



## 从经典物理角度看半导体中的电子和空穴

林 鸿 生

(中国科学技术大学物理系)

半导体物质中有两种载流子,一种是类似于通常产生金属电导的电子;另一种叫做空穴,空穴是一种准粒子,它在讨论半导体许多问题中有重要意义.上述电子和空穴在某些场合都可以看做经典的自由粒子.在分析半导体的电学、磁学、热学等性质时,利用自由粒子具有的性质可使分析简化,并使分析结果更直接、更生动.但其理论基础是固体能带论.本文针对各向同性能带(球形等能面)展开讨论,所有分析均在一维情况下进行.

### 一、固体能带理论简述

固体(以下均指结晶体)能带理论认为,固体中的电子在整个固体内做共有化运动,每个电子都只受到一个具有晶格周期性的势场

$$U(x) = U(x + ma)$$

的作用,其中  $a$  为晶格周期, $m$  可取任意整数.电子的薛定谔方程为

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(x) \right] \psi(x) = E\psi(x), \quad (1)$$

求解得到电子波函数  $\psi(x)$  和能量本征值  $E$ .

众所周知,固体中电子波函数采取布洛赫波形式:

$$\psi(x) = e^{2\pi i k x} u_k(x), \quad (2)$$

式中  $u_k(x) = u_k(x + ma)$ ,  $k$  为第一布里渊区的波矢,亦称简约波矢.

解薛定谔方程,发现电子的能量在布里渊区界面上不连续,出现能隙,还能在第一布里渊区表示出固体电子的所有能量,因此同一简约波矢  $k$  代表了许多不同的电子能量值,它们分属不同的能带  $n$ ,  $n = 1, 2, 3 \cdots$ . 固体中的

电子按其能量高低填充到这些能带中去,各能带之间被禁带隔开.

所以固体能带理论是用两个量子数  $n$  与  $k$  描述电子的状态的,固体中电子能量本征值应表示为  $E = E_n(k)$ . 不同材料的  $E_n(k)$  的形式不同,代表着不同的能带结构,它在决定电子各种性质上起着重要的作用.

### 二、准经典运动近似

固体能带论是用量子力学研究固体中电子的理论,因此薛定谔方程(1)的本征态和本征值是处理有关固体电子运动问题的基础.但是在讨论一般输运问题时,固体中电子的运动可以当做经典粒子来处理,即它也有通常意义的速度、加速度和质量等概念,并遵循经典力学的运动规律.这种处理方法强调了电子的粒子性而忽略其波动性,常称为准经典运动近似.现做这方面的讨论.

第一,固体电子被看做经典粒子以后,其能量仍然是能带论中电子能量本征值  $E_n(k)$ ,这个规定实际上把晶格势场包括到电子能量中去,因此在考虑势场(例如电磁场)对固体电子的作用时,我们所看到的,除了能量等于  $E_n(k)$  的粒子(电子)本身和外场外,什么也没有.若再假设电磁场强度不大,变化又缓慢,它引起电子状态的改变只发生在一个能带内,则电子能量  $E_n(k)$  的下标  $n$  可省去,而写成  $E(k)$ .

第二,与量子力学不同,在经典力学中质点的运动状态是用坐标和动量来描述的.固体中的电子的坐标设为  $x$ ,动量  $p$  由著名的德布洛意关系来定义:  $p = \hbar k$ .

这时给固体加电场，设电子受到的作用力为  $F$ ，则该势场写成  $(-Fx)$ ，电子哈密顿函数为

$$H = E(k) - Fx.$$

根据哈密顿正则方程：

$$\dot{x} \equiv v = \frac{\partial H}{\partial p} = \frac{1}{h} \frac{dE(k)}{dk}.$$

$$\dot{p} \equiv h\dot{k} = -\frac{\partial H}{\partial x} = F,$$

得到固体中电子经典运动的两个基本方程式：

$$v(k) = \frac{1}{h} \frac{dE(k)}{dk}, \quad (3)$$

$$h \frac{dk}{dt} = F, \quad (4)$$

$v(k)$  是电子的速度，是  $k$  的函数。(4) 式还表明， $(h\dot{k})$  具有动量量纲， $(h\dot{k})$  称为电子的晶体动量。

特别应指出的是，(3) 与 (4) 式不但描述了固体中电子的运动规律，而且亦是自由电子运动的两个方程式。我们知道自由电子的动量守恒时的状态波函数为一平面波：

$$C e^{2\pi i k x},$$

$C$  为常数， $k$  是自由电子波矢，可以取  $-\infty \rightarrow +\infty$  中的任意值，而其能量与波矢有简单的关系：

$$E = U_0 + \frac{h^2 k^2}{2m}, \quad (5)$$

$U_0$  为恒定势场。把 (5) 代入 (3) 后，得自由电子速度：

$$v(k) = \frac{1}{h} \frac{dE(k)}{dk} = \frac{h\dot{k}}{m},$$

与由德布洛意关系求出的速度表达式一样，

$$v(k) = \frac{p}{m} = \frac{h\dot{k}}{m},$$

所以 (3) 式是自由电子的运动方程。又从质点的动量对时间的变化率等于它所受的力这一点出发，很容易推出它也有 (4) 形式的运动方程。但因固体中电子和自由电子的  $E(k)$  形式不同，因此虽然它们的经典运动基本特点相似，但是两者的具体运动行径仍可以很不一样。

### 三、有效质量的概念

从方程 (4) 可见，外力改变电子的波矢，使电子速度发生变化，因而电子的加速度  $a$  为

$$\begin{aligned} a &= \frac{dv(k)}{dt} = \frac{dv(k)}{dk} \frac{dk}{dt} \\ &= \frac{1}{h^2} \frac{d^2 E(k)}{dk^2} \cdot F, \end{aligned}$$

式中  $\left(\frac{1}{h^2} \frac{d^2 E(k)}{dk^2}\right)$  反映电子所受的力与其加速度之间的关系。定义电子有效质量  $m_e^*$  为

$$\frac{1}{m_e^*} = \frac{1}{h^2} \frac{d^2 E(k)}{dk^2}, \quad (6)$$

则上式改写为

$$a = \frac{1}{m_e^*} \cdot F. \quad (7)$$

(6) 式告诉我们， $m_e^*$  是描述电子状态的一个力学量， $m_e^*$  的力学特性反映了固体材料能带结构的特点。但晶格势场包括在电子能量  $E(k)$  中，所以有效质量概括了势场的作用，把本来有晶格势场和外场一起作用比较复杂的问题变得十分简洁。如 (7) 式所表明的，只要赋予电子以  $m_e^*$ ，固体中电子在外力作用下的运动就可以用牛

顿第二定律来确定。

因此  $m_e^*$  不同于电子的惯性质量，例如它可以取负值。图 1 表示一种能带结构，相应于不同的区域曲线变化率不同，有效质量分别为  $m_e^* > 0$  和  $m_e^* < 0$ 。与此类似，半导体中在导带底附近  $m_e^*$  总是正的，而价带顶附近的  $m_e^*$  总是负的。

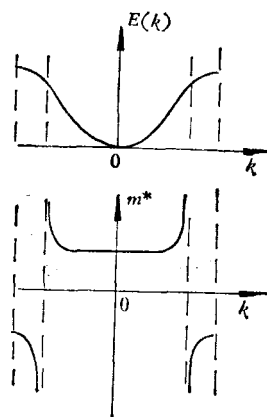


图 1

由此可见，在引入电子有效质量  $m_e^*$  以后，我们直观地用一个经典粒子描述固体中具有波粒二象性的电子，这个经典粒子(电子)具有能量 [电子能量本征值  $E_n(k)$ ]、动量(电子晶体动量

$\hbar k$ ) 和质量(电子有效质量  $m^*$ ), 并以速度  $v(k)$  在固体中运动, 而其动力学规律是牛顿第二定律. 这就是固体中电子经典运动的全部图象, 也是我们研究许多半导体物理现象的理论基础.

#### 四、半导体中电子

固然, 从理论上说固体中电子运动的准经典近似允许我们采用经典力学图象分析电子的状态及其在外场下的运动规律, 可是实际做这种处理远不是简单的. 例如要求得电子的有效质量, 必须知道能量函数  $E_n(k)$ , 而具体材料的能带结构一般是不知道的; 同时, 比如在金属中, 电子的浓度在  $10^{22}/\text{cm}^3$  数量级以上, 而每个电子状态又各不相同, 对所有电子都做这样的分析实际上是不可能的, 因此固体电子准经典运动近似的概念在具体问题的应用上受到了很多的限制. 但是所幸的是, 在半导体物理经常讨论的问题中, 半导体电子都在导带底附近, 能量关系比较简单, 特别适宜应用经典运动的概念, 这为进一步的物理讨论提供了良好的基础.

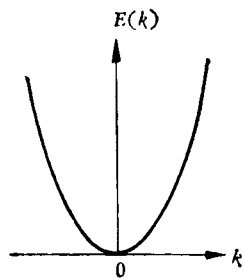


图 2

先来推导导带底附近电子能量的表达式. 设导带底位于  $k=0$  处, 见图 2, 将  $E(k)$  在  $k=0$  附近按泰勒级数展开, 并注意只保留到  $k$  的二次项, 即

$$E(k) = E(0) + \left(\frac{dE}{dk}\right)_{k=0} k + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2E}{dk^2}\right)_{k=0} k^2.$$

因为  $k=0$  是能量极值点, 即

$$\left(\frac{dE}{dk}\right)_{k=0} = 0,$$

而

$$\left(\frac{d^2E}{dk^2}\right)_{k=0}$$

对给定的半导体材料是定值, 设

$$\frac{1}{2} \left(\frac{d^2E}{dk^2}\right)_{k=0} = A > 0, \quad E(0) = E_c,$$

则上式改为

$$E(k) = E_c + Ak^2, \quad (8)$$

则导带底电子有效质量应为

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2E}{dk^2} = \frac{2A}{\hbar^2} > 0,$$

即这些电子有一个共同的有效质量. 用

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

代入(8)式得到

$$E(k) = E_c + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}. \quad (9)$$

(9)式是导带底附近电子能量表示式, 把该式与(5)式自由电子能量式子比较, 发现两个能量函数形式完全相仿, 联系到固体中电子和自由电子的经典运动规律类似, 所以上面揭示的函数形式相似性有重要的意义, 它表明在具体运动行径上, 半导体电子和自由电子一模一样, 可看成是一群聚集在导带底附近质量为  $m^*$  的自由电子气.

#### 五、半导体中空穴

空穴首先是为描述近满带导电功能而引进的一种假想粒子, 由于它带有正电荷  $(+e)$ , 并具有电子在这个空位上的速度, 所以它简洁地代表了整个价带中其它所有电子对电流的贡献. 现在先来讨论它的粒子性质和运动规律.

我们假定空穴与电子一样服从(3)和(4)式所表达的经典运动规律, 在定义空穴波矢  $k_h$  为

$$k_h = -k_e \quad (10)$$

后, 空穴在  $k$  空间的运动由(3)式决定

$$\hbar \frac{dk_h}{dt} = F', \quad (11)$$

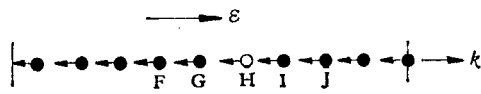


图 3

代入  $F' = (+e)\mathcal{E}$ ,  $k_h = -k_e$ , 得到

$$h \frac{dk_e}{dt} = -e\mathcal{E}, \quad (12)$$

于是图 3 中空穴不断从 H 到 G 再到 F 等等, 这与价带中其它电子应按(12)式逆电场  $\mathcal{E}$  的方向朝左, 带着空穴一起向前进的图象一致. 所以空穴的波矢应为电子占据此空位时所具有的波矢的负值. 从方程(11)看出,  $(hk_h)$  也具有动量纲, 称为空穴的准动量.

外力作用改变空穴在  $k$  空间位置, 也使空穴速度发生变化, 因此空穴将获得加速度  $a$ ,

$$\begin{aligned} a &= \frac{dv_h}{dt} = \frac{dv_{k_e}}{dt} = \frac{-e\mathcal{E}}{m_e^*} \\ &= \frac{1}{(-m_e^*)} \cdot (+e\mathcal{E}) = \frac{1}{m_h^*} \cdot (+e\mathcal{E}), \end{aligned} \quad (13)$$

式中定义空穴有效质量  $m_h^*$  为

$$m_h^* = -m_e^*, \quad (14)$$

方程(13)是外力作用下空穴运动的牛顿方程.

最后考虑空穴的能量. 试看

$$\begin{aligned} v_h &= v_{k_e} = \frac{1}{h} \frac{dE(k_e)}{dk_e} = \frac{1}{h} \frac{d[-E(k_e)]}{d(-k_e)} \\ &= \frac{1}{h} \frac{d[-E(-k_e)]}{d(-k_e)} \\ &= \frac{1}{h} \frac{dE(k_h)}{dk_h}, \end{aligned} \quad (15)$$

式中利用  $E(k_e) = E(-k_e)$ , 还定义空穴能量为

$$E_h(k_h) = -E(k_e), \quad (16)$$

(15)与方程(3)相同, 表述了空穴运动速度, 于是

$$\frac{1}{m_h^*} = \frac{1}{h^2} \frac{d^2E(k_h)}{dk_h^2}. \quad (17)$$

至此我们论证了空穴所具有的粒子特性, 空穴是一种经典准粒子, 它带有正电荷  $(+e)$ , 而且

$$v_h(k_h) = v(k_e);$$

$$k_h = -k_e;$$

$$hk_h = -hk_e;$$

$$m_h^* = -m_e^*;$$

$$E_h(k_h) = -E(k_e).$$

还有类似电子的经典运动关系式:

$$h \frac{dk_h}{dt} = F', \quad a = \frac{1}{m_h^*} F',$$

$$v_h(k_h) = \frac{1}{h} \frac{dE(k_h)}{dk_h},$$

$$\frac{1}{m_h^*} = \frac{1}{h^2} \frac{d^2E(k_h)}{dk_h^2}.$$

根据空穴能量定义, 在电子能带图上, 空穴的位置越高其能量愈小, 所以半导体中的空穴聚集在价带顶附近. 现求它的能量表示式, 与推导电子能量表示式的做法类似, 图 4 价带顶附近电子能量应写为

$$E(k_e) = E(0) + \frac{h^2 k_e^2}{2m_e^*},$$

式中  $m_e^* < 0$ . 令  $E_{v_h} = -E(0)$ ,  $m_h^* = -m_e^*$ , (大于零定值), 则

$$\begin{aligned} E_h(k_h) &= -E(k_e) = -E(0) - \frac{h^2 k_e^2}{2m_e^*} \\ &= E_{v_h} + \frac{h^2 k_h^2}{2m_h^*}, \end{aligned} \quad (18)$$

式中  $E_{v_h}$  表示空穴在价带顶的能量, (19)式是价带顶附近空穴能量表示式, 也是自由粒子能量表示式, 因此半导体中空穴乃是一种自由粒子.

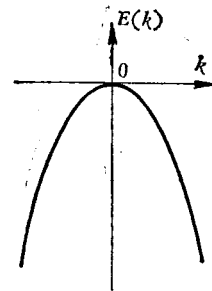


图 4

## 六、用经典理论分析半导体

综上所述, 一块半导体将是由电子和空穴

这两群理想气体所组成，因而半导体大多数物理问题的解决就建立在对这两类自由粒子的分析上。显然，这一盒理想气体跟洛伦兹经典电子论的假设模型相一致，唯一的区别在于半导体电子气和空穴气的粒子质量不是电子惯性质量，而应当用有效质量  $m_e^*$ ， $m_h^*$  来代替。经典电子论成功地解释了欧姆定律、霍尔效应、温差电现象以及维德曼-夫兰兹定律等等，显而易见，经典电子论的这些分析结论应该适用于半导体。以半导体的电导性质为例，电子和空穴构成它的两种导电载流子，半导体的电导率应是两部分电导率的总和，即

$$\sigma = \sigma_e + \sigma_h = ne\mu_e + pe\mu_h, \quad (19)$$

式中  $n$  和  $p$  是电子和空穴的浓度，迁移率  $\mu_e$  和  $\mu_h$  为

$$\mu_e = \frac{e\tau_e}{m_e^*}, \quad \mu_h = \frac{e\tau_h}{m_h^*},$$

$\tau_e$  和  $\tau_h$  是由适当的碰撞机构所决定的平均自由时间。

但是，经典电子论在处理金属比热时遇到了不可逾越的困难，原因是金属电子不服从能量均分定理。而建立在固体能带论基础上的半导体电子论却经受住了这个考验，证明它更适

宜应用经典运动的概念。半导体电子能态密度为

$$\rho(E) = 4\pi \frac{(2m_e^*)^{3/2}}{h^3} (E - E_c)^{1/2}; \quad (20)$$

非简并化半导体电子遵循玻耳兹曼分布，

$$f(E) = e^{-\frac{(E-E_F)}{k_B T}}$$

其中  $E_F$  为费密能级， $k_B$  为玻耳兹曼常数，利用导带电子公式

$$n = 2(2\pi m_e^* k_B T / h^3)^{3/2} \cdot e^{-(E_c - E_F) / k_B T},$$

得到

$$\frac{dn}{dE} = \frac{2n}{\sqrt{\pi} (k_B T)^{3/2}} (E - E_c)^{1/2} \cdot e^{-(E - E_c) / k_B T}, \quad (21)$$

则半导体电子平均能量  $\bar{E}$  为

$$\bar{E} = \frac{\int_{E_c}^{\infty} E dn}{n} = E_c + \frac{3}{2} k_B T, \quad (22)$$

因此半导体电子的平均动能与理想气体分子一样，等于  $3/2 k_B T$ ，对它可以应用能量均分定理。电子对比热贡献为  $3/2 k_B$ ，但半导体载流子浓度在  $10^{13} - 10^{17} / \text{cm}^3$  范围内，因此与固体原子对比热贡献相比，仍然是微乎其微的。同理，空穴也有类似结果。

(上接第 124 页)

### 参 考 文 献

[1] R. Slansky, T. Goldman, G. L. Shaw, *Phys. Rev. Lett.*, 47(1981), 887.

[2] A. J. Heeger, *Comments Solid State Phys.*, 10 (1981), 53.

[3] R. Jackiw, J. R. Schrieffer, *Nucl. Phys.*, B190 (1981), 253.