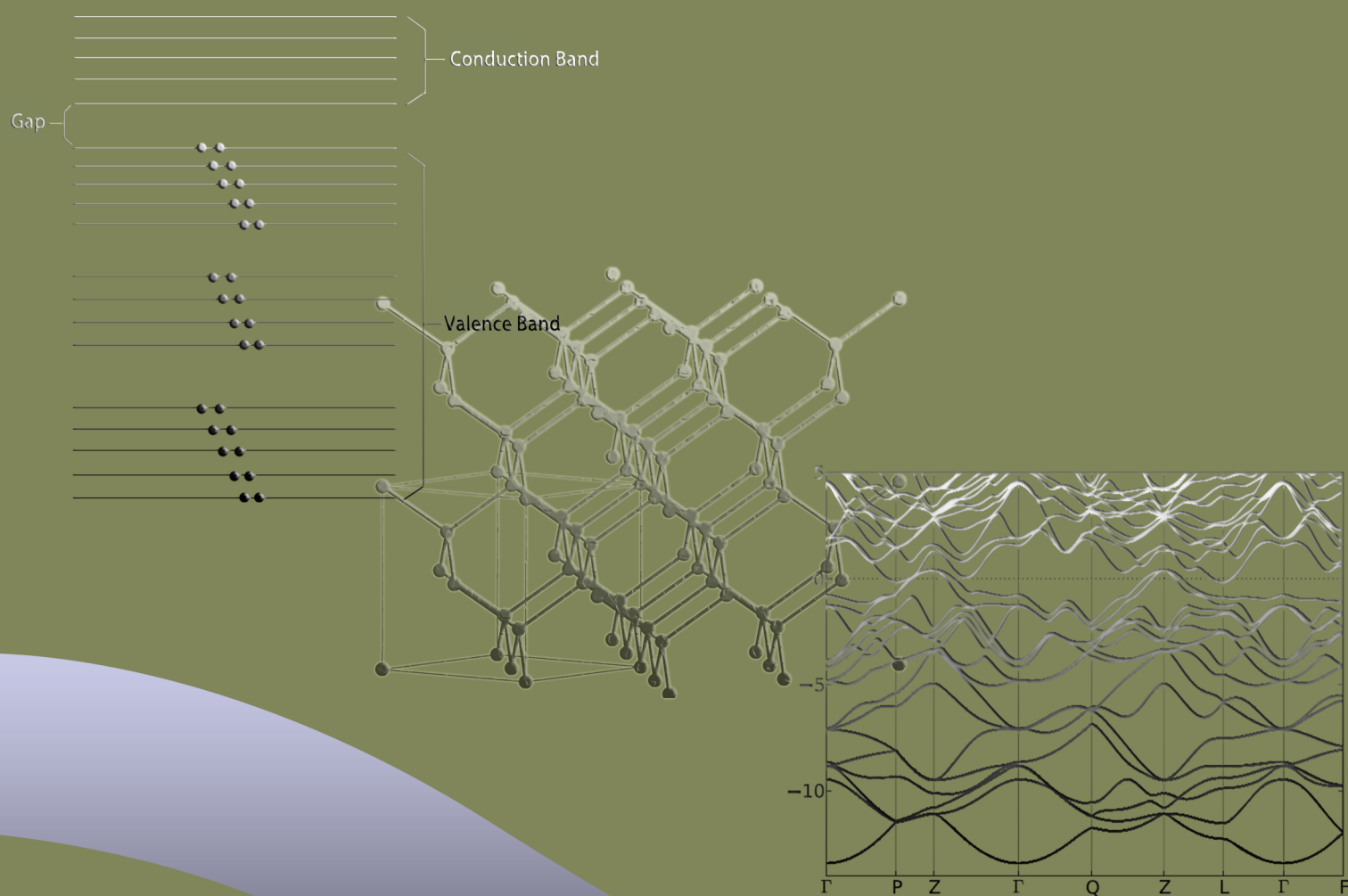


Queen Mary, University of London

School of Physics and Astronomy

有效质量基础知识



一、有效质量的由来

在经典力学中，冲量定理给出：

$$\vec{F} = -e \cdot \vec{E} = \frac{d\vec{P}}{dt} \quad (1.0.1)$$

由牛顿第二定律又有：

$$F = m \frac{dv}{dt} = \frac{d(mv)}{dt} \quad (1.0.2)$$

$$\Rightarrow$$

$$P = mv \quad (1.0.3)$$

而在量子力学中，由于使用波包描述“准粒子”的运动，因此并不存在与式-(1.0.3)对应的形式，在量子力学体系中，使用波包的群速度来描述“准粒子”的运动属性：

$$\vec{v}_g = \frac{d\omega(\vec{k})}{d\vec{k}} = \frac{d\frac{E(\vec{k})}{\hbar}}{d\vec{k}} = \frac{1}{\hbar} \frac{dE(\vec{k})}{d\vec{k}} \quad (1.0.4)$$

在自由电子气模型下，有：

$$E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} \quad (1.0.5)$$

在此条件下，波包的群速度应该有：

$$\vec{v}_g = \frac{1}{\hbar} \Delta_{\vec{k}} \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} = \frac{\hbar \vec{k}}{m} = \frac{\vec{p}}{m} \quad (1.0.6)$$

从式-(1.0.6)中可以看出，在量子力学的基本定义框架内（ $E = \hbar\omega$ ， $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ ），自由电子气模型给出了和经典力学的速度表达式同样的形式，这意味着，在自由电子气模型下讨论电子在外场作用下的运动状态可以完全沿用经典体系的牛顿力学形式，只是在量子力学的体系中，速度（ \vec{v}_g ），能量（ $E = \hbar\omega$ ）以及动量（ $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ ）的形式与经典力学不相同。

从另一角度看：

$$E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} = \frac{\vec{p}^2}{2m} \quad (1.0.7)$$

这也与经典力学中的表达形式完全对应，但是当能量 $E(k)$ 的表达式不满足式-(1.0.5)关系式时，也即不在自由电子气模型下讨论时，如果保持式-(1.0.7)形式不变，则需要重新定义与 k 相关的质量 $m(k)$ ，此时的质量不再是常数，而且也与真实的质量完全不同，这只是在量子力学体系下为了与经典力学的牛顿力学形式对应而人为定义的等效质量。

超出了自由电子气模型，能量 $E(\vec{k})$ 不再满足如式-(1.0.5)的抛物线形式，同时波矢 \vec{k} 与动量 \vec{p} 之间的关系 $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ 也不是针对某一个单独的电子，严格的说，超出了自由电子气模型， $\hbar\vec{k}$ 不能再认为是单个电子的动量，因为电子在整个势场（此时的势场不再为零）中运动，考虑势场对电子的作用，同时考虑电子与电子之间复杂的相互作用，宏观上再去关注单个电子的情况已经失去了意义，此时更为合理的描述应该是一种整体性描述，因此 $\hbar\vec{k}$ 被称为晶格动量（crystal momentum），是电子在晶格中运动整体动量的一种描述，严格上说，已经不能再像牛顿力学那样用质量、加速度以及



作用力体系来描述复杂的微观体系，因此需要记住的是，“有效质量”的引入，只是为了找到与经典物理一种形式上的对应，没有任何实际的物理含义！

在能带结构中，带边（导带底或价带顶）通常是感兴趣的点，这些点通常对应能量的局域极值，因此有：

$$\left. \frac{\partial E(\vec{k})}{\partial \vec{k}} \right|_{\vec{k}=\vec{k}_{ex}} = 0 \quad (1.0.8)$$

之所以关注这些局域的极值点，是因为处于该状态的电子易于被激发（价带顶）或该状态易于接收电子（导带底），而其他的远离带边的点则不作讨论，特殊情况下， k 空间相邻布里渊区的交界处，弱周期场近似模型给出了能级的突变，其根本原因是两列传播方向相反的波在布里渊区交界处干涉形成驻波（只有在布里渊区交界处存在两列振动频率相同的波，详细讨论参见《微扰论与能带结构》一文以及阎守胜版《固体物理基础》P61），在此条件下，群速度为零，根据式-(1.0.4)可知，此时的 $E(\vec{k})$ 曲线应该近乎水平。

将 $E_n(\vec{k})$ 在 $\vec{k} = \vec{k}_{ex}$ 出展开：

$$E_n(\vec{k}) = E_n(\vec{k}_{ex}) + \vec{k} \cdot \left. \frac{\partial E_n(\vec{k})}{\partial \vec{k}} \right|_{\vec{k}=\vec{k}_{ex}} + \frac{1}{2} \vec{k}^2 \left. \frac{\partial^2 E_n(\vec{k})}{\partial \vec{k}^2} \right|_{\vec{k}=\vec{k}_{ex}} + o(\vec{k}^2) \quad (1.0.9)$$

由于是在带边讨论问题，因此有：

$$E_n(\vec{k}_{ex}) = E_C (\text{导带底}) \text{ or } E_V (\text{价带顶}) \quad (1.0.10)$$

$$\vec{k} \cdot \left. \frac{\partial E_n(\vec{k})}{\partial \vec{k}} \right|_{\vec{k}=\vec{k}_{ex}} = 0 \quad (1.0.11)$$

如果以导带底（ E_C ）或价带顶（ E_V ）为零点，则有：

$$E_n(\vec{k}) = \frac{1}{2} \vec{k}^2 \left. \frac{\partial^2 E_n(\vec{k})}{\partial \vec{k}^2} \right|_{\vec{k}=\vec{k}_{ex}} \quad (n = C \text{ or } V) \quad (1.0.12)$$

为与自由电子气模型的表达形式对应（从上文知这就是与经典的表达形式对应），定义：

$$\left. \frac{\partial^2 E_n(\vec{k})}{\partial \vec{k}^2} \right|_{\vec{k}=\vec{k}_{ex}} \equiv \frac{\hbar^2}{m^*} \quad (1.0.13)$$

这样式-(1.0.12)就可以改写为：

$$E_n(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m^*} \quad (1.0.14)$$

这样便与自由电子气模型形成了对应关系。这里的 m^* 就是有效质量（电子或空穴）的定义（在三维情形下应该是一个二阶张量），进一步，极值点处的曲率 ρ ：

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{|f''(x)|}{(1 + f'^2(x))^{3/2}} \\ &= |f''(x)| \end{aligned} \quad (1.0.15)$$



因此：

$$m^* = \frac{\hbar^2}{\rho(k=k_{ex})} \quad (1.0.16)$$

能带结构极值处的电子或空穴有效质量与该处能带曲线曲率成反比。

从有效质量的定义不难想象，可以存在有效质量为负或零的情况，这都是由于电子在晶格中运动时不同方向传播的波干涉的结果，前者使得电子在外场外电场作用下沿着电场线的正向运动，而后者存在会大大提高载流子的迁移率，典型的例子就是石墨烯。

注：以上给出的推导基于自由电子气模型下能量 E 与动量 P 之间的经典关系 $E = P^2/2m$ ，但是正如正文中所述，实际的电子并不严格遵循以上关系，这里需要指出的是，虽然以上给出的电子有效质量定义的导出过程是基于能量与动量之间关系的经典形式近似的，但是电子有效质量的定义本身并不依赖于能量与动量之间的具体关系是否满足经典形式，这一点可以从对有效质量的定义以另一种方式导出的过程中看出：

首先，还是给出群速度的关系：

$$v = \frac{\partial \omega}{\partial k} \Rightarrow \hbar v = \frac{\partial(\hbar \omega)}{\partial k} = \frac{\partial E}{\partial k} \quad (1.0.17)$$

其次我们可以按照经典的能量形式给出：

$$\delta E = F v \delta t \quad (1.0.18)$$

同时我们可以有如下关系：

$$\delta E = \frac{\partial E}{\partial k} \delta k = \hbar v \delta k \quad (1.0.19)$$

将式- (1.0.18) 中的 E 替换成式- (1.0.19) 并整理得：

$$F = \hbar \frac{\partial k}{\partial t} \quad (1.0.20)$$

在式- (1.0.17) 的基础上，进一步有：

$$\begin{aligned} \frac{\partial v}{\partial t} &= \frac{1}{\hbar} \frac{\partial^2 E}{\partial k \partial t} \\ &= \frac{1}{\hbar} \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \frac{\partial k}{\partial t} \\ &= \frac{F}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \\ &\Rightarrow \\ F &= \frac{\hbar^2}{\left(\frac{\partial^2 E}{\partial k^2}\right)} \frac{\partial v}{\partial t} \end{aligned} \quad (1.0.21)$$

与经典的 $F = ma$ 关系式对比杰克得到与上面给出的有效质量相同的定义式，由此可以看出有效质量的定义式不依赖于任何前提和假设，从另一个角度说，有效质量只是一种为了与经典物理做形式上的匹配而进行的一种定义。



二、有效质量模型下禁带宽度的计算

有效质量模型下，半导体纳米颗粒的实际禁带宽度与颗粒直径之间满足下面的方程：

$$E(d) = E_g + \hbar^2 \pi^2 d^2 \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (2.0.1)$$

其中 E_g 是相应块体材料的禁带宽度， m_e^* 与 m_h^* 分别是相应材料中电子与空穴的有效质量， d 则为纳米颗粒的直径（nm）。这里以Ge的量子点为例，具有晶体结构的Ge量子点中， m_e 与 m_h 分别为0.123与0.33[1]，结晶Ge块体材料禁带宽度为0.66eV，此时方程（2.0.1）的具体形式为：

$$E(d) = 0.66 + \frac{16.8}{d^2} \quad (2.0.2)$$

而无定形Ge量子点中 m_e 与 m_h 则分别为：0.22与0.43[2, 3]，无定形Ge块体材料的禁带宽度为1.05eV，此时方程（2.0.1）的具体形式为：

$$E(d) = 1.05 + \frac{10.3}{d^2} \quad (2.0.3)$$

参考文献

- [1] M. Cardona. *Phys. Status. Solidi.*, 118:463, 1983.
- [2] J. Tauc, A. Grigorovici, and A. Vancu. *Phys. Status. Solidi.*, 15:627, 1966.
- [3] J. J. Singh. *J. Non-Cryst. Solids*, 299-302:444, 2002.

