

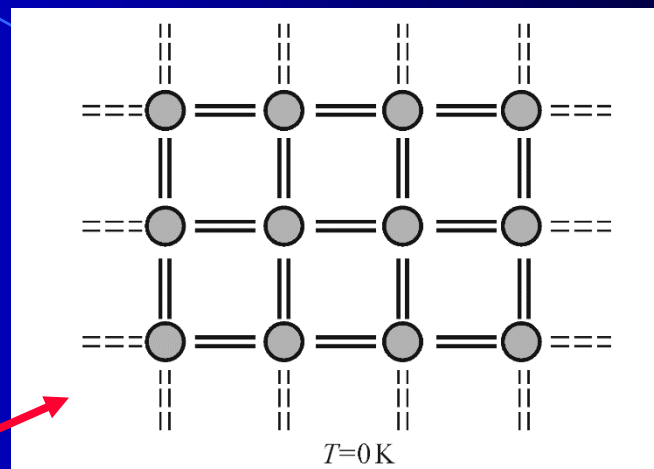
3.2 固体的导电性、有效质量和空穴

electrical conduction in solids, effective mass and holes

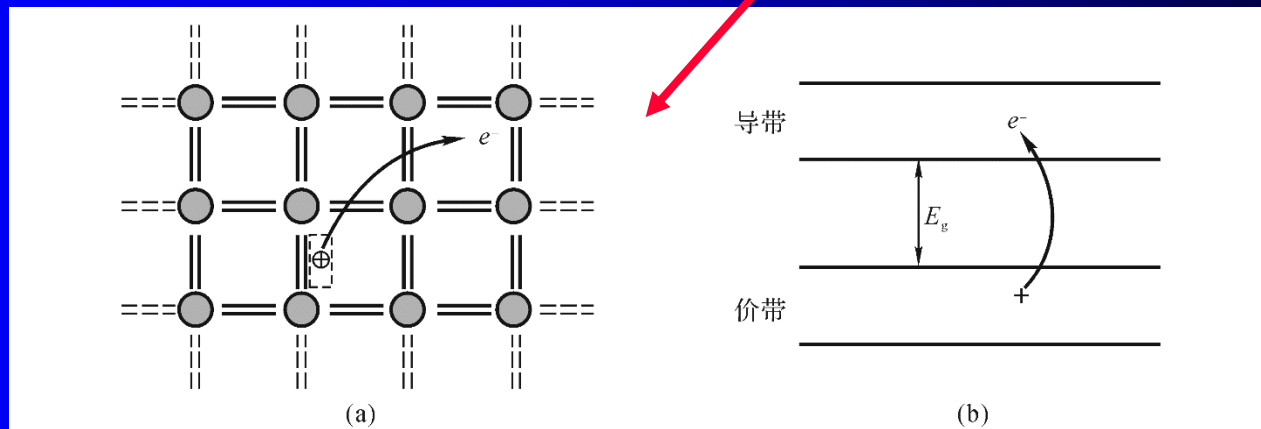
3.2.1 能带和键的模型 the energy band and the bond model

硅共价键例：

$T=0\text{ K}$ ，价带 $4N$ 个能态填满，
导带为空带，共价键图为：



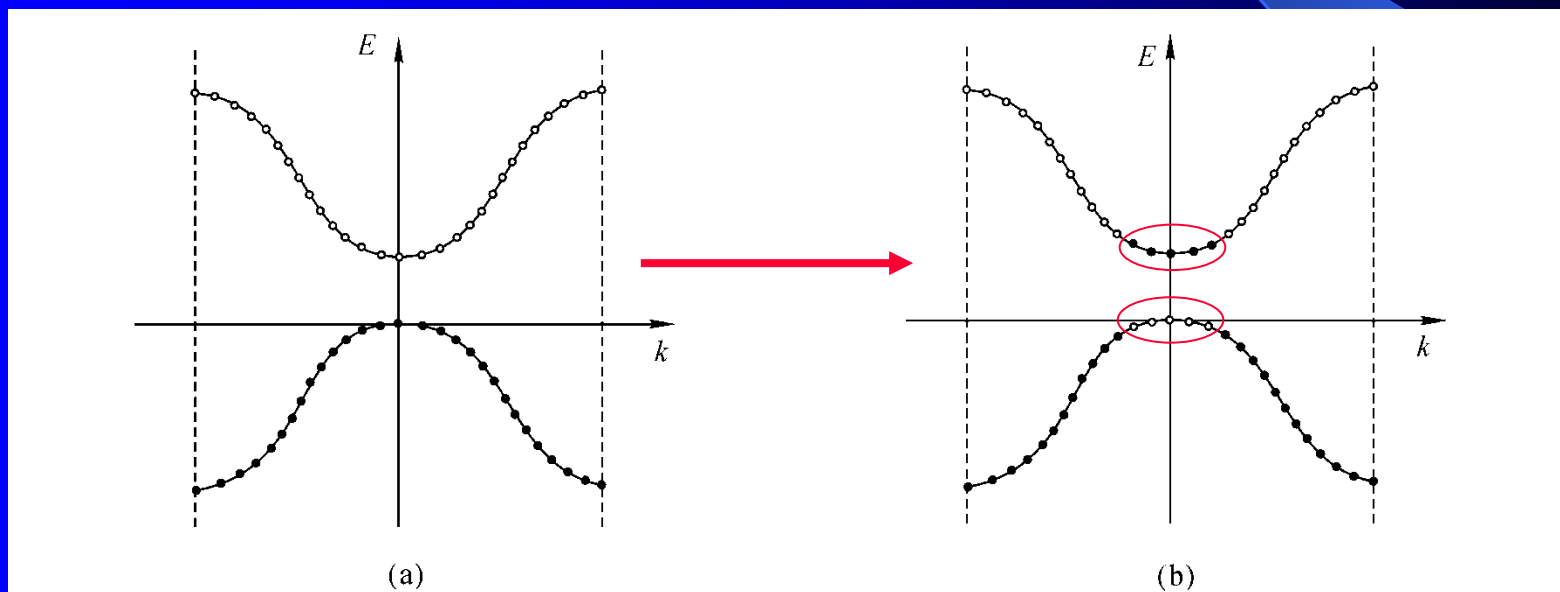
$T>0\text{ K}$ ，热能使电子能量增加，电子从价带跃迁到导带，
价带和导带都是非满带，共价键图为：



温度继续升高



- 价带电子不断跃迁到导带
- 价带中不断增加空态



无外力时，价带空态和导带电子在 k 空间的分布是对称的

3.2.2 晶体中电子运动的速度和加速度

1. 速度velocity

自由电子（只有动能、没有势能）在一维情况下的德布罗意平面波

$$A \exp \left[j \left(\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} x - \frac{E}{\hbar} t \right) \right]$$

$$E = \hbar^2 k^2 / (2m) \quad \longrightarrow \quad \frac{dE}{dk} = \frac{\hbar^2 k}{m} = \frac{\hbar P}{m} \quad \longrightarrow \quad v = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk}$$

三维情况下

$$v = \frac{1}{\hbar} \nabla_k E(k) \xrightarrow{E=\hbar\omega} v = \nabla_k \omega$$

以上公式对于晶体中周期势场下的布洛赫电子依然适用！

为什么速度要通过能量的求导来计算？

2. 加速度 acceleration

$$a = \frac{dv}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dt} [\nabla_k E(k)] = \frac{1}{\hbar} \nabla_k \left[\frac{d}{dt} E(k) \right]$$

能量增量=外力做功:

$$dE(k) = F \bullet dr = (F \bullet v) dt$$

$$v = \frac{1}{\hbar} \nabla_k E$$

$$\frac{dE(k)}{dt} = F \bullet v = F \bullet \frac{1}{\hbar} \nabla_k E(k)$$

$$a = \frac{1}{\hbar} \nabla_k \left[\frac{dE(k)}{dt} \right] = \frac{1}{\hbar^2} \nabla_k [F \bullet \nabla_k E(k)]$$

$$a = F / m$$

$$m = ?$$

加速度:

$$a = \frac{1}{\hbar^2} \nabla_k [F \bullet \nabla_k E(k)]$$



$$\begin{pmatrix} a_{x0} \\ a_{y0} \\ a_{z0} \end{pmatrix} = \frac{1}{\hbar^2} \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial k_{x0}^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_{x0} \partial k_{y0}} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_{x0} \partial k_{z0}} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial k_{x0} \partial k_{y0}} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_{y0}^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_{y0} \partial k_{z0}} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial k_{x0} \partial k_{z0}} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_{y0} \partial k_{z0}} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_{z0}^2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} F_{x0} \\ F_{y0} \\ F_{z0} \end{pmatrix}$$



$$a = [M^{-1}]_0 F$$

$$[M^{-1}]_0 = \frac{1}{\hbar^2} \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial k_{x0}^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_{x0} \partial k_{y0}} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_{x0} \partial k_{z0}} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial k_{x0} \partial k_{y0}} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_{y0}^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_{y0} \partial k_{z0}} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial k_{x0} \partial k_{z0}} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_{y0} \partial k_{z0}} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_{z0}^2} \end{pmatrix}$$

倒易有效质量张量



坐标轴沿着张量的主轴，对角化

$$[M^{-1}] = \begin{pmatrix} \frac{1}{m_x^*} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{m_y^*} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{m_z^*} \end{pmatrix}, \quad m_i^* = \frac{\hbar^2}{\frac{\partial^2 E}{\partial k_i^2}}, \quad i=x,y,z$$



$$\begin{aligned} F_x &= m_x^* a_x \\ F_y &= m_y^* a_y \\ F_z &= m_z^* a_z \end{aligned}$$

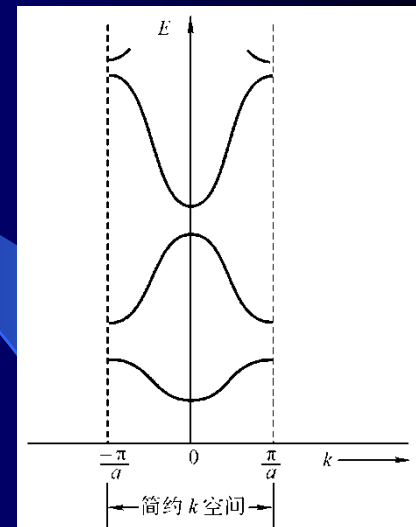
不同方向质量不一样!

3.2.3 有效质量effective mass

有效质量:
$$m_i^* = \hbar^2 / \left(\frac{\partial^2 E}{\partial k_i^2} \right), \quad i = x, y, z$$



电子能量与波矢的关系（色散关系）的二阶导数，决定有效质量的大小与正负



能带底 $\Rightarrow E(k)$ 极小值 \Rightarrow

$$\frac{\partial E}{\partial k_i} \approx 0, \quad \frac{\partial^2 E}{\partial k_i^2} > 0, \quad \Rightarrow m_i^* > 0$$

能带顶 $\Rightarrow E(k)$ 极大值 \Rightarrow

$$\frac{\partial E}{\partial k_i} \approx 0, \quad \frac{\partial^2 E}{\partial k_i^2} < 0, \quad \Rightarrow m_i^* < 0$$

?

有效质量的物理意义:

电子的有效质量

电子的惯性质量 m_0

外力 F 、晶体势场 F_c

$$F + F_c = m_0 a$$

$$F = m^* a$$

有效质量反映了晶格的作用

$$m^* = m_0 \frac{F}{F + F_c}$$

$$m^* > 0$$

外力 F 可使电子加速, 但与自由电子不同

$$m^* < 0$$

晶体势场 F_c 比外力大得多、并且反向,

外力 F 不足以使电子加速

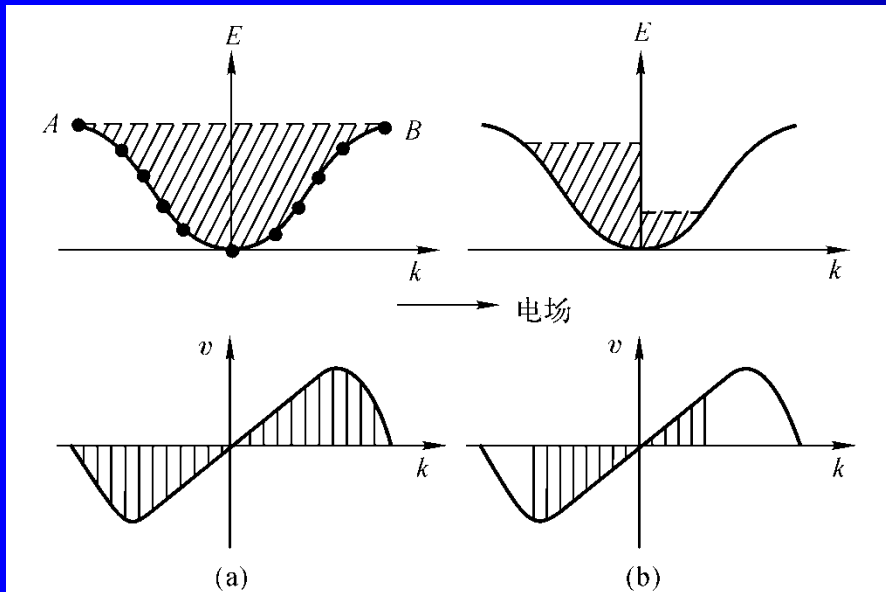
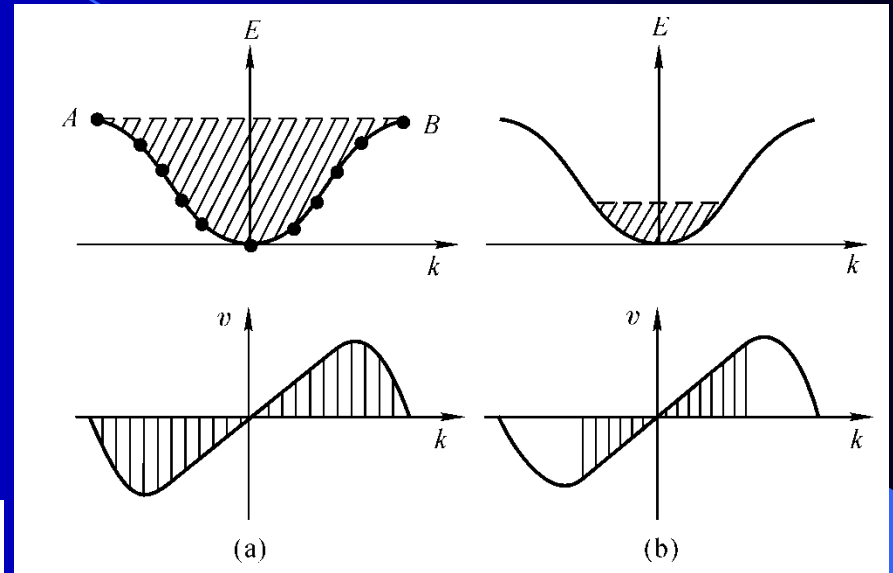
有效质量 m^* 是固体物理学中的一个重要概念

- m^* 不是电子的惯性质量，而是在能量周期场中电子受外力作用时，在外力与加速度的关系上相当于牛顿力学中的惯性质量；
- m^* 不是一个常数，而是 k 的函数。一般情况下，它是一个张量，只有特殊情况下，它才可化为一标量的形式。
- m^* 可以是正值，也可以是负值，特别有意义的是：在能带底附近， m^* 总是正值，表示电子从外场得到的动量多于电子交给晶格的动量，而在能带顶附近， m^* 总是负的，表示电子从外场得到的动量少于电子交给晶格的动量。

3.2.4 满带、部分填充的能带和空穴

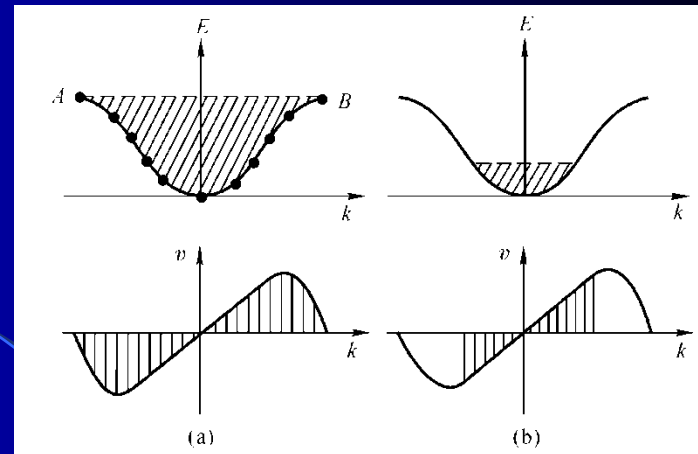
full band, partial full band and hole

1. 满带、部分填充能带



2. 电子能态的变化与导电性

a. 无外场



$$E \approx \hbar^2 k^2 / (2m)$$



E 是 k 的偶函数

一维: $E(-k) = E(k)$



k 与 $-k$ 两个状态的电子对电流的贡献互相抵消



晶体总电流 = 0

$$v = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk}$$



v 是 k 的奇函数

$$v(-k) = -v(k)$$



所有 $\pm k$ 状态的电子对

b. 外力使电子状态变化

$$E(k) = E(k_0) + dk \cdot (\nabla_k E)_{k=k_0} + \dots$$

能量增量

外力做功

$$\begin{aligned} \Delta E &= E(k) - E(k_0) \\ &\approx dk \cdot (\nabla_k E)_{k=k_0} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} F \cdot dr &= F \cdot v dt \\ &= (F \cdot \frac{1}{\hbar} \nabla_k E) dt \end{aligned}$$

$$(F - \hbar \frac{dk}{dt}) \cdot \nabla_k E = 0$$

$$F = \hbar \frac{dk}{dt}$$

一维

$$\frac{dk}{dt} = \frac{F}{\hbar}$$

由于外力 F 使电子状态 k 随时间变化的速率为常量 F/\hbar

k 轴上各点（各电子状态）以完全相同的速度移动

c. 外电场对电子状态的影响

$$\frac{dk}{dt} = \frac{F}{\hbar}$$

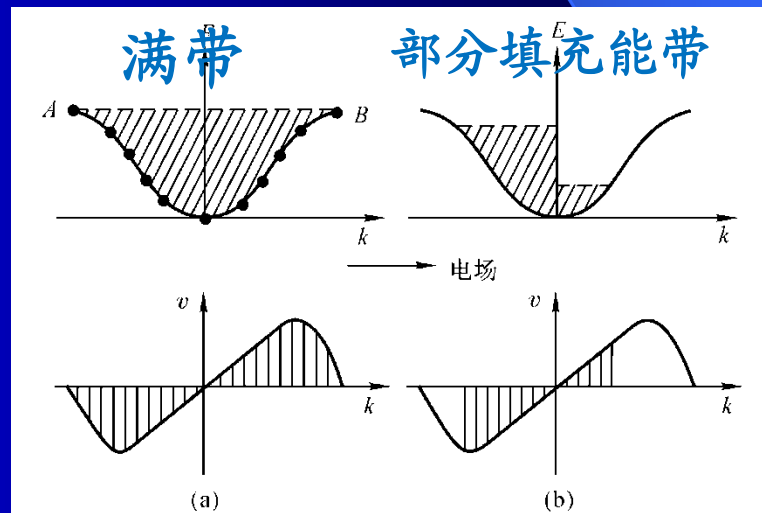
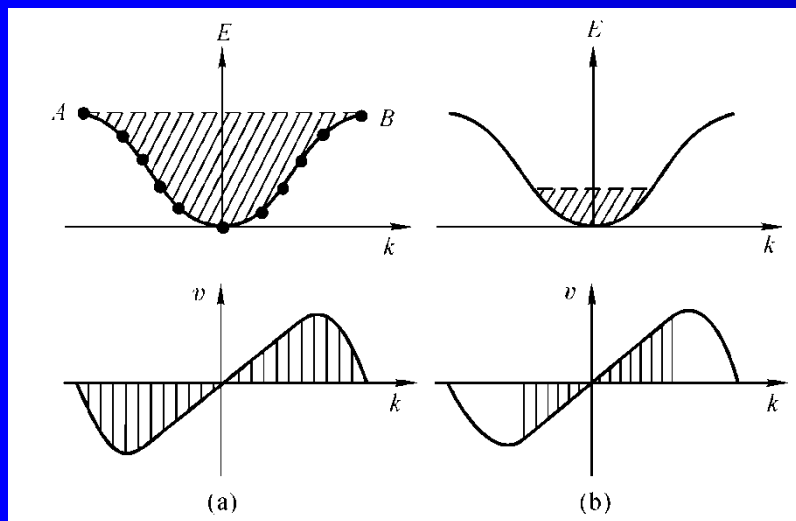
外电场:

$$E \Rightarrow F = -eE$$

k 空间, 电子能态变化速度:

$$v_k = dk/dt = -eE/\hbar$$

v_k 不是速度



满带电子能态

↓ 外电场: E

各电子的能量 E 和速度 v 变化
但 $E(k)$ 与 $v(k)$ 的分布不变



正负速度的电子作用全部抵消



总电流为0、不导电



部分填充能带电子能态

↓ 外电场: E

各电子的 E 和 v 同样也变化
但 $E(k)$ 不对称、 $v(k)$ 也不对称



正负速度的电子作用部分抵消



总电流不为0、导电



- 满带晶体不导电
- 部分填充能带晶体导电

3. 空穴the hole

$T=0$, 无激发场



价带为满带、导带为空带



不导电



总电流密度为0

热或其它激发



价带顶附近的一些电子进入导带



价带顶附近出现一些空的状态



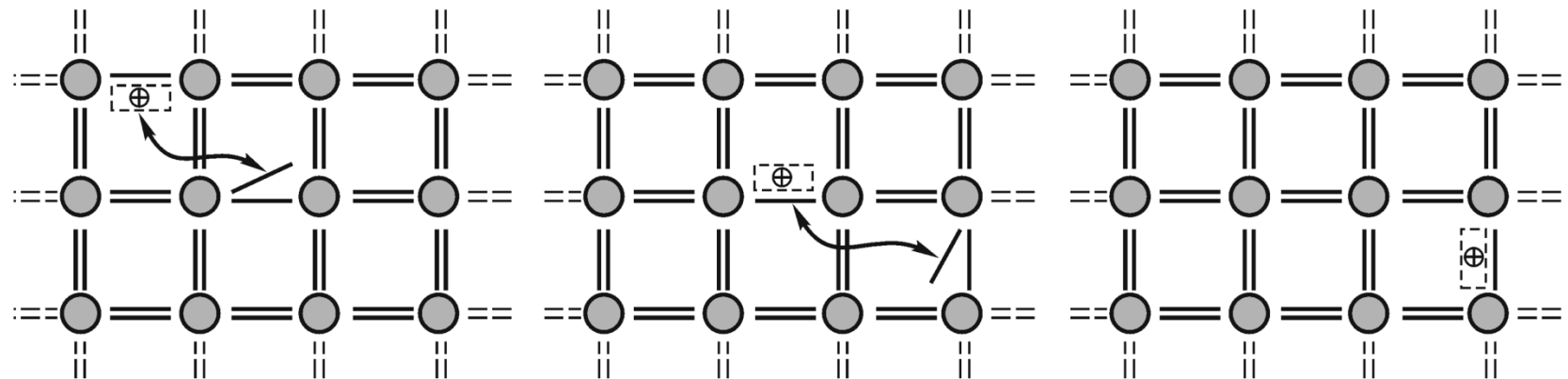
价带总电流密度不为0



导带底有电子



导带也有电流密度



(a)

(b)

(c)

价带总电流密度不为0

假定:

价带顶附近的一个状态为 k_1
的电子“激发”进入导带

价带实际总电流密度为 J_1

将另一个状态为 k_1

的“外部”电子“放入”价带
该“外部”电子的

电流密度为 $J_e = -ev(k_1)/V$

“新”价带满带总电流密度

$$J'_1 = 0$$

$$J'_1 = J_1 + J_e = J_1 + \frac{-e}{V}v(k_1) = 0$$

$$J_1 = ev(k_1)/V$$

价带所有电子的实际总电流密度 $J_1 = ev(k_1)/V$



等价

1个电荷为 $+e$ ，状态为 k_1 ，速度为 $v(k_1)$ 的

粒子（空穴）对价带电流密度的贡献

空穴（假想粒子）



推广到多电子激发

单位体积价带总电子状态数为： n_{v0}

单位体积总空穴数为： n_v ， $n_v \ll n_{v0}$

单位体积总电子数为： $n_e = n_{v0} - n_v \approx n_{v0}$

价带顶附近的电子运动



（少量） n_v 个空穴运动情况等价取代（大量） n_e 个电子运动情况



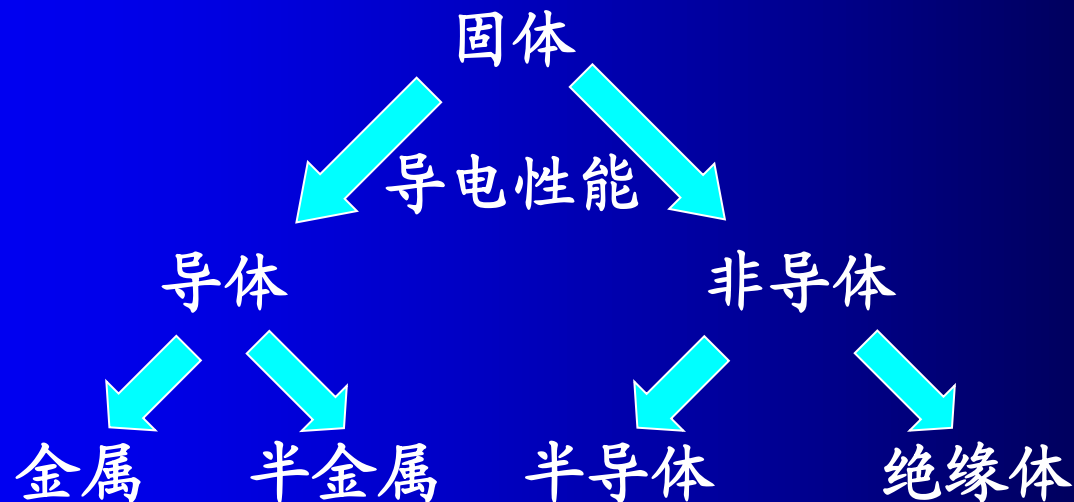
问题简化

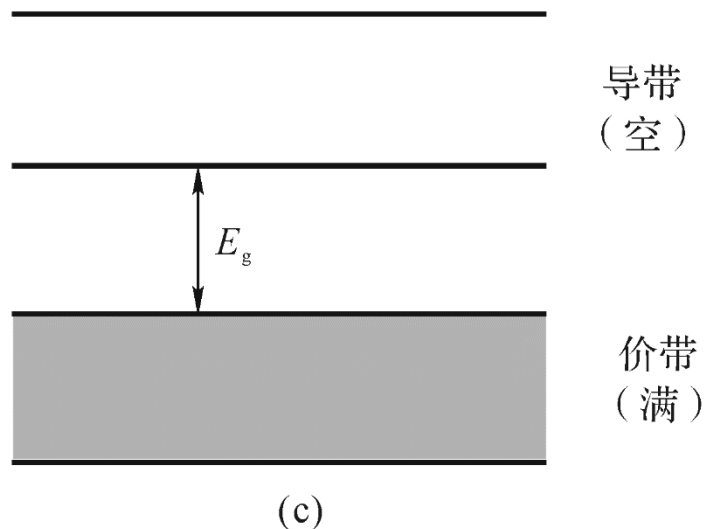
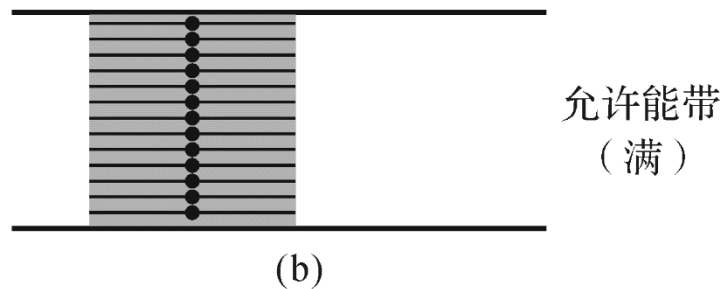
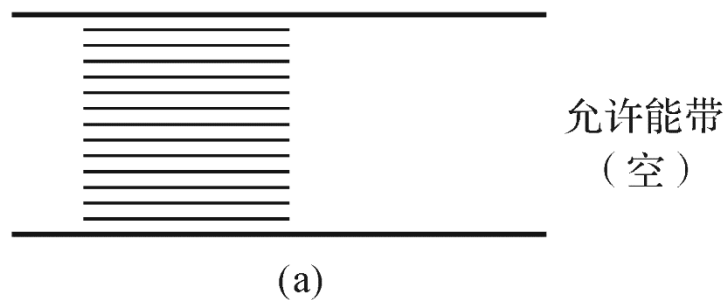
3.2.5 金属、绝缘体和半导体metals, insulators and semiconductors

- 各种晶体都有各自的能带
- 价电子是构成化学键的电子

主族元素，价电子就是最外层电子。副族元素原子的价电子除最外层电子，还可包括次外层电子。

- 价电子决定元素特性
- 价电子能级分裂形成的能带为价带
- 能带结构主要决定固体的电、磁、光等特性





绝缘体:

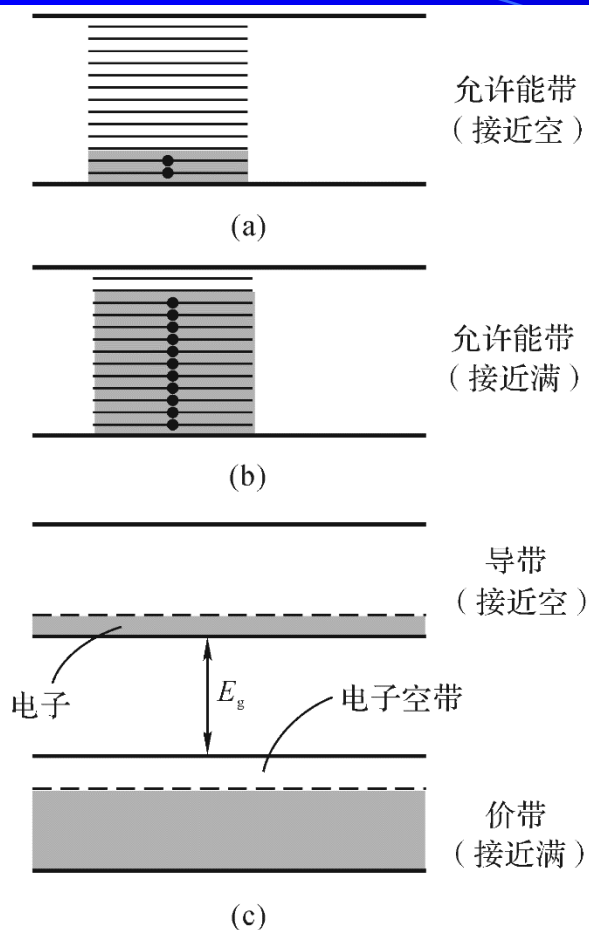
- 导带为空带, 不导电
- 价带为满带, 不导电
- 禁带宽度很大, 约6 eV

例: 金刚石 $E_g = 5.6 \text{ eV}$

电导率很小

室温: $T = 300 \text{ K}$,
 $k_B T = 4.142 \times 10^{-21} \text{ J} =$
 0.0259 eV

室温热子平均能量:
 0.0259 eV



半导体:

- 导带为部分填充能带, 导电
- 价带为部分填充能带, 导电
- 禁带宽度比绝缘体小很多, 约1 eV

例: 硅 $E_g = 1.12 \text{ eV}$

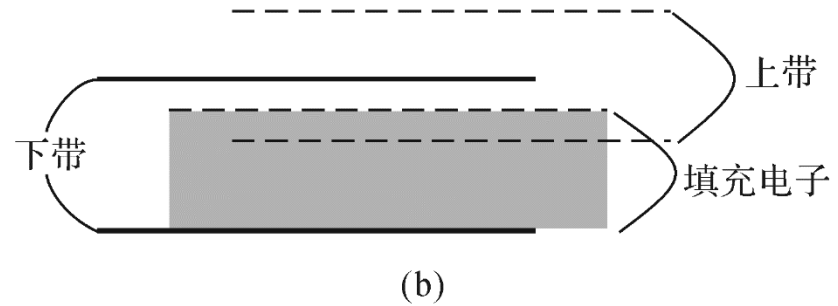
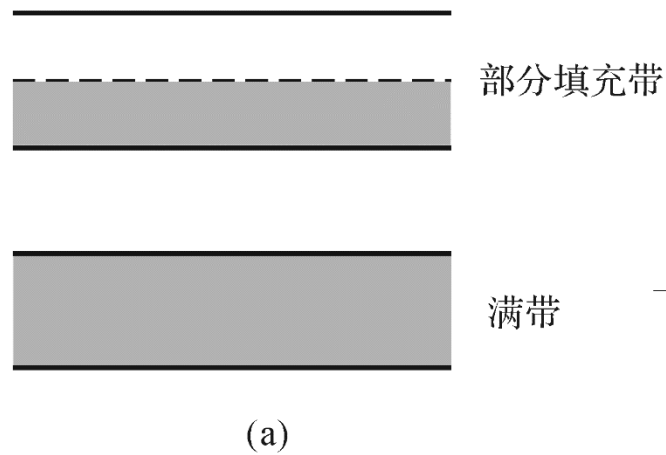
电导率比绝缘体大很多

$T = 0 \text{ K}$, 导带为空带, 不导电

价带为满带, 不导电

室温: $T = 300 \text{ K}$, $k_B T = 4.142 \times 10^{-21} \text{ J} = 0.0259 \text{ eV}$

室温热子平均能量: 0.0259 eV



金属:

- 价带为部分填充能带，导电
- 电导率比半导体大很多

半金属（不规范）:

- 导带为部分填充能带，导电
- 价带为部分填充能带，导电
- 导带与价带互相交叠
- 电导率比半导体大很多

半金属（不规范）：

- 导带与价带有少许交叠
- 常见的半金属有：V族的砷、锑、铋，以及石墨

固体	绝缘体	半导体	半金属	金属
电阻率 (Ωm)	10^{12}	$10^{-4} \sim 10^7$	10^{-7}	10^{-8}

3.2.6 一维概念的三维扩展extension to three dimensions

实际的晶体是三维的



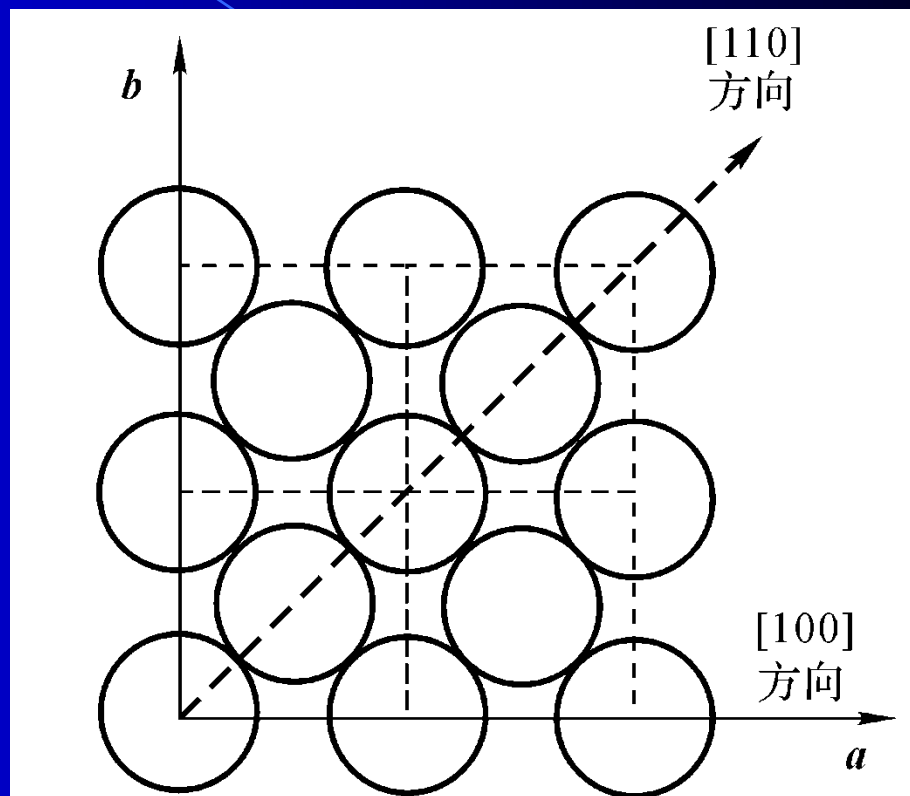
不同方向有不同的原子间距、不同的位函数

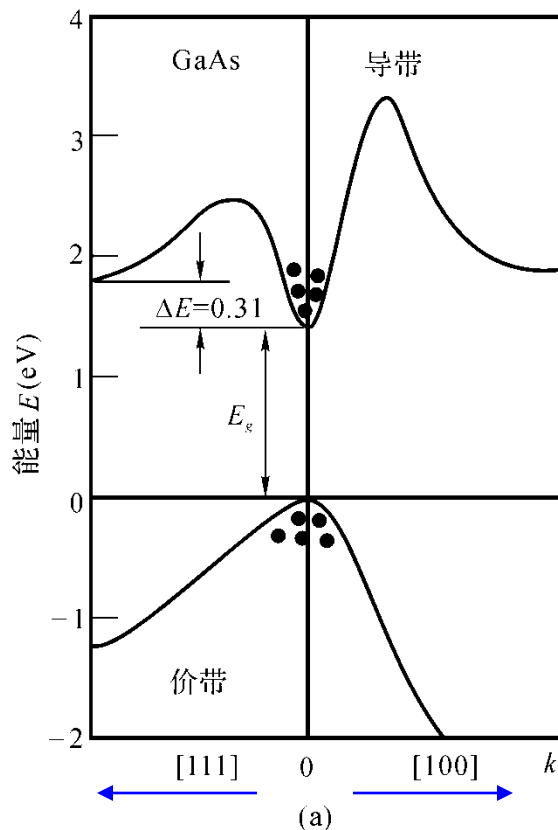


不同的 k 空间边界

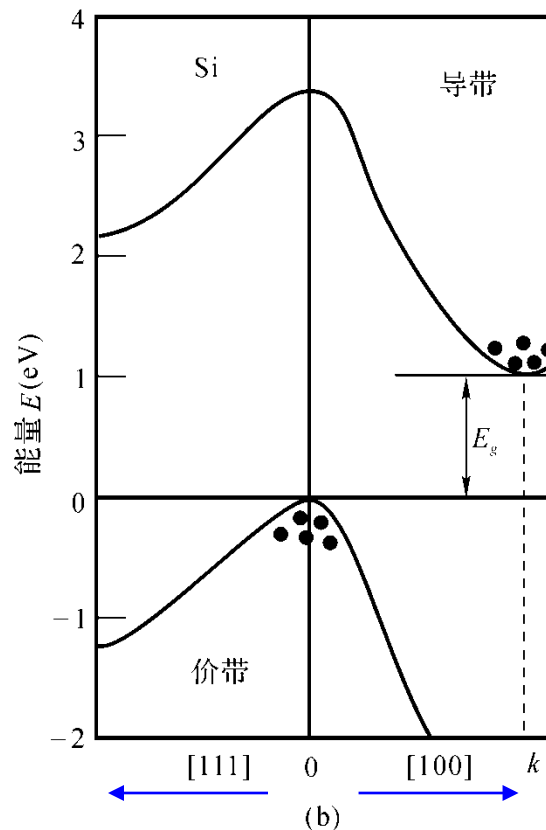


不同方向有不同的 $E(k)$ 函数





GaAs能带结构



Si能带结构

- $-k$ 表示[111]晶向、 $+k$ 表示[100]晶向
- GaAs导带底曲率比Si的大， GaAs导带电子有效质量比Si的小

GaAs导带底与价带顶
具有相同的 k 值



直接带隙半导体



能带跃迁不改变电子的动量



较适合于光学材料

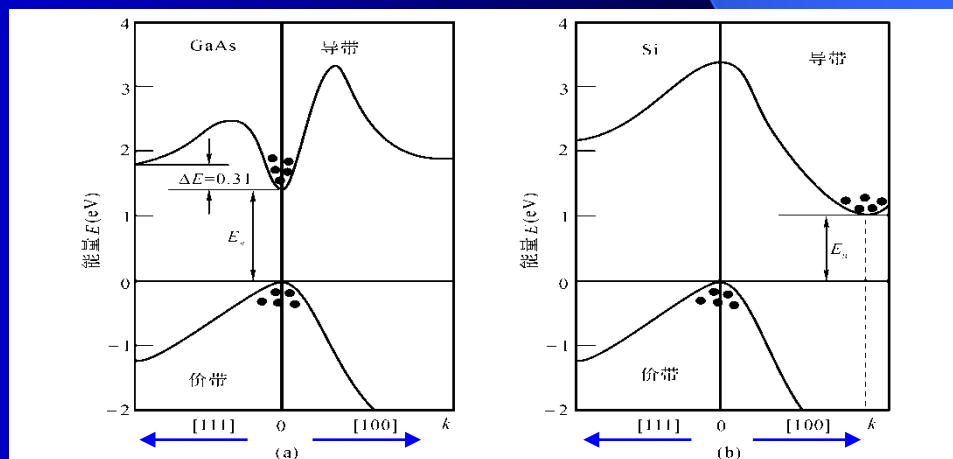
Si导带底在 $[100]$ 方向上，
价带顶 $k = 0$



间接带隙半导体，禁带宽度
仍为导带底与价带顶之差



能带跃迁改变电子的动量和能量
满足能量守恒与动量守恒



Ge也是间接带隙半导体，导带底在 $[111]$ 方向

3.3 半导体中载流子 charge carriers in semiconductors

载流子：载运电流的粒子

金属

半导体

自由电子

导带电子、价带空穴

如何计算载流子的浓度？

1. 计算单位体积下能带中单位能量所包含的能级（量子态）数目（**态密度函数**）；
2. 计算每个能级（量子态）被电子占据的概率；
3. 对整个能带积分从而得到电子的浓度。

