

半导体中的键和能带

〔美〕 J. C. 菲利普 著

张光华 孟福坤 译

科学出版社

1985

内 容 简 介

本书是半导体中的键和能带方面的一本入门书。全书共分十章：一至四章介绍晶体的结构、共价键和离子键晶体的弹性和压电常数，以及晶体点阵振动；五至八章介绍能带、势垒、电荷密度，以及半导体的光谱和热化学特性；九、十两章介绍杂质在半导体中的状态、特性，以及一些最基本的半导体器件。

本书可作为科研、工程技术人员及大学高年级学生的参考书。

J. C. Phillips

BONDS AND BANDS IN SEMICONDUCTORS

Academic Press, 1973

半导体中的键和能带

[美] J. C. 菲利浦 著

张光华 孟福坤 译

责任编辑 王昌泰

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1985年1月第一版 开本：787×1092 1/32

1985年1月第一次印刷 印张：10 1/4

印数：0001—4,000 字数：228,000

统一书号：13031·2773

本社书号：3855·13—3

定价：2.40 元

目 录

序言.....	xi
第一章 晶体结构.....	1
什么是半导体?	1
能带.....	1
金属、绝缘体和半导体	2
允许的和禁止的能量.....	3
价键.....	5
键的计算.....	5
原子轨道.....	6
杂化轨道.....	7
成键的定义和定则.....	10
键能隙和带能隙.....	12
四面体配位.....	12
层状结构.....	15
萤石键.....	17
相对论性的结构.....	18
硫族化合物.....	20
缺陷和超量化合物.....	20
过渡金属半导体.....	21
键长和半径.....	22
有理化半径.....	23
杂质半径.....	25
层键.....	26

小结	27
第二章 共价键和离子键	28
原子的电子位形	28
原子实的 d 电子	31
普适半导体模型	32
共价键和离子键的特性	32
对称势和反对称势	33
离子性的库尔森定义	33
离子性的泡令定义	34
泡令的定义推广到晶体	35
泡令定义的局限性	36
中间途径	37
同极能隙	38
复杂能隙和共振	39
异极能隙	41
离子性的最新定义	43
离子性定义的统计检验	47
边缘晶体	49
真实(无畸变)的标度	52
内聚能	52
共价成键的巡回特性	56
原子实修正	58
负电性表	59
历史的回顾	61
小结	61
第三章 弹性常数和压电常数	63
应力和应变	63
简谐应变能量	64

不变性条件·····	65
模型力场·····	66
金刚石点阵·····	67
闪锌矿点阵·····	69
切应变常数和离子性·····	70
内应变·····	73
压电常数·····	75
压电效应的由来·····	76
纤锌矿晶体·····	78
黄铜矿晶体·····	81
小结·····	83
第四章 点阵振动 ·····	84
布里渊区·····	84
实验决定 $\omega(\mathbf{k})$ ·····	87
简正模·····	88
模的描述·····	89
和定则·····	89
光学有源模·····	91
红外模和有效电荷·····	92
喇曼有源模·····	93
极化声子·····	94
金刚石型半导体的频散曲线·····	97
静电模型·····	98
闪锌矿型频散曲线·····	101
灰 Sn 的金属化 ·····	102
热膨胀·····	103
杂质原子的振动·····	105
小结·····	106

第五章 能带	107
能带理论的术语.....	107
近自由电子模型.....	108
硅的价带.....	110
琼斯 (Jones) 区.....	110
简化带.....	111
各向同性模型.....	112
久期方程.....	113
各向同性模型的介电函数.....	115
重要的各向异性.....	118
导带.....	119
带边的曲率.....	119
微扰理论.....	120
特殊情形.....	122
原子轨道.....	124
特殊的带结构.....	127
金刚石和硅.....	127
锗和砷化镓.....	128
锑化铟和砷化铟.....	130
灰锡和硫化汞.....	130
有效质量参数.....	131
PbS 族.....	132
小结.....	138
第六章 赝势和电荷密度	139
原子的波函数.....	139
原子的赝势.....	140
晶体势.....	141
晶体的波函数.....	143

原子形状因子·····	144
金属键·····	147
共价键·····	149
离子键·····	150
半导体波函数·····	153
电荷密度·····	154
原子的电荷·····	155
键电荷·····	157
部分离子性的电荷分布·····	160
导带状态·····	163
带边与压力的关系·····	165
能隙与温度的关系·····	166
小结·····	169
第七章 基本光谱 ·····	170
单电子激发·····	171
线光谱和连续(带)谱·····	171
介电函数·····	173
和定则·····	173
直接跃迁阈·····	174
储·····	177
光电子发射·····	179
微分技术·····	184
带间能量·····	185
原子实 d 电子·····	187
原子价的光谱学定义·····	191
带间能量的化学趋势·····	192
自旋-轨道分裂·····	197
晶体场分裂·····	201

非线性极化率	202
小结	203
第八章 半导体热化学	204
内聚能	205
泡令的描述	207
离子性和金属化	213
生成热	213
熔化熵	219
PbS 或 $A^N B^{10-N}$ 族	220
压强引起的相变	223
理想溶液	228
正常溶液	231
准二元合金	232
弯曲参量	234
准二元合金的结晶	236
虚拟晶体模型	236
元素合金中的光跃迁	239
准二元合金的能隙	242
小结	243
第九章 杂质	244
晶体生长和完美性	245
化合物半导体的理想化学配比	245
浅杂质态和深杂质态	246
填隙杂质和替位杂质的扩散	247
分配系数	248
施主和受主	250
等价杂质	252
球状(类氢)模型	253

能带边的简并	257
能谷的各向异性	260
化学移位和中心原胞修正	263
化合物半导体中的杂质态	265
自由激子和束缚激子	269
施主-受主对和等价杂质对	271
自补偿	273
多价杂质	274
过渡金属杂质	276
小结	276
第十章 势垒、结和器件	277
费米能级	277
能带弯曲	279
金属-半导体接触	281
p-n 结	285
载流子注入和俘获作用	289
结型晶体管	292
隧道二极管	293
雪崩二极管	296
为什么要用 Si?	297
微波的进展	300
发光	304
结型激光器	305
谷间转移振荡器	308
半导体和材料科学	309
参考文献	311

第一章 晶体结构

什么是半导体?

近代晶体电子学以既非金属又非绝缘体的材料为基础, 这样的材料称为半导体, 它们的电学性质介乎金属和绝缘体之间. 这是由于半导体中电子能级的排列颇为特殊之故.

在孤立原子内, 发现电子处在一些分立的确定状态中, 这些状态的能量差为量子的能量. 在氢原子内, 被质子束缚的那个电子就可以处在许多不同的状态中.

电子在状态 α 中的几率分布为

$$P_{\alpha}(\mathbf{r}) = |\psi_{\alpha}(\mathbf{r})|^2, \quad (1.1)$$

式中 $\psi_{\alpha}(\mathbf{r})$ 是波幅. 用 E_{α} 表示状态 α 的能量.

能带

现在考虑由 N 个原子组成的一个系综, 每个原子具有一组分立的能级 $E_{\alpha}(i)$, 其中 $i = 1, \dots, N$ 标记原子, 这些原子集合起来便形成晶体. 令 ΔE_{α} [此值是一个电子伏 (eV) 的数量级] 表示原子能级的平均间距. 当这些原子集合到一起时, 原先受一个核的引力势束缚的电子开始与其它核的电势相互作用. 相互作用使每个能级 E_{α} 发生移动, 最后使以前分裂的能级变成能量间距数量级为 δ 的能带:

$$\delta = \Delta E_{\alpha} / N. \quad (1.2)$$

当间距 δ 远小于 kT 时, 即在室温情形下,

$$\delta \ll kT \sim \frac{1}{40} \text{ eV} \quad (1.3)$$

时,该间距 δ 变得可以忽略不计. 因而,几百个原子按照固体的密度集合起来,在许多方面已经表现出象固体一样的性质. 实际上,每组能级在固体中都形成一个连续的能带.

电子在这些能级中如何分布呢? 在温度为零度的非磁性晶体,按照泡利不相容原理,相反自旋的两个电子填满可占据的最低轨道能级. 在较高的温度下,电子在标号为 n 的较低能级中的分布几率为

$$P_n = \frac{2}{\exp[(E_n - E_F)/kT] + 1} \quad (1.4)$$

式中 E_F 是费米能量. 通常 $E_F \gg kT$, 因此式 (1.4) 对应于一个稍稍展宽的阶跃函数,在 $E_n \ll E_F$ 的情形下,该函数等于 2; 在 $E_n \gg E_F$ 的情形下,该函数等于零.

金属、绝缘体和半导体

现在把金属定义为这样一种材料,在纯净状态下, E_F 处在电子能态密度 $\rho(E)$ 不为零的区域

$$\rho(E) = dN(E)/dE, \quad (1.5)$$

式中 $N(E)$ 是单位体积内的电子态数,因而对于金属 $\rho(E_F) \neq 0$. 另一方面,在 $T = 0$ 的情形下,纯净绝缘晶体,占据的最高电子态和未占据的最低电子态间有一个宽能隙. 在纯净的晶体中,费米能量 E_F 约落在该能隙的中央. 碱金属卤化物是典型的绝缘体,它们的能隙为 $5-10\text{eV}$ 数量级.

定性地讲,半导体是能隙为一到两个 eV 或更窄的绝缘体 [如果能隙恰好为零,而且 $\rho(E_F) = 0$, 则态密度随 $|E - E_F|$ 的增加而线性地增加. 这就是所谓半金属. 这些半金属的特性在某些方面类似于半导体]. 例如,两种最普通的半导体 Si 和 Ge 的能隙分别是 1.1eV 和 0.6eV .

允许的和禁止的能量

在原子态强烈交叠的价态能量区，没有理由先验地推断为什么 $\rho(E)$ 总应该为零，因而人们可以期望发现所有的固体都是金属。然而，晶体内的电子满足薛定谔波动方程，且原子是周期性排列的。人们可以说 $\rho(E) = 0$ 的能量区是电子的禁区，而 $\rho(E) \neq 0$ 的能量区是允许电子存在的区域（见图 1.1）。用具有同轴电缆和包含周期性重复的电学元件的其它电路的电机学模拟方法，可以对这些允许区和禁止区作出经典的解释。对于这些周期性地排列的电路，其电磁波方程的解表明，通带和阻塞带对应于传播电磁波的零衰减和非零衰减。

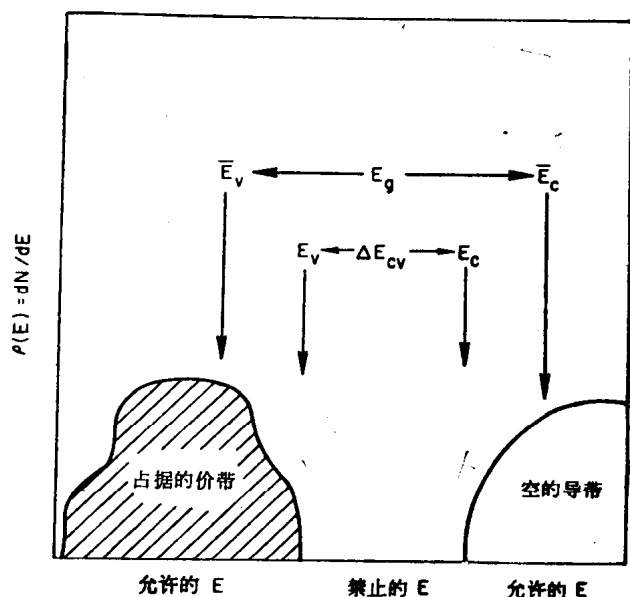


图 1.1 晶体内允许和禁止电子的能量范围。图中也示出了价带和导带以及它们之间的能隙 (ΔE_{cv}) 和平均能隙 E_g 。

在由质点和弹簧组成的周期性排列上传播的机械波具有类似的特性。这些解类同于电子在晶体中允许的和禁止的能量范围。然而，同轴电缆是一维的系统。在三维晶体内，发现沿着任何给定方向传播的电子波都交替地出现允许的和禁止的能量范围。然而，当对比不同方向的允许的和禁止的能量时，不难看出，为了使不同方向的禁止的能量重合，从而同时所有方向建立起能隙，那就必然要出现某种特殊情况。典型情况下，和完全禁止的能量范围 1eV 数量级相比，图 1.1 中所示的被占据的价态能量范围为 10eV 的数量级。这就更加清楚地表明，对半导体而言，波沿着不同方向传播时，不大可能出现禁止的能量范围的重合。另一方面，对于绝缘体而言，在典型的情况下，禁止的能量范围等于或者大于占据的价态能量范围。这样便使绝缘体对于化学的、压力的或温度的变化是非常稳定的。它说明了为什么大多数天然存在的矿物（象 NaCl 和 Al_2O_3 之类）具有宽能隙和绝缘的电学性质。它也使得这些矿物对希望人工控制其性质的那些物理学家来说其价值一般较小。因为它们非常稳定，而稳定性本身恰恰又是这方面的一个障碍。

晶体是由周期性重复排列的原子组成的，按照电机学模拟，在某一方向通过该排列的电子波应表现出阻塞带和通带（禁止的和允许的能量范围）。但是，正如我们所看到的那样，在所有的方向，禁止的能量区重合和价电子的确切数目刚好以这样的方式（将电子填充允许带，刚好填到禁止能量区，就不再进一步填充）存在，在数学上未必是如此。虽然已经知道有几千种晶体是稳定不变的，但是其中只有几种偶尔能产生禁止的能量区在各方向重合（象铬的反铁磁性之类的物理现象，实际上是这种性质的偶然结果）。然而，对半导体来讲，上述论断并非正确，因为已经知道有大量的半导体存在，这些半

导体全都限于与结构及化学组分密切相关的晶体。

众所周知,当分子中的原子之间存在共价键时,分子的能量最低,原子的空间排列通常也依此而定。也可以用这种化学上的图象解释半导体的晶体结构。对某些人而言,电机学模拟可能十分有益,但是由于具备有关性质的半导体如此之多,因此从化学观点来描述它常常更好一些。这是因为所有经典的模拟都带有电机学模型中的基本参数存在有任意不定的弱点之故。

价键

从分子方面的化学实验可知,常常可以用键这一术语来解释分子中电子参数(象图 1.1 中的能隙,即禁止能量的范围 ΔE_{cv}) 的趋势。因为成键的性质取决于原子势,故化学解释代表求解晶体内电子的薛定谔波动方程的一种精简的描述。因为这种描述为了强调重要的趋势而摒弃了许多细微的方面,所以化学方法在数学上不太严格,但这种方法比较直观。我们用它以简化的方法来描写半导体的三维能带以及它从一种材料到另一种材料的变化。当需要特别详细讨论时,我们总可以返回到解薛定谔方程计算能带上来,但是对于许多问题来讲,只要知道原则上能够得到这些能带就够了。

键的计算

在化学理论中,原子间的共价键刚好要多少个价电子才能饱和,实际上并不总是显而易见的,或者换种说法,原子的配位数和化学价之间的关系并不总是显而易见的。在能带论中,按照纯净晶体内刚好有足够的价电子填满全部价带(处在禁带下)和没有一个电子留在导带上(处在禁带之上,见图 1.1)的要求,已经解决了这个问题。因而,从能带的观点来

看,键只是能带填充的一种便于记忆的描述方法。然而,正象 G. N. 刘易斯 (Lewis) 曾指出的(约在 1915 年)那样,利用两个小圆点(对应于一对相反自旋的电子)代表每个键来计算分子中的价电子可能十分奏效。(例如,刘易斯用 $A:B$ 代表 $A-E$ 键)。后来,泡令 (Pauling) 发现,需要把这些概念^[1]推广到晶体内常见的较高的配位数(所做的假定是,当键的数目少于配位数时,实际的键便从一个位置“共振”到另一个位置)。在白锡之类的某些结构中,很难决定共振键的数目。

原子轨道

尽管有这些困难,事实仍然是:用成键术语可以最贴切地描述分子结构和晶态结构间存在的许多类似的问题。用环绕每个原子 α 的原子轨道 $\varphi_{nl}(\alpha)$ 一词可以表达这些类似性。脚标 n 标记原子轨道的主量子数, l 是它的轨道辅量子数, $l=0$ 对应于 s 态, $l=1$ 对应于 p 态, $l=2$ 对应于 d 态。对于每个 l , 有 $2l+1$ 个独立的轨道,重要的价轨道常常是 s 态和 p 态,偶尔也混有一小部分 d 态。对于每个 n 值, s 态和 p 态最多只给出 $1+3=4$ 个价态,一般我们只讨论中性原子内被电子占据的最大 n 值。(具有较小 n 值的电子属于原子实,而具有较大 n 值的状态不大可能是被占据的状态)。

碳、硅和锗的原子价位形是

$$C: (\text{原子实}) + 2s^2 2p^2, \quad (1.6)$$

$$Si: (\text{原子实}) + 3s^2 3p^2, \quad (1.7)$$

$$Ge: (\text{原子实}) + 4s^2 4p^2. \quad (1.8)$$

当这些原子在晶体内形成共价键时,用原子轨道一词来讨论原子中电子的位形就不再合适了。改进它的方法是引进一组新状态,该状态从一个原子指向它最近邻的原子。这种改进对我们现在的讨论已经足够了。

杂化轨道

杂化轨道 χ_n 是原子轨道 φ_{nl} 的线性组合。因此,以碳为例,

$$\varphi_{2s}(\mathbf{r}) = f_{2s}(\mathbf{r}), \quad (1.9)$$

$$\varphi_{2p}(\mathbf{r}) = r^{-1}(x, y \text{ 或 } z)f_{2p}(\mathbf{r}). \quad (1.10)$$

碳的 2s 或 2p 电子的恒定几率或电荷密度的等值线示于图 1.2。杂化轨道混合了原子的 s 和 p 轨道。例如,杂化轨道 χ_{sp} 是

$$\chi_{sp}(\mathbf{r}) = f_{2s}(\mathbf{r}) + (z/r)f_{2p}(\mathbf{r}). \quad (1.11)$$

杂化轨道是两个原子振幅的叠加,相应的几率密度表现出相干效应。因而,当 $\cos\theta = z/r = 1$ (即在 $+z$ 轴方向)时,式 (1.11) 在接近原子半径 $r = r_a$ 处出现最大振幅。这意味着可以用 χ_{sp} 来描写 C 与沿 z 轴上一个原子之间的一个键。

有许多可能的线性组合都能使原子轨道形成杂化轨道,到底哪一种组合能够最好地描写成键状态呢? 例如,我们考虑组合

$$\chi_{sp}^2 = f_{2s}(\mathbf{r}) + [\pm(x/r) \pm (y/r)]f_{2p}(\mathbf{r}), \quad (1.12)$$

$$\chi_{sp}^3 = f_{2s}(\mathbf{r}) + [\pm(x/r) \pm (y/r) \pm (z/r)]f_{2p}(\mathbf{r}), \quad (1.13)$$

这些组合分别指向 $(\pm 1, \pm 1, 0)$ 和 $(\pm 1, \pm 1, \pm 1)$ 的方向。与这些轨道相应的状态等值线如图 1.2 所示。

严格说来,在式 (1.11)–(1.13) 中,每个 χ_{sp} 均应当乘以归一化因子 $(1+n)^{-1/2}$ 。在定性地讨论时,可以应用这些轨道的定向特性。例如考虑烃分子中 C-H 键长度的变化。按照图 1.2,四面体杂化轨道 sp^3 离核凸出最远,而 sp 轨道则离核凸出最近。这与观察到的 C-H 键的长度是一致的,该键的长度是按照四面体 (sp^3 , C_2H_6) 的长度 $>$ 三角形 (sp^2 , C_2H_4) 的长度 $>$ 对角线 (sp , C_2H_2) 的长度变化的。

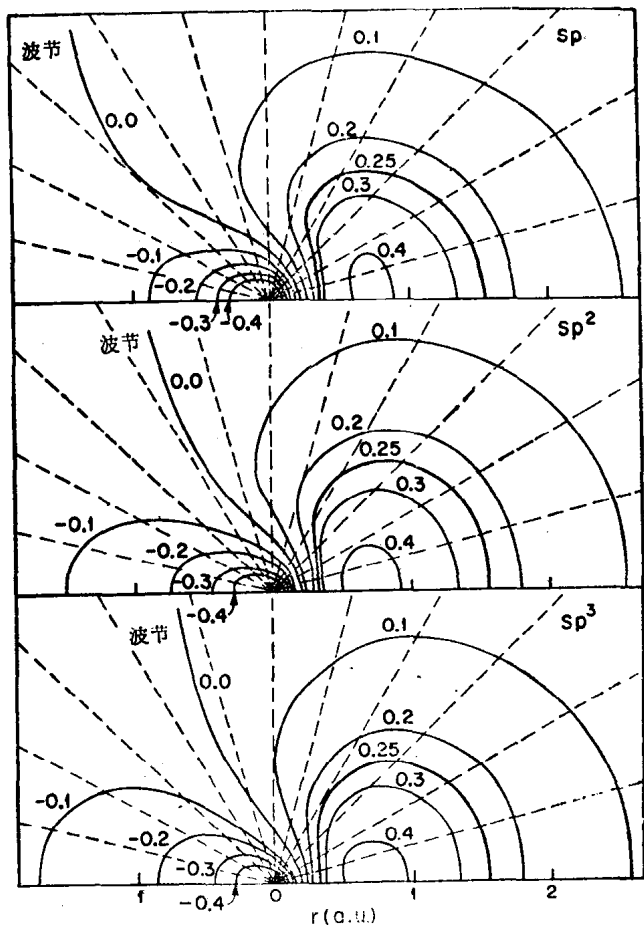


图 1.2 杂化碳原子轨道 sp^n 的恒定波函数的振幅等值线。碳的共价半径约为 1.5 Bohr 单位, 对应于振幅为 0.25 的等值线如图中的粗线所示[引自 W. E. Moffitt 和 C. A. Coulson, *Phil Mag*, Ser7, **38**, 634 1947]。

一般情况下, 惯常形成杂化键轨道的原子轨道并不是原子基态中被占据的那些轨道。例如, 金刚石的原子基态价位形[方程 (1.6)] 是 $2s^2 2p^2$, 而适合于金刚石晶体结构的杂化位