

由微扰论知：

$$\text{跃迁矩阵元: } H_{kk'} = \langle k | \Delta H | k' \rangle = \int \psi_k^*(\vec{r}) \Delta H \psi_{k'}(\vec{r}) d\vec{r}$$

跃迁概率：

$$\Theta(\vec{k}, \vec{k}') = \frac{4 |H_{kk'}|^2 \sin^2 \frac{1}{2} \left[\frac{E(\vec{k}) - E(\vec{k}')}{\hbar} \pm \omega \right] t}{[E(\vec{k}) - E(\vec{k}') \pm \hbar \omega]^2}$$

跃迁概率最大的条件：

$$E(\vec{k}') = E(\vec{k}) + \hbar \omega \quad \text{电子吸收一个声子的散射；}$$

$$\text{或 } E(\vec{k}') = E(\vec{k}) - \hbar \omega \quad \text{电子发射一个声子的散射；}$$

6.7.2 电子与晶格相互作用满足准动量守恒

$$\begin{aligned}
 H_{kk'} &= \langle k | \Delta H | k' \rangle = \int \psi_k^*(\vec{r}) \Delta H \psi_{k'}(\vec{r}) d\vec{r} \\
 &= -\frac{A}{2} e^{-i\omega t} \frac{1}{N \Omega} \int e^{-i(\vec{k}-\vec{k}')\vec{r}} \sum_n e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}_n} \vec{e} \cdot \nabla V(\vec{r} - \vec{R}_n) d\vec{r} \\
 &\quad - \frac{A}{2} e^{i\omega t} \frac{1}{N \Omega} \int e^{-i(\vec{k}-\vec{k}')\vec{r}} \sum_n e^{-i\vec{q}\cdot\vec{R}_n} \vec{e} \cdot \nabla V(\vec{r} - \vec{R}_n) d\vec{r} \\
 &= -\frac{A}{2} e^{-i\omega t} \frac{1}{N \Omega} \sum_n \int e^{-i(\vec{k}-\vec{k}')(\vec{r}-\vec{R}_n)} e^{-i(\vec{k}-\vec{k}'-\vec{q})\vec{R}_n} \vec{e} \cdot \nabla V(\vec{r} - \vec{R}_n) d\vec{r} \\
 &\quad - \frac{A}{2} e^{i\omega t} \frac{1}{N \Omega} \sum_n \int e^{-i(\vec{k}-\vec{k}')(\vec{r}-\vec{R}_n)} e^{-i(\vec{k}-\vec{k}'+\vec{q})\vec{R}_n} \vec{e} \cdot \nabla V(\vec{r} - \vec{R}_n) d\vec{r} \\
 I &= \frac{1}{\Omega} \int e^{-i(\vec{k}-\vec{k}')(\vec{r}-\vec{R}_n)} \nabla V(\vec{r} - \vec{R}_n) d\vec{r} \\
 &= \frac{1}{\Omega} \int e^{-i(\vec{k}-\vec{k}')\vec{r}'} \nabla V(\vec{r}') d\vec{r}' = \frac{1}{\Omega} \int e^{-i(\vec{k}-\vec{k}')\vec{r}} \nabla V(\vec{r}) d\vec{r}
 \end{aligned}$$

$$H_{kk'} = -\frac{A}{2N} e^{-i\omega t} \vec{e} I \sum_n e^{-i(\vec{k}-\vec{k}'-\vec{q})\cdot\vec{R}_n} - \frac{A}{2N} e^{i\omega t} \vec{e} I \sum_n e^{-i(\vec{k}-\vec{k}'+\vec{q})\cdot\vec{R}_n}$$

利用关系: $\sum_n e^{i(\vec{k}'-\vec{k}\pm\vec{q})\cdot\vec{R}_n} = N \delta_{\vec{k}'-\vec{k}\pm\vec{q}, \vec{K}_m}$

$$H_{kk'} = -\frac{A}{2} e^{-i\omega t} \vec{e} I \delta_{\vec{k}'-\vec{k}, \vec{K}_m-\vec{q}} - \frac{A}{2N} e^{i\omega t} \vec{e} I \delta_{\vec{k}'-\vec{k}, \vec{K}_m+\vec{q}}$$

其中 \vec{K}_m 为倒格矢。

矩阵元不为零的条件是:

$$\vec{k}' - \vec{k} = \vec{K}_m - \vec{q} \quad \text{电子发射一个声子的散射;}$$

$$\text{或 } \vec{k}' - \vec{k} = \vec{K}_m + \vec{q} \quad \text{电子吸收一个声子的散射;}$$

$\vec{k}' - \vec{k} = \vec{K}_m - \vec{q}$ 电子发射一个声子的散射;

或 $\vec{k}' - \vec{k} = \vec{K}_m + \vec{q}$ 电子吸收一个声子的散射;

当 $\vec{K}_m = \mathbf{0}$ 时, 称为正常散射过程(N过程)

$$\begin{cases} \vec{\hbar k}' = \vec{\hbar k} - \vec{\hbar q} \\ \vec{\hbar k}' = \vec{\hbar k} + \vec{\hbar q} \end{cases}$$

当 $\vec{K}_m \neq \mathbf{0}$ 时, 称为反常散射过程(倒逆过程, U过程)

电子与晶格相互作用满足能量守恒和准动量守恒。

§ 6.8 金属的电阻率

6.8.1 电阻的起因

1. 理想晶体无电阻

一个理想的晶体是无限大的，既没有杂质和缺陷也没有晶格振动。

当能带只是部分填充时，在外电场作用下，这些电子的状态以匀速变化（ $d\vec{k}/dt = \vec{F}/\hbar = e\vec{\mathcal{E}}/\hbar$ ），使电子在布里渊区的分布不再对称，从而产生电流。

当外电场除去后，由于 $d\vec{k}/dt = 0$ ，电子在布里渊区的非对称分布不再变化，从而维持原来的电流不变，也就是说，在外电场为零的情况下，电流仍不等于零。

由
$$\vec{j} = \sigma \vec{\varepsilon} = \frac{1}{\rho} \vec{\varepsilon}$$

可知，电导率应为无穷大，电阻率应为零。

2. 电阻来源于杂质、声子等对电子的散射

电阻是由在能带理论所作的几步近似中被忽略的因素引起的。即绝热近似和周期场近似。

第一步绝热近似中，认为离子实在格点上固定不动，忽略了晶格振动，这样在导电问题上忽略了声子与布洛赫电子的作用；

第二步周期场近似中，认为晶格势能函数 $V(\mathbf{r})$ 处处符合晶格的严格周期性，忽略了晶体中的杂质和缺陷，这样在导电问题上忽略了布洛赫电子与这些杂质和缺陷的作用。

6.8.2 纯金属的电阻率

1.实验规律: 高温 $\rho \propto T$ 低温 $\rho \propto T^5$

2.理论解释

对于纯金属, 杂质和缺陷可以忽略不计, 电阻率主要来自晶格振动对电子的散射作用。

假设声子系统由所谓的平均声子所构成, 在这个系统中每个声子的动量等于原声子系统中声子的平均动量。虽然金属中存在大量的电子, 但参与导电的仅仅是费米面附近的电子。

6.8.3 杂质和缺陷对金属电阻率的影响

实际材料中存在的杂质与缺陷，也将破坏周期性势场，引起电子的散射。在金属中杂质与缺陷的影响一般来说是不依赖于温度 T 的，而与杂质、缺陷的浓度成正比。

在杂质浓度较小时，可以认为晶格振动与杂质、缺陷的散射相互独立，总的散射概率之和用弛豫时间表示可以写成：

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_L} + \frac{1}{\tau_r}$$

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_L} + \frac{1}{\tau_r}$$

第一项：表示晶格振动散射的贡献，
第二项：表示杂质、缺陷散射的贡献。

$$\rho = \rho_L + \rho_r$$

ρ_L ---代表纯金属的电阻率；称 ρ_r 为金属的**剩余电阻率**。

ρ_r ---表示杂质与缺陷的散射的影响，与温度无关。

当 $T=0\text{K}$ 时，没有声子， $\rho_L=0$ ， $\rho = \rho_r$

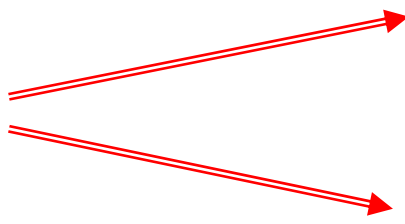
因此杂质与缺陷的存在可以改变金属电阻率的数值，
但不改变电阻率的温度系数 $d\rho/dT$ 。

第七章 半导体电子论

半导体材料 —— 一种特殊的固体材料

固体能带理论的发展 ☒ 半导体的研究起到了的指导推动作用

半导体材料与技术的应用发展 ☒ 固体物理研究的深度与广度产生了推进作用

半导体  电子的运动是多样化的

材料性质与杂质、光照、温度和压力等因素有着密切关系

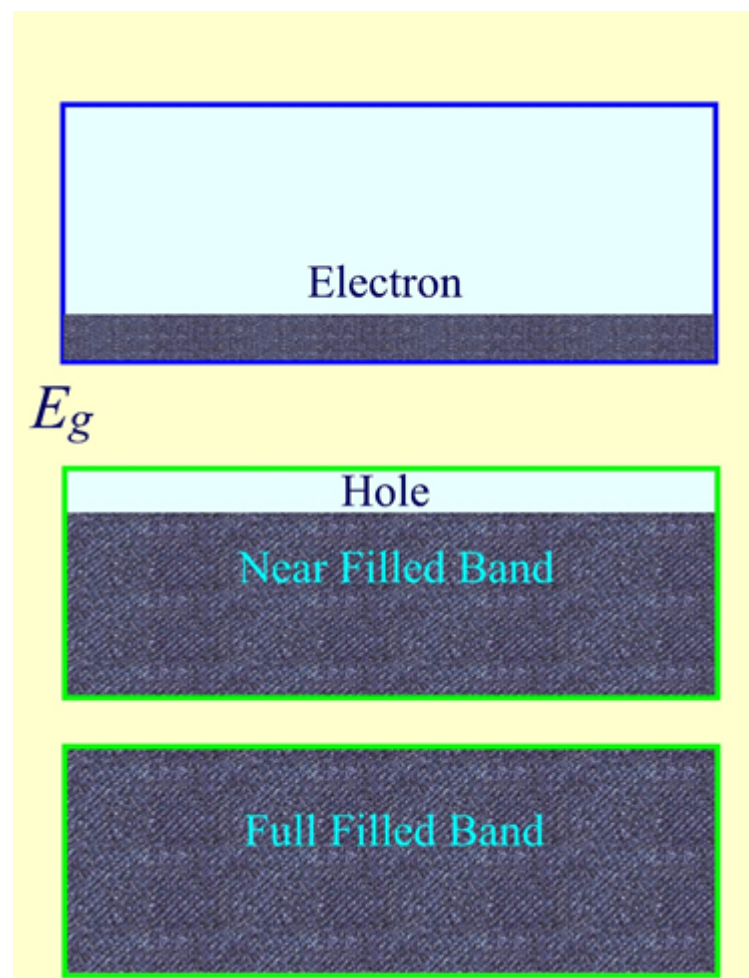
半导体物理的研究 —— 进一步揭示材料中电子各种形式的运动，阐明其运动规律

§ 7.1 半导体的基本能带结构

—— 一般温度下，由于热激发价带顶部有少量的空穴，导带底部有少量的电子

—— 电子和空穴是半导体中的载流子，决定了半导体的导电能力

半导体的能带



1. 半导体的带隙

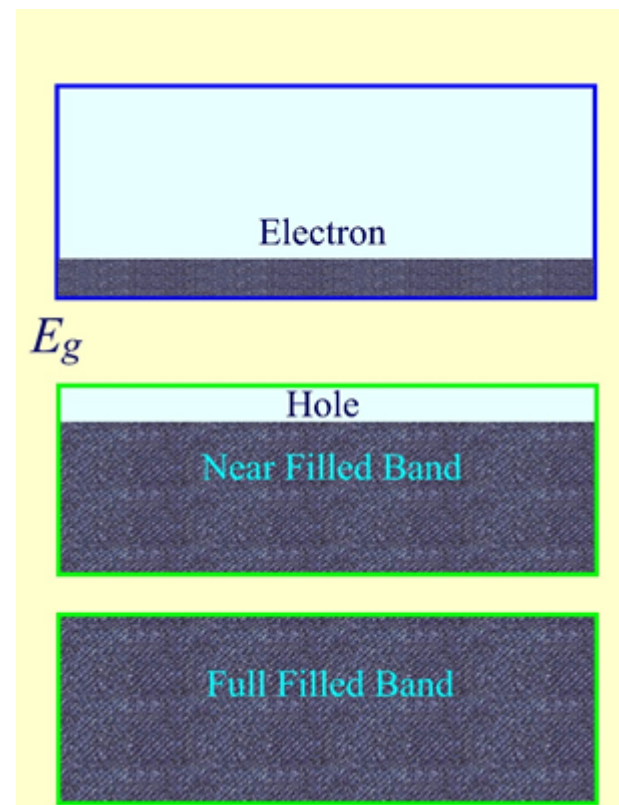
本征光吸收 —— 光照将价带中的电子激发到导带中
形成电子 — 空穴对

光子的能量满足 $\hbar\omega \geq E_g$ $\omega = \frac{2\pi c}{\lambda}$

$$\frac{2\pi\hbar c}{\lambda} \geq E_g$$

长波极限 $\lambda_0 = \frac{2\pi\hbar c}{E_g}$

—— 本征吸收边，发生本征光吸收的最大光的波长



本征边附近光的跃迁

1) 竖直跃迁 —— 直接带隙半导体

\mathbf{k} 空间电子吸收光子从价带顶部 \vec{k} 跃迁到导带底部 \vec{k}' 状态

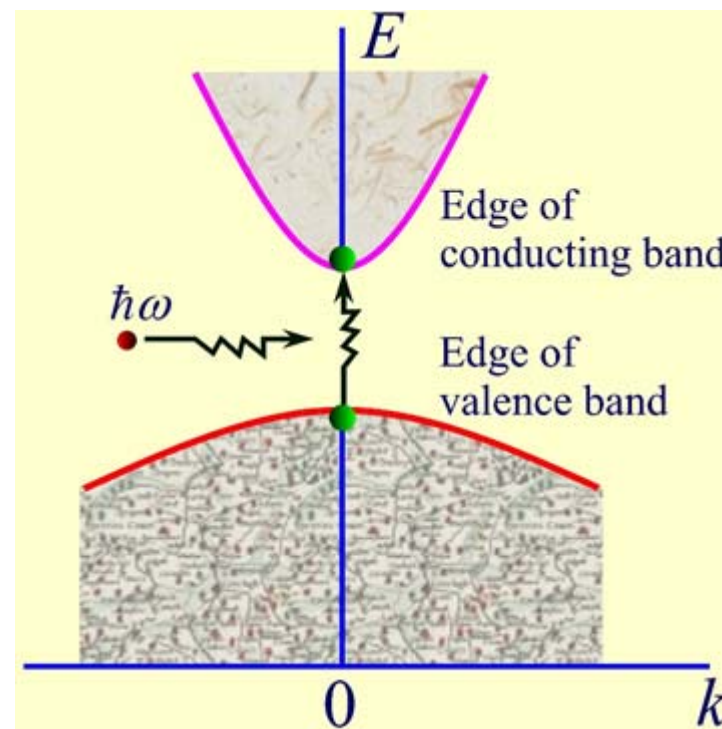
满足能量守恒 $\hbar\omega = E_g$

满足准动量守恒的选择定则

$$\hbar\vec{k}' - \hbar\vec{k} = \vec{p}_{\text{photon}} \quad \hbar\vec{k}' \approx \hbar\vec{k}$$

价带顶部电子的波矢 $\frac{2\pi}{a} \sim 10^8 \text{ cm}^{-1}$

光子的波矢 $\frac{2\pi}{\lambda} \sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$



准动量守恒的选择定则 $\hbar\vec{k}' \approx \hbar\vec{k}$

—— 跃迁的过程中，电子的波矢可以看作是不变的

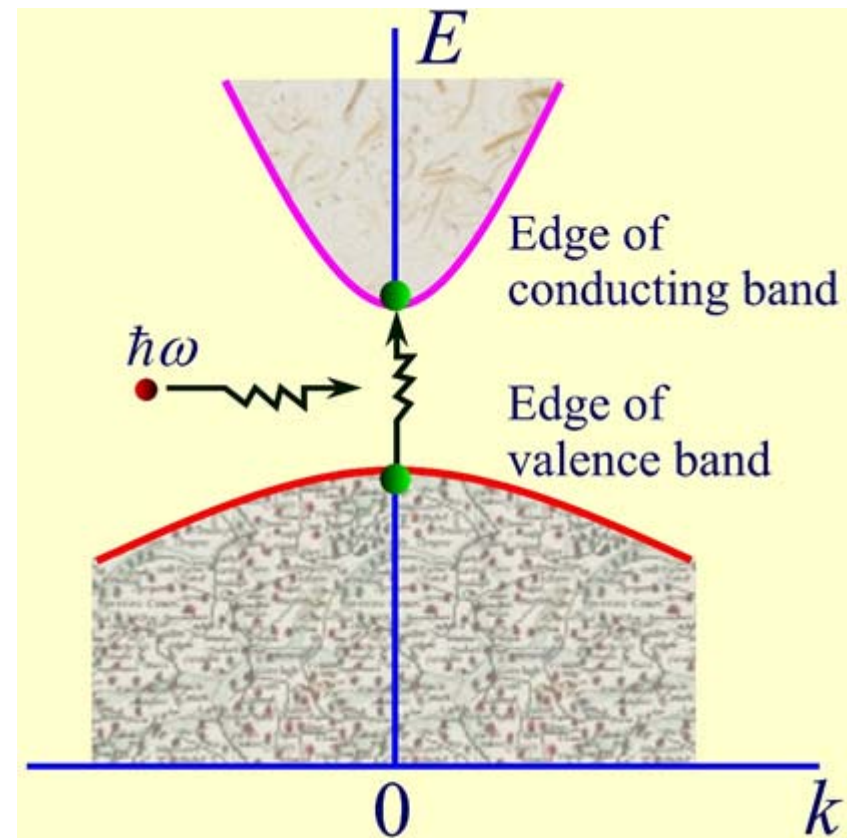
在能带的图示上，初态和末态几乎在一条竖直线上，价带顶和导带底处于 k 空间的同一点

—— 称为竖直跃迁

—— 直接带隙半导体

直接带隙半导体

GaAs, InSb



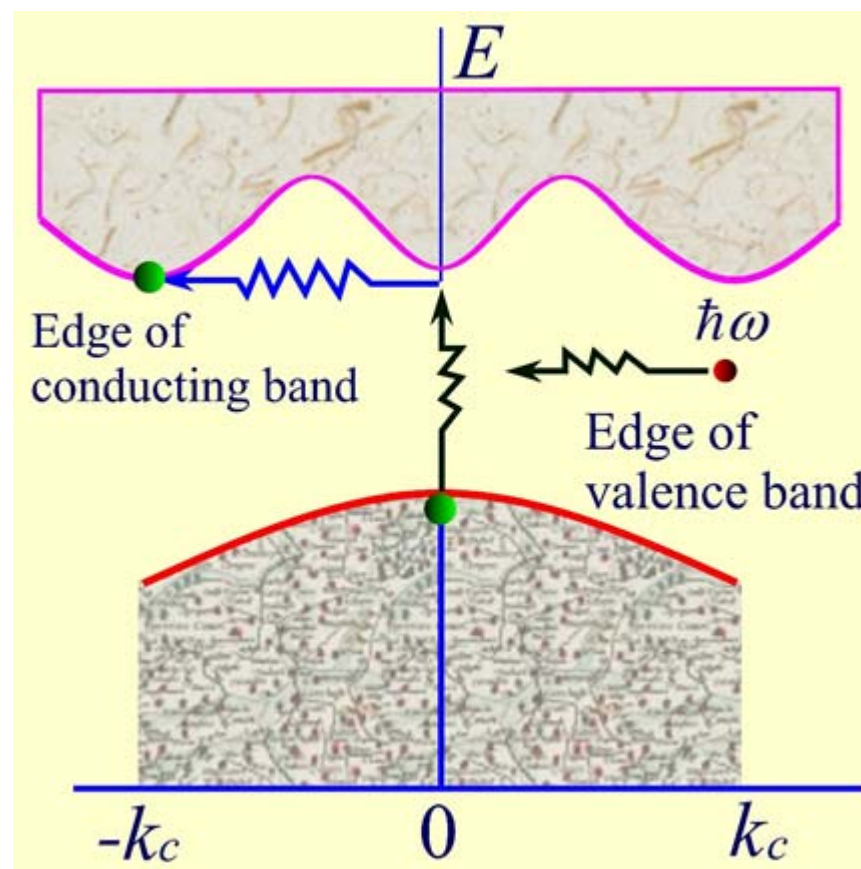
2) 非竖直跃迁 —— 间接带隙半导体

k 空间电子吸收光子从价带顶部 \vec{k} 跃迁到导带底部 \vec{k}' 状态

且 $|\vec{k}'| \neq |\vec{k}|$ 过程满足能量守恒

—— 单纯吸收光子不能使电子由价带顶跃迁到导带底，电子在吸收光子的同时伴随着吸收或者发出一个声子

能量守恒 $\Delta E_k = \hbar\omega \pm \hbar\Omega$



声子的能量 $\hbar\Omega \sim k_B \Theta_T \sim 10^{-2} \text{ eV}$ —— 可忽略不计

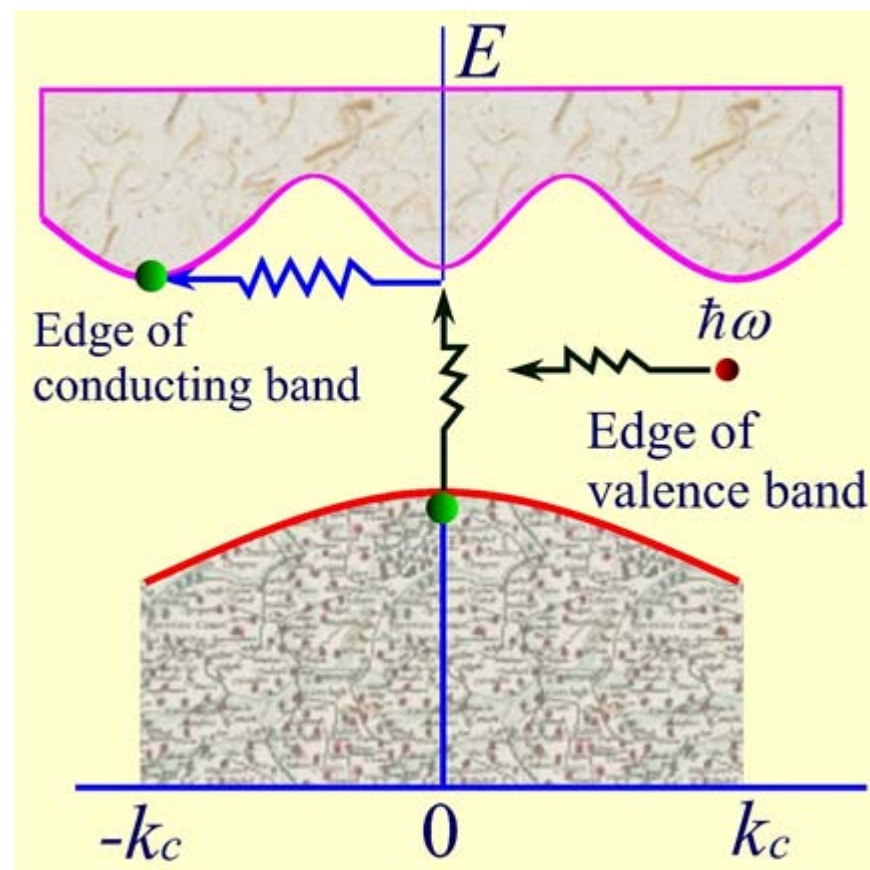
$$\text{能量守恒 } \Delta E_k = \hbar\omega \pm \hbar\Omega \quad \Delta E_k \approx \hbar\omega$$

准动量守恒的选择定则

$$\hbar\vec{k}' - \hbar\vec{k} = \vec{p}_{\text{photon}} \pm \hbar\vec{q}$$

—— 声子的准动量 $\hbar\vec{q}$ 和电子的准动量数量相仿，不计光子的动量

$$\hbar\vec{k}' - \hbar\vec{k} = \pm \hbar\vec{q}$$



—— 非竖直跃迁过程中，光子提供电子跃迁所需的能量，声子提供跃迁所需的动量

$$\Delta E_k \approx \hbar\omega \quad \hbar\vec{k}' - \hbar\vec{k} = \pm\hbar\vec{q}$$

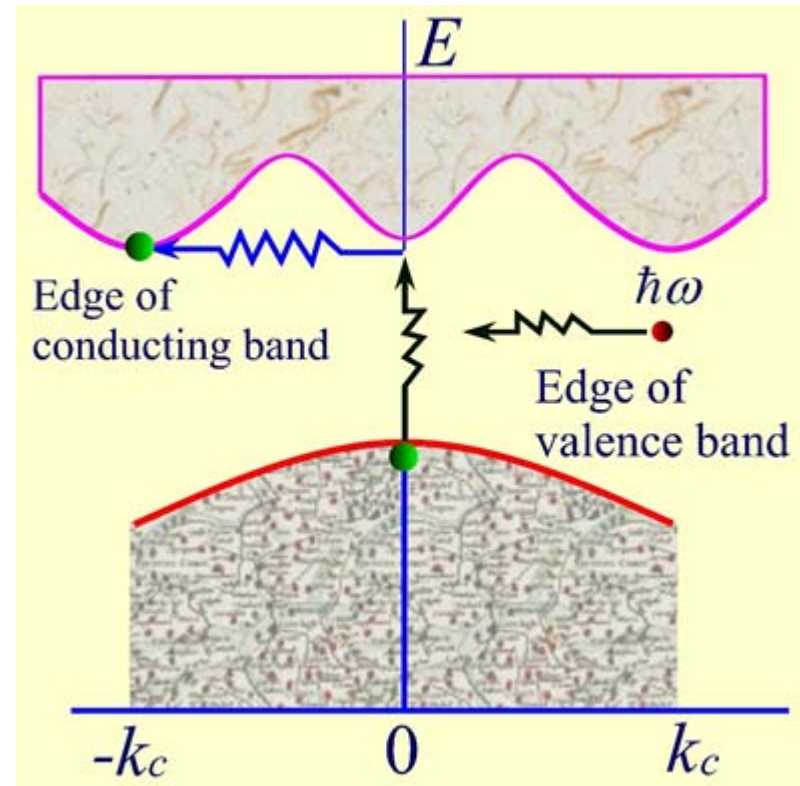
非竖直跃迁是一个二级过程，发生几率比起竖直跃迁小得多

—— 间接带隙半导体

间接带隙半导体 Ge, Si

零带隙半导体 $\alpha-Sn$

—— 带隙宽度为零

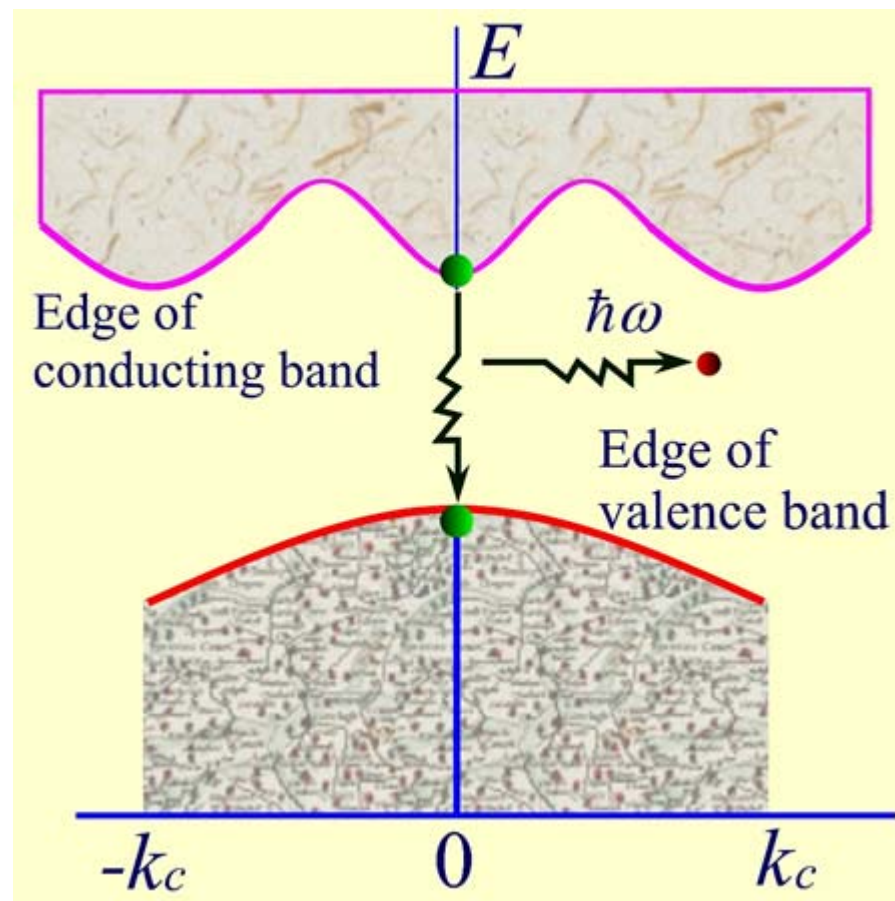


- 半导体带隙宽度和类别可以通过本征光吸收进行测定
- 用电导率随温度的变化来测定

电子—空穴对复合发光

本征光吸收的逆过程

- 导带底部的电子跃迁到价带顶部的空能级，发出能量约为带隙宽度的光子



2. 带边有效质量

半导体基本参数之一

—— 导带底附近电子的有效质量和价带顶附近空穴有效质量

将电子能量 $E(\vec{k})$ 按极值波矢 \vec{k}_0 展开

$$E(\vec{k}) \approx E(\vec{k}_0) + [\nabla_{\vec{k}} E(\vec{k})]_{\vec{k}_0} (\vec{k} - \vec{k}_0) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 [\nabla_{k_i}^2 E(\vec{k})]_{\vec{k}_0} (\vec{k}_i - \vec{k}_{0i})^2$$

在极值 \vec{k}_0 处，能量具有极值 $[\nabla_{\vec{k}} E(\vec{k})]_{\vec{k}_0} = 0$

$$E(\vec{k}) \approx E(\vec{k}_0) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 [\nabla^2_{k_i} E(\vec{k})]_{\vec{k}_{0i}} (\vec{k}_i - \vec{k}_{0i})^2$$

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^3 [\nabla^2_{k_i} E(\vec{k})]_{\vec{k}_{0i}} (\vec{k}_i - \vec{k}_{0i})^2 &= \left(\frac{\partial^2 E}{\partial k_x^2} \right)_{k_{0x}} (k_x - k_{0x})^2 \\ &+ \left(\frac{\partial^2 E}{\partial k_y^2} \right)_{k_{0y}} (k_y - k_{0y})^2 + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial k_z^2} \right)_{k_{0z}} (k_z - k_{0z})^2 \end{aligned}$$

电子能量 $E(\vec{k}) \approx E(\vec{k}_0) + \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial^2 E}{\partial k_x^2} \right)_{k_{0x}} (k_x - k_{0x})^2 \right.$

$$\left. + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial k_y^2} \right)_{k_{0y}} (k_y - k_{0y})^2 + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial k_z^2} \right)_{k_{0z}} (k_z - k_{0z})^2 \right]$$

$$E(\vec{k}) \approx E(\vec{k}_0) +$$

$$\frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial^2 E}{\partial k_x^2} \right)_{k_{0x}} (k_x - k_{0x})^2 + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial k_y^2} \right)_{k_{0y}} (k_y - k_{0y})^2 + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial k_z^2} \right)_{k_{0z}} (k_z - k_{0z})^2 \right]$$

有效质量

$$\begin{pmatrix} m_x^* & 0 & 0 \\ 0 & m_y^* & 0 \\ 0 & 0 & m_z^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \hbar^2 / \frac{\partial^2 E}{\partial k_x^2} & 0 & 0 \\ 0 & \hbar^2 / \frac{\partial^2 E}{\partial k_y^2} & 0 \\ 0 & 0 & \hbar^2 / \frac{\partial^2 E}{\partial k_z^2} \end{pmatrix}$$

$$E(\vec{k}) = E(\vec{k}_0) + \frac{\hbar^2}{2m_x^*} (k_x - k_{0x})^2 + \frac{\hbar^2}{2m_y^*} (k_y - k_{0y})^2 + \frac{\hbar^2}{2m_z^*} (k_z - k_{0z})^2$$

有效质量的计算 —— $\vec{k} \cdot \vec{p}$ 微扰法

晶体中电子的波函数可以写成布洛赫波 $\psi_{nk} = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{nk}(\vec{r})$

电子的布洛赫波满足

$$\left[\frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) \right] e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{nk}(\vec{r}) = E_n(\vec{k}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{nk}(\vec{r})$$

动量算符 $\vec{p} = -i\hbar \nabla$ 作用于布洛赫函数

$$\vec{p} \psi_{nk} = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} (\vec{p} + \hbar \vec{k}) u_{nk}(\vec{r})$$

$$\vec{p}^2 \psi_{nk} = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} (\vec{p}^2 + 2\hbar \vec{k} \cdot \vec{p} + \hbar^2 \vec{k}^2) u_{nk}(\vec{r})$$

整理得到

$$\left(\frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) + \frac{\hbar \vec{k} \cdot \vec{p}}{m}\right) u_{nk}(\vec{r}) = \left[E_n(\vec{k}) - \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m}\right] u_{nk}(\vec{r})$$

—— 方程的解为晶格周期性函数

求解方程 & 利用周期性函数解的条件

得到电子的全部能量 $\longrightarrow E_n(\vec{k})$

$\vec{k} \cdot \vec{p}$ 微扰法的中心思想：如果已知 \vec{k}_0 处的解 $u_{n\vec{k}_0}$

布里渊区其它任一点 \vec{k} 的解可以用 $u_{n\vec{k}_0}$ 来表示

$$\left[\frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) + \frac{\hbar \vec{k} \cdot \vec{p}}{m} \right] u_{nk}(\vec{r}) = \left[E_n(\vec{k}) - \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} \right] u_{nk}(\vec{r})$$

布里渊区中心 $\vec{k}_0 = 0$ 的情况

已知晶体中电子在 $\vec{k}_0 = 0$ 的所有状态

$$\psi_{n0} = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{nk}(\vec{r}) = u_{n0}(\vec{r}) \quad \text{和} \quad E_n(0)$$

满足的方程 $\left[\frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) \right] u_{n0}(\vec{r}) = E_n(0) u_{n0}(\vec{r})$

用微扰法求 $\vec{k}_0 = 0$ 附近的 $E_n(\vec{k})$

$$\left[\frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) + \frac{\hbar \vec{k} \cdot \vec{p}}{m} \right] u_{nk}(\vec{r}) = \left[E_n(\vec{k}) - \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} \right] u_{nk}(\vec{r})$$

—— 周期性场中电子的哈密顿函数和波函数

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \quad \psi_{nk} = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{nk}(\vec{r})$$

$$\hat{H}_0 u_n(0, \vec{r}) = E_n(0) u_n(0, \vec{r}) \quad \psi_{n0} = u_{n0}(\vec{r})$$

零级波函数 $\psi_{n0} = u_{n0}(\vec{r})$

$$\frac{\hbar \vec{k} \cdot \vec{p}}{m} \text{ —— 微扰项} \quad u_{n0}(\vec{r}) \text{ 标记为 } |n0\rangle$$

假设能带是非简并情况

$$\left[\frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) + \frac{\hbar \vec{k} \cdot \vec{p}}{m} \right] u_{nk}(\vec{r}) = \left[E_n(\vec{k}) - \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} \right] u_{nk}(\vec{r})$$

能量一级修正 $\Delta E_n^{(1)}(\vec{k}) = \langle n0 | \frac{\hbar \vec{k} \cdot \vec{p}}{m} | n0 \rangle$

因为

$$E(\vec{k}) = E(\vec{k}_0) + \frac{\hbar^2}{2m_x^*} (k_x - k_{0x})^2 + \frac{\hbar^2}{2m_y^*} (k_y - k_{0y})^2 + \frac{\hbar^2}{2m_z^*} (k_z - k_{0z})^2$$

$$\Delta E_n^{(1)}(\vec{k}) = \frac{\hbar \vec{k}}{m} \cdot \langle n0 | \vec{p} | n0 \rangle \text{ —— 为 } \vec{k} \text{ 的一次项}$$
$$= 0$$

$$\left[\frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) + \frac{\hbar\vec{k} \cdot \vec{p}}{m}\right]u_{nk}(\vec{r}) = \left[E_n(\vec{k}) - \frac{\hbar^2\vec{k}^2}{2m}\right]u_{nk}(\vec{r})$$

能量二级修正 $H' = \frac{\hbar\vec{k} \cdot \vec{p}}{m} \quad i, j = 1, 2, 3$

$$\Delta E_n^{(2)}(\vec{k}) = \frac{\hbar^2}{m^2} \sum_{ij} \sum_{n'} \frac{\langle n0 | p_i | n'0 \rangle \langle n'0 | p_j | n0 \rangle}{E_n(0) - E_{n'}(0)} k_i k_j$$

$$E_n(\vec{k}) = E_n(0) + \frac{\hbar^2\vec{k}^2}{2m} + \frac{\hbar^2}{m^2} \sum_{ij} \sum_{n'} \frac{\langle n0 | p_i | n'0 \rangle \langle n'0 | p_j | n0 \rangle}{E_n(0) - E_{n'}(0)} k_i k_j$$

$$E_n(\vec{k}) = E_n(0) + \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} + \frac{\hbar^2}{m^2} \sum_{ij} \sum_{n'} \frac{\langle n0 | p_i | n'0 \rangle \langle n'0 | p_j | n0 \rangle}{E_n(0) - E_{n'}(0)} k_i k_j$$

选择 k_x, k_y, k_z 为主轴方向

$$E_n(\vec{k}) = E_n(0) + \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} + \frac{\hbar^2}{m^2} \sum_i \sum_{n'} \frac{\langle n0 | p_i | n'0 \rangle \langle n'0 | p_i | n0 \rangle}{E_n(0) - E_{n'}(0)} k_i^2$$

比较 $E(\vec{k}) = E(0) + \frac{\hbar^2}{2m_x^*} k_x^2 + \frac{\hbar^2}{2m_y^*} k_y^2 + \frac{\hbar^2}{2m_z^*} k_z^2$

有效质量 $\frac{1}{m_i^*} = \frac{1}{m} + \frac{2}{m^2} \sum_{n'} \frac{\langle n0 | p_i | n'0 \rangle \langle n'0 | p_i | n0 \rangle}{E_n(0) - E_{n'}(0)}$

有效质量
$$\frac{1}{m_i^*} = \frac{1}{m} + \frac{2}{m^2} \sum_{n'} \frac{\langle n0 | p_i | n'0 \rangle \langle n'0 | p_i | n0 \rangle}{E_n(0) - E_{n'}(0)}$$

诸多的 $|n'0\rangle$ 中如果存在一个态

$$\langle n'0 | p_i | n0 \rangle \quad \text{—— 不为零}$$

$$E_n(0) - E_{n'}(0) \quad \text{—— 很小} \quad \text{该项将起主要作用}$$

- 导带 Γ (布里渊区中心) 点附近的有效质量
- 主要作用是价带 —— 导带底与价带顶能量差最小
- 只保留起主要作用的一项, 分母能量差是带隙宽度
- 带隙宽度越小, 有效质量越小

几种半导体材料的带隙宽度与有效质量

<i>Material</i>	E_g ($T = 0$ K)	m^*	$(m / m^*)E_g$
GaAs	1.5 eV	0.07 m	21
InP	1.3 eV	0.07 m	19
GaSb	0.8 eV	0.04 m	17
InAs	0.46 eV	0.02 m	23
InSb	0.26 eV	0.013 m	20

$\vec{k}_0 \neq 0$ 的情况 使 \vec{k}_0 总是沿着对称轴的方向（**111**等）

$$\frac{1}{m_i^*} = \frac{1}{m} + \frac{2}{m^2} \sum_{n'} \frac{\langle n\vec{k}_0 | p_i | n'\vec{k}_0 \rangle \langle n'\vec{k}_0 | p_i | n\vec{k}_0 \rangle}{E_n(\vec{k}_0) - E_{n'}(\vec{k}_0)}$$

—— 有效质量往往是各向异性的

—— 沿着对称轴方向的有效质量称为纵有效质量 m_l

—— 垂直于对称轴方向的有效质量称为横向有效质量 m_t

—— 在纵向和横向方向上有贡献的 \mathbf{n}' 能带不同，纵向有效质量和横向有效质量是不同的

利用回旋共振方法测得的 *Ge*, *Si* 导带的有效质量

	m_l / m_0	m_t / m_0
<i>Ge</i> <111>	1.64	0.082
<i>Si</i> <111>	0.98	0.19

§ 7.2 半导体中的杂质

理想的半导体材料 —— 没有缺陷或没有杂质

载流子 —— 激发到导带中的电子和价带中的空穴

—— 对纯的半导体材料掺入适当的杂质，可以提供载流子

实际的半导体

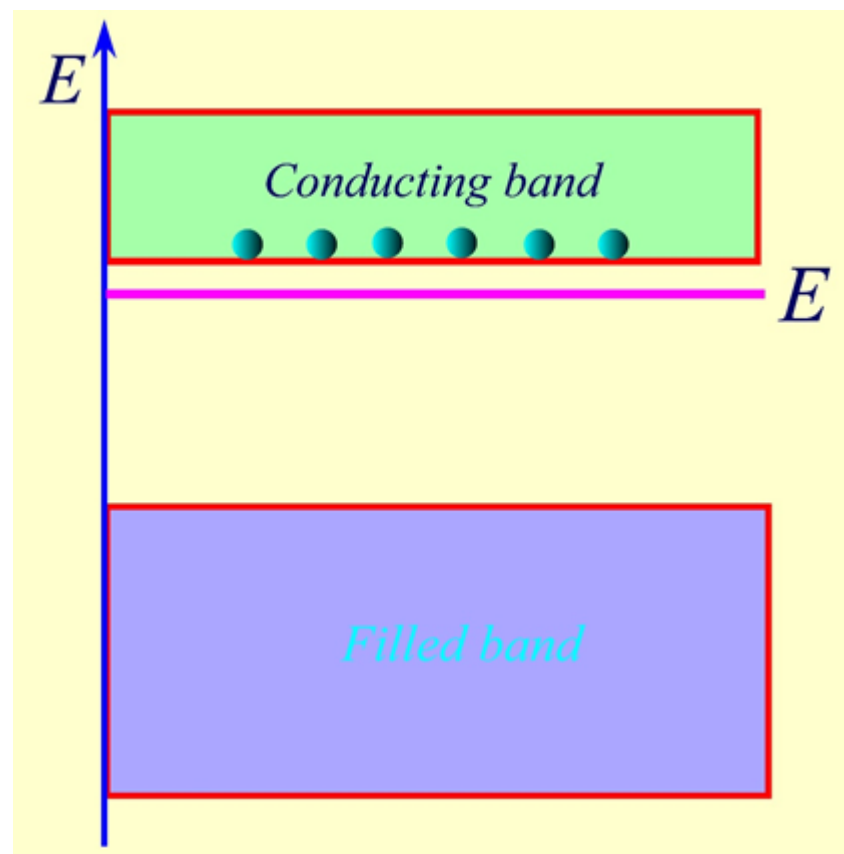
—— 除了与能带对应的电子共有化状态以外，还有一些电子被杂质或者缺陷原子所束缚

实际的半导体

—— 束缚电子具有确定的能级，杂质能级位于带隙中接近导带的位置

—— 一般温度下，可将杂质束缚的电子激发到导带中

—— 对半导体的导电性能产生大的影响



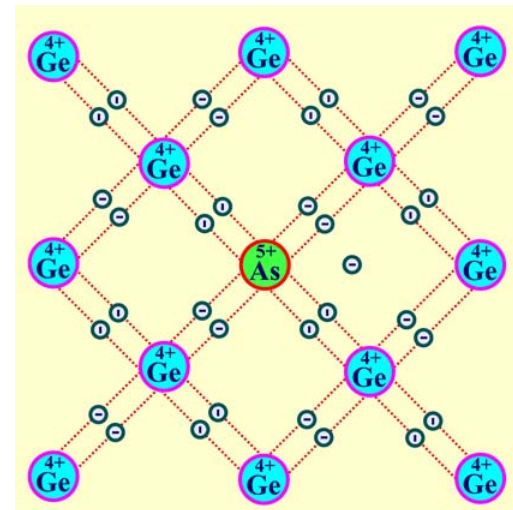
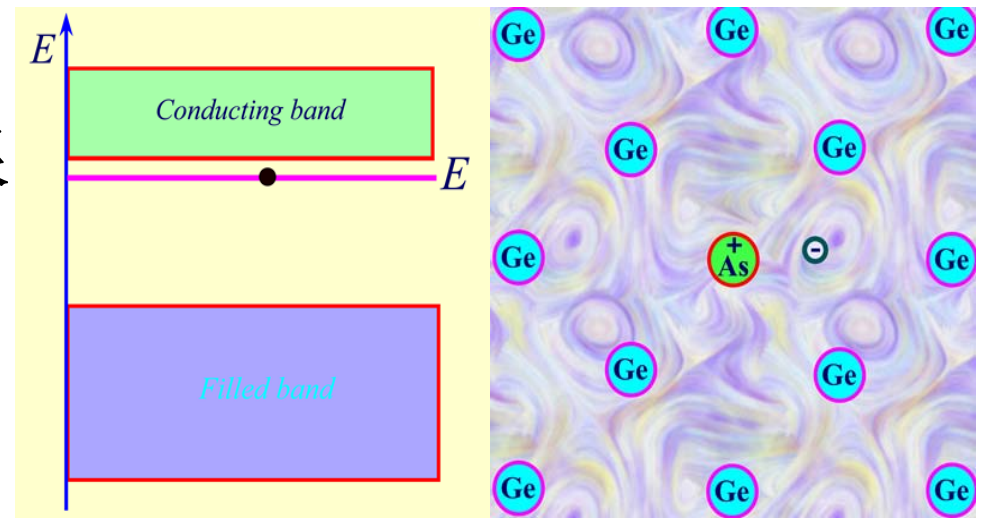
一个IV族元素Ge（4价）被一个V族元素As（5价）取代

As原子和近邻的4个Ge原子形成共价键后尚剩余一个电子

共价键是一种很强的化学键，
束缚在共价键上的电子能量很低 —— 价带中的电子

多余一个电子受到As⁺静电束缚作用相当微弱 —— 位于带隙之中，且非常接近导带底

吸收很小的能量，从带隙跃迁到导带中 —— 电子载流子



一个IV族元素Si（4价）被一个III族元素B（3价）所取代

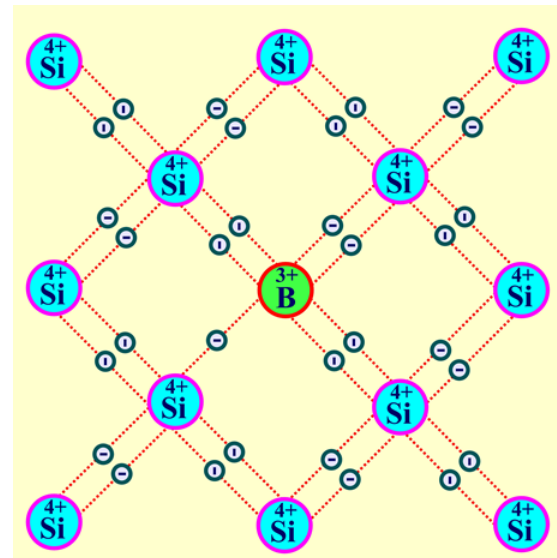
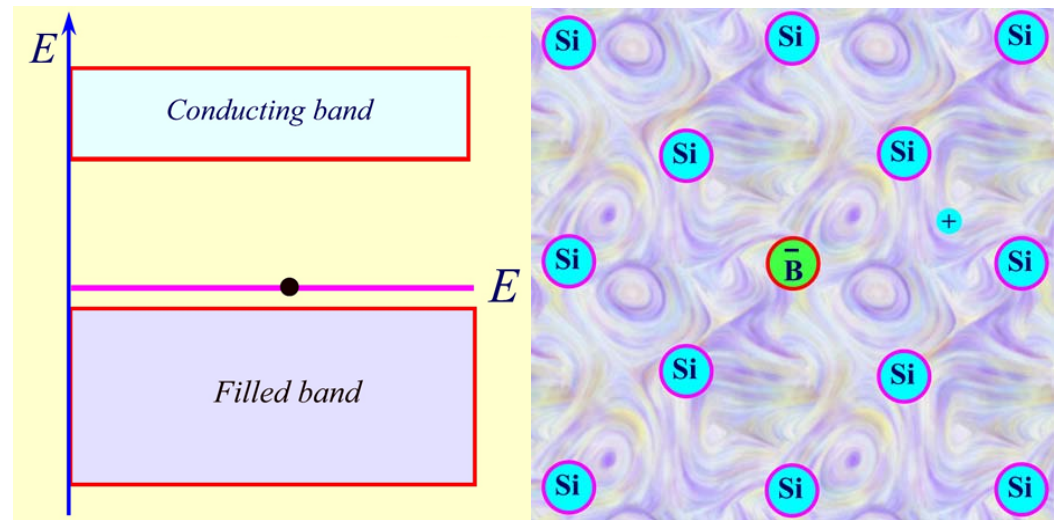
—— B原子和近邻的4个Si原子形成

共价键尚缺一个电子
附近Si原子价键上的电子
不需要增加多少能量便
可以容易地来填补B原子
周围价键的空缺

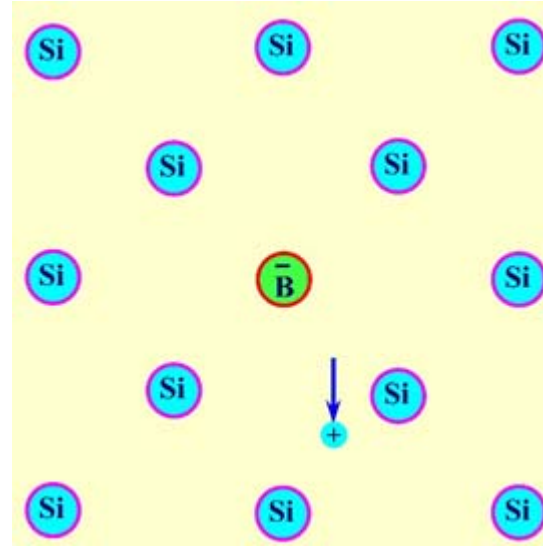
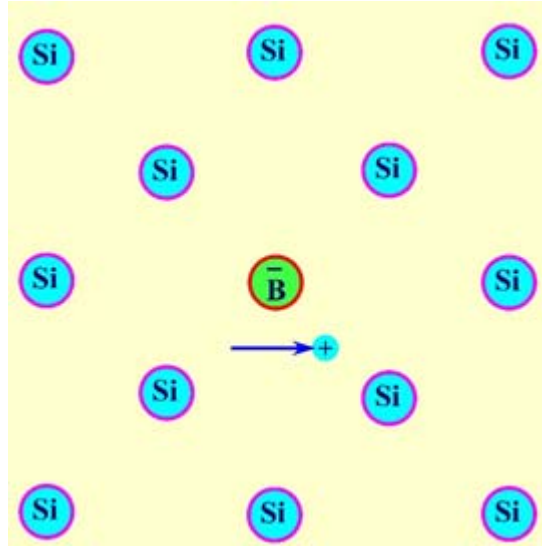
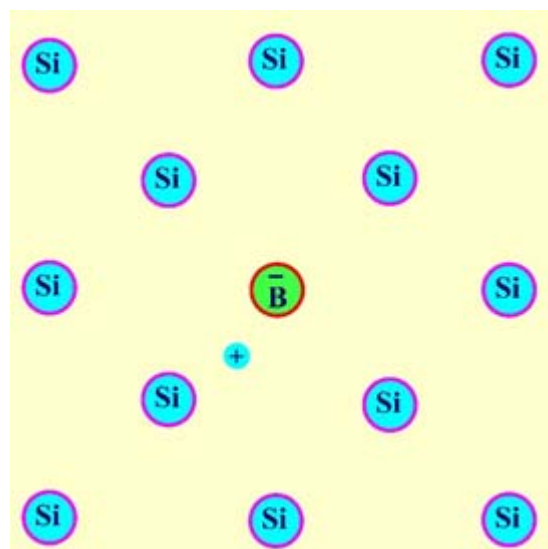
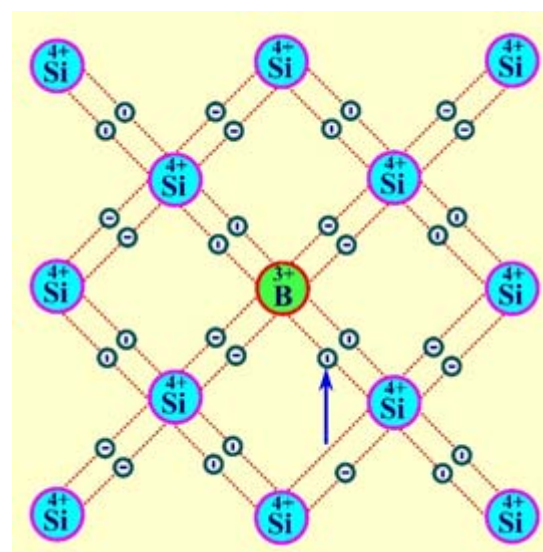
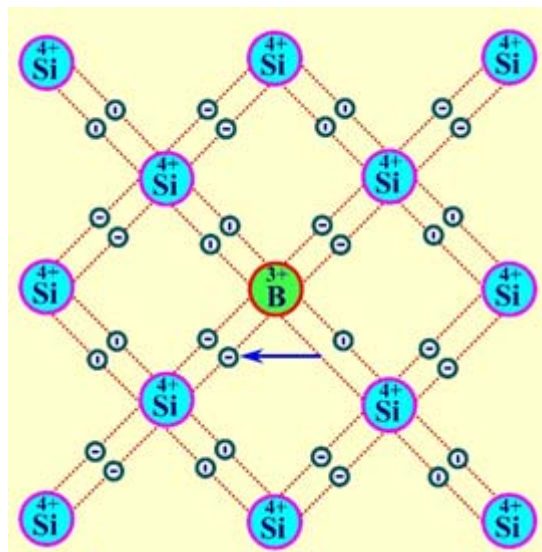
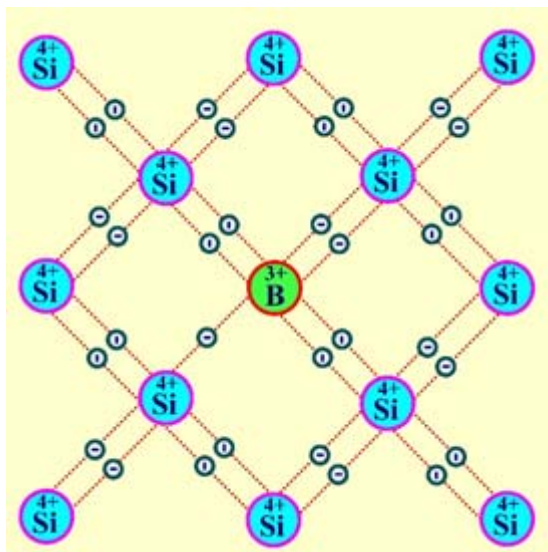
在价带中形成一个空穴

—— B原子成为负离子

空穴的能量位于带隙之
中，且非常接近价带顶



一个IV族元素Si（4价）被一个III族元素B（3价）所取代



1. 施主和受主

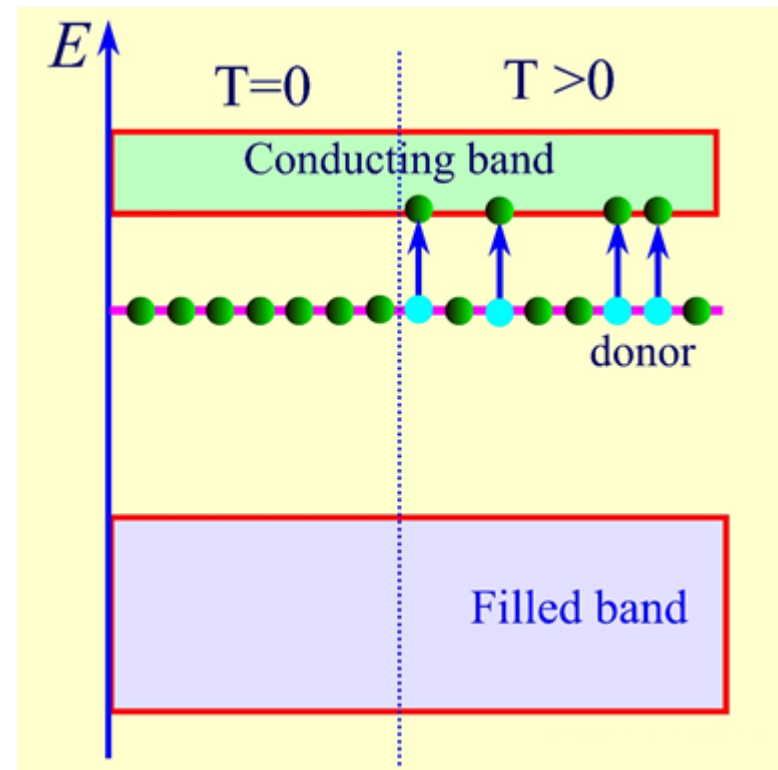
—— 掺杂元素对导电不同影响，杂质态可分为两种类型

1) 施主

杂质在带隙中提供带有电子的能级，能级略低于导带底的能量，和价带中的电子相比较，很容易激发到导带中 —— 电子载流子

主要含有施主杂质的半导体，依靠施主热激发到导带的电子导电

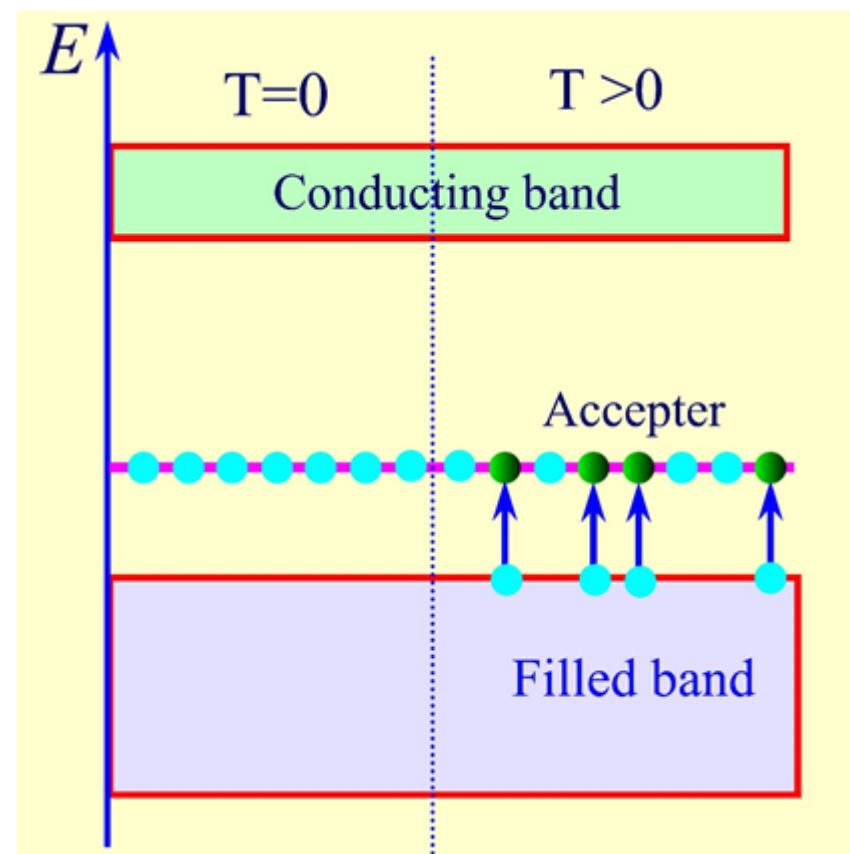
—— N型半导体



2) 受主

—— 杂质提供带隙中空能级，电子由价带激发到受主能级要比激发到导带容易的多

—— 主要含有受主杂质的半导体，因价带中的一些电子被激发到受主能级，而在价带中产生许多空穴，主要依靠这些空穴导电 —— **P型半导体**



2. 类氢杂质能级

半导体掺杂形成的施主能级或受主能级的情况较为复杂

简单的一类杂质能级 —— 类氢杂质能级

N型半导体

—— 在**IV族(Si, Ge)**化合物中掺入**V族元素(P, As, Sb)**

—— 在**III—V族**化合物中掺入**VI族元素**取代**V族元素**

—— 特点半导体材料中有多余的电子

P 型半导体

- 在IV族(Si, Ge)化合物中掺入III族元素(Al, Ga, In)
- 在III—V族化合物中掺入II族元素取代III族元素
- 特点半导体材料中形成空穴

类氢杂质能级

掺入多一个电子或少一个电子的原子

————→ 电子或空穴的运动类似于氢原子中的电子

类氢杂质能级讨论和分析

$$a_0 = \frac{4\pi\hbar^2\epsilon_0}{mq^2} = 0.052 \text{ nm}$$

氢原子中的电子运动

电子的波动方程
$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right)\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$$

能量本征值
$$E_n = -\frac{mq^4}{(4\pi\epsilon_0)^2(2\hbar^2)} \cdot \frac{1}{n^2}$$

基态能量
$$E_i = -\frac{mq^4}{(4\pi\epsilon_0)^2(2\hbar^2)} = -13.6 \text{ eV}$$

基态波函数
$$\psi_i(\vec{r}) = Ce^{-\frac{r}{a_0}} \quad \text{C —— 归一化常数}$$

类氢施主杂质中电子的波函数

导带极值 Γ 点的波函数 $\psi_d(\vec{r}) = F(\vec{r})u_0(\vec{r})$

—— $u_0(\vec{r})$ 导带底的布洛赫函数

$F(\vec{r})$ 满足方程
$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m^*}\nabla^2 - \frac{q^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 r}\right)F(\vec{r}) = E_d F(\vec{r})$$

— m^* 电子的有效质量, ϵ_r 是半导体材料的相对介电常数

比较氢原子中电子方程
$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right)\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$$

以 $m \rightarrow m^*$, $q^2 \rightarrow \frac{q^2}{\epsilon_r}$ 作替换

氢原子电子基态能量

$$E_{Hi} = -\frac{mq^4}{(4\pi\epsilon_0)^2(2\hbar^2)} \left\{ \begin{array}{l} m \rightarrow m^* \\ q^2 \rightarrow \frac{q^2}{\epsilon_r} \end{array} \right.$$

施主的电离能

$$E_i = -\frac{m^* q^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 \epsilon_r^2 (2\hbar^2)}$$

施主态与氢原子中
电子的电离能之比

$$\frac{E_i}{E_{Hi}} = \frac{m^*}{m} \cdot \frac{1}{\epsilon_r^2}$$

因为 $m^* < m, \epsilon_r \gg 1$

$$\frac{m^*}{m} \cdot \frac{1}{\epsilon_r^2} \sim 10^{-2}$$

—— 施主态的电离能较小