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

- **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

近自由电子近似

- 单电子近似：电子的运动可看作是相互独立的
- 周期势近似：电子在一个具有晶格周期性的等效势场中运动
- 薛定谔方程为：

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

- 周期性条件为：

$$V(\boldsymbol{x}+\boldsymbol{R}) = V(\boldsymbol{x})$$

晶体波函数的求解

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

$V = \sum_{\boldsymbol{R}} -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0|\boldsymbol{x}-\boldsymbol{R}|}$ 其中**R**为任意正格矢

可证明，波函数也具有布洛赫波形式 $\psi_{\boldsymbol{k}} = e^{i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{x}-\omega t)}u_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{x})$

$\boldsymbol{k}$脚标标注了波函数也是$\boldsymbol{k}$的函数 $\boldsymbol{k}$在布里渊区之内均匀分布，间隔为$\frac{2\pi}{L}$

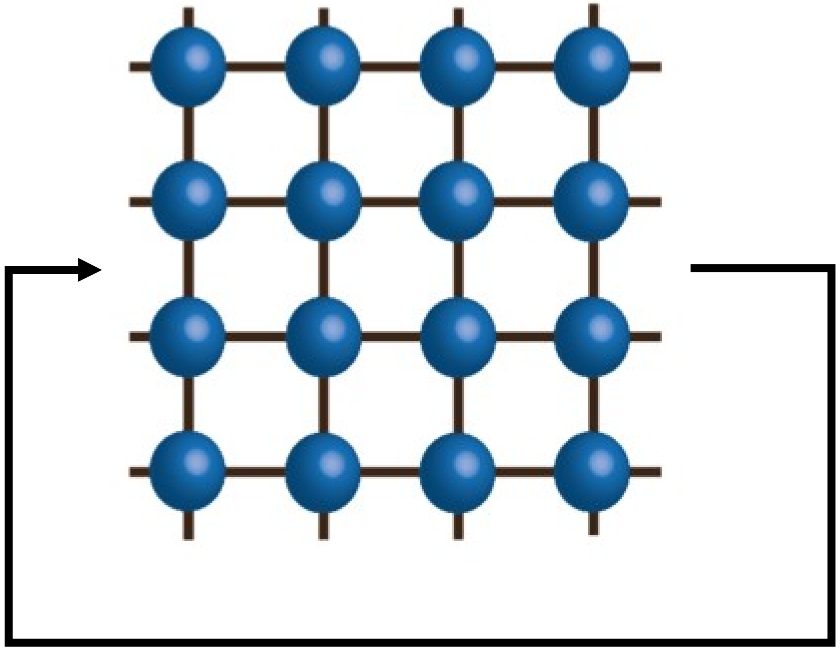
L为晶体长度

$u_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{x})$满足 $u_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{x}+\boldsymbol{R}) = u_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{x})$ $u_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{x})$近似就是原子轨道

$\boldsymbol{k}$的分布的证明

周期性边界条件

$\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{x}+\boldsymbol{L})=\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{x})$ **L**为x、y、z方向上的晶体尺寸



晶格一定得是立方晶格吗?

$$\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{x}+\boldsymbol{L})=e^{i(\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{x}+\boldsymbol{L})-\omega t)}u_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{x}+\boldsymbol{L})=e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{L}}e^{i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{x}-\omega t)}u_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{x})=e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{L}}\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{x})$$

因此 $k_xL=2m_x\pi$，$k_yL=2m_y\pi$，$k_zL=2m_z\pi$ m_x、m_y、m_z为整数

故$\boldsymbol{k}$在布里渊区之内均匀分布，间隔为$\frac{2\pi}{L}$

晶体波函数的性质

- 概率密度的周期性（实空间平移不变性）
  - $\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{x}+\boldsymbol{R})^{*}\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{x}+\boldsymbol{R})=\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{x})^{*}\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{x})$
- 波函数的倒空间平移不变性
  - $\psi_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{b}_{\boldsymbol{j}}}=\psi_{\boldsymbol{k}}$
- 能量本征态，$E=\hbar\omega$
  - $\hat{E}\psi_{\boldsymbol{k}}=i\hbar\frac{\partial}{\partial t}e^{i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{x}-\omega t)}u(\boldsymbol{x})=\hbar\omega\psi_{\boldsymbol{k}}$，$E=\hbar\omega$
- 准动量（晶格动量）$\hbar\boldsymbol{k}$
- 能带（色散关系）
  - 可由紧束缚模型近似算得，也可利用数值计算算得
  - 也可实验测得

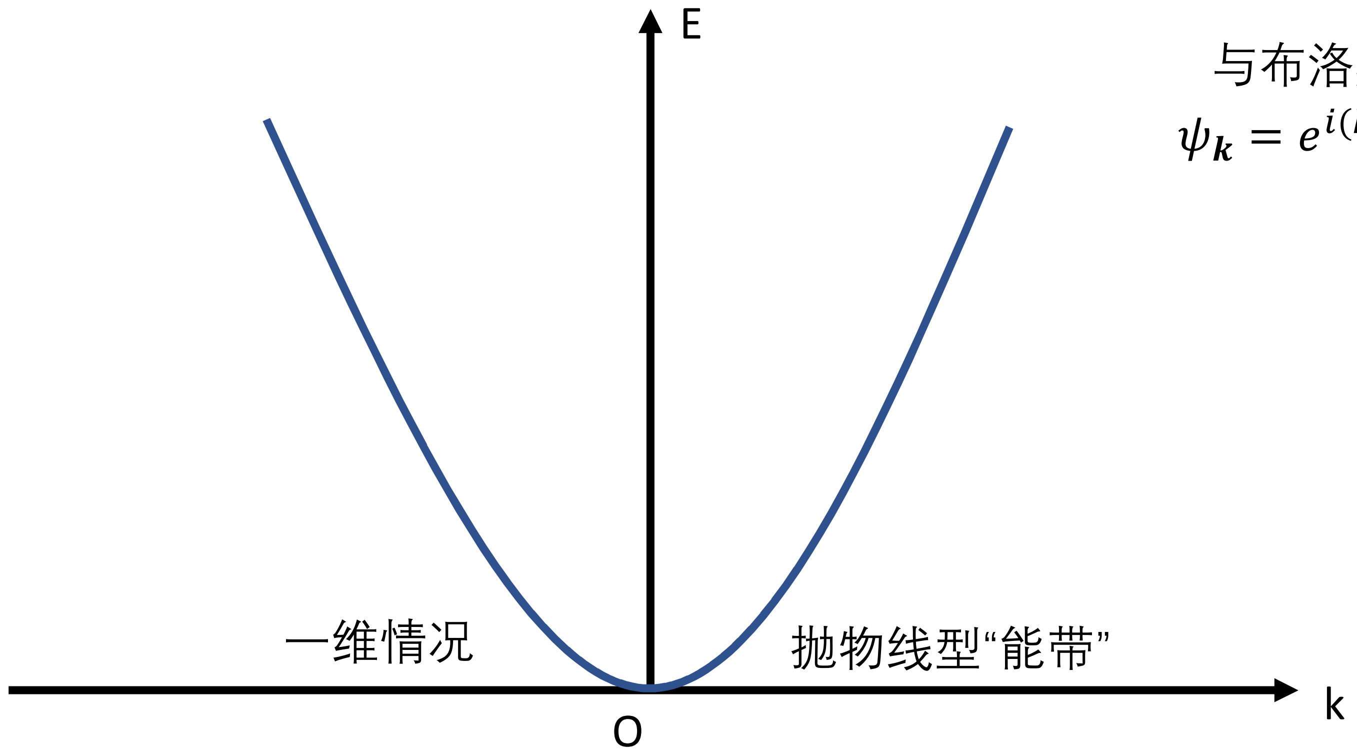
自由电子的波函数

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

自由电子受到最简单的“周期势场”V=0 $\psi_{\boldsymbol{k}}=A\mathrm{e}^{i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{x}-\omega t)}$ $\left(\frac{\hbar^2\boldsymbol{k}^2}{2m}=\hbar\omega\right)$

与布洛赫波比较

$$\psi_{\boldsymbol{k}}=e^{i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{x}-\omega\ )}u_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{x})$$



周期性方势阱中电子的波函数

Kronig-Penney势

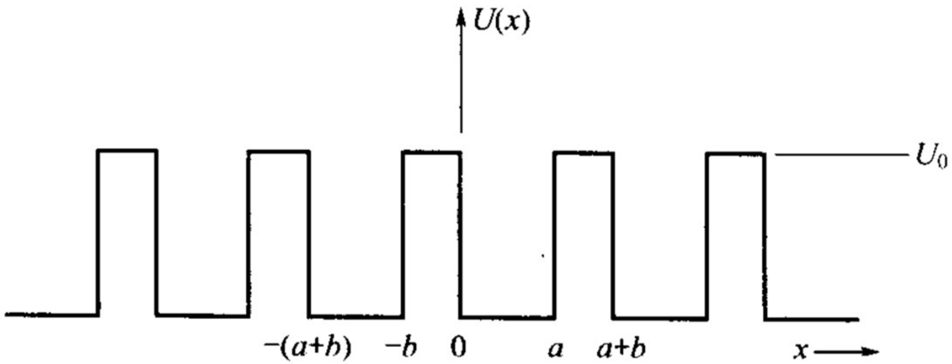


图 4　由克勒尼希和彭尼引入的方形周期势阱示意图。

解　　$\psi_{\boldsymbol{k}} = e^{i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{x}-\omega t)}u_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{x})$

周期势可以看做对自由电子势的“微扰”,
能带应该和自由电子接近

向自由电子体系引入周期势之后,
能带偏离抛物线，出现能隙

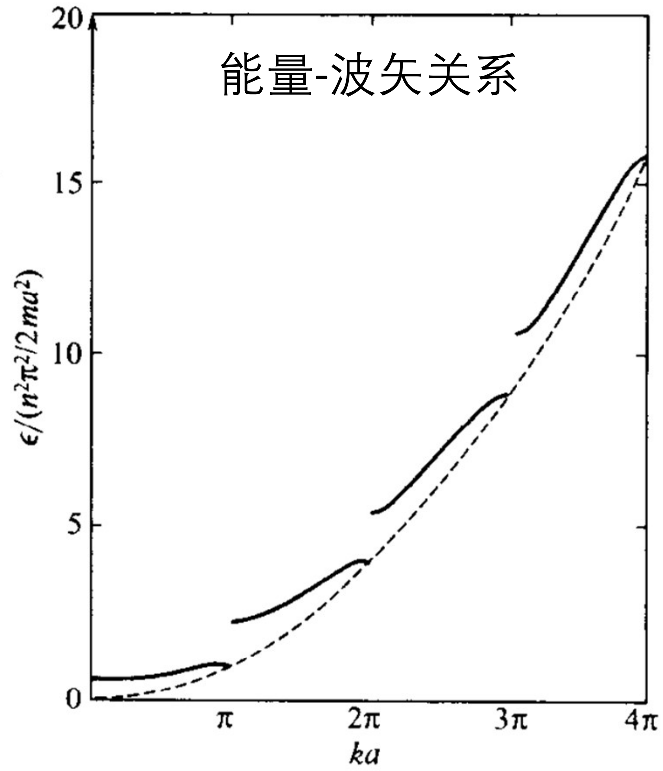
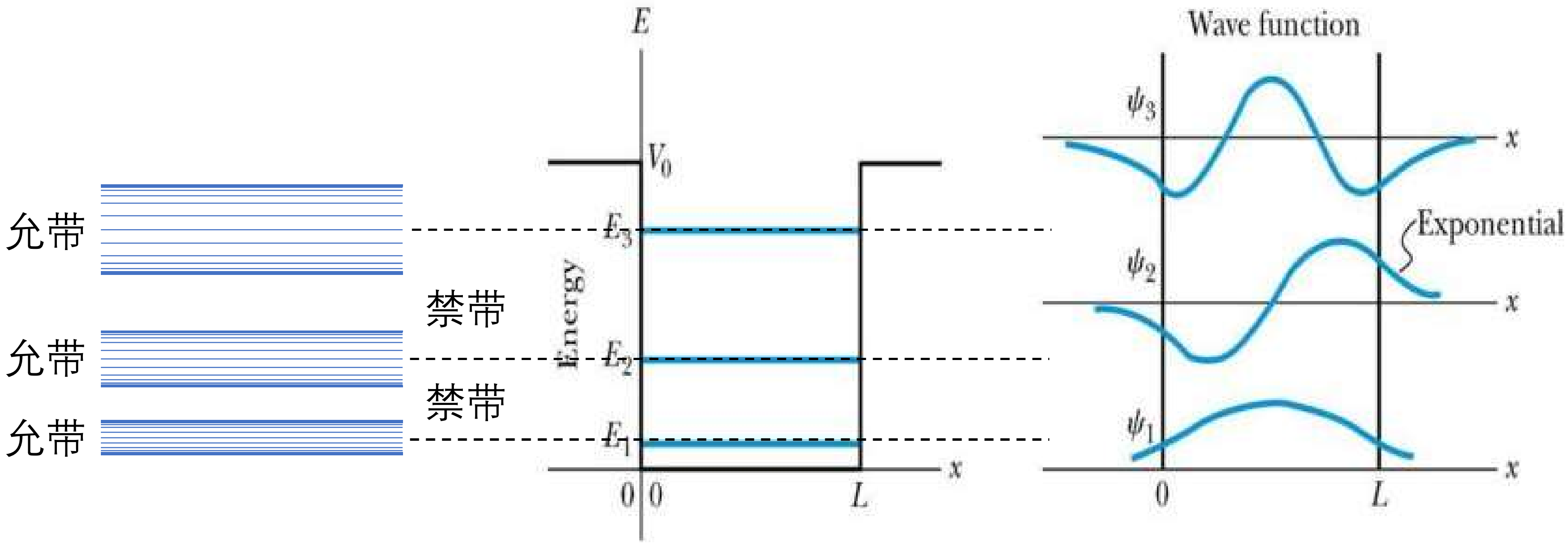


图 6　在克勒尼希—彭尼势场中的能量关于波数的关系曲线，其中 $P=3\pi/2$。请注意在 $ka=\pi, 2\pi, 3\pi, \cdots$ 处出现的能隙。

单个势阱能级展宽构成能带

相邻势阱波函数重叠导致能级展宽　　　　单个势阱波函数

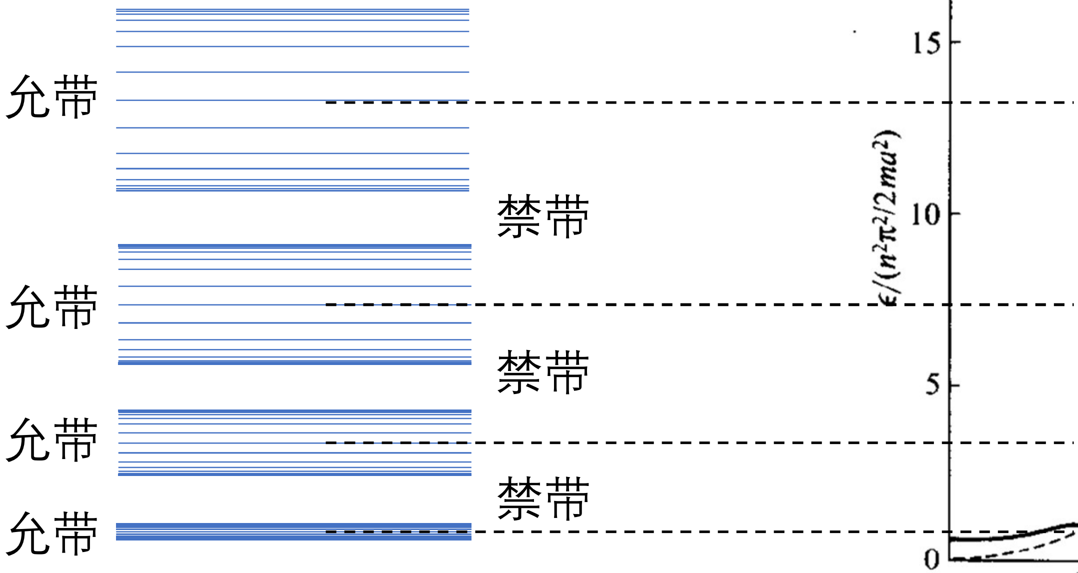


单个势阱波函数线性组合→晶体波函数（布洛赫波）

单个势阱能级→晶体能带（上下展宽）

周期性方势阱中电子的波函数

相邻势阱波函数重叠导致能级展宽



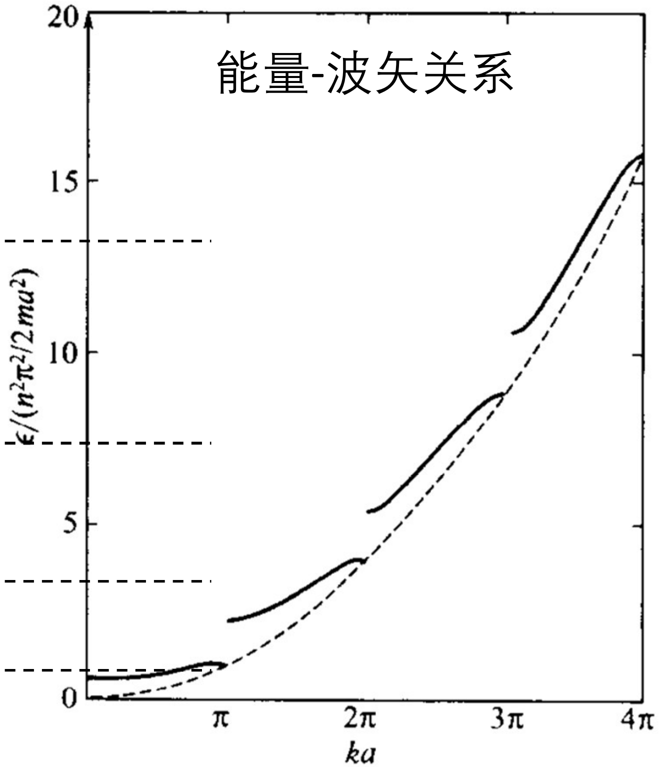


图 6 在克勒尼希—彭尼势场中的能量关于波数的关系曲线，其中 $P=3\pi/2$ 。请注意在 $ka=\pi, 2\pi, 3\pi, \cdots$ 处出现的能隙。

为什么样子不像平常的能带结构?

周期性方势阱中电子的能带

波函数的倒空间平移不变性$\psi_{k+b} = \psi_k$

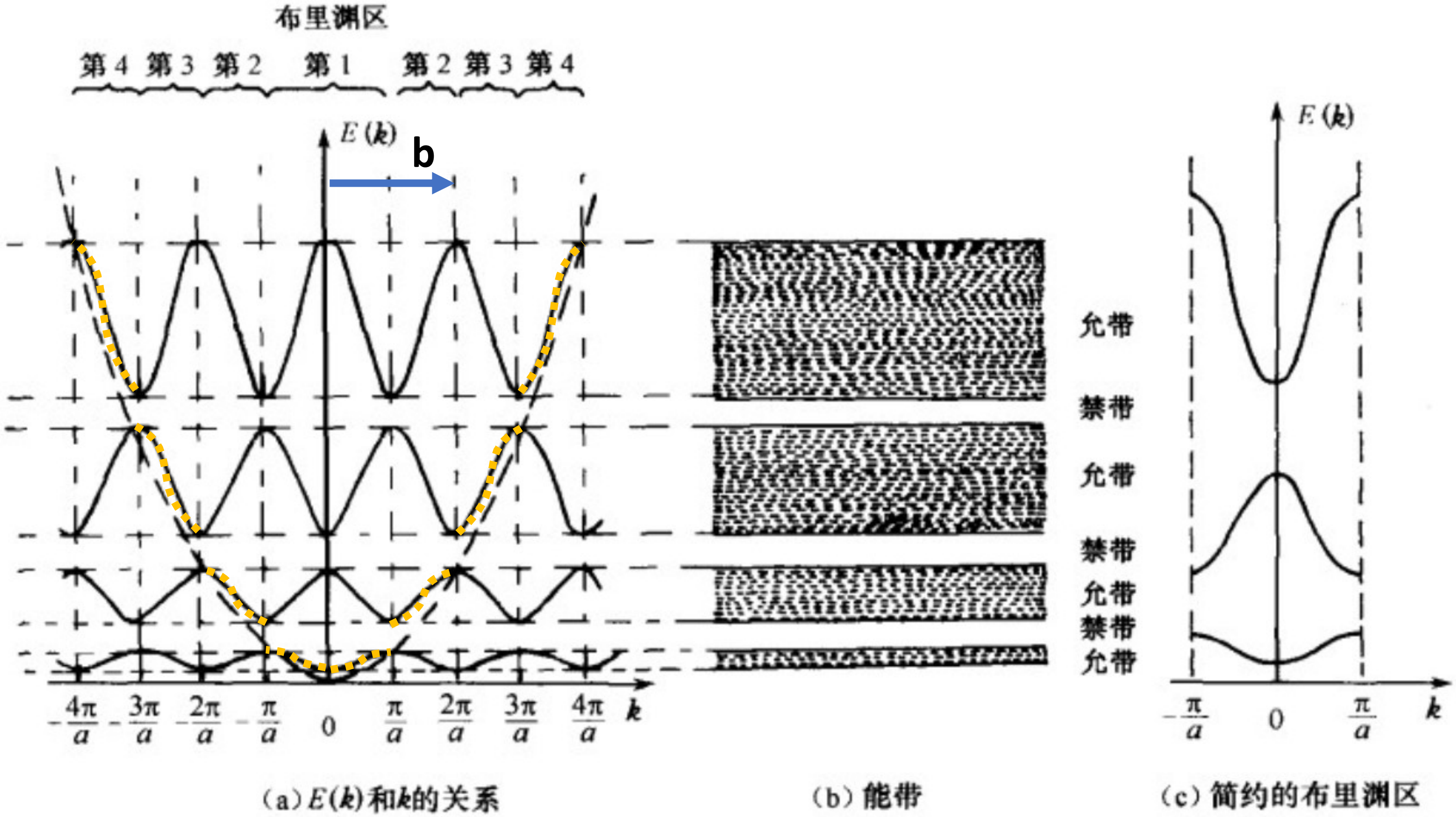
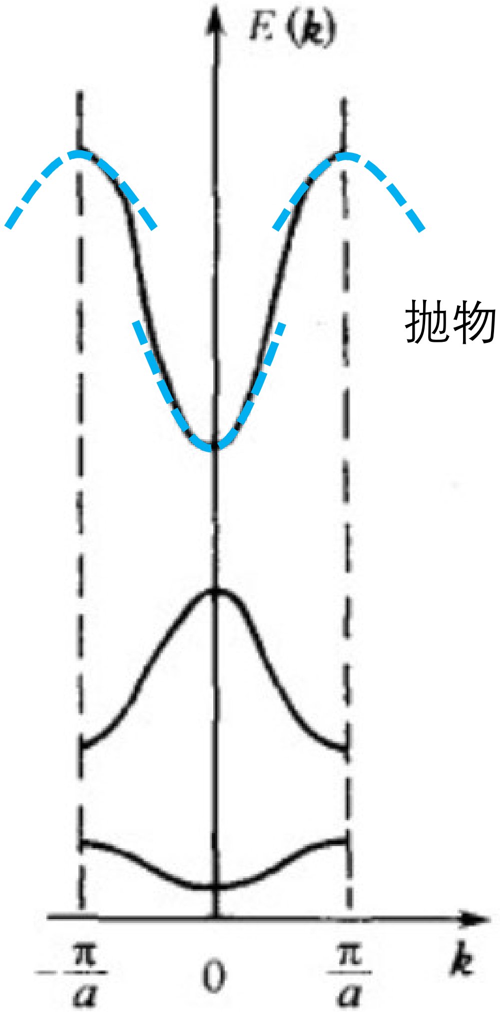


图 1-10 E (k) 和 k 的关系

能带边缘电子的行为



抛物线近似

将E(**k**)在能带边缘（**k**$_0$处）泰勒展开:

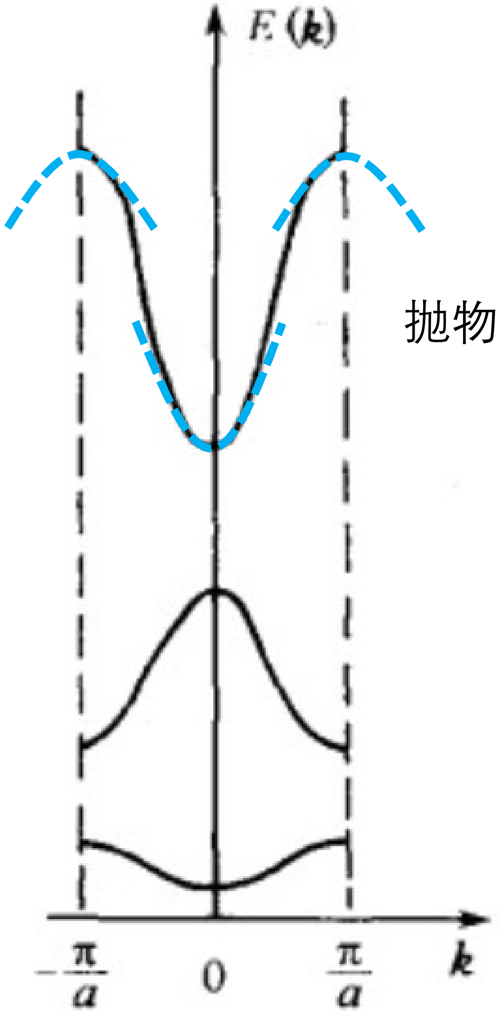
$$E(\boldsymbol{k}) = E(\boldsymbol{k_0}) + \left.\frac{dE}{d\boldsymbol{k}}\right|_{\boldsymbol{k_0}} \cdot (\boldsymbol{k} - \boldsymbol{k_0})$$

$$+\underset{\text{行向量}}{(\boldsymbol{k} - \boldsymbol{k_0})} \cdot \underset{\text{矩阵}}{\left.\frac{d^2E}{2d\boldsymbol{k^2}}\right|_{\boldsymbol{k_0}}} \cdot \underset{\text{列向量}}{(\boldsymbol{k} - \boldsymbol{k_0})} + O(\boldsymbol{k}^3)$$

$$\frac{dE}{d\boldsymbol{k}} \equiv \left(\frac{\partial E}{\partial k_x}, \frac{\partial E}{\partial k_y}, \frac{\partial E}{\partial k_z}\right)$$

$$\frac{d^2E}{d\boldsymbol{k^2}} \equiv \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial k_x^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_z \partial k_x} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_y^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_y \partial k_z} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial k_z \partial k_x} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_y \partial k_z} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_y^2} \end{pmatrix}$$

能带边缘电子的行为



将E(**k**)在能带边缘（$\mathbf{k}_0$处）泰勒展开:

$$E(\boldsymbol{k}) = E(\boldsymbol{k_0}) + \left.\frac{dE}{d\boldsymbol{k}}\right|_{\boldsymbol{k_0}} \cdot (\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k_0})$$
$$+(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k_0}) \cdot \left.\frac{d^2E}{2d\boldsymbol{k^2}}\right|_{\boldsymbol{k_0}} \cdot (\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k_0}) + O(\boldsymbol{k}^3)$$

能带边缘为极值，则 $\left.\frac{dE}{d\boldsymbol{k}}\right|_{\boldsymbol{k_0}} = \mathbf{0}$

于是 $E(\boldsymbol{k}) \sim E(\boldsymbol{k_0}) + (\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k_0}) \cdot \left.\frac{d^2E}{2d\boldsymbol{k^2}}\right|_{\boldsymbol{k_0}} \cdot (\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k_0})$

定义有效质量矩阵 $m_n^* = \frac{1}{\hbar^2}\left(\left.\frac{d^2E}{d\boldsymbol{k^2}}\right|_{\boldsymbol{k_0}}\right)^{-1}$ “-1”为逆矩阵

则 $E(\boldsymbol{k}) \sim E(\boldsymbol{k_0}) + \underbrace{(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k_0})}_{\text{行向量}} \cdot \frac{\hbar^2}{2} \underbrace{{m_n^*}^{-1}}_{\text{矩阵}} \cdot \underbrace{(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k_0})}_{\text{列向量}}$

能带边缘电子的行为

$$E(\boldsymbol{k}) \sim E(\boldsymbol{k_0}) + (\boldsymbol{k} - \boldsymbol{k_0}) \cdot \frac{\hbar^2}{2} {m_n^*}^{-1} \cdot (\boldsymbol{k} - \boldsymbol{k_0})$$

行向量　　　　　　　列向量

群速度　$\boldsymbol{v} = \frac{d\omega}{d\boldsymbol{k}} = \frac{1}{\hbar}\frac{dE}{d\boldsymbol{k}} \sim \hbar {m_n^*}^{-1} \cdot (\boldsymbol{k} - \boldsymbol{k_0})$

运动方程$\boldsymbol{F}dt = \hbar d\boldsymbol{k} = m_n^* \cdot d\boldsymbol{v}$

也即牛顿第二定律　$\boldsymbol{F} = m_n^* \cdot \frac{d\boldsymbol{v}}{dt}$

列向量　矩阵　列向量

当m_n^*为单位矩阵I的倍数时（对角、三个分量相同），可化为常数

$$\boldsymbol{F} = m_n^* \frac{d\boldsymbol{v}}{dt}$$

有效质量的意义（一维）

- 有效质量大致是什么?

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

- 半导体中载流子分布在导带底、价带顶
- 此两处的能带接近抛物线
- 电子有效质量:
  - 导带底有效质量>0
  - 价带顶有效质量<0
- 电子速度 $v \sim \frac{\hbar k}{m^*}$

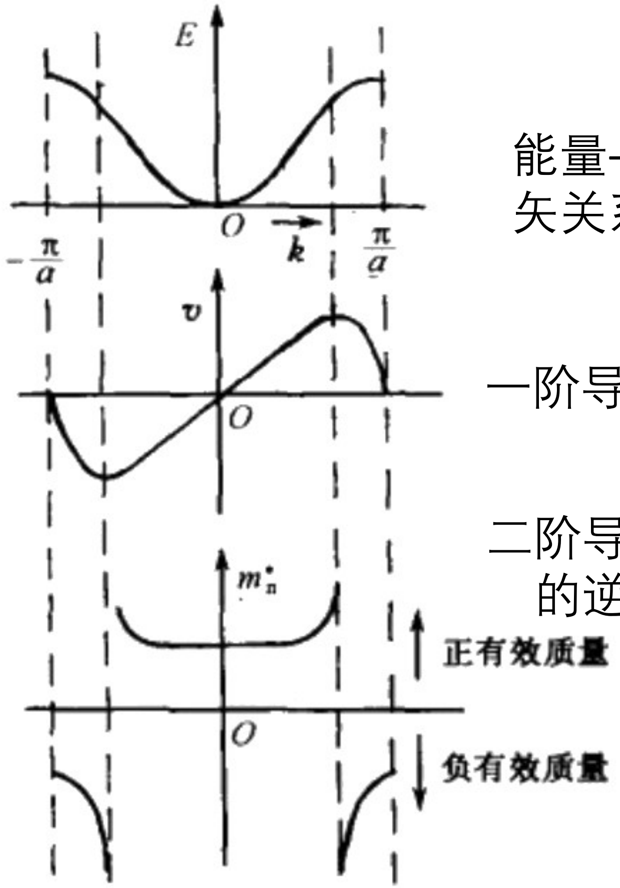


图 1-14 能量、速度和有效质量与波矢的关系

等能面

对于确定的E，对应的**k**称为等能面

$$E(\boldsymbol{k}) \sim E(\boldsymbol{k_0}) + (\boldsymbol{k} - \boldsymbol{k_0}) \cdot \frac{\hbar^2}{2} {m_n^*}^{-1} \cdot (\boldsymbol{k} - \boldsymbol{k_0})$$

行向量　　　　　　列向量

等能面的形状是?

当m_n^*为单位矩阵I的倍数时

$$\frac{\hbar^2}{2} {m_n^*}^{-1} (\boldsymbol{k} - \boldsymbol{k_0})^2 = E - E(\boldsymbol{k_0})$$

$$(k_x - k_{x0})^2 + \left(k_y - k_{y0}\right)^2 + (k_z - k_{z0})^2 = \frac{2(E - E(\boldsymbol{k_0}))m_n^*}{\hbar^2}$$ 为球心在$\mathbf{k}_0$的球面

能量距离带边越远、有效质量绝对值越大，等能面越大

$\downarrow$

能带越平坦

等能面

对于确定的E，对应的**k**称为等能面

$$E(\boldsymbol{k}) \sim E(\boldsymbol{k_0}) + (\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k_0}) \cdot \frac{\hbar^2}{2} {m_n^*}^{-1} \cdot (\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k_0})$$

行向量　　　　列向量

等能面的形状是?

当m_n^*为非单位矩阵的倍数时，
能带向各个方向的伸展情况有所不同（称为“各向异性”）

可以证明，可适当选取x、y、z坐标轴，使得m_n^*（或${m_n^*}^{-1}$）对角化

$$\frac{\hbar^2}{2}\begin{pmatrix} k_x-k_{x0} & k_y-k_{y0} & k_z-k_{z0} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} {m_{nx}^*}^{-1} & 0 & 0 \\ 0 & {m_{ny}^*}^{-1} & 0 \\ 0 & 0 & {m_{nz}^*}^{-1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} k_x-k_{x0} \\ k_y-k_{y0} \\ k_z-k_{z0} \end{pmatrix} = E - E(\boldsymbol{k_0})$$

即 $\frac{(k_x-k_{x0})^2}{m_{nx}^*} + \frac{(k_y-k_{y0})^2}{m_{ny}^*} + \frac{(k_z-k_{z0})^2}{m_{nz}^*} = \frac{2(E-E(\boldsymbol{k_0}))}{\hbar^2}$ 为球心在$\mathbf{k}_0$的椭球面

半长轴、半中轴、半短轴分别为?

有效质量的意义（三维）

- 有效质量大致是什么？能带弯曲度（二阶导）

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

- 各向异性时，各个方向的能带弯曲度不同
- 牛顿第二定律$\boldsymbol{F} = m_n^* \cdot \frac{d\boldsymbol{v}}{dt}$在各个方向不同
- **F**和**a**甚至可以不在一个方向上

态密度：单位能量中电子态的数目

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：$\frac{dZ}{d\boldsymbol{k}^3} = \left(\frac{1}{\Delta k}\right)^3 = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3$

考虑自旋再乘以2

E到E+dE之间可取的波矢有多少个？

当等能面为球形时

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 $$dZ = 2\left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 4\pi k^2 dk$$

$$k = |\boldsymbol{k}| = \frac{\sqrt{2m_n^*(E - E(\boldsymbol{k_0}))}}{\hbar} \qquad \frac{dE}{dk} = \frac{d}{dk}\frac{\hbar^2 k^2}{2m_n^*} = \frac{\hbar^2}{m_n^*}k = \frac{\hbar\sqrt{2m_n^*(E - E(\boldsymbol{k_0}))}}{m_n^*}$$

态密度 $$\mathrm{DOS} = \frac{dZ}{dE} = \frac{L^3 m_n^* \sqrt{2m_n^*\left(E - E(\boldsymbol{k_0})\right)}}{\pi^2 \hbar^3}$$

态密度：单位能量中电子态的数目

波矢之间的间距：$\Delta k = \frac{2\pi}{L}$

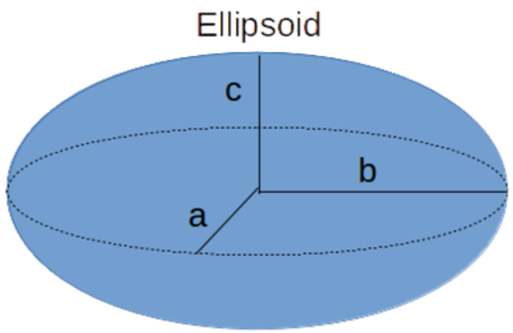
k空间中单位体积含有的波函数（电子态）的数目：$\frac{dZ}{d\boldsymbol{k}^3} = \left(\frac{1}{\Delta k}\right)^3 = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3$

考虑自旋再乘以2

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 $k = |\boldsymbol{k}| = \frac{\sqrt{2m(E - E(\boldsymbol{k_0}))}}{\hbar}$ 三个半轴有 $k_x = \sqrt{\frac{m_{nx}^*}{m}}k$ $k_y = \sqrt{\frac{m_{ny}^*}{m}}k$ $k_z = \sqrt{\frac{m_{nz}^*}{m}}k$

态密度：单位能量中电子态的数目

E到E+dE之间的体积是 $\frac{4}{3}\pi k_x(k+dk)k_y(k+dk)k_z(k+dk)-\frac{4}{3}\pi k_x(k)k_y(k)k_z(k)$

$$=\frac{4}{3}\pi\sqrt{\frac{m_{nx}^*m_{ny}^*m_{ny}^*}{m^3}}(k+dk)^3-\frac{4}{3}\pi\sqrt{\frac{m_{nx}^*m_{ny}^*m_{ny}^*}{m^3}}k^3$$

$$=4\pi\sqrt{\frac{m_{nx}^*m_{ny}^*m_{ny}^*}{m^3}}k^2dk$$

$$dZ=2\left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 4\pi\sqrt{\frac{m_{nx}^*m_{ny}^*m_{ny}^*}{m^3}}k^2dk$$

$$k=\frac{\sqrt{2m(E-E(\boldsymbol{k_0}))}}{\hbar}$$

又有 $\frac{dE}{dk}=\frac{\hbar^2k}{m}$

算得态密度 $\mathrm{DOS}=\frac{dZ}{dE}=\frac{L^3m_{dn}^*\sqrt{2m_{dn}^*\left(E-E(\boldsymbol{k_0})\right)}}{\pi^2\hbar^3}$

其中$m_{dn}^*=\left(m_{nx}^*m_{ny}^*m_{nz}^*\right)^{\frac{1}{3}}$称为态密度有效质量

是一种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

空穴

- 在能带顶，有效质量为负
  - 为了避免这一现象，定义假想粒子空穴
  - 其有效质量（矩阵）$m_p^* = -m_n^* = -\frac{1}{\hbar^2}\left(\frac{d^2E}{d\boldsymbol{k}^2}|_{\boldsymbol{k_0}}\right)^{-1}$
  - 电荷为+e
  - 晶格动量为$-\hbar\boldsymbol{k}$ 注意符号）
- 此时，能带中电子等效地不参与导电（理解为不参与导电的满带+导电空穴）
  - 同一能带不能既电子导电又空穴导电
- 其余结论（态密度等）类似，不过m_n^*全部换为m_p^*

空穴

- 能带的抛物线近似

能带顶的抛物线（“抛物体”）开口向下

$$E(\boldsymbol{k}) \sim E(\boldsymbol{k_0}) - (\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k_0}) \cdot \frac{\hbar^2}{2} {m_p^*}^{-1} \cdot (\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k_0})$$

行向量　　列向量

- 群速度、运动方程

注意负号

$$\boldsymbol{v} = \frac{d\omega}{d\boldsymbol{k}} = -\hbar {m_p^*}^{-1} \cdot (\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k_0}) \qquad \boldsymbol{F} = -\frac{\hbar d\boldsymbol{k}}{dt} \qquad \boldsymbol{F} = m_p^* \cdot \frac{d\boldsymbol{v}}{dt}$$

- 等能面

反过来

$$\frac{(k_x - k_{x0})^2}{m_{px}^*} + \frac{(k_y - k_{y0})^2}{m_{py}^*} + \frac{(k_z - k_{z0})^2}{m_{pz}^*} = \frac{2(E(\boldsymbol{k_0}) - E)}{\hbar^2}$$

- 态密度

反过来

$$\mathrm{DOS} = \left|\frac{dZ}{dE}\right| = \frac{L^3 m_{dp}^* \sqrt{2m_{dp}^*(E(\boldsymbol{k_0}) - E)}}{\pi^2 \hbar^3} \qquad m_{dp}^* = \left(m_{px}^* m_{py}^* m_{pz}^*\right)^{\frac{1}{3}}$$

态密度有效质量