



中科院长春光机所
CIOMP

半导体光电阴极

贾欣志 编著



科学出版社

半导体光电阴极

贾欣志 编著

科学出版社

北京

内 容 简 介

20 世纪 60 年代中期 GaAs 负电子亲和势半导体光电阴极的出现,有力地推动了以单晶半导体为基础的光电阴极的发展。除了负电子亲和势半导体光电阴极外,各种场助半导体光电阴极也有很大发展。与半导体工业的融合,使得光电阴极技术的发展在一定程度上摆脱了以经验为基础的局面,进入了以半导体带隙工程为基础的科学设计新阶段。

今天,半导体光电阴极不仅是用于光电探测和计量用的光电倍增管和夜视仪所用像增强器的关键光电转换部件,而且作为电子加速器、自由电子激光器、同步辐射光源、电子束光刻、电子显微镜、太赫兹辐射器以及 X 射线源等方面的高亮度电子源,也表现出明显的潜力和实用价值。半导体光电阴极的应用领域包括军事、安全、医学、天文、航空航天、生物化学以及光纤通信等诸多方面。

本书全面介绍半导体光电阴极的发展,各种半导体光电阴极的工作原理、制备技术、性能特点以及应用方面等。本书适合从事电子物理、电真空物理、光电成像和夜视技术领域及其他涉及光电阴极领域的科技人员、高等学校教师、研究生和高年级本科生阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

半导体光电阴极/贾欣志编著. —北京:科学出版社,2013
ISBN 978-7-03-036576-7

I. ①半… II. ①贾… III. ①半导体电子学-光电阴极 IV. ①TN301
②TN103

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 018765 号

责任编辑:刘宝莉 孙伯元 / 责任校对:刘小梅
责任印制:张 倩 / 封面设计:陈 敏

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京通州皇家印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2013 年 3 月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2013 年 3 月第一次印刷 印张:22

字数:431 000

定价:80.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

20 世纪 60 年代以前,多种称为传统光电阴极的实用光电阴极得到发展,这些光电阴极,除 Ag-O-Cs 光电阴极外,都属于多晶或多晶与无定形混合的半导体。由于结晶结构的不完善,严重影响了光电转换效率的提高。本书所讨论的半导体光电阴极,主要是以单晶半导体为基础的各种光电阴极。其中的一类是各种负电子半导体光电阴极,另一类是与外加电场作用相关的各种场助半导体光电阴极。

将半导体领域的各种研究成果引入光电阴极的设计和制作,带来了许多新的机会和控制自由度。例如,利用半导体技术,不但可以方便地控制掺杂的类型和掺杂浓度,制造有利于光电子发射的能带弯曲,而且可以根据需要,在有效层产生梯度掺杂、组分渐变、表面肖特基势垒以及 P-N 结甚至异质结,形成有利于光电发射的内建电场,控制载流子运动,从而提高量子效率,缩短光电响应时间。在光谱响应范围的选择方面,也有了更多的灵活性,不但具有不同波段光谱响应的半导体光电阴极材料种类增多,而且可以通过改变半导体合金组分来改变 3-5 族化合物半导体的带隙,从而达到调节光谱响应的目的。此外,利用现代半导体技术,成功控制 GaAs 半导体价带能级分裂,实现了具有高自旋极化率的电子自旋极化光电阴极,用于高能物理和表面研究。随着纳米技术的发展,半导体超晶格和量子阱概念和技术也正在进入新型光电发射体和新型光电阴极的研发领域。所有这些都是传统光电阴极技术背景下难以想象的事情。

1965 年, Scherr 和 Van Laar 发表了名为“GaAs-Cs:一种新型光电发射体”的论文。报道的 GaAs 光电阴极的积分灵敏度达 $500\mu\text{A}/\text{lm}$,这大约是当时传统光电阴极灵敏度的两倍。该论文的发表有力地推动了 GaAs 负电子亲和势(negative electron affinity, NEA)光电阴极的研究与发展,并使夜视仪从以传统光电阴极为基础的 0 代、1 代和 2 代,迈进到今天的以 GaAs-NEA 光电阴极为基础的 3 代和 4 代。另外,在 3 代阴极发展的同时,多碱光电阴极也有了相应的发展,并以此为基础形成了超 2 代像增强器和夜视仪。目前超 2 代光电阴极的积分灵敏度在 $500\sim 800\mu\text{A}/\text{lm}$,而 3、4 代光电阴极积分灵敏度一般的在 $1500\sim 2000\mu\text{A}/\text{lm}$ 范围,最好的可达 $3000\mu\text{A}/\text{lm}$ 。

与传统光电阴极相比, GaAs-NEA 光电阴极不仅灵敏度和光电子能量分布性能有所突破,而且对光谱响应波长扩展提供了机会。20 世纪 60 年代后期,通过合金技术先后发展了多种窄带半导体近红外光电阴极,特别是 $1.06\mu\text{m}$ 波长敏感的光电阴极,如 InGaAs、InAsP 和 InGaAsP 等。这些光电阴极虽然在 $1.06\mu\text{m}$ 波长

的量子效率下可以做到比 S-1 光电阴极高 1~2 个数量级。然而,总的量子效率不高。为了光电阴极光谱响应进一步向长波扩展,提出了新的转移电子(transferred electron, TE)光电阴极概念。TE 光电阴极借用了微波半导体中的耿氏(Gunn)效应,通过外加电场,使半导体中的光电子在导带中发生谷间转移,从而形成有利于光电子发射的 NEA 条件。如今 TE 光电阴极已是唯一能在 $1.06\sim 2.0\mu\text{m}$ 波段有效工作的近红外光电阴极。对一个 $1.7\mu\text{m}$ 波长最佳化的 TE 光电阴极,其在 $1.06\mu\text{m}$ 波长处的量子效率可达 25%,在 $1.0\sim 1.7\mu\text{m}$ 的大部分范围,量子效率大于 8%~20%。因此也可以说,TE 光电阴极的出现是光电阴极在响应波长扩展方面的又一次技术突破。在短波方面,出现了以 3 族 N 化物和金刚石等宽带半导体为基础的 NEA 光电阴极,展现出许多新的特点。随着紫外波段 NEA 光电阴极的发展,其在空间和天文观测方面的应用日趋增多。由于 NEA 光电阴极发射电子能量分布很窄的特点,容易提供高亮度的电子束,因而在电子束光刻,低压电子显微镜以及以电子加速器为基础的自由电子激光器和同步辐射光源等方面逐渐发挥作用。

除了利用单晶半导体,形成 NEA 来改善光电发射效率外,外加电场也是改善光电发射效率的重要手段。外加电场不仅可以使电子发射体功函数和电子亲和势降低,而且当电场强到一定程度时,还会发生明显的隧道电子发射。在半导体集成电路技术基础上发展的各种 Si 锥场发射光电阴极,就是这方面的实例。近年来,随着纳米技术的发展,碳纳米管(carbon nano tube, CNT)的场发射特性引起广泛关注,并在平板显示等诸多方面表现出巨大潜力。与此同时,光学控制的碳纳米管场发射光电阴极也已经提出,并在某些方面比单纯的场发射显示出更多的优越性。

GaAs 电子自旋极化光电阴极的发展,使得 NEA 光电阴极在高能物理及表面科学研究中的作用变得重要。在这些新的应用的推动下,半导体量子阱和超晶格技术在这些特殊的光电阴极领域展现出优越性。

本书共分 13 章。第 1 章介绍半导体光电阴极的一般理论基础。第 2 章介绍 GaAs 半导体表面重构与表面态。第 3 章介绍 GaAs 光电阴极表面激活层、GaAs-NEA 光电阴极的工作原理、NEA 表面模型、制作技术和性能特点等。第 4 章介绍晶态 Si-NEA 光电阴极的特点及问题以及无定形 Si-NEA 光电阴极的特点及应用。第 5 章介绍发展无场助 $1.06\mu\text{m}$ 波长敏感的光电阴极的意义、所取得的进展及响应波长进一步向长波扩展的限制。第 6 章介绍光谱响应波长可以扩展到 $1.7\mu\text{m}$ 甚至更长波长的场助 TE 半导体光电阴极的原理、发展、制作技术、性能及应用。第 7 章介绍以 GaN 为代表的 3 族 N 化物宽带隙半导体紫外光电阴极的特点、发展及应用。第 8 章介绍金刚石宽带单晶半导体的 NEA 特点以及以多晶金刚石为基础的紫外光电阴极的制备、性能及应用。第 9 章介绍 Si 锥场发射光电阴极原理、制作技术、性能特点及应用等。第 10 章介绍碳纳米管光电阴极的原理、特

点及应用。第 11 章介绍超晶格与量子阱光电阴极概念、方案及可能应用。第 12 章介绍各种半导体电子自旋极化光电阴极的原理、发展及应用。第 13 章主要涉及近年来发展的,可用于电子束光刻、电子显微镜、电子加速器以及以电子加速器为基础的自由电子激光器和同步辐射光源等的各种低发射度,高亮度光电阴极。

本书以半导体光电阴极近 50 年来的发展为基础,对历史进行了粗略的回顾。同时力求内容反映当今半导体光电阴极的发展趋势和前沿动态。书中全面介绍了以 GaAs-NEA 光电阴极为代表的,从紫外到近红外敏感的各种 NEA 光电阴极的原理和特点,与此同时对各种场助半导体光电阴极,包括 3-5 族异质结场助光电阴极、Si 锥场发射光电阴极以及近年来出现的碳纳米管光电阴极等也作了较详细的介绍。在制作技术方面,融合了若干国外文献和专利的内容。希望本书的出版能够对半导体光电阴极研发人员以及其他所有对光电阴极感兴趣的人员有所帮助。

本书作者水平有限,书中难免存在不足,欢迎读者批评指正。

目 录

前言

第 1 章 半导体光电阴极基础	1
1.1 GaAs 晶体结构	1
1.2 半导体能带	7
1.3 功函数与电子亲和势	18
1.4 半导体光吸收	22
1.5 GaAs 光电阴极中的载流子输运过程	28
1.6 电子-声子散射	36
1.7 半导体异质结	40
1.8 超晶格与量子阱基础	44
参考文献	53
第 2 章 GaAs 半导体表面重构与表面态	55
2.1 GaAs 表面重构	55
2.2 GaAs 半导体表面态	62
参考文献	85
第 3 章 GaAs 半导体光电阴极	89
3.1 GaAs 光电阴极基片的结构与制备	89
3.2 GaAs 光电阴极表面激活层	94
3.3 GaAs 光电阴极表面 NEA 模型	104
3.4 GaAs 半导体光电阴极原理	112
3.5 GaAs 半导体光电阴极性能	123
参考文献	138
第 4 章 Si-NEA 光电阴极	145
4.1 Si(100)(2×1)-NEA 光电阴极	145
4.2 无定形 Si-NEA 光电阴极	149
参考文献	155
第 5 章 1.06 μm 近红外光电阴极	157
5.1 发展 1.06 μm 波长光电阴极的意义	157
5.2 GaAs-NEA 光电阴极光谱近红外扩展的基本原理	158
5.3 1.06 μm 光电阴极的早期发展	158

5.4	透射式 InGaAs1.06 μm 近红外光电阴极	160
5.5	GaAs-NEA 光电阴极光谱红外扩展的限制	163
	参考文献	167
第 6 章	转移电子光电阴极	169
6.1	TE 光电阴极的发展	169
6.2	TE 光电阴极的早期工作	171
6.3	TE 光电阴极的技术改进	179
6.4	TE 光电阴极的典型性能	185
6.5	其他 TE 光电阴极方案	188
6.6	TE 光电阴极的应用	192
	参考文献	196
第 7 章	3 族 N 化物紫外光电阴极	198
7.1	未来的高效率紫外光电阴极	198
7.2	3 族 N 化物的一般物理特点	200
7.3	3 族 N 化物的 NEA 特性	201
7.4	3 族 N 化物紫外光电阴极的设计与实施方案	206
7.5	微通道板-GaN 光电阴极	210
7.6	无 Cs 激活 GaN 紫外光电阴极	211
	参考文献	216
第 8 章	金刚石紫外光电阴极	219
8.1	金刚石的一般特点与参量	219
8.2	金刚石单晶的 NEA 表面	221
8.3	多晶金刚石薄膜的 NEA 模型	224
8.4	化学气相沉积多晶金刚石 NEA 光电阴极	225
8.5	以微通道板为衬底的金刚石紫外光电阴极	230
8.6	透射式金刚石 NEA 光电阴极	232
8.7	金刚石透射式场助光电阴极	234
	参考文献	236
第 9 章	Si 锥场发射光电阴极	238
9.1	Si 锥场发射光电阴极原理	238
9.2	Si 锥场发射光电阴极典型制作工艺	244
9.3	Si 锥场发射光电阴极性能	246
9.4	Si 锥场发射光电阴极应用实例	251
	参考文献	262

第 10 章 碳纳米管光电阴极	264
10.1 碳纳米管结构及其电学光学特性	264
10.2 组合式碳纳米管光电阴极	271
10.3 直接转换式碳纳米管光电阴极	285
参考文献	291
第 11 章 超晶格与量子阱光电阴极	294
11.1 早期的量子阱和超晶格光电阴极研究	295
11.2 高亮度超晶格光电阴极	296
11.3 红外量子阱光电阴极方案	302
11.4 可用于条纹管的量子阱光电阴极展望	305
11.5 超晶格作为光电阴极的光吸收层	306
参考文献	307
第 12 章 半导体电子自旋极化光电阴极	309
12.1 发展电子自旋极化光电阴极的意义	309
12.2 大块 GaAs 电子自旋极化光电阴极	309
12.3 应变层 GaAs 自旋极化光电阴极	311
12.4 超晶格自旋极化光电阴极	314
12.5 应变超晶格自旋极化光电阴极	315
12.6 应变补偿超晶格自旋极化光电阴极	319
12.7 带有分布式布拉格反射器的超晶格自旋极化光电阴极	320
12.8 自旋极化的弛豫	322
12.9 表面电荷限制效应	323
参考文献	325
第 13 章 作为高亮度电子源的半导体光电阴极应用	328
13.1 作为电子加速器的高亮度电子源	328
13.2 电子束光刻用的电子源	331
13.3 高亮度 GaAs-NEA 光电阴极的电子显微镜应用	339
参考文献	341

第 1 章 半导体光电阴极基础

1.1 GaAs 晶体结构

1.1.1 Si 和 GaAs 的化学键

孤立的 Si 原子具有 14 个核外电子, 它们的分布情况为

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$$

其中, 最外层的 4 个价电子的占据情况为



当 2 个 Si 原子互相接近时, 1 个 3s 电子激发到空的 3p 轨道, 形成 4 个杂化轨道, 其能级图如图 1.1 所示。杂化前 4 个价电子的能级如图 1.1 中的(a)所示。这 4 个电子消耗一定能量, 形成 4 个杂化轨道, 其中每个杂化轨道具有能量 E_{hy} , 如图 1.1 中的(b)部分所示。

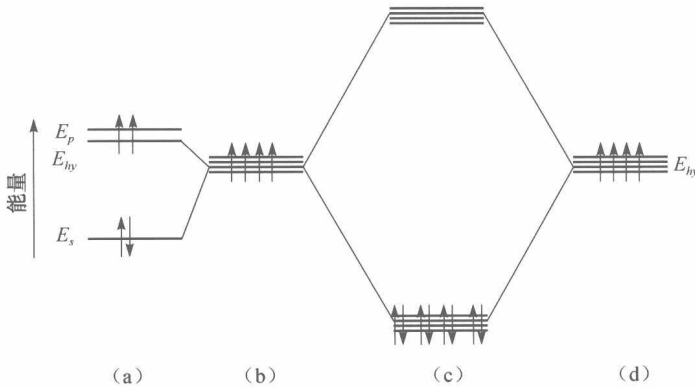


图 1.1 半导体 Si 的轨道杂化示意图

然而, 每个杂化轨道进一步与相邻的, 如图 1.1 中的(d)部分所示的 Si 原子杂化轨道, 发生强烈地相互作用, 形成能量更低的强填充成键轨道和空反键轨道, 如图 1.1 中的(c)部分所示。

在形成晶体时, 每个 Si 原子并非只与 1 个相邻 Si 原子形成 4 个杂化轨道。由

于空间对称性的关系,原子与另外 4 个最近邻的 Si 原子形成分子轨道,各个分子轨道互成 120°角,构成 4 面体键,使系统能量最低,结构最稳定。Si 的晶格可以视为由 2 个面心立方晶格互相穿透构成。

GaAs 单晶半导体由 GaAs 分子组成,而每个 GaAs 分子是由 Ga 原子与 As 原子化合而成。在元素周期表中。Ga 为 3 族元素,原子排列序数为第 31 号,As 为 5 族元素,排列第 33 号。就是说 Ga 原子和 As 原子的原子核外分别具有 31 个电子和 33 个电子。它们在核外各电子壳层中的分布分别为

$$\text{Ga: } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1$$

$$\text{As: } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$$

其最外层电子的填充情况分别为

$$\text{Ga: } 4p \quad (\uparrow)(\)(\)$$

$$4s \quad (\uparrow\downarrow)$$

$$\text{As: } 4p \quad (\uparrow)(\uparrow)(\uparrow)$$

$$4s \quad (\uparrow\downarrow)$$

当 2 个原子接近时,每个原子的 4s 轨道中的自旋相反的 2 个电子中的 1 个 s 电子激发到 p 轨道,剩下 1 个 s 电子,与 3 个未充满的 p 轨道发生轨道杂化,并分别形成 4 个 sp^3 轨道,尽管 s 电子激发时消耗一定能量,但杂化后,获得回报,4 个杂化轨道的能量低于原来的 p 轨道能量。杂化后,Ga 原子的 4 个 sp^3 轨道,与 As 原子的 4 个 sp^3 轨道,强烈相互作用,形成电子占据的成键轨道和空的反键轨道。整个分子系统处于能量最低的稳定状态,如图 1.2 所示。

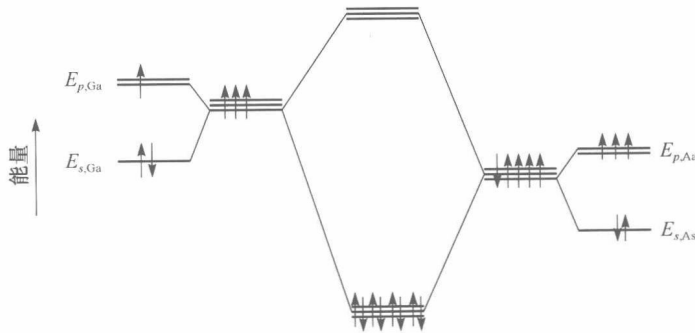


图 1.2 GaAs 半导体的轨道杂化示意图^[1]

根据共价排斥原理,4 个 sp^3 杂化轨道在 3 维空间对称地分布在 Ga 原子和 As 原子周围,互成 109°28'。Ga 原子的 4 个 sp^3 轨道的每一个分别与 As 原子的 1 个 sp^3 轨道重叠,形成 σ 键。同时,在空间构成正 4 面体 GaAs 原胞。

杂化轨道也可以借助原子轨道波函数的线性组合来描述,给出如下波函数:

$$\begin{aligned}
 \psi_1 &= \frac{1}{2}(s + p_x + p_y + p_z) \\
 \psi_2 &= \frac{1}{2}(s + p_x + p_y - p_z) \\
 \psi_3 &= \frac{1}{2}(s + p_x - p_y + p_z) \\
 \psi_4 &= \frac{1}{2}(s - p_x - p_y - p_z)
 \end{aligned}
 \tag{1.1}$$

其中,有

$$\begin{aligned}
 s &= 1 \\
 p_x &= \frac{x}{r} = \sqrt{3}\sin\theta\cos\varphi \\
 p_y &= \frac{y}{r} = \sqrt{3}\sin\theta\sin\varphi \\
 p_z &= \frac{z}{r} = \sqrt{3}\cos\theta
 \end{aligned}
 \tag{1.2}$$

当然,也存在其他线性组合,但这是能量最低的线性组合。如果画出与这些波函数相关的电荷密度,会发现它们的取向是从中心向着四面体的 4 个顶点方向,如图 1.3 所示。

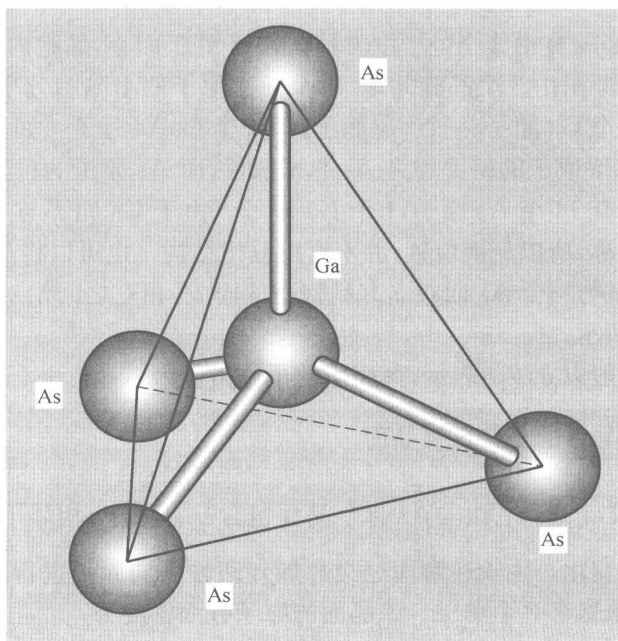


图 1.3 GaAs 化学键示意图

现在通常的理解是 GaAs 晶体主要为共价结合,也有部分离子性。离子性所占比例可用如下经验公式计算^[2]:

$$\text{离子性 \%} = [1 - e^{-\frac{(\Delta x)^2}{4}}] \times 100 \quad (1.3)$$

其中, Δx 为 As 和 Ga 两个元素的电负性之差。由于 As 的电负性为 1.0, Ga 的电负性为 1.6, 所以 $\Delta x = 0.4$ 。计算得 GaAs 化学键的离子性约占 4%, 共价键成分占 96%。然而对 GaAs 晶体来说, 最靠近 Ga 原子的 As 原子共有 4 个, 而 Ga 原子的价电子只有 3 个, 即 Ga 原子只能和 3 个 As 原子形成共价键。因此从整体考虑共价键成分为 $96\% \times (3/4) = 72\%$, 离子键成分占 28%。上述特性, 在化学上称为极性共价键。就是说 8 个价电子为 2 个原子所共有, 但由于 2 个原子电负性不同, 将电子拉到自己周围的能力也不同, 电子将在电负性大的原子周围消耗更长时间。这样从整体看, 2 个原子周围单位时间的电荷数量出现了差异, 这种差异同样产生电场, 也就是一种极性。GaAs 化学键离子性的另外的结果是离子性占 31%^[3]。

1.1.2 GaAs 的结晶学原胞——晶胞

GaAs 晶体与其他大多数 3-5 族元素化合物的结构属于闪锌矿结构。其结晶学原胞为面心立方晶体, 也称为晶胞, 以区别固体物理学原胞。假设 Ga 原子处于面心立方的原点(0,0,0), 则 GaAs 分子中的 As 原子处于 $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ 处。晶胞中共有 14 个 Ga 原子, 其中 8 个处于立方顶角, 6 个处于面心, 晶胞内部只有 4 个 As 原子。每个顶角原子由 8 个晶胞共享, 每个面心原子两个晶胞分享, 所以实际上, 每个晶胞共有 4 个 Ga 原子、4 个 As 原子, 即 4 个 GaAs 分子。如果将 As 原子取为原点, 则上述 Ga 原子的位置均为 As 原子取代, 而 As 原子的位置为 Ga 原子取代。此时晶胞中有 14 个 As 原子, 4 个 Ga 原子。由于 Ga 原子与 As 原子在晶体中的位置完全对称, 所以交换位置, 并不影响晶格结构。也可以将晶胞视为由一个 Ga 面心立方晶格与一个 As 面心立方晶胞套构而成, 相互之间沿对角线错开一定距离, 如图 1.4 所示。

晶胞基矢一般以 a, b, c 表示, 其相应的单位矢量为 i, j, k 。

1.1.3 GaAs 半导体的一些重要晶面

(1) (001)面与一个主轴垂直, 每个晶面包含一种原子, 相邻平面分开 $\frac{1}{4}a$, 所含原子种类交替变化。生长通常通过交替加入两种不同原子进行, 每对平面形成一个单层, 每个原胞有 2 个单层。该晶面的原子数面密度为

$$\frac{2}{a^2} = 6.27 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$$

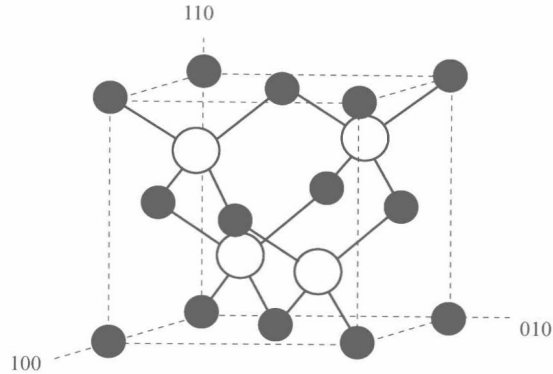


图 1.4 GaAs 晶格原胞

相邻平面原子间的化学键数为 2。

(2) (110)面为解理面。该面与 $[001]$ 轴平行,与 $[100]$ 轴和 $[010]$ 轴成 45° 。这些平面含有两种原子。该面解理后结构发生弛豫。(110)面的原子数面密度为

$$\frac{\sqrt{2}}{a^2} = 4.43 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$$

相邻面原子间的化学键数为 1。原子面密度小和相邻面原子间化学键数低,这也是该面为解理面的两个因素。

(3) (111)面也是一个主要的晶面,它与 3 个主轴均等倾斜,与(100)面一样,每个面只含一种原子,在化合物半导体中 $[111]$ 方向是极性的。因为所有点的成键方向都在从 Ga 到 As(或者从 As 到 Ga)方向。(111)面的原子数面密度为 $4/\sqrt{3}a^2 = 7.24 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 。晶面内的原子与一侧相邻面原子间的化学键为 1,与另一侧相邻面原子间的化学键为 3。

1.1.4 晶胞与原胞之间的关系

晶胞不是晶体周期性的最小重复单元,为了处理方便,固体物理中,定义了一种反映晶体周期性最小重复单元的原胞,这就是固体物理学原胞。而在固体物理学中,通常就简单的称其为原胞。不同的晶体结构,有不同的原胞形状。对前面所述的 GaAs 所属的面心立方晶体,原胞的定义如下:由一个立方体顶点到三个临近的面心引基矢 a_1, a_2, a_3 ,由此导出相应的,以 a_1, a_2, a_3 为棱的平行六面体。这就是面心立方晶体的原胞。假设面心立方的边长为 a ,则可算出原胞的体积为 $a^3/4$,即只有面心立方单元体积的 $1/4$ 。在前面的讨论中,已经得到每个面心立方晶体单元由 4 个 GaAs 分子组成,由此看出,在 GaAs 晶体中,每个原胞只有一个 GaAs 分子,显然这也就是最小重复单元。根据上述原胞的体积,可得出每个原胞中原子的数密度为 $2/a^3$ 。

原胞既然是在结晶学单元基础上产生,它们之间必然存在定量关系,如下3个公式表明晶胞与原胞基矢之间的关系:

$$\begin{aligned} a_1 &= \frac{a}{2}(i+j) \\ a_2 &= \frac{a}{2}(j+k) \\ a_3 &= \frac{a}{2}(k+i) \end{aligned} \quad (1.4)$$

原胞在晶体中的位置通常以格矢 R_n 表示,其表达式为

$$R_n = n_1 a_1 + n_2 a_2 + n_3 a_3 \quad (1.5)$$

其中, n_1, n_2, n_3 为整数。

1.1.5 倒格矢量与 k 空间

根据 a_1, a_2, a_3 可以引进三个新的矢量 b_1, b_2, b_3 , 称为倒格矢量。这三个矢量实际上也是倒格基矢,其与原胞基矢的关系为

$$b_1 = \frac{a_2 \times a_3}{a_1 \cdot a_2 \times a_3}, \quad b_2 = \frac{a_3 \times a_1}{a_2 \cdot a_3 \times a_1}, \quad b_3 = \frac{a_1 \times a_2}{a_3 \cdot a_1 \times a_2} \quad (1.6)$$

可以看到这三个公式的分母是相同的,其绝对值等于原胞体积。除此之外,原胞基矢与倒格基矢之间还有如下关系:

$$a_i \cdot b_j = \delta_{ij} \begin{cases} = 1, & \text{当 } i = j \\ = 0, & \text{当 } i \neq j \end{cases} \quad i, j = 1, 2, 3 \quad (1.7)$$

这一关系可以由上面倒格基矢的定义简单地验证。在倒格空间中的任意倒格矢量 K_n 可以表示为

$$K_n = n_1 b_1 + n_2 b_2 + n_3 b_3 \quad (1.8)$$

其中, n_1, n_2, n_3 为整数。倒格子的引进主要是为了使许多固体物理问题的处理简化。后面将会知道,根据量子力学原理,描述晶体中电子的运动状态的波函数,是布洛赫函数,它实际上是电子在自由空间运动的平面波的振幅受到晶体周期场调制的结果。布洛赫波的波矢与平面波相同之处在于,两者都是矢量,其方向代表波的传播方向,其绝对值大小与波的相位相关。两者之间不同之处在于,布洛赫波是在晶体中传播,受晶体周期边界条件的限制,其取值是量子化,不连续的或准连续的。波矢 k 实际上是表征晶体中电子运动状态的主要量子数。固体能带问题,能带间的电子跃迁问题,晶体中限制 k 值取值范围的布里渊区问题,光子、电子和声子相互作用等一系列问题都与波矢 k 密切相关。由于波矢 k 具有长度倒数的量纲,因此它与前面引进的倒格矢具有相同的量纲, k 的取值可以很方便地用倒格空间的一个点来描述。因此,倒格空间往往就称为 k 空间。实际上许多固体物理问题都是在 k 空间内解决的。

1.2 半导体能带

1.2.1 固体能带论的一般结论

图 1.5 表示一种极性半导体(如 3-5 半导体)的简单能级能带图。从左面开始,当个别原子互相靠近时,每个原子的 s 能级和 p 能级组合,杂化成 sp^3 分子轨道,形成能量较低的共价键。这些杂化分子轨道的相互作用,形成填充的成键轨道和非填充的反键轨道。成键轨道态和反键轨道态间的能量间隙,可视为所有半导体带隙特性的基本来源。一旦所有原子组合形成晶体时,这些分子的键轨道和反键轨道发生交叠和加宽。导致具有允带和禁带的能带结构的形成。大多数填充的价带,主要是由成键轨道态形成,而非填充的导带,主要是与反键轨道态相关。

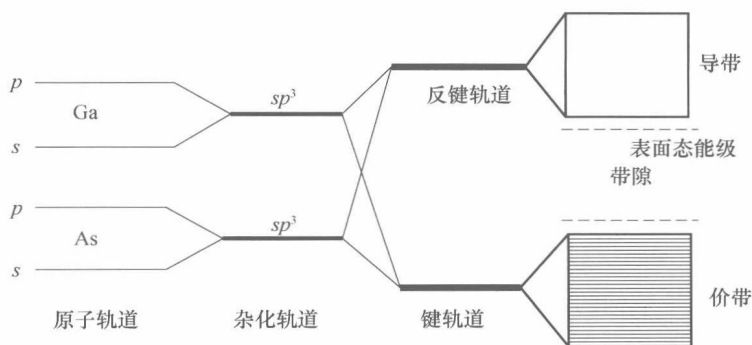


图 1.5 GaAs 原子能级与能带关系示意图

实际晶体中原子、电子的相互作用是很复杂的,为了进行能带的计算,必须做一些近似,其中最基本的近似如下:首先,假定所研究的晶体为具有严格周期性的理想晶体(无缺陷、无杂质、无边界);其次,假定晶体中电子之间的相互作用忽略不计,这样就可以单独对一个电子求解,即单电子近似,从而使问题简化。

电子能带的计算可分为两类:第一类是从第一原理出发,进行纯理论计算,如密度函数法等,无需利用经验参量进行拟合;第二类属于经验方法,如近自由近似法、紧束缚近似法、正交平面波法、经验势法和 $k \cdot p$ 法等。每种方法都有各自的特点,但所有这些方法都需要实验方法加以配合,如从光吸收测量中获得的晶体特殊对称点的带隙数据。在一般的固体物理教科书中,多介绍利用近自由近似和紧束缚近似方法计算固体能带。其中主要是将固体中的周期型势场视为一种微扰,然后利用周期性边界条件求解薛定谔方程。可以在如下周期性边界条件下对薛定谔方程求解:

$$V(r) = V(r + R_n) \quad (1.9)$$

$$\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V(r)\psi = E\psi \quad (1.10)$$

其中, r 为晶体中电子的位置矢量; R_n 为晶格矢量, 即晶格中原子的位置 m 为电子质量; E 为电子能量; ψ 为电子波函数, $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, h 为普朗克常数。

这些方法可以在无需知道势场的具体形式的情况下, 便获得许多有用的信息, 这些概括起来如下。

(1) 描述固体中电子运动状态的波函数为布洛赫函数, 或布洛赫波

$$\psi_{n,k}(r) = U_{n,k}(r)e^{ikr} \quad (1.11)$$

其中, k 为布洛赫波的波矢; n 为与具体能带对应的指数; $U_{n,k}(r)$ 为势场函数, 也称晶格函数, 它具有晶格的周期性。已经知道, 在自由空间运动的电子的状态, 用平面波描述, 这就是众所周知的德布罗意波。德布罗意波的幅度为常数。而在晶体中运动的电子状态, 用布洛赫波描述。从式(1.11)可见, 布洛赫波与平面波的差别在于其波动幅度不是常数, 而是周期变化的势场。因此也可以说布洛赫波就是受到周期场调制的平面波。布洛赫波本身的周期性表现在空间和波矢两方面如下:

$$\psi_{n,k}(r + R_n) = \psi_{n,k}(r), \quad U_{n,k}(r + R_n) = U_{n,k}(r) \quad (1.12)$$

$$\psi_{n,(k+K_n)}(r) = \psi_{n,k}(r), \quad U_{n,(k+K_n)}(r) = U_{n,k}(r) \quad (1.13)$$

(2) 描述能带结构的函数 $E_n(k)$ 。 $E_n(k)$ 是与布洛赫本征函数 $\psi_{n,k}(r)$ 对应的能量本征值。不同的 n 代表不同的能带, 而同一个能带中不同的 k 值代表能带中不同的状态, 不同的能级。因此, n, k 很类似于经典量子理论中的量子数。通常感兴趣的能带是与原子最外层轨道对应的能带-价带以及与其相邻的次高能带-导带。在近自由近似下, 这两个带的能量可以表示为

$$\text{对导带: } E = E_c + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} \quad (1.14)$$

$$\text{对价带: } E = E_v - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_h^*} \quad (1.15)$$

$$\text{带隙: } E_g = E_c - E_v \quad (1.16)$$

其中, E_c 和 E_v 分别为导带底和价带顶能量, 它们是位能, 只具有相对意义, 如果假定 $E_v = 0$, 则 $E_c = E_g$; m_e^* , m_h^* 为电子和空穴有效质量。

(3) 能态密度函数 $\rho(E)$ 。能态密度函数是单位能量间隔的状态数。对自由电子和近自由电子, 它可以利用 k 空间能量色散关系求得, 对导带底附近有

$$\rho_c(E) = \frac{4\pi(2m_e^*)}{\hbar^3} \frac{3}{2} \sqrt{E - E_c}, \quad E \geq E_c \quad (1.17)$$