

0. 绪论.

在量子理论初步中, 主要通过薛定谔方程求解一些势函数中的粒子行为, 以及半电子原子的大致结果. 国际量子理论则主要是研究晶格中电子的一些概念.

我们研究晶格中电子特性的一个目的是为了研究材料的特性.

本章主要有两个任务: 确定晶格中电子特性和确定晶格中大量电子的统计特性.

首先将一个原子的分立电子能量和晶格中原子能量分立化, 这是半导体材料中理论的基本理论.

另外电子不再是自由电子, 会受到电势力的作用, 所以需要将量子力学中处理的电子理论和晶格力学联系起来. 为此.

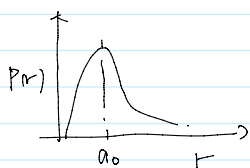
引出一个电子有效质量, 和空穴.

能带理论和相干已在下一节讨论中平衡态半导体理论时, 广泛使用.

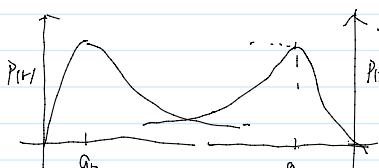
1. 能带和禁带.

在量子力学初章中, 我们给出了半电子原子的径向分布和电子密度. 可以看出电子并不局限于单个半径. 我们也知道了束缚态的电子的能量是量子化的. 我们继续把这个理论推广到晶格中.

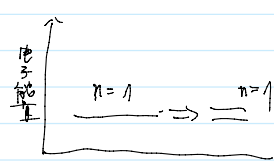
1.1. 能带的形成



(a)



(b)



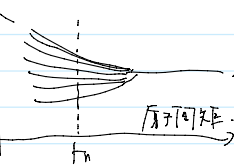
(c)

图(a)是半电子原子的径向分布函数. 图(b)是两个电子间距较近的原子的波函数. 两个波函数相交, 意味着两个原子会相互影响, 这样会使一个能级分裂成两个分立能级. 这个分裂是符合泡利不相容原理的 (毕竟这里要以实验为准).

有个视觉上的类比, 好比“空气拖拽”. 前向的车需要加大的力, 后向的车需要减小动力. 动力和好比能量. 也产生能量分裂, 这里的本质上是一种相互作用力.

如果将氢原子排成一定规律和周期 (例如晶格当中), 那么最近电子的能量级就会发展为分立的能带.

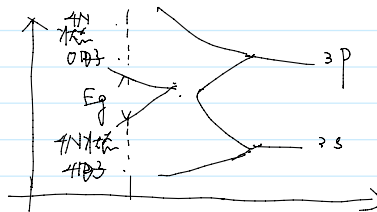
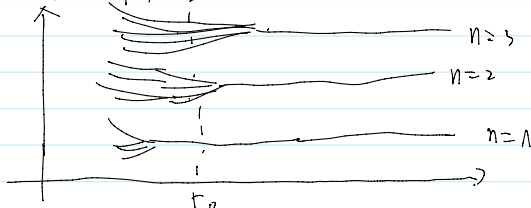
如果如图所示, r_0 代表晶格中平衡时原子间距. 能量仍也是分立的, 称为允带. 泡利不相容原理仍然成立并指出, 量子态的数目是不会改变的 $2n^2$. 任何两个电子都不会具有相同的量子数. 因此一个能级必须分裂成一个能带. 如果不分裂成一个能带, 则对于一个晶格来说, 有很多个电子. 假设有 10^{23} 个半电子原子. 我们只有 $2n^2$ 个量子数. 所以我们必须让电子处于不同的能量上, 以符合泡利不相容原理. 我们还可以假设允带宽度是 $10V$. 且每个电子占一个能级. 则能级之间间隔为 10^{-10} . 这个间隔很小, 可以认为是准连续的.



对于硅原子来说 (如后讨论硅不同多态), 前两个能级都处于靠近核的深层能级, 其余四个价电子原子的束缚较弱.

$3s$ 态为 $n=3, l=0, m=0, s=\pm\frac{1}{2}$, $3p$ 态为 $n=3, l=1, m=0, \pm 1, s=\pm\frac{1}{2}$, 因此剩下的两个电子. 随着原子间距的减小.

$3s$ 和 $3p$ 相互作用, 其中四个量子态处于较低能带, 另外四个处于较高能带. 分别称为价带和导带. 价带顶和导带底的能量差是禁带宽度.

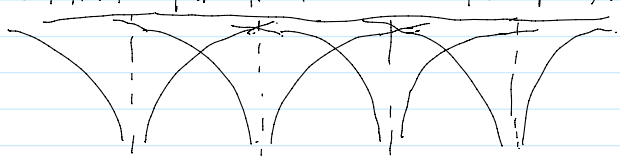
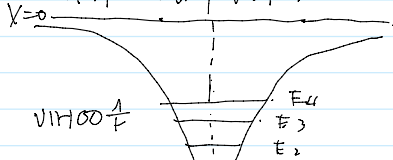


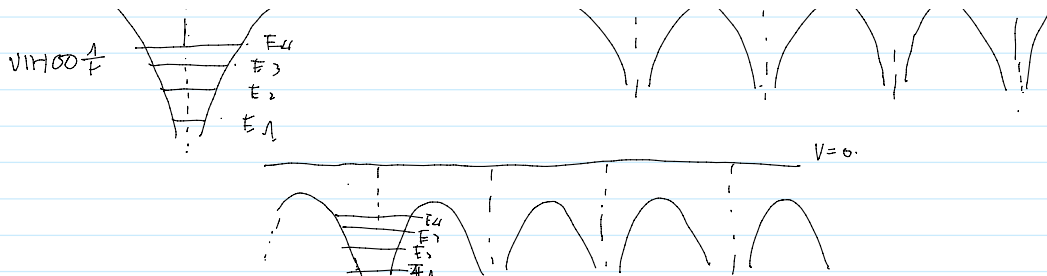
如果没有价带和导带则称为绝缘带, 电子不能存在在能量带和是禁带.

1.2. 克龙尼厄-潘纳模型. (Kronig Penney)

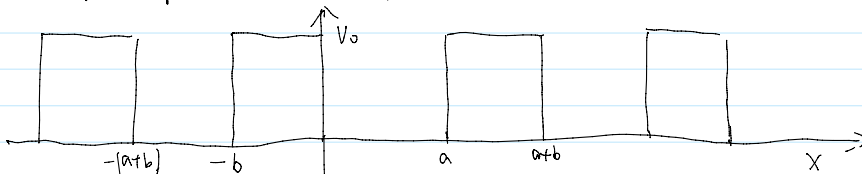
我们用量子力学的能带表示出来. 由于数学功底的问题, 这里我们取适当的近似. 上述推导的结果则为准确的.

我们先给出半电子原子的势函数. 然后给出近晶原子相互排斥的情况. 首先相互排斥和相互作用, 然后形成晶格结构.





在带和禁带理论中，我们通常用薛定谔方程来描述，克龙尼格-潘纳用一个简化的二维势函数做到了。带件的周期势函数可以理解为固体晶格中原子核的集体运动。



势阱宽为 a ，势垒宽为 b ，周期为 $(a+b)$ 。

布洛赫给出了一个定理，对于一维周期性势场，即：

$$V(\vec{r} + \vec{P}_n) = V(\vec{r}),$$

其中 \vec{P}_n 取布拉格格子正格矢，薛定谔的一维方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x,t)}{\partial x^2} + V(x) \psi(x,t) = j\hbar \frac{\partial \psi(x,t)}{\partial t}.$$

我们用分离变量法求解波函数的方程

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\psi(x)} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + V(x) = E.$$

$$\Rightarrow \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}).$$

依照本征函数和特征值 $A\psi = a\psi$ 。

薛定谔方程的本征函数在晶体中传播的平面波，即：

$$\psi(\vec{r}) = u(\vec{r}) \cdot e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad \text{且 } u(\vec{r} + \vec{P}_n) = u(\vec{r})$$

所以对于克龙尼格-潘纳模型，波函数的解为：

$$\psi(x) = u(x) e^{ikx}, \quad \text{其中 } u \text{ 为运动常量。}$$

我们导出全解，让结果成为行波。

$$\psi(x,t) = \psi(x) \phi(t) = u(x) e^{ikx} \cdot e^{-j\frac{E}{\hbar}t}$$

$$\psi(x,t) = u(x) e^{j(kx - \frac{E}{\hbar}t)}, \quad \text{这是一个行波，} k \text{ 代表波数，} k = \frac{2\pi}{\lambda} \text{ 相位随距离的变化率。}$$

由于 k 是从布洛赫定理中直接给出的，所以再确定 k 和 E , V 的关系。

我们在 $0 < x < a$ 中的势阱中求解。

$$\frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} = [u(x) e^{ikx} + u(x) \cdot jk \cdot e^{ikx}]' = u'(x) e^{ikx} + k u(x) e^{ikx} + jk (u'(x) e^{ikx} + u(x) e^{ikx} \cdot jk).$$

$$= u(x) e^{ikx} + [2jk u'(x) e^{ikx}] - k^2 u(x) e^{ikx}.$$

代入薛定谔中，并约去 e^{ikx}

$$\frac{d^2 u_1(x)}{dx^2} + 2jk \frac{du_1(x)}{dx} + \left[\frac{2m}{\hbar^2} (E - V_0) - k^2 \right] u_1(x) = 0.$$

因为 $V_0 = 0$ ，我们令 $\alpha^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$ 。

$$\text{则 } \frac{d^2 u_1(x)}{dx^2} + 2jk \frac{du_1(x)}{dx} - (k^2 - \alpha^2) u_1(x) = 0.$$

然后在势垒中求 x ， $-b < x < 0$ 。

$$\frac{d^2 u_2(x)}{dx^2} + 2jk \frac{du_2(x)}{dx} + \left[\frac{2m}{\hbar^2} (E - V_0) - k^2 \right] u_2(x) = 0.$$

我们令 $\frac{2m}{\hbar^2} (E - V_0) = \beta^2 = \alpha^2 - \frac{2mV_0}{\hbar^2}$ 。

方程则可写为

$$\frac{d^2 u_2(x)}{dx^2} + 2jk \frac{du_2(x)}{dx} - (k^2 - \beta^2) u_2(x) = 0.$$

这两个方程都是二阶齐次常微分方程，可以解一下。

$$\text{1. 特征根为 } (-2jk \pm \sqrt{4k^2 + 4k^2 - \alpha^2}) = -j\beta + -j\alpha = -j(\beta + \alpha)$$

这两个方程都是二阶齐次微分方程，可以解一下。

$$1) \text{ 试探函数为 } (-2jk \pm \sqrt{-4k^2 + 4k^2 - \alpha^2}) / 2 = -jk \pm -j\alpha = -j(k \pm \alpha)$$

$$u_1(x) = A e^{j(\alpha-k)x} + B e^{-j(\alpha+k)x}$$

2) 第二个方程只有两个解 $\beta \pm k$

$$u_2(x) = C e^{i(\beta-k)x} + D e^{-i(\beta+k)x}$$

现在则在代入边界条件。

1) $x=0$ 处. $u_1(0) = u_2(0)$. 则 $A+B = C+D$.

$$\frac{du_1}{dx} \Big|_{x=0} = \frac{du_2}{dx} \Big|_{x=0}. \text{ 求得 } -j(\alpha-k)A e^{j(\alpha-k)x} - (\alpha+k)B e^{-j(\alpha+k)x} = (\beta-k)C e^{i(\beta-k)x} - (\beta+k)D e^{-i(\beta+k)x}$$

同理写出 $\frac{du_2}{dx}$ 的方程

$$A(\alpha-k) - B(\alpha+k) = C(\beta-k) - D(\beta+k)$$

2) 在 $x=a$ 处 $u_1 = u_2$ 和 $x=-b$ 处相同。

$$u_1(a) = u_2(b)$$

$$A e^{j(\alpha-k)a} + B e^{-j(\alpha+k)a} = C e^{i(\beta-k)b} - D e^{-i(\beta+k)b}$$

$$\frac{du_1}{dx} \Big|_{x=a} = \frac{du_2}{dx} \Big|_{x=b}$$

$$(\alpha-k)A e^{j(\alpha-k)a} - (\alpha+k)B e^{-j(\alpha+k)a} = (\beta-k)C e^{-i(\beta-k)b} - (\beta+k)D e^{i(\beta+k)b}$$

由四个方程可以求出 A, B, C, D.

现在则是关注结果的时间。我们直接让系数的行列式等于零，求 A, B, C, D 有唯一解。

行列式为虚数可以求出方程。

$$\frac{-(\alpha^2 - \beta^2)}{2\alpha\beta} (\sin \alpha a)(\sin \beta b) + \cos \alpha a \cos \beta b = \cos k(a+b)$$

显然从这个式子可以解出 k 和 α, β 的关系。也可以解出 k 和 E, V 之间的关系。其中 $\alpha = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$, $\beta = \sqrt{\frac{2m(V_0-E)}{\hbar^2}}$

β 在这里是一个虚数，因为中子可以理解为处于束缚态， $E < V_0$ 。我们设 $\beta = j\gamma$ ， γ 则为实数。

改号方程。

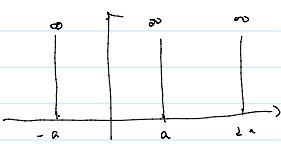
$$\frac{\gamma^2 - \alpha^2}{2\alpha j\gamma} (\sin \alpha a)(\sin j\gamma b) + (\cos \alpha a)(\cos j\gamma b) = \cos k(a+b)$$

$$e^{j\gamma b}, e^{-j\gamma b} = e^{-\gamma b}, \sin \gamma b \rightarrow \sinh(\gamma b), \cos \gamma b \rightarrow \cosh(\gamma b)$$

$$\Rightarrow \frac{\gamma^2 - \alpha^2}{2\alpha\gamma} (\sin \alpha a)(\sinh \gamma b) + (\cos \alpha a)(\cosh \gamma b) = \cos k(a+b)$$

这个方程是一个超越方程，只能用最简单的应用因式法和数值法求解。

为了便于计算，我们可以适当简化： $V_0 \rightarrow \infty$ (无限深势阱)， $b \rightarrow 0$ 。没有势垒。出区来说忽略了隧穿效应。



2) 还是 $\alpha, \beta = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E-V_0)}$, $\gamma = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(V_0-E)}$, $\sinh \gamma b \rightarrow \gamma b$
原方程可以简化为

$$\frac{\frac{2m}{\hbar^2}(V_0-E)}{2\alpha\gamma} \cdot b \cdot \gamma \cdot \sin \alpha a + \cos \alpha a = \cos k(a+b)$$

$$\Rightarrow \frac{mV_0 b - 2\alpha^2 b}{\hbar^2 \cdot \alpha} \cdot \sin \alpha a + \cos \alpha a = \cos k(a+b), \text{ 由于 } V_0 \text{ 有限, } b \rightarrow 0.$$

$$\Rightarrow \frac{mV_0 b a}{\hbar^2} \frac{\sin \alpha a}{\alpha a} + \cos \alpha a = \cos k(a+b)$$

定义参数 $p' = \frac{mV_0 b a}{\hbar^2}$ ，可得方程

$$\Rightarrow p' \frac{\sin \alpha a}{\alpha a} + \cos \alpha a = \cos ka$$

值得注意的是，这个方程并不是超越方程的解，但是该方程有解，可以使得波函数只有一个解。

而且若假设势垒无限大，则 k 可假设为连续的值。

1.3. 空间能带图。

从布洛赫定理-薛纳模型可知，晶体内的波函数是一个行波，波数为 k ， k 可以从一个行波方程为 0 的方程中求解，且该方程可以简化为：

$$p' \frac{\sin \alpha a}{\alpha a} + \cos \alpha a = \cos ka$$

首先应该考虑 $V_0 = 0$ 的情况，即 $p' = 0$ 。没有势垒的自由电子的情况。

$$\cos \alpha a = \cos ka \quad \text{因为 } \gamma = 0, \text{ 由于若能为 } 0, \text{ 总能量 } E \text{ 就是动能}$$

首先应该考虑 $V_0=0$ 的情况, 即 $p'=0$. 没有势垒的自由粒子的情况.

$$\cos 2a = \cos ka. \quad \text{显然 } \lambda = k. \quad \text{由于若能为0, 总能量E就是动能}$$

$$k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \cdot \frac{1}{2} m v^2} = \frac{mv}{\hbar} = \frac{p}{\hbar}$$

k 即为波数, 这和我们之前行波之波数概念一致, 这也是粒子的波数. 将能量与波数联系起来.

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

E 和 k 的平方成正比, 即和 k^2 成正比.

粒子受到势阱和原子束缚越强烈, p' 值越大, 考虑 p' 的话.

$p' \frac{\sin 2a}{2a}$ 是一个 S_a 函数, $\cos 2a$ 是一个余弦.

将两项加起来, 则为 $\cos ka$.

而 S_a 函数乘 \cos 函数无论怎么加权也不为余弦函数, 所以在这里.

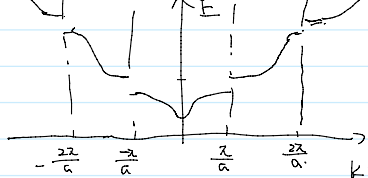
$p' \frac{\sin 2a}{2a} + \cos 2a$ 的值必须在 $[-1, 1]$ 之间.

由于 $\sin n\pi = 0$, 所以在 $n\pi$ 处, $n = \pm 1, \pm 2, \dots$

$$p' \frac{\sin 2a}{2a} + \cos 2a = \pm 1. \quad \text{图画不出来, 推不出来}$$

$\cos ka$ 的正负也可以由 $p' \frac{\sin 2a}{2a} + \cos 2a$ 的有效范围给出.

画个图可以得知 k 和相位的关系, 可以看到有 π 的相位关系.



$2a$ 不能连续, 那能量不能连续, 那存在了允带和禁带. 这在波数能量图中可以看出来.

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi}{v \cdot T} = \frac{\omega}{v} = 2\pi \cdot \nu. \quad \text{这时, 波数和频率的关系可以看成波数和能量的关系.}$$

$E-k$ 关系图可以随着 $2a$ 周期地进行平移, 可以得到衍射布洛赫区, 同时也可以得到导带和价带. 下面简单介绍一下布洛赫区.

在数学和固体物理学中, 第一布洛赫区是动量空间中 k 的取值范围 $-\pi/a \leq k < \pi/a$.

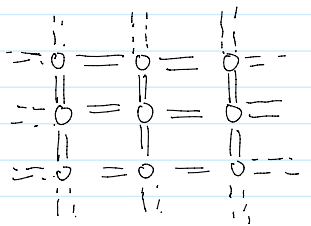
2. 固体中的传导.

研究固体力学最终还是为了研究半导体的导电-电阻特性. 下面讨论电子在不同能带中的运动.

2.1 能带与速率模型.

我们已知硅不是正四面体结构. $T=0K$ 时, 每个硅原子周围都有 8 个价电子, 这些价电子都处于最低能态并以共价键相结合. $T=0K$ 时, 处于最低能带的 4 个电子完全被价键束缚, 较宽的能带完全为空.

随着温度升高, 则有些电子具有足够的热能, 从价带上升到导带, 半导体变为中性. 有一个带负电的自由电子则会有带正电的空状态. 从图中的能量分布可以看出, 价带顶和导带底的能量差较大, 电子最易向跃迁. 假设没有外力的作用, 电子和"空状态"在 k 空间中分布是均匀的.



2.2 漂移电流

电流是由电荷定向运动产生的. 假设没有一个正电荷集, 电荷密度是 N (cm^{-3}), 平均漂移速度是 V_d (cm/s), 则漂移电流密度为.

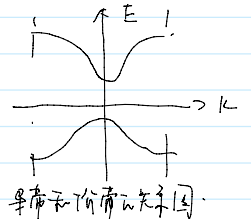
$$\vec{j} = qNv_d \quad \text{A/cm}^2.$$

若设 v_i 为每个电子的速度 $\vec{j} = q \sum_{i=1}^N \vec{v}_i$, 电子在导带中的分布在无外力作用下满足 k 空间的偶函数. 对于自由电子, k 值和能量有关. 因此, $+|k|$ 电子的个数和 $-|k|$ 电子的个数是一致的. 这时电子的漂移电流密度为零, 且 k 决定电子运动方向. 当正负电荷同时, 自然无漂移电流密度.

假如有外力在粒子上做功, 粒子开始得到了能量, $dE = F dx = F v dt$. 如果外力作用在导带上的电子.

电子和空穴从多到少到一些空状态, 于是电子开始得到了能量去填补空穴, 如图所示.

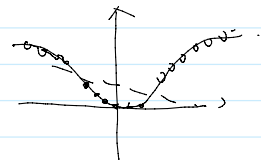
所以漂移电流密度为



假如有外力在粒子上做功，粒子就会得到能量， $dE = F dx = F v dt$ 。如果外力作用在导体上的电子，电子就会从导体中得到一些空穴，于是电子就得到了能量和净动量，如图所示。

所以漂移电流密度为

$$\vec{j} = -q \sum_{i=1}^N \vec{v}_i \quad A/cm^2$$



2.3. 电子的有效质量.

一般来说，电子在晶格中的运动与自由空间不同，外加作用力，晶格中带正电的离子和带负电的离子，都会对电子的运动产生影响

$$\vec{F}_{total} = \vec{F}_{ext} + \vec{F}_{int} = m a$$

\vec{F}_{total} 为总作用力， \vec{F}_{ext} 为外作用力， \vec{F}_{int} 为内力，参数 a 为加速度， m 为静止质量

由于内部很复杂，我们研究不清楚，否则量子力学也不是统计学了。我们只研究考虑外力，如甚良导体中的电子。我们要保证加速度的结果正确，所以，需要个有效质量。

$$F_{ext} = m^* a$$

有效质量囊括了静止质量以及内力的作用。

如果将电子的有效质量与 $E-k$ 曲线联系起来，先考虑自由电子， $E = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$

如求对 k 求导，

$$\frac{dE}{dk} = \frac{\hbar^2 k}{m} = \frac{\hbar p}{m} = \hbar v$$

所以一阶导数和运动速度有关，如求继续求导。

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

所以二阶导数是一个正值与粒子的质量成反比。(这里忽略了相对论效应)

对于在带底的电子，无论走价带还是导带，中间都有一段近似抛物线，如图。

这时则有

$$E - E_c = C_1 (\hbar k)^2, \quad C_1 \text{ 为正值}$$

我们还是在导带中。

这时二阶导

$$\frac{d^2 E}{dk^2} = 2C_1$$

从图中可以看出 $2C_1$ 和 $\frac{\hbar^2}{m^*}$ 是等价的。那 $\frac{2C_1}{\hbar^2} = \frac{1}{m^*}$ 则就是有效质量。这里的想法其实也是巧妙的。我们吧问题在不影响普遍性的条件下简化了。最开始在求解半导体的波函数中，我们做了一系列很合理的省略简化。那么结果对自由电子和束缚态的电子自然都适用。只是分了不同情况来解。自由粒子的质量外力，自然可以得到 m 。而对在带底的电子自然也是外力，所以有了相对质量的结果。

2.4 空穴的概念.

在学习模拟电子电路基础时，我们已经接触到了空穴的概念，价电子跃入空状态可以等效为价电子自身的运动。

这样空穴也可以看成是符合牛顿运动规律的粒子。

漂移电流密度可以写成，对区是在价带的电子。

$$\vec{j} = -e \sum_{i(\text{filled})} \vec{v}_i$$

$i(\text{filled})$ 就是被填满的状态，这个数量是相等的。所以我们可以等效成电荷数较少的空穴。

$$\vec{j} = -e \sum_{i(\text{total})} \vec{v}_i + e \sum_{i(\text{empty})} \vec{v}_i$$

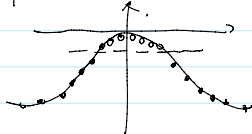
假如有空穴被填满，电子占用了所有有效状态，每个电子的运动速度

$$v(E) = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk}$$

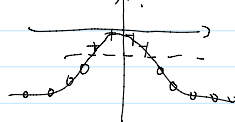
由于能带上的空穴是对称的，在每个状态上都有电子，有 $+|k|$ 就有 $-|k|$ ，满带不受外力的影响，所以漂移电流密度为 0。即。

$$-e \sum_{i(\text{total})} \vec{v}_i = 0$$

所以满带的漂移电流密度为 $\vec{j} = +e \sum_{i(\text{empty})} \vec{v}_i$ ，其中 $v(E) = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk}$ 。



→



价带顶部接近于抛物线。

$$(E - E_v) = -C_2 (\hbar k)^2, \quad E_v \text{ 为满带的能量。这里 } C_2 \text{ 是正值。}$$

所以二阶导

价带顶部接近于抛物线。

$$(E - E_V) = -C_2 (k)^2, \quad E_V \text{ 为带顶的能量. (这里 } C_2 \text{ 是正值)}$$

再求下相对质量

$$\frac{d^2 E}{dk^2} = -2C_2 = \frac{\hbar^2}{m^*} \Rightarrow m^* = \frac{\hbar^2}{-2C_2} \quad \text{相对质量为正值}$$

这个和有效质量又不大一样。不过也可以想象，如果内力和外力方向相反，内力的作用就会更大。这时只考虑外力的话，自然为负。若外加一个电场

$$-eE = m^* a, \quad \rightarrow a = \frac{-eE}{m^*} = \frac{eE}{|m^*|}$$

所以有个正电荷和正的有效质量就会导致这种结果。这和在空穴，他们的运动方向是相同的。

2.5 金属, 绝缘体和半导体

不同的材料, 能带中电子数目可以决定其性质

- 1) 当价带内没有电子或形成满带时, 没有漂移电流。这种材料称为绝缘体, 电子迁移率大, 半导体迁移率小。绝缘体的价带和导带的禁带宽度非常大, 所以绝缘体很难用热的方式产生电子和空穴。
- 2) 当价带几乎全满或为空, 电子可以激发电子或空穴 (考虑一个), 禁带宽度大约是 1eV。这种就是半导体。他的电阻率是可以调节的。
- 3) 金属的能带比较复杂, 有两种可能, 一种是半满带, 全一种是价带交叠。第一种是导带的半满带, 第二种是导带和价带交错。这种导带都会有大量电子, 所以可以成为导体, 表现出来很高的电导率。

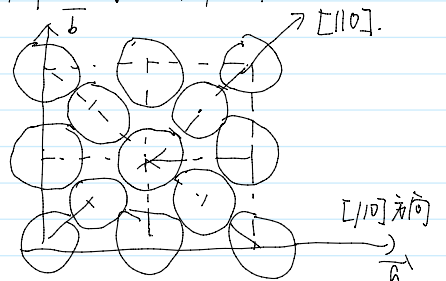
3. 三维扩展

我们之前讨论的都是二维的情况, 因为相对简单一点, 其实晶体自然都是三维的, 所以我们需要扩展一下结论。

简单了解一下就好。

三维晶体的禁带宽度一维不同, 因为在晶体中的不同方向上, 原子间距不同

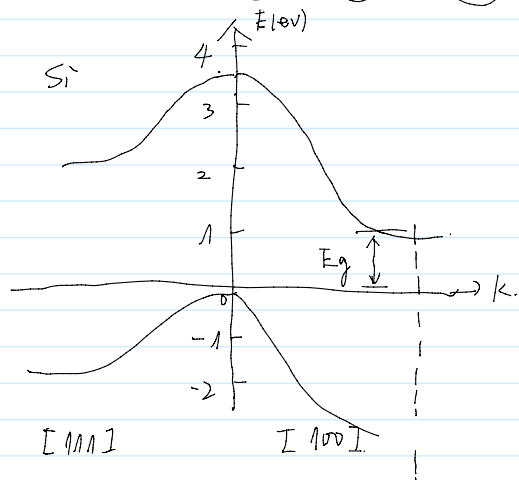
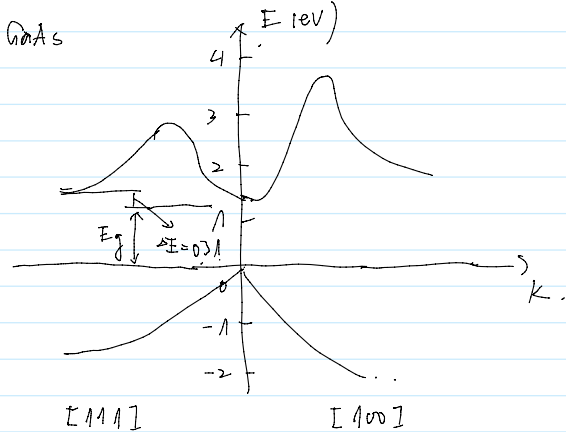
图中表示的是面心立方的 [110] 方向和 [100] 方向, 因为 a 不同, 所以 k 空间的边界不同, 晶体中的 $E-k$ 关系基本上和二维空间的类似



3.1. 硅和砷化镓的 k 空间能带图

直接给出简化的示意图, 示意图不涉及更多细节, 能带图的基本特性。

我们最终的目标是解决电压-电流特性。



$E-k$ 首先是一个偶函数, 为了画图简单, 画在一个图上各画了一半, 毕竟是一个连续示意图。

左侧是 GaAs 的 $E-k$ 曲线, 价带顶和导带底都在 $k=0$ 处, (这种导带最小能量和价带最大能量具有相同的 k 坐标的半导体称为直接带隙半导体, 即上述相同则不会影响功率, 这会对光学特性有直接影响, 适用于半导体激光器和太阳能电池)。

右侧的 $E-k$ 图如右图所示, 价带最大能量出现在 $k=0$ 处, 但导带的最小能量不在 $k=0$ 处, 而在 [100] 方向上 ($ak=2\pi a$ 处?) 称为间接带隙半导体, 当电子在价带和导带之间跃迁时, 需要满足动量守恒, 因此必然包含与声子的相互作用, 以及声子的能量表示在图外。

管他是一种间接半导体, 价带顶在 $k=0$ 处, 导带底在 [100] 方向上, GaAs 自然为直接带隙半导体, 但另外一些介电的半导体, 如 GaP, AlAs 都是间接半导体。

3.2. 有效质量的补充

我们已经知道, 导带顶附近二阶导数可以近似成 $\frac{\hbar^2}{m^*}$, 从图中可以看出, GaAs 的 m^* 较大, 所以二阶导数较大, 因此有效质量较小。对于一维来说, 上面近似式是成立的, 但三维的更加复杂, 有三个 k 分量, 而导带最小值还有可能在三个方向上, 但幸运的是, 对大多数器件来说, 使用有效质量的平均值是足够的。

4. 状态密度函数

... ..

4.

状态密度函数.

为了得到电流-电压的平衡性描述, 我们必须搞清楚用于导电的电子和空穴数量, 这样才能计算电流. 根据泡利不相容原理, 一个状态只能容纳一个电子占据. 所以对导电过程起作用载流子的数量就是有效能态或量子状态的数量. 我们和之前讨论能带连续性时曾给出下列一种, 我们再用一个能量函数来确定这些能态的密度. 从而对电子和空穴的密度.

我们先在这里简单理解一下 \$k\$ 空间:

在研究海森堡不确定性原理时, 我们曾提到过共轭变量的关系, 当时我们常用通信专业非常熟悉却又非常陌生的傅里叶变换来解释这一视角. 对于 \$k\$ 空间即动量空间, 动量关系是位置. 所以这也可以理解成一种傅里叶变换. 把不同位置变换到 \$k\$ 不同波数上.

而不同 \$k\$ 和决定了不同的能量. (这也就是我们对于 \$k\$ 都是矢量的原因. 然后再找它与 \$E, V_0\$ 之间关系的原因.)

对于能量密度的概念. 其中和是 \$k\$ 的有效取值的密度. 这听起来和向量的更为充足. 一番网络模型有冲突. 但那时我们仍曾是一个一维的简化模型. 后面还讨论 \$k\$ 并假设 \$k\$ 取值无限大. 所以得到的 \$k\$ 是连续的. (因为 \$N\$ 可以非常大), 我们现在要求的是一个单位体积内有多少个 \$k\$. 即有多少种能量. 具体知道 \$E\$ 内有多少个不同频率的信号一样.

4.1. 数学推导.

我们先建立一个能说明问题的三维模型. 三维无限深势阱. 可以代表晶体.

$$V(x, y, z) = 0 \quad \begin{cases} 0 < x < a \\ 0 < y < a \\ 0 < z < a. \end{cases}$$

$$V(x, y, z) = \infty \quad \text{其他.}$$

在此还作电子的假设为质量为 \$m\$ 的立方体, 求解三维薛定谔方程要用到分离变量法 (截止到目前还没有仔细研究, 之后一定会专门研究一下 2019/11/20, 23:53 (德国时间))

由于前面在研究单电子厚时曾简单的应用了一下对坐标的分离变量法. 这里是向坐标系的分离变量法. 我们简单给一下. 结果, 从外往里推一下.

$$\frac{2mE}{\hbar^2} = k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = (\pi x)^2 + (\pi y)^2 + (\pi z)^2 \left(\frac{\pi^2}{a^2}\right)$$

其中 \$n_x, n_y\$ 和 \$n_z\$ 都为正整数. \$n\$ 仍然是正整数. 负值一样的因为要取绝对值不卷绕.

之后求状态密度了.

例如, 在 \$k_x\$ 方向. 两个量子态之间的间距为 \$(n_x+1)\frac{\pi}{a} - n_x\frac{\pi}{a} = \frac{\pi}{a}\$

所以, 一个量子态所占的空间 \$V_k\$ 为

$$V_k = \left(\frac{\pi}{a}\right)^3.$$

在 \$k\$ 空间也, \$dV = 4\pi k^2 dk\$. 由于 \$k\$ 空间的量子态是高度对称的, 且 \$k\$ 值为负并不代表更多的量子态. 所以仅用到正坐标的 \$\frac{1}{8}\$ 个球体和取准确量子态的密度:

体积元上的密度:

$$g_T(k) \cdot dk = \frac{4\pi k^2 dk}{\left(\frac{\pi}{a}\right)^3} \cdot 2 \cdot \frac{1}{8}$$

第一项表示的是 \$k\$ 空间单位体积上的量子态. 第二项是电子的自旋. 第三项则表示只考虑 \$k\$ 为正值.

化简一下.

$$g_T(k) \cdot dk = \frac{a^3 k^2 dk}{\pi^2} = \frac{\pi k^2 dk}{\pi^2} \cdot a^3.$$

这时我们可以得到对应于坐标空间的单位体积 \$k\$ 空间的状态密度.

$$\frac{g_T(k) \cdot dk}{V} = \frac{\pi k^2 dk}{\pi^2}$$

和一维的无限深势阱一样, 电子在 \$V=0\$ 处仍然是自由而.

$$k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$$

所以量子态密度可以进一步由单位能量下单位体积下的量子态密度.

$$dk = d\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} = dE \cdot \frac{1}{2} \frac{\frac{2m}{\hbar^2}}{\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}} = \frac{m}{\hbar} \frac{dE}{\sqrt{2mE}} = \frac{1}{\hbar} \sqrt{\frac{m}{2E}} dE.$$

$$\text{代入 } \frac{g_T(k) \cdot dk}{V} = \frac{\pi k^2 dk}{\pi^2}$$

$$= \frac{\pi k^2}{\pi^2} \cdot \frac{1}{\hbar} \sqrt{\frac{m}{2E}} dE = \frac{\pi \cdot 2mE}{\pi^2 \cdot \hbar^3} \sqrt{\frac{m}{2E}} dE =$$

$$= \frac{\pi k^2}{\pi^3} \cdot \frac{1}{h} \sqrt{\frac{m}{2E}} \cdot dE = \frac{\sqrt{2mE}}{\pi^3 \cdot h^3} \sqrt{\frac{m}{2E}} dE =$$

将的TV普朗克常数变为普朗克常数 $h = 2\pi \cdot \hbar$.

$$\frac{g(E) \cdot dE}{V} = \frac{1}{\pi^2} \cdot \frac{2\sqrt{2m}}{h^3} \cdot \frac{1}{2} (2m)^{\frac{3}{2}} \cdot E^{-\frac{1}{2}} dE$$

$$= \frac{4\sqrt{2m}}{h^3} \cdot (2m)^{\frac{3}{2}} \cdot \sqrt{E} dE$$

我们将单位体积的量子态密度记为

$$g(E) = \frac{4\sqrt{2m}}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E}$$

随着能量E的减小, 量子态密度也将减小.

例如, 计算一下0到1eV之间的单位体积的密度. (由于量子态密度不仅定义在单位体积上, 还是在单位能量上, 积分后仍为密度.)

$$N = \int_0^{1eV} g(E) dE = \frac{4\sqrt{2m}}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^{1eV} \sqrt{E} dE$$

$$= \frac{4\sqrt{2m}}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{2}{3} E^{\frac{3}{2}} \Big|_0^{1eV}$$

$$= \frac{4\sqrt{2m}}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{2}{3} \cdot e^{\frac{3}{2}} = \frac{4\sqrt{2} [2 \times (9.11 \times 10^{-31})^{\frac{3}{2}}]}{(6.625 \times 10^{-34})^3} \cdot \frac{2}{3} \cdot (1.6 \times 10^{-19})^{\frac{3}{2}} = 4.3 \times 10^{27} m^{-3}$$

所以可以看出量子态还是很多的. 但半导体材料中的量子态密度是更大的.

4.2 扩展到半导体.

我们之前认为电子在金属中, 但仍然是自由的. 实际上, 在半导体中, 价带和导带都是对电子有束缚的, 但引入有效质量的限制后, 可以将导带中的电子仍然按照自由电子处理.

1) 导带中.

$$E - E_c = C_1 k^2$$

$$\frac{dE}{dk^2} = 2C_1$$

对自由电子

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

$$\frac{dE}{dk^2} = \frac{\hbar^2}{m}$$

为了使形式一致.

$$C_1 = \frac{\hbar^2}{2m^*}$$

所以在简约k空间的半导体中.

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

即 $k = \sqrt{\frac{2m^*(E - E_c)}{\hbar^2}}$, 所以我们在求 dk 时, 需要稍微变型一下.

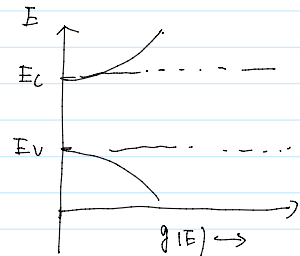
$$\text{最后的结果为 } g_c(E) = \frac{4\sqrt{2m^*}}{h^3} \sqrt{E - E_c}$$

2) 价带中的空穴也可以通过这个思路得到量子态密度.

$$E_v - E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_p^*}, \text{ 这里 } m_p^* \text{ 是指空穴的有效质量}$$

$$\text{在单位体积单位能量上的量子态密度为 } g_v(E) = \frac{4\sqrt{2m_p^*}}{h^3} \sqrt{E_v - E}$$

3) 禁带中不存在量子态, 因此对于 $E_v < E < E_c$ 中的量子态密度, $g(E) = 0$.



5. 统计力学.

固体中的电子是由大量电子的统计状态决定, 我们并不是指失以单个粒子的运动.

5.1. 统计规律介绍.

通常有三种分布来确定粒子在有效状态下的分布.

1) 麦克斯韦-玻尔兹曼分布函数.

(这种分布认为粒子可以彼此区分, 对每个能态所能容纳的粒子没有限制. 密集中气体处于低压状态时, 可以看成这种分布.)

2) 玻色-爱因斯坦分布函数.

分布中的粒子不可区分, 每个能态所能容纳的粒子数无限制. 光子和晶体辐射等涉及这种分布.

3) 费米-狄拉克分布函数.

分布中的粒子不可区分, 每个量子态只允许一个粒子. 固体中的电子符合这种分布.

前者要考虑费米-狄拉克函数. 这一部分统计力学有着较深的物理学概念, 下一节将重点分析费米统计.

5.2 费米-狄拉克统计.

费米-狄拉克统计是恩里科·费米和保罗·狄拉克分别独立发现的统计规律. 不过费米的数学更以狄拉克稍早. 这个统计规律利用了一些量子力学原理. (通常对费米统计的费米子(自旋量子数为半奇数的粒子, 例如自旋量子数为 $\frac{1}{2}$ 的电子))

费米-狄拉克统计是恩里科·费米和保罗·狄拉克分别独立发现的统计规律。不过费米的数学造诣比狄拉克高。这个统计规律利用了一些量子力学原理。适用于处在热平衡的费米子（自旋量子数为半奇数的粒子，例如自旋量子数为 $\frac{1}{2}$ 的粒子）且规范出热平衡系统中的粒子间的相互作用忽略不计。

实验也证明，费米-狄拉克可以很好的描述金属内的电子。

5.2.1. 玻尔兹曼因子。

首先要解释什么是热平衡的微观态，热平衡是指物体在同一时间内吸收和放出的热量恰好相抵消。在来更好地理解下的时候，一个系统和一个比系统大得多的热源处于热平衡状态。这是个普遍概念，也就是系统可以和外界交换的。我们把系统称为一个原子，系统的微观状态对应于原子中电子的各个能级。如果原子与周围环境完全隔绝，那么它的能量是固定的。所以具有该能量上所有微观态都是等可能的。

对于大量原子，即有大量电子，相同能量下，各个微观态数是等可能的。不同能量下，可以达到这种状态的数量是不同的。简而言之，宏观上看，同一能量会有很多种微观状态，状态个数取决于微观状态数。一种微观态必定对应一种宏观状态。

例如，宏观的状态 S_1, S_2 ，它们的能量分别为 $E(S_1), E(S_2)$ ，概率分别为 $P(S_1), P(S_2)$ 。微观状态数为 $\Omega(S_1), \Omega(S_2)$ 。若 $E(S_1) < E(S_2)$ ，则 $\Omega(S_1) > \Omega(S_2)$ ，能量越低时，更稳定，所以微观状态数更多。那么根据热力学三大定律之一的大数定律， $P(S_1) > P(S_2)$ 且

$$\frac{P(S_2)}{P(S_1)} = \frac{\Omega(S_2)}{\Omega(S_1)}$$

微观状态数直接代表了一种混乱程度。世界是从有序趋于无序的（这不是神学），所以混乱比乱，混乱的情况越多。用来描述这种混乱程度的物理量称为熵。信息论中也借用了这个概念来定义熵。

$$S = k \ln \Omega = \sum_i -p_i \ln p_i \cdot k, \text{ 其中 } k \text{ 称为玻尔兹曼常数。}$$

用偏导代替 Ω 。

$$\frac{P(S_2)}{P(S_1)} = \frac{e^{-\frac{S(S_2)}{k}}}{e^{-\frac{S(S_1)}{k}}} = e^{-\frac{S(S_2) - S(S_1)}{k}}$$

在热力学中

$dS = \frac{dQ}{T}$ ，因为在热力学中熵的增加过程中，熵源的一部分和机械能变为热能，使熵增加。从一个自发过程，热量 Q 从高温 T_1 传到低温 T_2 ，从有序趋于无序， $\frac{dQ}{T_1} < \frac{dQ}{T_2}$ ，是熵增加的。所以对于我们所论证的过程中，由于处于热平衡，所以从有序到无序是电子的能量变化引起的。

$$S(S_2) - S(S_1) = -[E(S_2) - E(S_1)]/T$$

根据以上等于简单的指数之比，所以这个 $e^{-E(S)/kT}$ 称为玻尔兹曼因子。

5.2.2. 用初等数学推导出 D 分布。

F-D 分布即为费米-狄拉克分布，推导过程参考了北京交通大学物理系余卓宇，发表于 2000 年 10 月 18 日的论文。

由于受到泡利原理的约束，一个量子态上只能有一个粒子。

设某个能级上 a 个量子态被 b 个粒子占据，那么未占据的量子态数为 $a-b$ 。由对应的玻尔兹曼因子可知，能量为 E 的粒子数为因子 $e^{-E/kT}$ 成正比，不妨先设为 a 。设有 b 个量子态， $a \geq b$

$$X = \frac{C_{b-1}^{a-1} / C_b^a}{C_{b-1}^a / C_b^a} = \frac{C_{b-1}^{a-1}}{C_{b-1}^a} = \frac{(b-1)!}{(a-1)!(b-a)!} = \frac{a!(b-a-1)!}{(a-1)!(b-a)!} = \frac{a}{b-a}$$

这里利用了一个简单模型，自由泡利分布进行排列组合。因为这里可以忽略粒子间的相互作用。

对于某个量子态来说，对于 $X = e^{-[E(b) - E(a)]/kT} = e^{-E(a)/kT} \cdot e^{-E(b)/kT}$ 。

我们想再讨论 $E(S_2)$ ，且 S_1 分别代表 m, n 首先 S_1, S_2 表示未被占据的量子态。 $E(S_1) - E(S_2)$ 代表系统中能量的变化。

对 $E(S_1)$ 则为电子占据能级的能量 E 。对于 $E(S_2)$ 则可以认为电子能量为 0。

我们再把玻尔兹曼因子进行推广，不仅限于化学势（即电子参与化学势区的平衡点，还可以得到吉布斯因子。

$$e^{-[E(S) - \mu N(S)]/kT}$$

所以一个量子态的平均粒子数

$$f(E) = 0 \cdot P_{不被占} + 1 \cdot P_{被占} = P_{被占}, \text{ 且 } P_0 + P_1 + \dots + P_b = 1 \text{ 时}$$

$$= \frac{X}{1+X} = \frac{e^{-(E-\mu)/kT}}{1 + e^{-(E-\mu)/kT}} = \frac{1}{e^{(E-\mu)/kT} + 1}$$

所以， $E - \mu \geq 0$ ，才能符合泡利原理，且。

$$\frac{a}{b} = \frac{1}{e^{(E-\mu)/kT} + 1}$$

对于 n 个能级 S_1, S_2, \dots, S_n ， n_1, n_2, \dots, n_n 且 $\sum n_i = N$ 为

$$\frac{a}{b} = \frac{1}{e^{(E-E_F)/kT} + 1}$$

对于 \$n\$ 个能级中所有粒子 \$(N_1, N_2, \dots, N_n)\$ 的排列方式为

$$W = \prod_{i=1}^n \frac{g_i!}{N_i! (g_i - N_i)!}$$

其中 \$W\$ 为 \$N\$ 个中子在该系统下排列方式总数，\$N = \sum_{i=1}^n n_i\$ 为总中子数，\$g_i\$ 为量子态。
那么显然，根据前面的推导，概率分布函数可取为：

$$\frac{N(E)}{G(E)} = f_F(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E-E_F}{kT}\right)}$$

其中 \$E_F\$ 称为费米能级，而相对概率函数 \$f_F(E)\$ 为总中子数分布，即有序趋于无序后，分布概率分布的分布函数 \$f_F(E)\$ 亦称为费米-狄拉克函数，代表了量子态被占的可能性和中子填充量子态与空量子态之比。

5.2.3. 分布函数在费米能级的分析。

1) 首先考虑 \$T=0\$ 时在最低能量下的情况。此时

$$f_F(E) = \begin{cases} 0 & E > E_F \\ 1 & E < E_F \end{cases}$$

这个结果说明，在最低能量处，低于费米能级的能级量子态完全被占据，而 \$E > E_F\$ 的量子态被占据的可能性为零。

之前我们推导过，半导体的自由中子的量子态密度为

$$g(E) = \frac{4\pi}{h^3} (2m)^{3/2} E^{1/2} dE dV$$

所以，对于体积为 \$V\$ 的晶体来说，在 \$T=0\$ 时的中子数目为

$$N = \int_0^{E_F} \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} E^{1/2} dE = \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \cdot \left[\frac{2}{3} E^{3/2} \right]_0^{E_F}$$

从中可以得到中子数目和费米能级的关系

$$N = \frac{2\pi V}{3h^3} (2m)^{3/2} E_F^{3/2}$$

若中子数目 \$N\$ 已知，可以确定费米能级为：

$$E_F = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{2/3}$$

2) 当温度从 \$0\$ 开始升高时，中子将获得一定的热能，有一部分中子被填入更高的能级，随着温度的变化，中子的分布也随着而改变。

$$f_F(E = E_F) = \frac{1}{1 + \exp(0)} = \frac{1}{2}$$

能量为费米能级的量子态被占据的可能性为 \$\frac{1}{2}\$。

我们可以画出不同温度下的费米狄拉克分布图

3) 根据泡利原理，一个量子态只能容纳一个中子。则

$$P(\text{占}) + P(\text{未占}) = 1$$

量子态为空的概率和量子态被占的概率之和等于 1 对称

4) 当 \$E - E_F \gg kT\$ 时，\$\exp\left(\frac{E-E_F}{kT}\right) \gg 1\$，可以把分布函数分子上的 1 省略。

从而费米-狄拉克函数近似成

$$f_F(E) = \exp\left[-\frac{E-E_F}{kT}\right]$$

这是麦克斯韦-玻尔兹曼近似。

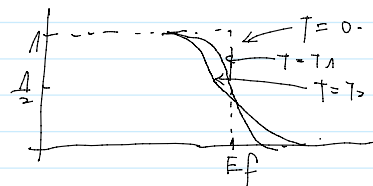
可以计算一下能量为多少时，误差为 5%，首先麦克斯韦近似误差的误差大于下-D 分布函数的

则有。

$$\frac{\exp\left[-\frac{E-E_F}{kT}\right]}{1 + \exp\left[-\frac{E-E_F}{kT}\right]} - \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{E-E_F}{kT}\right]} = 0.05$$

化简得

$$\exp\left[-\frac{E-E_F}{kT}\right] = 0.05$$



$$\exp \left[\frac{-(E - E_f)}{kT} \right] = 0.05.$$

$$E - E_f \approx 3kT.$$