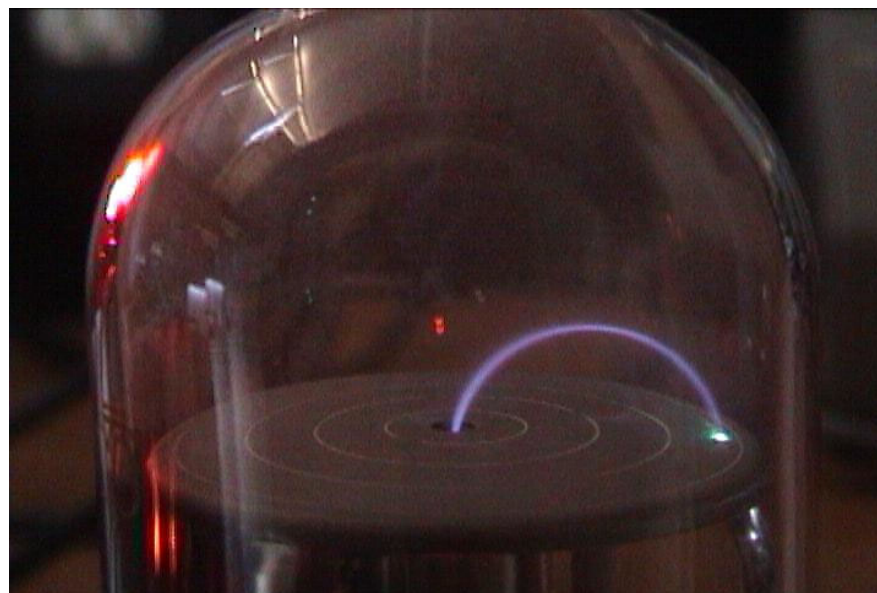
电子在电磁场中的运动

示例：电子在磁场中的运动

$B = 0$



$B > 0$, 圆周运动



准经典近似： 电子波函数

- 电子波函数可由下式描述
- $\psi(\mathbf{x}, t) = \int A(\mathbf{k}) e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t)} d\mathbf{k}$
- 此时，式中的波矢量 \mathbf{k} 并非平面波波矢量，而是 \mathbf{k} 附近的一系列平面波波矢量的线性叠加
- 但仍比较纯净，即“组成波包 \mathbf{k} 值的扩展范围 $\Delta\mathbf{k}$ 远小于 \mathbf{k} 的变化范围”
- 在半导体物理中，即 $\Delta\mathbf{k}$ 远小于布里渊区范围

小结： 电子的基本性质

- 电子是什么？

- 一种自旋1/2的基本粒子； 电荷量： $-1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$ ； 质量： $9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}$ ； 磁矩： $9.3 \times 10^{-24} \text{ J/T}$

- 电子的状态？

- 由薛定谔方程解出
$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V\psi = -i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}$$

- 电子的个数： 归一化条件

- 算符、本征态、平均值

本征态 $\hat{O}\psi = \alpha\psi$ 本征值=物理量的值

非本征态， 物理量无法良好定义， 平均值为 $\int \psi^* \hat{O}\psi dV$

小结：自由电子的基本性质

- 自由电子 ($V=0$) 的存在形式是怎样的？

- 平面波（德布罗意波）的线性叠加（波包）

$$\psi(\mathbf{x}, t) = \int A(\mathbf{k}) e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t)} d\mathbf{k} \quad \text{或} \quad \psi = \psi_0(\mathbf{x}, t) e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t)}$$

- 色散关系（能带） $E = \hbar\omega = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m}$

- 动量 $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$

- 波包可对应经典质“包”模型，有速度（群速度），牛顿第二定律仍适用（准经典近似）

电子自旋简介

可以认为，电子波包周围有磁感线分布，类似小磁铁（磁矩）产生的磁场

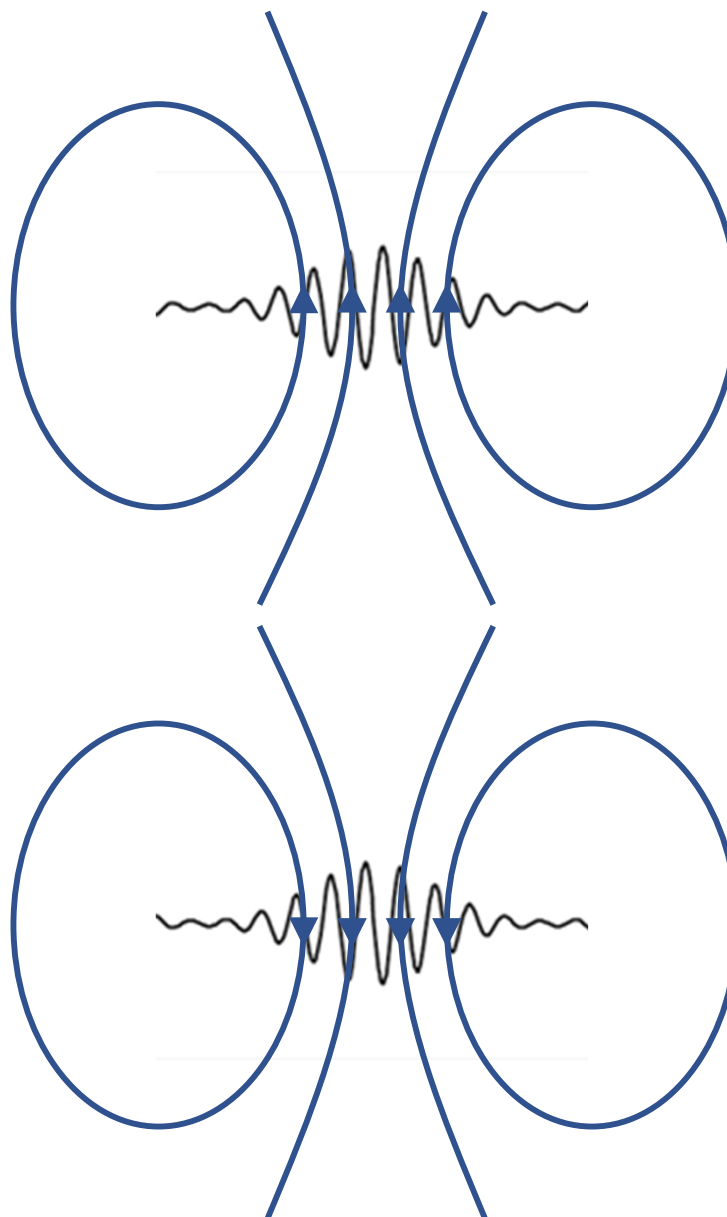
称为电子磁矩， $9.3 \times 10^{-24} \text{ J/T}$

磁矩由电子内秉性质自旋决定，有上/下两个方向

自旋 (spin) $1/2$

自旋量子数 $+1/2$

自旋量子数 $-1/2$



电子自旋简介

- 电子波函数与自旋共同构成了电子的状态，但自旋通常省略不写

例如： $\psi = Ae^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t)}$ (↑)

- 电子自旋可以朝左右、前后或者其它方向吗？为什么我们只说电子自旋上下？
 - 自旋的线性组合

$$|\text{左}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\rangle + |\downarrow\rangle) \quad |\text{右}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\rangle - |\downarrow\rangle)$$

$$|\text{前}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\rangle + i|\downarrow\rangle) \quad |\text{后}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\rangle - i|\downarrow\rangle)$$