

第 1 章 半导体晶体结构

阅读提示：什么决定了材料性质？晶体结构吗？

1.1 晶体与非晶体

固体可以分成两种：晶体(crystal)和非晶体(non-crystal)。晶体具有一定的外形、固定的熔点,更重要的是,组成晶体的原子(或离子)在至少是微米量级的较大范围内都是按一定的方式规则排列而成,称为长程有序。晶体又分为单晶与多晶,单晶是指整个晶体主要由原子(或离子)的一种规则排列方式所贯穿,多晶则是由很多小晶粒杂乱地堆积而成。非晶没有规则的外形,也没有固定熔点,内部结构不存在长程有序,只是在若干原子间距内的较小范围内存在结构上的有序排列,称作短程有序。二维情形下的非晶、多晶和单晶如图 1.1 所示。

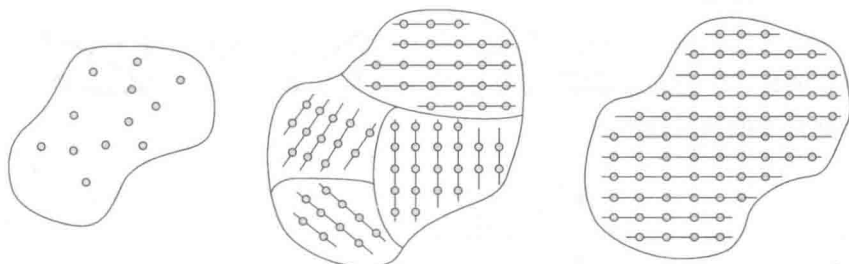


图 1.1 非晶、多晶和单晶示意图

晶体的世界是一个晶莹绚丽、色彩斑斓的世界。人们常见的晶体有水晶、石盐、蔗糖等,当然,还有宝石。蓝宝石常用作材料生长的衬底,红宝石是最早的激光器材料;而提到硅,就不能不说到金刚石结构。

宝石就是典型的单晶体,除了上述的红宝石、蓝宝石,祖母绿、海蓝宝石、碧玺、黄玉、橄榄石、金绿宝石、透辉石、拉长石、月光石等也是名闻海外的。除了宝石,在中国比较流行的还有玉石,不同于宝石,玉石是多晶体,包括翡翠、软玉、岫玉等。

宝石并不只是“中看不中用”的摆设。很多宝石具有许多优良的性质,从而在广泛的领域获得应用。例如,上面提到的蓝宝石。蓝宝石单晶的透光范围为 $0.14\sim 6.0\mu\text{m}$,覆盖紫外、可见、近红外到中红外波段,且在 $3\sim 5\mu\text{m}$ 波段具有很高的光学透过率;具有高硬度(仅次于金刚石)、高强度、高热导率、高抗热冲击品质因子的力学及热学性能;具有耐雨水、沙尘、盐雾等腐蚀的稳定化学性能;具有高表面平滑度、高电阻率及高介电性能。这些优良的光学、力学、热学、化学及电学性能决定了它在军事及民用领域中的重要地位和作用。在电子学领域,蓝宝石以其综合性能最好,成为使用最广泛的氧化物衬底材料(substrate materials),主要用作半导体薄膜衬底材料、大规模集成电路衬底等。

天然的蓝宝石十分稀少,因此价格昂贵。使用天然宝石加工制作电子产品是不现实的。因此,人工制作的宝石晶体有较高的需求。要想制作人工宝石,首先要知道其化学组成。蓝

宝石的组成为氧化铝(Al_2O_3),是由三个氧原子和两个铝原子以共价键形式结合而成。就颜色而言,单纯的氧化铝结晶是呈现透明无色的,而不同颜色元素离子渗透于生长中的蓝宝石,可使蓝宝石显现出不同的颜色。在自然界中,蓝宝石晶体内含有钛离子(Ti^{3+})与铁离子(Fe^{3+})时,会使晶体呈现蓝色而成为蓝色蓝宝石(Blue Sapphire)。当晶体内含有铬离子(Cr^{3+})时,会使晶体呈现红色,而成为红宝石(ruby)。当晶体内含有镍离子(Ni^{3+})时,晶体会呈现黄色,而成为黄色蓝宝石。目前蓝宝石晶体的生长技术已经十分成熟。

1.2 晶体结构

一般人认为晶体就像水晶和石盐那样,具有规则的几何多面体形状。在矿物学、岩石学等许多学科中,习惯上将具有几何多面体外形的结晶质固体称为晶体;不具有几何多面体外形的固体称为结晶质/晶质体。

严格地说,晶体是内部质点在三维空间呈周期性重复排列的固体;或者说,晶体是具有格子(lattice)构造的固体。所谓格子构造,是指内部质点(原子、离子或分子)作规律排列,并构成一定的几何图形。

对于任何给定的晶体,可以用来形成其格子构造的最小单元,叫做单胞(单位晶胞,unit cell)。应注意的是:单胞无需是唯一的;单胞无需是基本的。图 1.2 给出了单胞的示意图以及这种单胞常用的两种选取方法。

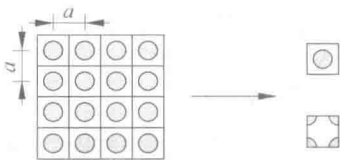


图 1.2 单胞

例如,常见的三维立方单胞有:简立方(cubic)、体心立方(Body-Centered Cubic,BCC)、面心立方(Face-Centered Cubic,FCC)。所谓简立方就是一个有 8 个顶角的正立方体,体心立方是指一个正立方体的 8 个顶角和中心(对角线交点处)各有一个原子的结构,面心立方是指一个正立方体的 8 个顶角和 6 个面心各有一个原子的结构,它们的示意图如图 1.3 所示。

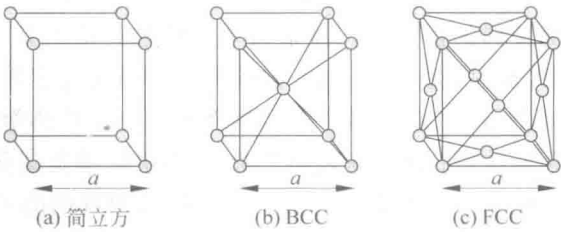


图 1.3 三维立方单胞

晶体的最大特点是具有对称性。所谓对称性,就是借助某一要素,可使相同部分完全重复的性质。这种对称要素可以是对称面(P)、对称轴(L),也可以是对称中心(C)。根据对称

类型的不同,晶体可分为三大晶族,七大晶系。即高级晶族:等轴晶系;中级晶族:三方晶系、四方晶系、六方晶系;低级晶族:斜方晶系、单斜晶系、三斜晶系。

各种晶体中,人们最熟悉的可能是宝石了。表 1.1 给出了按晶系分类的常见宝石。谈到宝石,人们也会常常想到玉石,但很多人不清楚宝石和玉石的区别。实际上,宝石是单晶体,而玉石是多晶体。

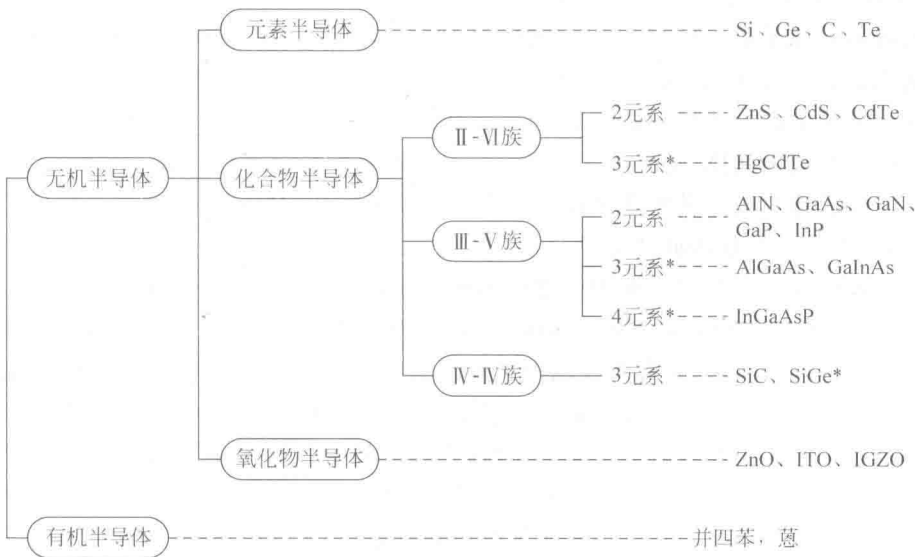
表 1.1 按晶系分类的常见宝石

晶 族	晶 系	常 见 宝 石
高级晶族	等轴	金刚石、石榴石、尖晶石
中级晶族	六方	祖母绿、海蓝宝石
	三方	红宝石、蓝宝石、碧玺、水晶
	四方	锆石
低级晶族	斜方	黄玉、橄榄石、金绿宝石
	单斜	软玉、硬玉、透辉石
	三斜	拉长石、月光石

1.3 半导体的晶体结构

自然界物质有气态、液态、固态和等离子体态等几种形态。如果按照固体的导电能力(用电阻率 ρ 或电导率 σ 描述)不同,可以区分为导体、半导体和绝缘体,导体、半导体和绝缘体的电阻率范围分别是 $<10^{-3}\Omega\text{cm}$ 、 $10^{-3}\sim10^9\Omega\text{cm}$ 和 $>10^9\Omega\text{cm}$ 。可见,半导体的导电能力介于导体和绝缘体之间。

半导体分类如下:



本书主要讨论无机半导体,例如元素半导体锗(Ge)、硅(Si)、化合物半导体砷化镓(GaAs)等,并且只讨论它们的单晶状态。

半导体材料的晶体结构常见的有金刚石(Diamond Structure)、闪锌矿(Zincblende Structure)、纤锌矿(Wurtzite Structure)等(见图 1.4)。这些结构都可以在如图 1.3 所示的基本单胞的基础上构成。例如,在面心立方对角线四分之一处放置 4 个原子,即构成金刚石结构。金刚石结构就是金刚石晶体的结构。金刚石晶体又称钻石,由碳原子组成。在金刚石晶体中,每个碳原子都以 sp^3 杂化轨道与另外 4 个碳原子形成共价键,构成正四面体。由于金刚石中的 C-C 键很强,所以金刚石硬度大,熔点极高;又因为所有的价电子都被限制在共价键区域,没有自由电子,所以金刚石不导电。具有金刚石结构的半导体主要是元素半导体,如硅、锗等。虽然拥有同样的晶体结构,但金刚石是绝缘体,而硅和锗是半导体或准导体,在一定条件下可以导电。这说明晶体结构不能完全决定材料的性质。决定材料性质的另外一个重要因素是原子对价电子的束缚能力,碳原子对价电子的束缚能力比硅和锗都要强,这是由它们的能带结构决定的。

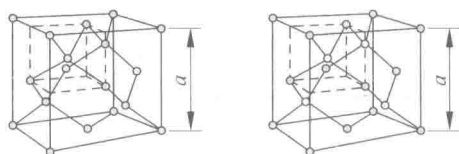


图 1.4 金刚石和闪锌矿

对于单晶硅或锗,它们分别由同一种原子组成,通过两个原子间共有一对自旋相反配对的价电子把原子结合成晶体。这种依靠共有自旋相反配对的价电子所形成的原子间的结合力,称为共价键。由共价键结合而成的晶体称为共价晶体,硅、锗都是典型的共价晶体。

共价键具有饱和性和方向性。饱和性指每个原子与周围原子之间的共价键数目有一定的限制。硅、锗等 IV 族元素有 4 个未配对的价电子,每个原子只能与周围 4 个原子共价键合,使每个原子的最外层都成为 8 个电子的闭合壳层,因此共价晶体的配位数(即晶体中一个原子最近邻的原子数)只能是 4。方向性是指原子间形成共价键时,电子云的重叠在空间一定方向上具有最高密度,这个方向就是共价键方向。共价键方向是四面体对称的,即共价键是从正四面体中心原子出发指向它的四个顶角原子,共价键之间的夹角为 $109^\circ 28'$,这种正四面体称为共价四面体,见图 1.5。图中原子间的两条连线表示共有一对价电子,两条线的方向表示共价键方向。共价四面体中如果把原子粗略看成圆球并且最近邻的原子彼此相切,圆球半径就称为共价四面体半径。

单纯依靠如图 1.5 所示一个四面体还不能表示出各个四面体之间的相互关系,为充分展示共价晶体的结构特点,需要画出由四个共价四面体所组成的一个硅、锗晶体结构的晶胞,统称为金刚石结构晶胞,整个硅、锗晶体就是由这样的晶胞周期性重复排列而成。它是一个正立方体,立方体的 8 个顶角和 6 个面心各有一个原子,内部 4 条空间对角线上距顶角原子 $1/4$ 对角线长度处各有一个原子,金刚石结构晶胞中共有 8 个原子。金刚石结构晶胞也可以看作是二个面心立方沿空间对角线相互平移 $1/4$ 对角线长度套构而成的。图 1.6(a)为硅晶体结构的晶胞,具有典型的金刚石结构。

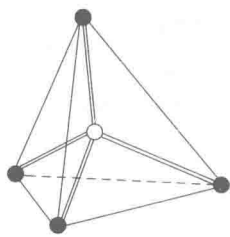


图 1.5 共价四面体

晶胞,统称为金刚石结构晶胞,整个硅、锗晶体就是由这样的晶胞周期性重复排列而成。它是一个正立方体,立方体的 8 个顶角和 6 个面心各有一个原子,内部 4 条空间对角线上距顶角原子 $1/4$ 对角线长度处各有一个原子,金刚石结构晶胞中共有 8 个原子。金刚石结构晶胞也可以看作是二个面心立方沿空间对角线相互平移 $1/4$ 对角线长度套构而成的。图 1.6(a)为硅晶体结构的晶胞,具有典型的金刚石结构。

在面心立方对角线四分之一处放置 4 个不同原子,即构成闪锌

矿结构。闪锌矿的化学成分为硫化锌(ZnS)。闪锌矿含锌 67.1%；通常含铁，铁含量最高可达 30%，含铁量大于 10%的称为铁闪锌矿。具有闪锌矿结构的半导体主要是化合物半导体，如砷化镓、磷化铟(InP)、硫化锌等。

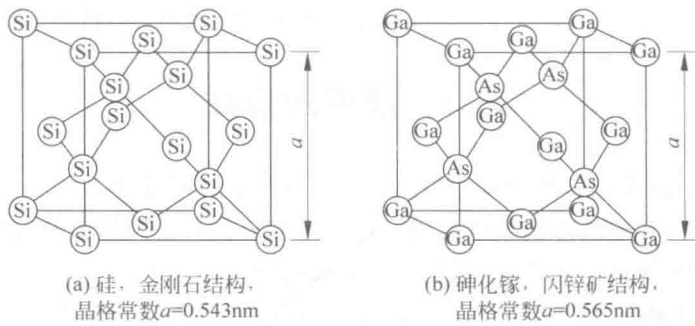


图 1.6 硅和砷化镓的晶体结构

Ⅲ-V 族化合物半导体材料砷化镓称做第二代半导体材料的代表。砷化镓晶体中每个镓原子和砷原子共有一对价电子，形成 4 个共价键，组成共价四面体。图 1.6(b)为砷化镓的晶胞，闪锌矿结构和金刚石结构的不同之处在于套成晶胞的两个面心立方分别是由两种不同原子组成的。

在金刚石结构和闪锌矿结构中，正立方体晶胞的边长称为晶格常数，通常用 a 表示。表 1.2 给出了硅、锗的晶体结构的部分参数。

表 1.2 硅、锗的晶体结构参数

材 料	晶格常数 a	原子体密度 $\frac{8}{a^3}$	原子共价半径 $\frac{1}{2}\frac{\sqrt{3}}{4}a$	原子最小间距 $\frac{\sqrt{3}}{4}a$
硅	$5.43089\text{\AA}$	$5.00\times 10^{22}/\text{cm}^3$	$1.17\text{\AA}$	$2.35\text{\AA}$
锗	$5.65754\text{\AA}$	$4.42\times 10^{22}/\text{cm}^3$	$1.22\text{\AA}$	$2.45\text{\AA}$

习 题

- (1) 写出 3 种立方单胞的名称，并分别计算单胞中所含的原子数。
- (2) 计算金刚石型单胞中的原子数。

第2章 半导体的能带

阅读提示：什么决定了材料性质？电子结构！

2.1 能带的形成

1931年，威尔逊(W. H. Wilson)首次利用能带理论给半导体下了一个明确的定义，并阐明了导体、半导体和绝缘体的导电机理。这就是前面我们已经指出的，需要根据能带来划分导体、半导体和绝缘体。那么，能带是如何形成的呢？

根据物质结构理论，物质都是由原子构成的，而原子是由原子核和核外电子构成的。20世纪初，丹麦物理学家玻尔(Niels Bohr, 1885—1962, 1922 获得诺贝尔奖)建立了量子理论，他指出，电子能级是分立的。电子壳层用量子数来标志，而主壳层量子数 $n=1, 2, 3, \dots$ 。不同支壳层的电子分别用 $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d$ 等符号表示。电子在壳层的分布遵循能量最小和泡利不相容原理。图 2.1 给出了电子壳层结构的示意图。硅(Si)的原子核外有 14 个电子，它们的壳层分布为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ ，而锗(Ge)的原子核外有 32 个电子，它们的壳层分布为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$ 。

当 N 个原子相距很远时，每个原子的电子壳层完全相同，即电子有相同的能级，此时为简并的。当 N 个原子相互靠近时，由于原子间的相互作用，原子的状态会发生改变，形成成键态与反键态(见图 2.2)，从而造成原子的能级的分裂。

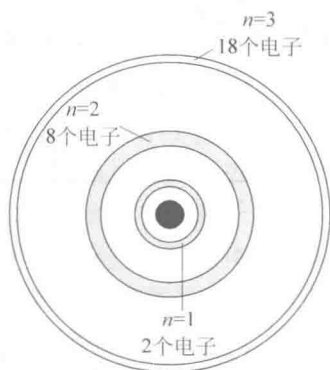


图 2.1 电子壳层结构示意图

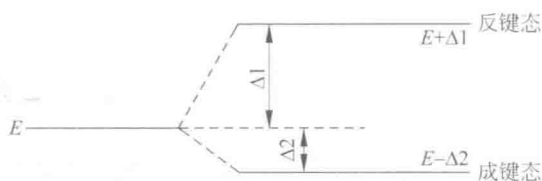


图 2.2 成键态和反键态

从电子轨道的角度讲，相邻原子的电子轨道开始交叠，电子不再局限在一个原子上，通过交叠的轨道，可以转移到相邻原子的相似壳层上，由此导致电子在整个晶体上的“共有化”运动。另外，由于 2 个电子不能有完全相同的能量，交叠的壳层发生分裂，形成相距很近的能级带以容纳原来能量相同的电子。原子相距越近，分裂越厉害，能级差越大。由此导致简并的消失。内壳层的电子，轨道交叠少，共有化运动弱，可忽略。外层的价电子，轨道交叠多，共有化运动强，能级分裂大，被视为“准自由电子”。

原来简并的 N 个原子的 s 能级，结合成晶体后分裂为 N 个十分靠近的能级，形成能带

(允带), 所以一个能带的能级个数都是 N 个, 因 N 值极大, 能带被视为“准连续的”。由于每一个能级可以容纳两个自旋方向相反的电子, 所以每个能带可以容纳 $2N$ 个电子。

总之, 能带的形成是原子间相互作用的结果。从原子能级分裂为能带, 即能带形成的过程可用图 2.3 展示出来。

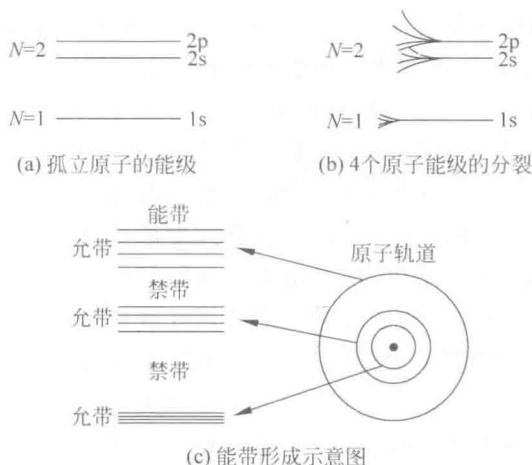


图 2.3 原子能级分裂为能带, 即能带形成示意图

2.2 半导体中电子共有化运动与能带的量子力学描述

半导体中的电子能量状态和运动特点及其规律决定了半导体的性质容易受到外界温度、光照、电场、磁场和微量杂质含量的作用而发生变化。为便于说明半导体中的电子状态及其特点, 首先回顾一下孤立原子中的电子状态和自由电子状态。

孤立原子中, 电子是在原子核势场和其他电子的势场中运动, 氢原子中电子能量为 $E_n = -\frac{m_0 q^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2} = -13.6 \frac{1}{n^2} (n=1, 2, 3, \dots)$, 其中 m_0 为电子惯性质量, q 是电子电荷, $\hbar$ 为普朗克常数, ϵ_0 是真空中介电常数。根据此式可以得到如图 2.4 所示的氢原子能级图, 表明氢原子中电子能量是各个分立的能量确定值, 称为能级, 其值由主量子数 n 决定。对于多电子原子, 电子能量同样是不连续的。

一维恒定势场中的电子, 遵守薛定谔方程

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \cdot \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + V(x) \psi(x) = E \psi(x) \quad (2.1)$$

如果势场 $V=0$, 即电子是自由的, 式(2.1)的解为

$$\psi(x) = A e^{i2\pi kx} \quad (2.2)$$

式中, $\psi(x)$ 为自由电子的波函数; A 为振幅; k 为平面波的波数, $k=1/\lambda$, λ 为波长。规定 $\vec{k}$ 为矢量, 称为波矢, 波矢 $\vec{k}$ 的方向为波面的法线方向。式(2.2)代表一个沿 x 方向传播的平面波, k 具有量子数的作用。

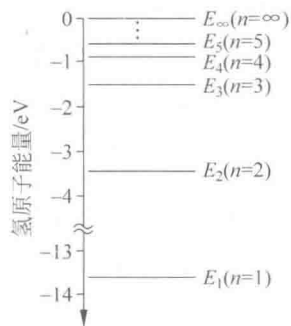


图 2.4 氢原子能级图

但电子同时又具有粒子性,所以可用描写粒子性的概念(诸如能量、动量等)来描述。由粒子性有 $\vec{P}=m_0\vec{v}$, $E=P^2/(2m_0)$,又由德布罗意关系 $\vec{P}=\hbar\vec{k}$, $E=h\nu$,因此

$$\vec{v} = \frac{\hbar\vec{k}}{m_0}, \quad E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} \quad (2.3)$$

式(2.3)给出了自由电子能量和波矢之间的关系,叫做色散关系。式(2.3)的色散关系如图 2.5 所示。随波矢 k 的连续变化自由电子能量是连续的。

如果势场 $V(x)$ 任意,则式(2.1)很难求解,所以必须寻求化简之法。在半导体中,电子势场其实是非常复杂的。因为晶体中的电子,存在着电子和电子之间的相互作用,也存在电子与离子的相互作用。为了理论计算的方便,必须做简化处理。一般忽略电子之间的相互作用,仅考虑离子的周期性势场对电子的影响,同时认为原子核是固定不动的。这种近似也叫做“独立电子近似”,或“单电子近似”。单电子近似假设晶体中的电子是在严格周期性重复排列并且固定不动的原子核势场和其他电子的平均势场中运动,因此晶体中的势场必定是一个与晶格同周期的周期性函数,即

$$V(x) = V(x + na) \quad (2.4)$$

式中, n 为整数, a 为晶格常数。布洛赫定理指出,式(2.1)在式(2.4)的势场限制下,其解必有下面的形式

$$\begin{cases} \psi_k(x) = u_k(x)e^{i2\pi kx} \\ u_k(x) = u_k(x + na) \end{cases} \quad (2.5)$$

其中, $\psi_k(x)$ 称为布洛赫波函数。

布洛赫波函数 $\psi_k(x)$ 与式(2.2)自由电子波函数 $\psi(x)$ 形式相似,都表示波长是 $1/k$ 、沿 k 方向传播的平面波;但晶体中电子是周期性调制振幅 $u_k(x)$,而自由电子是恒定振幅 A ;另外,自由电子 $|\psi(x)\psi(x)^*| = A^2$,即自由电子在空间等几率出现,也就是作自由运动;而晶体中的电子 $|\psi_k(x)\psi_k(x)^*| = |u_k(x)u_k(x)^*|$,是与晶格同周期的周期性函数,表明晶体中该电子出现的几率是周期性变化的,这说明电子不再局限于某一个原子,而具有从一个原子“自由”运动到其他晶胞对应点的可能性,称之为电子在晶体中的共有化运动。布洛赫波函数中波矢 k 也是一个量子数,不同的 k 表示了不同的共有化运动状态。

为了说明晶体中能带的形成,考虑准自由电子的情形,即设想把一个电子“放到”晶体中去。由于存在晶格,电子波的传播要受到格点原子的反射。一般情况下,各个反射波会有所抵消,因此对前进波不会产生重大影响,但是当满足布喇格反射条件(一维晶体的布喇格反射条件为 $k=n/2a$, $n=\pm 1, \pm 2\cdots$)时,就要形成驻波,因此其定态一定为驻波。由量子力学可知,电子的运动可视为波包的运动,而波包的群速度就是电子运动的平均速度 v 。如果波包频率为 ν ,则电子运动的平均速度 $v=2\pi\nu/dk$,而 $E=h\nu$,因此电子的共有化运动速度

$$v = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk} \quad (2.6)$$

因为定态是驻波,因此在 $k=n/2a$ ($n=\pm 1, \pm 2\cdots$)处 $v=0$ (即 $dE/dk=0$),得到如图 2.6 所

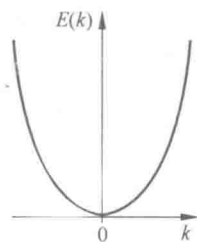


图 2.5 自由电子的色散关系

示的准自由电子的 $E(k) \sim k$ 关系,图中的虚线是自由电子 $E(k) \sim k$ 关系。它表明原先自由电子的连续能量由于晶格的作用而被分割为一系列允许的和不允许的相间隔的能带。因此晶体中电子状态既不同于孤立原子中的电子状态,又不同于自由电子状态,晶体中电子形成了一系列相间的允带和禁带。

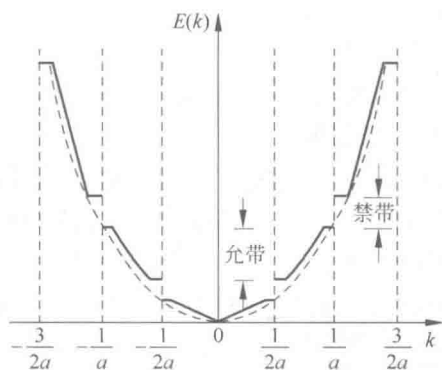


图 2.6 准自由电子的 $E(k) \sim k$ 关系

求解在式(2.4)的势场限制下的薛定谔方程即式(2.1),可以得到如图 2.7 所示的晶体中电子的 $E(k) \sim k$ 关系,图中虚线是自由电子 $E(k) \sim k$ 关系。根据图 2.7 可以得出以下结论:

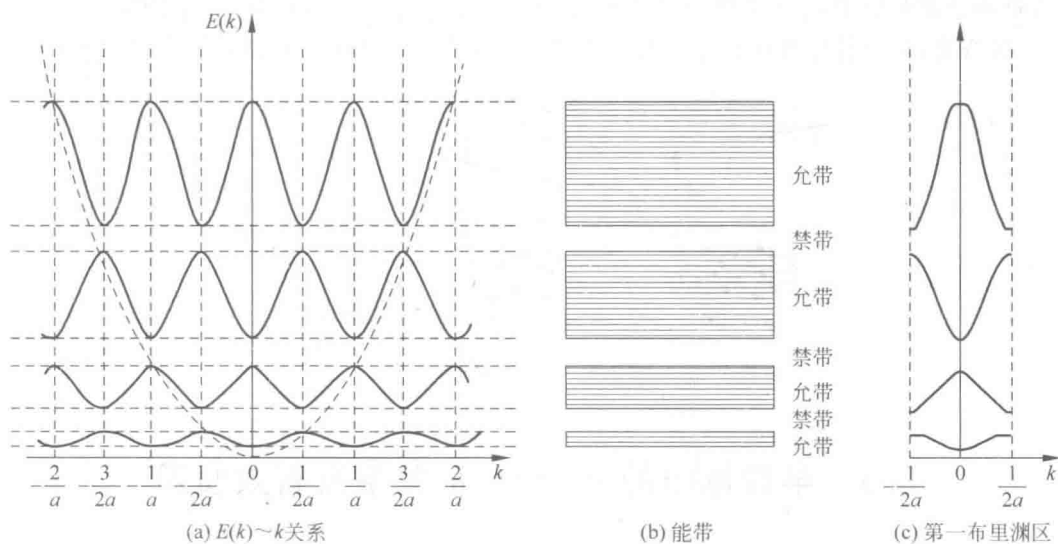


图 2.7 晶体中电子的 $E(k) \sim k$ 关系

(1) 当 $k = n/2a (n = \pm 1, \pm 2, \dots)$ 时,能量不连续,形成一系列相间的允带和禁带。允带的 k 值位于下列几个称为布里渊区的区域中。

第一布里渊区: $-1/2a < k < 1/2a$

第二布里渊区: $-1/a < k < -1/2a, 1/2a < k < 1/a$

第三布里渊区: $-3/2a < k < -1/a, 1/a < k < 3/2a$

.....

第一布里渊区称为简约布里渊区,相应的波矢称为简约波矢。

(2) $E(k)=E(k+n/a)$,即 $E(k)$ 是 k 的周期性函数,周期为 $1/a$ 。因此,在考虑能带结构时,只需考虑 $-1/2a < k < 1/2a$ 的第一布里渊区就可以了。推广到二维和三维情况:

二维晶体的第一布里渊区: $-1/2a < (k_x, k_y) < 1/2a$

三维晶体的第一布里渊区: $-1/2a < (k_x, k_y, k_z) < 1/2a$

(3) 禁带出现在 $k=n/2a$ 处,也就是在布里渊区的边界上。

(4) 每一个布里渊区对应一个能带。

$T=0\text{K}$ 的半导体能带见图 2.8(a),这时半导体中电子的最高填充带(称作价带,价带中电子最高能级 E_v 称为价带顶)是满带,而满带的上一能带(称作导带,导带中电子最低能级 E_c 称为导带底)是空带,所以半导体不导电。当温度升高或在其他外界因素作用下,价带顶 E_v 附近的一些电子就可以获得能量,从而被激发到上面的导带底 E_c 附近,结果使得原先空着的导带变为半满带,而价带顶附近同时出现了一些空的量子态也成为半满带,这时导带和价带中的电子都可以参与导电,见图 2.8(b)。常温下半导体价带中已有不少电子被激发到导带中,因而具备一定的导电能力。图 2.8(c)是最常用的简化能带图,图中 E_c 与 E_v 之间禁止电子状态存在,也就是禁带。 E_c 与 E_v 之差称为禁带宽度,用符号 E_g 表示,即 $E_g = E_c - E_v$ 。

由上述激发过程不难看出,受电子跃迁过程和能量最低原理制约,半导体中真正对导电有贡献的是那些导带底部附近的电子和价带顶部附近电子跃迁后留下的空态(等效为空穴)。换言之,半导体中真正起作用的是那些能量状态位于能带极值附近的电子和空穴。

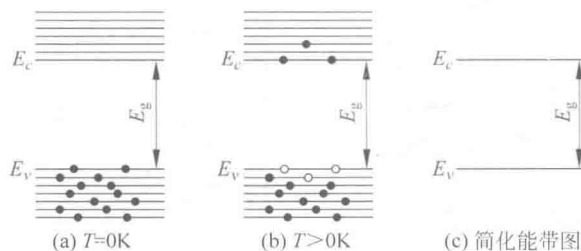


图 2.8 半导体的能带

2.3 半导体中的 $E(k) \sim k$ 关系及有效质量

前面讨论了半导体中电子状态和能带,并定性给出了 $E(k) \sim k$ 关系。由于半导体中起作用的是能带极值附近的电子和空穴,因此只要知道极值附近的 $E(k) \sim k$ 关系就足够了。

一维情况下,设导带极小值位于 $k=0$ 处(布里渊区中心),极小值为 E_c ,在导带极小值附近 k 值必然很小,将 $E(k)$ 在 $k=0$ 附近按泰勒级数展开

$$E(k) = E_c + \left(\frac{dE}{dk} \right)_{k=0} k + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2E}{dk^2} \right)_{k=0} k^2 + \dots \quad (2.7)$$

忽略 k^2 以上高次项,因在 $k=0$ 处 $E(k)$ 极小,故 $(dE/dk)_{k=0}=0$,因此

$$E(k) - E_c = \frac{1}{2} \left(\frac{d^2 E}{dk^2} \right)_{k=0} k^2 \quad (2.8)$$

对于确定的半导体, $(d^2 E/dk^2)_{k=0}$ 是确定的。将式(2.8)与式(2.3)的自由电子能量相比, 令

$$\frac{1}{m_n^*} = \frac{1}{\hbar^2} \left(\frac{d^2 E}{dk^2} \right)_{k=0} \quad (2.9)$$

代入式(2.8)得到

$$E(k) - E_c = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_n^*} \quad (2.10)$$

比较式(2.10)和式(2.3), 可见半导体中电子与自由电子的 $E(k) \sim k$ 关系相似, 只是半导体中出现的是 m_n^* , 称 m_n^* 为导带底电子有效质量。因导带底附近 $E(k) > E_c$, 所以 $m_n^* > 0$ 。

同样假设价带极大值在 $k=0$ 处, 价带极大值为 E_v , 可以得到

$$E(k) - E_v = \frac{\hbar^2 k^2}{-2m_p^*} \quad (2.11)$$

其中, $\frac{1}{m_p^*} = \frac{1}{\hbar^2} \left(\frac{d^2 E}{dk^2} \right)_{k=0}$, 而价带顶附近 $E(k) < E_v$, 所以价带顶电子有效质量 $m_p^* < 0$ 。

$m_n^* > 0$ 意味着 $\frac{d^2 E}{dk^2} > 0$, 一个函数的二次导数为正, 说明该函数在该点是下凹的。反之,

$m_p^* < 0$ 意味着 $\frac{d^2 E}{dk^2} < 0$, 一个函数的二次导数为负, 说明该函数在该点是上凸的。图 2.7(c)

证明了以上分析。

回旋共振实验可以测出电子有效质量 m_n^* , 因此价带顶和导带底附近电子的 $E(k) \sim k$ 关系是确定的。

引入了电子有效质量 m_n^* 后, 除 $E(k) \sim k$ 关系与自由电子相似外, 半导体中电子的速度

$$v = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk} = \frac{\hbar k}{m_n^*} \quad (2.12)$$

与式(2.3)中自由电子的速度表达式形式也相似, 只是半导体中出现的是有效质量 m_n^* 。而在外力的作用下, 半导体中电子的加速度为

$$a = \frac{dv}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk} \right) = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2 E}{dk dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2 E}{dk^2} \cdot \frac{dk}{dt} \quad (2.13)$$

能带理论认为电子能够导电是因为在外力的作用下电子的能量状态发生了改变, 当晶体中电子受到外力作用时, 电子能量的增加等于外力对电子所做的功

$$dE = F ds = F v dt = F \frac{1}{\hbar} \cdot \frac{dE}{dk} dt$$

即

$$F = \hbar \frac{dk}{dt} \quad (2.14)$$

将式(2.14)代入式(2.13), 得到

$$a = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2 E}{dk^2} \frac{F}{\hbar} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dk^2} F \quad (2.15)$$

上式中 $\frac{1}{\hbar^2} \left(\frac{d^2 E}{dk^2} \right) = \frac{1}{m_n^*}$, 因此 $F = m_n^* a$, 半导体中出现的仍然是电子的有效质量 m_n^* 。图 2.9

分别给出了自由电子和半导体中电子的 $E(k) \sim k$, $v \sim k$ 和 $m \sim k$ 关系曲线。

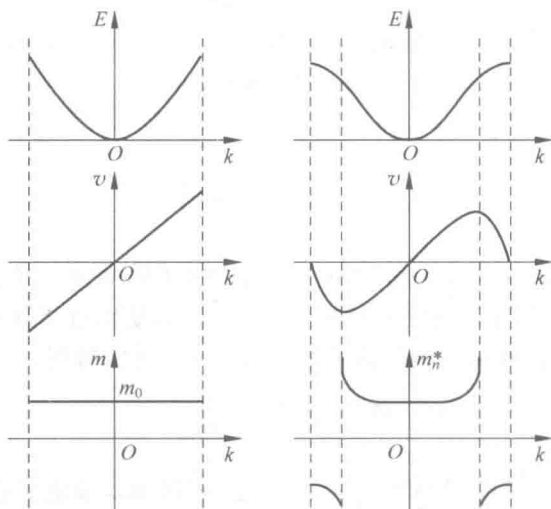


图 2.9 自由电子、晶体中电子 $E \sim k$, $v \sim k$ 和 $m \sim k$ 关系

由式(2.3)可知,在能带极值附近 $v(k) = -v(-k)$ 。由图 2.10 可知,无电场时无论满带还是半满带都是左右对称的。正向电子数目等于反向电子数目 $n_+ = n_-$, 则

$$j = (-q)n_+v(k) + (-q)n_-v(-k) = 0 \quad (2.16)$$

有电场时,所有电子都逆电场方向运动,对于满带,由于 A 点的状态和 a 点的状态完全相同,也就是由布里渊区一边运动出去的电子在另一边同时补充进来,所以左右仍对称,正向电子数目仍等于反向电子数目 $n_+ = n_-$, $j = 0$ 仍成立。但对于半满带,左右不再对称。正向电子数目不等于反向电子数目 $n_+ \neq n_-$, $j \neq 0$ 。因此半满带中的电子在外电场的作用下可以参与导电。

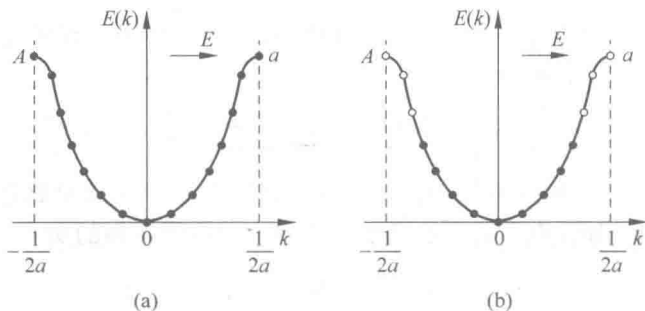


图 2.10 满带与半满带

上述半导体中电子的运动规律公式都出现了有效质量 m_n^* , 这反映出晶体中的电子与自由电子的差别。自由电子只受外力作用,而晶体中的电子除了外力作用外,还要受到格点原子和其他电子的作用。当存在外力时,电子所受合力等于外力再加上原子核势场和其他电子势场力。由于找出原子势场和其他电子势场力的具体形式非常困难,这部分势场的作用就由有效质量 m_n^* 加以概括, m_n^* 有正有负,反映了晶体内部势场的作用。既然 m_n^* 概括

了半导体内部势场作用,外力 F 与晶体中电子的加速度就通过 m_n^* 联系了起来,而不必再涉及内部势场。

$$m_n^* = \frac{\hbar^2}{\frac{d^2 E}{dk^2}} \approx \left(\frac{\hbar}{\frac{dE}{dk}} \right)^2$$

所以有效质量与色散曲线的斜率成反比。色散曲线的斜率小的能带比较窄,所以窄带的电子有效质量比较大。原子核外不同壳层电子其有效质量大小不同,内层电子占据了比较窄的满带,这些电子的有效质量 m_n^* 比较大,外力作用下不易运动;而价电子所处的能带较宽,电子的有效质量 m_n^* 较小,在外力的作用下可以获得较大的加速度。

不同半导体的 $E(k) \sim k$ 关系各不相同。即便对于同一种半导体,沿不同 k 方向的 $E(k) \sim k$ 关系也不相同。换言之,半导体的 $E(k) \sim k$ 关系可以是各向异性的。因为 $\frac{1}{m_n^*} = \frac{1}{\hbar^2} \left(\frac{d^2 E}{dk^2} \right)$, 沿不同 k 方向 $E(k) \sim k$ 关系不同就意味着半导体中电子的有效质量 m_n^* 是各向异性的。

例如:光子的色散关系为 $E(k) = \hbar \omega = \hbar ck$, 其中 c 为光速。另外,石墨烯中的电子在能量较低时的色散关系为 $E(k) = v_F \hbar k$, 其中 v_F 为费米速度。这两个色散关系都是线性关系。根据有效质量的定义可知,光子和石墨烯中的电子的有效质量都是零。所以,石墨烯中的电子在能量较低时像光子一样运动。这个性质是石墨烯中电子的相对论效应造成的,所以称石墨烯中的电子为狄拉克电子。

2.4 硅、锗和砷化镓的能带结构

如前所述,求解薛定谔方程可以得到材料的能带结构。图 2.11 是硅和二氧化硅(SiO_2)的能带示意图。为了说明硅是半导体,而二氧化硅是绝缘体,这里只突出了它们禁带宽度的差别。

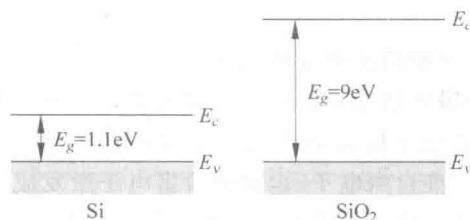


图 2.11 硅、二氧化硅能带示意图

实际上,理论分析和回旋共振实验指出,硅和锗的价带结构非常复杂。硅和锗价带顶位于布里渊区中心 $k=0$ 处,并且价带是简并的,也就是说,对于同一个能量值有不同的 k_x 、 k_y 、 k_z 值。由于能带简并,硅和锗分别具有有效质量不同的两种空穴,有效质量较大的 $(m_p^*)_h$ 称为重空穴,有效质量较小的 $(m_p^*)_l$ 称为轻空穴。另外,由于自旋-轨道耦合作用,还给出了第 3 种空穴有效质量 $(m_p^*)_3$, 这个能带偏离了价带顶,空穴不常出现,对硅和锗性质起作用的主要是重空穴和轻空穴。

砷化镓(GaAs)的导带极小值 E_c 位于 $k=0$ 处(布里渊区中心),导带极小值附近具有球形等能面(导带底电子有效质量 m_n^* 各向同性), $m_n^*=0.068m_0$ 。在 $\langle 111 \rangle$ 方向上还存在导带的另一个次极小值(上能谷),其能量比布里渊区中心的极小值约高 0.29eV 。

砷化镓价带由一个极大值稍许偏离布里渊区中心的重空穴带 V_1 、一个极大值位于布里渊区中心的轻空穴带 V_2 和一个自旋-轨道耦合分裂出来的第 3 个能带构成。第 3 个能带的极大值与重空穴带和轻空穴带的极大值相差 0.34eV 。

图 2.12 给出了硅、锗和砷化镓的能带结构。室温下,硅的禁带宽度 $E_g=1.12\text{eV}$,锗的禁带宽度 $E_g=0.67\text{eV}$,砷化镓的禁带宽度 $E_g=1.43\text{eV}$ 。禁带宽度 E_g 具有负温度系数。

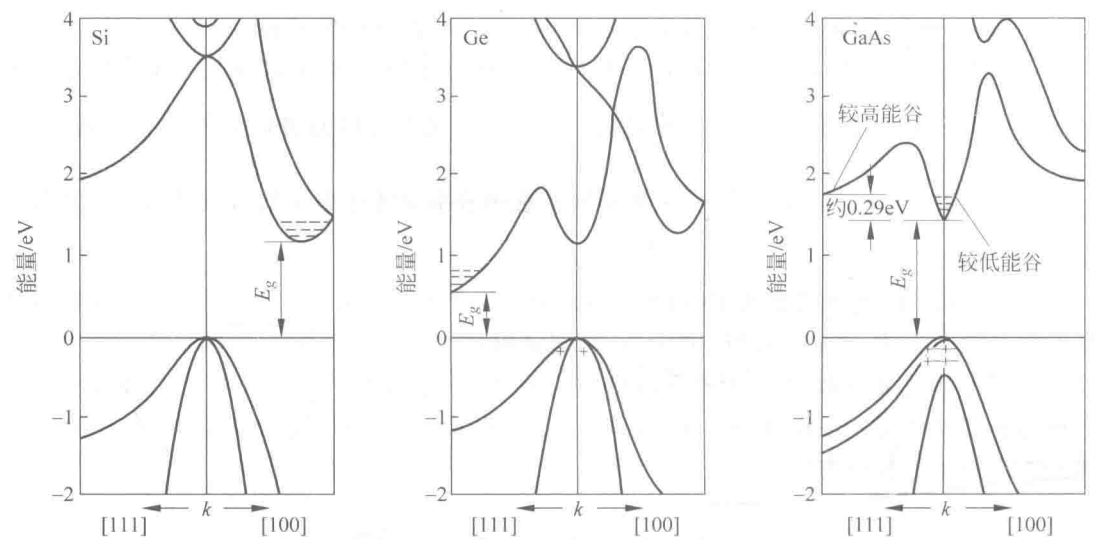


图 2.12 硅、锗和砷化镓的能带结构

2.5 本征半导体、本征激发和空穴

纯净的、不含任何杂质和缺陷的半导体称为本征半导体。对于一定温度下的本征半导体,共价键上的电子可以获得能量挣脱共价键的束缚从而脱离共价键,成为参与共有化运动的“自由”电子。共价键上的电子脱离共价键的束缚所需要的最低能量就是禁带宽度 E_g 。将共价键上的电子激发成为准自由电子,也就是价带电子激发成为导带电子的过程,称为本征激发。本征激发的一个重要特征是成对的产生导带电子和价带空穴。

一定温度下,价带顶附近的电子受激跃迁到导带底附近,此时导带底电子和价带中剩余的大量电子都处于半满带当中,在外电场的作用下,它们都要参与导电。对于价带中电子跃迁出现空态后所剩余的大量电子的导电作用,可以等效为少量空穴的导电作用。空穴具有以下的特点:

- (1) 带有与电子电荷量相等但符号相反的电荷;
- (2) 空穴的浓度(即单位体积中的空穴数)就是价带顶附近空态的浓度;
- (3) 空穴的共有化运动速度就是价带顶附近空态中电子的共有化运动速度;
- (4) 空穴的有效质量是一个正常数 m_p^* ,它与价带顶附近空态的电子有效质量 m_n^* 大小

相等,符号相反,即 $m_p^* = -m_n^*$ 。图 2.13 示出了半导体硫化镉(CdS)中因为本征激发产生空穴的过程,而图 2.14 是空穴导电的示意图。

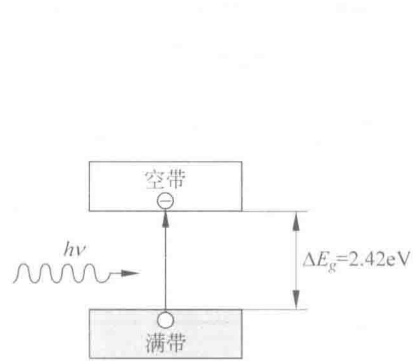


图 2.13 半导体硫化镉中因为本征激发产生的空穴

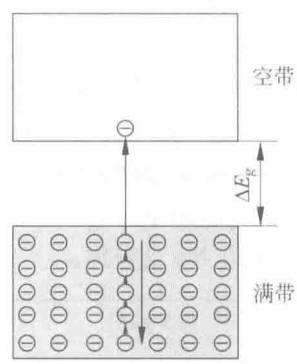


图 2.14 空穴导电示意图

在外电场作用下,空穴下面能级上的电子可以跃迁到空穴上来,这相当于空穴向下跃迁。形成电流,称为空穴导电。

本征半导体的导带电子参与导电,同时价带空穴也参与导电,存在着两种荷载电流的粒子,统称为载流子。

2.6 能带理论应用举例

根据电子填充能带的情况,可以解释导体、半导体、绝缘体的导电性。例如,碱金属、碱土金属(见图 2.15)。为什么是金属? 碳为什么是绝缘体? 硅、锗为什么是半导体? 能带理论的回答是: N 个碱金属原子的 s 能级分裂后形成了 N 个准连续的能级,可容纳 $2N$ 个电子。因此, N 个电子填充为半满,导电。

1												
1	1											
	元素周期表											
2	3	4										
	Li	Be										
3	11	12	ⅢB	ⅣB	ⅤB	ⅥB	ⅦB	Ⅶ			ⅠB	
	Na	Mg										
4	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	
	K	Ca	Sc	Ti	Y	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	
5	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	
	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	
6	55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	
	Cs	Ba	*La	Hf	Ta	YY	Re	Os	Ir	Pt	Au	
7	87	88	89	104	105	106	107	108	109	110	111	
	Fr	Ra	+Ac	Rf	Ha	Sg	Ns	Hs	Mt	110	111	
	碱金属		碱土金属									

图 2.15 碱金属和碱土金属

N 个碱土金属的 s 能级被 $2N$ 个电子填满,因上下能带交叠而导电。

金刚石、硅、锗单个原子的价电子为 2 个 s 和 2 个 p 电子;形成晶体后为 1 个 s 电子和 3 个 p 电子;经过轨道杂化后 N 个原子形成了复杂的 $2N$ 个低能带和 $2N$ 个高能带, $4N$ 个电子填充在低能带,又称价带;而上面的能带为空带,又称导带。两者之间为禁带。

【例 1】 为什么钠是金属?

Na 晶体 $Z=11$, 电子分布为: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$, 其 $3s$ 带可容纳 $2N$ 个电子。

N 个原子形成的晶体只有 N 个价电子,所以 $3s$ 带只填充了一半,另一半空着,见图 2.16。在外界作用下, $3s$ 带的电子很容易改变能量状态,电子在外界作用下运动并形成电流(导电),所以 Na 是导体。

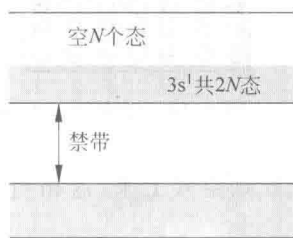


图 2.16 钠的能带结构

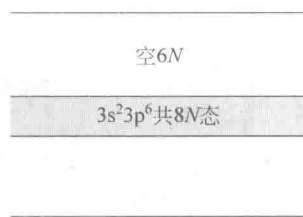


图 2.17 镁的能带结构

【例 2】 为什么 Mg 仍是金属?

Mg 晶体 $Z=12$, 电子分布为: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ 。

$3s$ 带可容纳 $2N$ 个电子, $3s$ 带是填满的,应为绝缘体。但是实际上 $3s$ 带与 $3p$ 带发生重叠(杂化),形成一个带($8N$ 态),见图 2.17。所以镁的导带有大量的空能级, Mg 仍为导体。

【例 3】 为什么金刚石是绝缘体?

对于金刚石, $Z=6$, 电子分布 $1s^2 2s^2 2p^2$ 。

金刚石为四价元素, N 个原子有 $4N$ 个价电子。考虑自旋, $2s$ 带含有 $2N$ 个状态, $2p$ 带含有 $6N$ 个状态,共 $8N$ 个状态,由于轨道杂化,分为上下两个允带,每带可容 $4N$ 个电子。晶体共有 $4N$ 个电子,刚好填满下带,上带空着,上下允带的能隙(禁带)很宽, $E_g=6\sim 7\text{eV}$,所以金刚石为绝缘体。金刚石的能带结构示意图如图 2.18 所示。

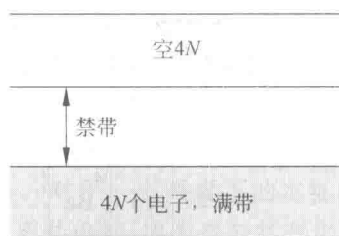


图 2.18 金刚石的能带结构

【例 4】 硅、锗为什么是非金属?

解: Si 为元素半导体,每个原子的最外层价电子为一个 s 态电子和三个 p 态电子。Si 的原子组态为: $\frac{(1s)^2 (2s)^2 (2p)^6}{\text{稳定电子}} \frac{(3s)^2 (3p)^2}{\text{价电子}}$ 。

由 Si 原子组态可知,若不改组的话只能形成 2 个共价键,但实际上有 4 个共价键,成为四面体,这是因为发生了 sp^3 杂化的缘故。一个 s 和三个 p 轨道形成了能量相同的 sp^3 杂化轨道。即价电子的组态发生了如下改组: $(3s)^2 (3p)^2 \rightarrow (3s) (3p_x) (3p_y) (3p_z)$,组成了新的 4 个轨道态,实际上四个共价键是以 s 态和 p 态波函数线形组合为基础的,这样使得系统能量最低。

杂化的好处：(1)成键数增多，四个杂化态上全部是未成对电子；(2)成键能力增强，电子云集中在四面体方向，电子重叠大，使能量下降更多，抵消杂化的能量，使总能量减小。

与金刚石相似， N 个原子有 $4N$ 个价电子。考虑自旋， $2s$ 带含有 $2N$ 个状态， $2p$ 带含有 $6N$ 个状态，共 $8N$ 个状态。这 $8N$ 个状态，分成上下两个允带(成键态和反键态)，每带可容 $4N$ 个电子，如图 2.19 所示。但这两个允带间隔(E_g)小，少量价带电子可以获得能量进入空带，空带成为导带；而满带产生空状态成为价带。导带、价带均不满，具有弱导电性。

同理可解释锗的导电性。

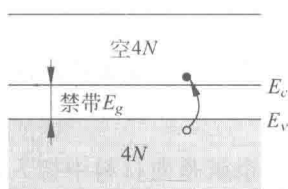


图 2.19 硅、锗的能带结构

习 题

请选择正确答案填入括号内。

- (1) 与绝缘体相比，半导体的价带电子激发到导带所需要的能量()。
 - A. 比绝缘体的大
 - B. 比绝缘体的小
 - C. 和绝缘体的相同
- (2) 空穴是()。
 - A. 带正电的质量为正的粒子
 - B. 带正电的质量为正的准粒子
 - C. 带正电的质量为负的准粒子
 - D. 带负电的质量为负的准粒子
- (3) 砷化镓的能带结构是()能隙结构。
 - A. 直接
 - B. 间接
- (4) 在硅和锗的能带结构中，在布里渊中心存在两个极大值重合的价带，外面的能带()，对应的有效质量()，称该能带中的空穴为()。
 - A. 曲率大
 - B. 曲率小
 - C. 大
 - D. 小
 - E. 重空穴
 - F. 轻空穴
- (5) 在通常情况下，氮化镓(GaN)呈()型结构，具有()，它是()半导体材料。
 - A. 纤锌矿型
 - B. 闪锌矿型
 - C. 六方对称性
 - D. 立方对称性
 - E. 间接带隙
 - F. 直接带隙