

宽禁带半导体金刚石 辐照缺陷的光致发光与光致变色

王凯悦 著



科学出版社

宽禁带半导体金刚石辐照缺陷的 光致发光与光致变色

王凯悦 著

科学出版社

北京

内 容 简 介

金刚石具有宽禁带、高热导率、高本征温度、高载流子迁移率、高击穿电压及良好的抗辐射特性等优点,被认为是新一代理想的半导体材料,制成的金刚石场效应管、肖特基二极管等器件可在航空航天等恶劣条件下工作。在作者近10年来从事宽禁带半导体金刚石晶体缺陷表征研究工作的基础上,本书系统地介绍金刚石本征缺陷与杂质缺陷的光致发光特性,并在此基础上构建缺陷结构模型,揭示光致变色机理。

本书可作为高等院校、科研院所材料及物理等相关专业师生的参考书,对从事半导体研究、生产与应用的科技和管理工作者也具有较大的参考价值。

图书在版编目(CIP)数据

宽禁带半导体金刚石辐照缺陷的光致发光与光致变色 / 王凯悦著.

—北京: 科学出版社, 2018.6

ISBN 978-7-03-057665-1

I. ①宽… II. ①王… III. ①金刚石-光致发光 IV. ①O482.31

中国版本图书馆CIP数据核字(2018)第122290号

责任编辑: 阙 瑞 / 责任校对: 郭瑞芝
责任印制: 师艳茹 / 封面设计: 迷底书装

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>

河北鹏润印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2018年6月第一版 开本: 720×1000 1/16

2018年6月第一次印刷 印张: 9 插页: 2

字数: 186 000

定价: 68.00元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

前 言

金刚石具有宽禁带、高热导率、高本征温度、高载流子迁移率、高击穿电压及良好的抗辐射特性等优点,被认为是新一代理想的半导体材料,制成的金刚石场效应管、肖特基二极管等器件可在高电压、高频率、高功率等恶劣条件下工作。金刚石晶体在生长过程及后期半导体器件的辐照处理过程中都会产生一些点缺陷,这些点缺陷对金刚石半导体性能影响很大。那么,如何表征金刚石中的这些点缺陷?它们的原子结构及电荷状态如何?利用X射线衍射仪、扫描电镜等材料表征手段是无法实现的。金刚石的禁带宽、欧姆接触差等性质,使得人们很难采用接触法来研究金刚石的微观缺陷。光致发光光谱作为一种对缺陷敏感但对晶体不产生损伤的非接触式显微测试方法,可用于表征金刚石半导体器件的微观缺陷,研究缺陷在晶体三维空间的分布情况。

本书系统地介绍金刚石本征缺陷与杂质缺陷的光致发光特性,并在此基础上构建缺陷结构模型,揭示光致变色机理。全书共7章,第1章主要讲述金刚石的基本性质及国内外研究现状。第2章主要从结晶学及能带结构理论、光学跃迁等方面介绍金刚石的理论基础。第3章讲述金刚石辐照缺陷引入与表征。第4~6章详细研究未掺杂、氮掺杂、硼掺杂三种金刚石辐照缺陷的光致发光与光致变色。第7章对本书研究进行总结。

在本书撰写过程中,孔繁晔博士与张宇飞、王慧军、常森等研究生协助完成文献收集、图表绘制和文字编辑等工作;在本书的框架设计、数据分析讨论及具体写作过程中,得到了布里斯托大学英国皇家院士 John W. Steeds 教授、天津大学李志宏教授、西安交通大学王宏兴教授等金刚石领域专家的关注与帮助,在此向他们谨表衷心感谢。

本书的出版还得到了国家自然科学基金委员会青年科学基金项目(No. 61705176)、中国博士后科学基金第62批面上资助一等资助(No.2017M620449)、中国博士后科学基金第11批特别资助(No. 2018T111056)、山西省关键基础材料协同创新中心和太原科技大学材料科学与工程学院的大力支持。

由于作者水平有限,书中难免存在不足和疏漏之处,恳请专家和读者批评指正。

王凯悦

2018年3月8日

目 录

前言

第 1 章 金刚石的基本性质	1
1.1 金刚石的分类	1
1.2 金刚石的结构	2
1.3 金刚石的性质及应用	2
1.4 金刚石的生长	3
1.4.1 高温高压法	3
1.4.2 化学气相沉积法	5
1.4.3 金刚石的硼掺杂	5
1.5 光学中心的命名	5
1.6 国内外研究现状分析	6
1.6.1 辐照金刚石	6
1.6.2 光致发光技术	7
1.7 本书的研究内容	7
第 2 章 金刚石的理论基础	8
2.1 结晶学及能带理论	8
2.1.1 晶格	8
2.1.2 晶向与米勒指数	8
2.1.3 倒易点阵与布里渊区	8
2.1.4 禁带的产生	10
2.1.5 施主与受主	12
2.1.6 声子与 Raman 散射	13
2.2 电子辐照	14
2.2.1 优势	14
2.2.2 电子能量	15
2.2.3 电子渗透的深度	15
2.2.4 电子剂量	16
2.2.5 辐照区域	16
2.3 金刚石点缺陷	16
2.3.1 本征点缺陷	16

2.3.2	杂质缺陷	18
2.3.3	热激活能	20
2.4	光致发光与光学跃迁	20
2.4.1	光致发光	20
2.4.2	辐射跃迁	21
2.4.3	Huang-Rhys 因子	23
2.4.4	Jahn-Teller 效应	24
2.4.5	振动结构与局部振动模	25
2.5	外加场的作用	26
第 3 章	金刚石辐照缺陷引入与表征	27
3.1	金刚石试样的制备	27
3.2	透射电子显微镜	28
3.3	低温 PL 光谱及 Raman 光谱	29
3.3.1	低温冷却	30
3.3.2	Renishaw 激光共聚焦显微 Raman 光谱仪	30
3.4	激光共聚焦显微 Raman 光谱仪的校正	31
3.5	WiRE TM 软件	32
3.5.1	软件的设置	32
3.5.2	光谱的采集	33
3.5.3	线扫描与面扫描	33
3.5.4	曲线的拟合	34
3.6	退火	35
第 4 章	II a 型金刚石辐照缺陷的光致发光与光致变色	36
4.1	引言	36
4.2	光学中心	38
4.2.1	Raman 峰	41
4.2.2	3H 中心	41
4.2.3	GR1 中心	43
4.2.4	515.8nm、533.5nm 及 580nm 中心	44
4.3	实验条件的影响	46
4.3.1	辐照电子剂量	47
4.3.2	剂量速率	49
4.3.3	辐照温度	51
4.3.4	辐照电压	51
4.3.5	测试温度	54

4.3.6 局部应力	55
4.4 紫外激光激发与光致变色	58
4.5 光学中心的空间分布	60
4.5.1 辐照平面方向	60
4.5.2 深度方向	62
4.6 退火	66
4.7 扫描电子显微镜	74
第 5 章 I 型金刚石辐照缺陷的光致发光与光致变色	77
5.1 引言	77
5.2 光学中心	81
5.3 紫外激光激发与光致变色	85
5.4 退火	89
5.5 扫描电子显微镜	94
5.6 杂质氮在晶体中的分布情况	97
5.7 缺陷结构与电荷状态	102
5.7.1 3H 中心	102
5.7.2 515.8nm、533.5nm 与 580nm 中心	104
5.7.3 523.7nm 中心与 626.3nm 中心	105
5.8 NV 中心的相互转化	107
第 6 章 II b 型金刚石辐照缺陷的光致发光及光致变色	108
6.1 引言	108
6.2 光学中心	113
6.2.1 635.7nm 中心	114
6.2.2 666.0nm 中心	115
6.2.3 648.1nm 中心	116
6.2.4 其他光学中心	117
6.3 光致变色及热致变色	117
6.4 扫描电子显微镜	124
6.5 缺陷结构模型	126
6.5.1 635.7nm/666.0nm 中心(DB1 中心)	126
6.5.2 648.1nm 中心	127
6.6 光致变色与热致变色	127
第 7 章 总结	129
参考文献	132
彩图	

第 1 章 金刚石的基本性质

金刚石在千年前就已经被发现了，古希腊科学家将其命名为“Invincible”，但由于金刚石是由碳原子组成的，天然存在的极少。天然金刚石是在很深的地壳中极高温高压下形成的，然后经火山喷发带至地表，最终形成矿石。

1.1 金刚石的分类

纯净的金刚石是无色透明的，但几乎所有的金刚石中都存在或多或少的杂质，很大程度上影响了材料的品质及颜色(如黄色、蓝色、绿色、橙色等)。最常见的杂质就是氮^[1,2]，其次是硼。按照金刚石氮含量的高低，可将金刚石分为两大类：I 型与 II 型。

I 型金刚石的含氮量为 20~500ppm^①(parts per million)，因此氮是 I 型金刚石中最主要的杂质；而 II 型金刚石含氮量低于 10ppm。为了方便地研究金刚石，按照其缺陷类型与吸收光谱(氮原子的存在形式)可将金刚石进一步分类，如表 1-1 所示。

表 1-1 金刚石的分类

类型	特征	电阻率/($\Omega \cdot \text{cm}$)
I a	A 型团聚(两个最近邻的取代氮原子团聚)、N3 中心或 B 型团聚(四个取代氮原子的团聚)；A 边带、B1 峰、B2 峰	$>10^{15}$
I b	孤立的取代氮原子，浓度可高达 500ppm；吸收峰在 0.14eV 与 0.167eV 处	$>10^{15}$
II a	氮仍然是最主要的杂质，但它的浓度不大于 10ppm；II a 型金刚石是一种非常纯净的无色透明晶体，自然界中存在极少；其近紫外的基本吸收边带位于 5.5eV 处，远红外边带位于 0.5eV 处	$>10^{13}$
II b	杂质以硼为主；受主边带、自由载流子吸收；p 型半导体	150

① ppm 为 10^{-6} 量级

1.2 金刚石的结构

金刚石的布拉维点阵是面心立方结构，有两种基本原子： $(0, 0, 0)$ 与 $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ ，如图 1-1 所示。晶胞内每个碳原子与四个最近邻的碳原子连接，呈正四面体结构，与 Si、Ga 结构相同。其结构是由两套面心立方格子沿立方体晶胞的对角线错开 $\frac{1}{4}$ 套构而成的复式晶格。

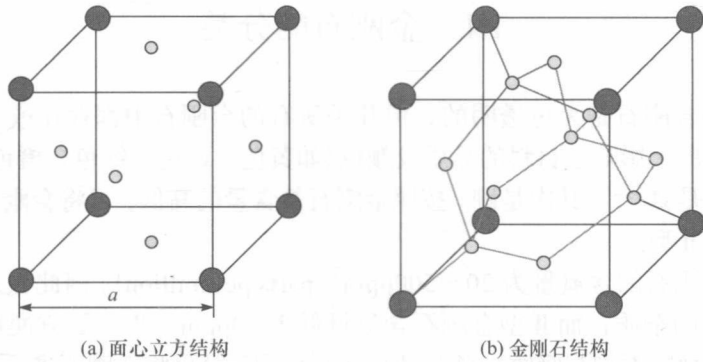


图 1-1 金刚石的结构示意图

杂化轨道理论可用于解释共价键的性质与对称性，对于碳原子来说，存在三种杂化轨道： sp^1 、 sp^2 、 sp^3 。其中 sp^3 杂化时，每个碳原子与四个最近邻的碳原子形成共用电子对，即形成四个 σ 键，为正四面体结构，这种严格的杂化方式形成了金刚石； sp^2 杂化形成了另一种常见的同素异形体——石墨，它是由每个碳原子与最近邻的三个碳原子形成共用电子对，从而形成三个 σ 键。因为 sp^2 杂化后三个轨道在同一个平面内，所以这些碳原子都在同一平面内。

金刚石中原子间距为 0.154nm，晶胞参数为 0.357nm，其填隙率约为 34%。自然界中最常见的同位素是 ^{12}C ，此外还存在约 1.049%的 ^{13}C ，以及更加稀少的放射性 ^{14}C 。

1.3 金刚石的性质及应用

金刚石是一种重要的宽禁带半导体材料。它的间接带隙约为 5.47eV，这使得纯净的金刚石在所有可见光区域内都是透明的，因此可用作军事及太空工程中的

透明窗口。

金刚石具有良好的抗辐射特性，因此它是制作粒子探测器与辐射探测器的理想材料。金刚石还具有高热导率、高载流子迁移率以及极高的击穿电压，与其他半导体材料的电学性能比较见表 1-2^[3, 4]。因此通过掺杂制得的金刚石 p-n 结，具有优异的电学性能。

表 1-2 金刚石与其他常见半导体材料电学性能的对比

	Si	GaAs	a-GaN	4H-SiC	6H-SiC	金刚石
带隙/eV	1.1	1.4	3.4	3.3	3.0	5.47
禁带特点	间接	直接	直接	间接	间接	间接
载流子迁移率/(cm ² /Vs): 电子与空穴	1400, 600	8500, 400	2000, 100	900, 100	450, 50	2150, 1700
热导率/[W/(cm·K)]	1.5	0.46	1.3	3.3	3.5	25
击穿电压/(10 ⁵ V/cm)	3.0	4.0	40	20	20	50~200

当然，要想把金刚石广泛用于器件的制备，必须克服以下两个难题。

一是金刚石 n 型掺杂困难。关于金刚石的 p 型掺杂的报道很多，硼是最常见的受主原子，其受主能级位于价带之上约 0.37eV 处^[5]。目前关于 n 型掺杂的研究主要集中在硫^[6]和磷^[7, 8]，这两种原子理论上可以形成 n 型掺杂。磷可在禁带中形成非常浅的施主能级，约在导带之下 0.6eV 处；早期的一些研究发现硫在位于导带之下约 0.35eV 处也可形成非常浅的施主能级。然而近期的研究表明，更有可能用于制备 n 型金刚石的是磷而不是硫^[9]。另外，氮也是金刚石中常见的深能级施主原子，其施主能级位于导带之下约 1.7eV 处^[10]。

二是生产大尺寸、高品质的金刚石成本很高。这就要求必须克服金刚石生产中的很多问题，既要控制金刚石的生长速度，又要保证其生长的品质，还要能够降低成本，并批量生产。目前关于金刚石的合成主要有两种方法，见 1.4 节。

1.4 金刚石的生长

金刚石的合成方法主要有高温高压^[11, 12](high temperature and high pressure, HTHP)和化学气相沉积^[13](chemical vapour deposition, CVD)两种方法。

1.4.1 高温高压法

这种合成技术必须在一个可以承受 1500K、100kbar (1bar=10⁵Pa) 温度和压力

的反应舱内进行，因为只有高温高压下碳原子才会以 sp^3 杂化方式团聚，形成金刚石，其温度-压力相图见图 1-2。

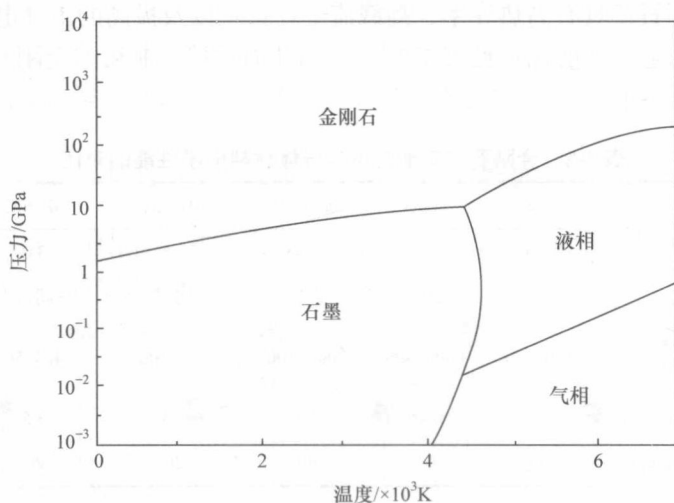


图 1-2 金刚石的温度-压力相图

常见的方法就是温度梯度法合成金刚石，其组装图见图 1-3，首先在舱底加入少量的金刚石晶种，然后加入金属触媒(常见的是镍、铁或钴)，最上边是碳源(经常是石墨)。金刚石生长的关键就在于在晶种、金属触媒及碳源方向形成温度梯度。当碳源被加热至 1500K 左右时，其温度明显高于晶种处的温度，碳原子就会由碳源向晶种方向扩散，中间经过液态的触媒，然后在晶种上沉积。而晶种随着温度梯度的持续存在而不断地生长，也确保了碳原子不会被重新溶回触媒中。

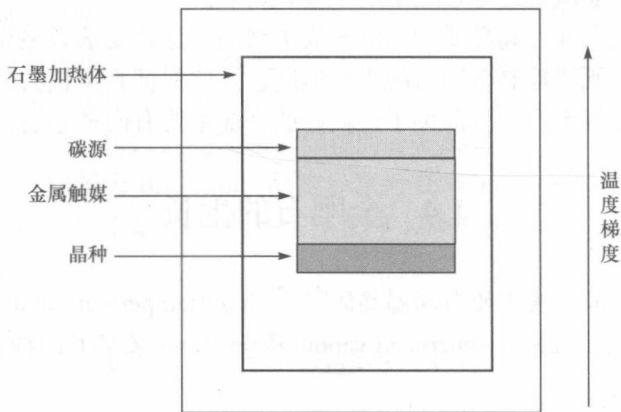


图 1-3 高温高压合成舱内的结构

1.4.2 化学气相沉积法

20 世纪 90 年代, 使用 CVD 法终于成功地合成了金刚石, 需要的温度和压力都明显小于 HTHP 法。标准的合成舱内装有氢气, 其中含有少量 (~1%) 的甲烷, 记作 1%CH₄/H₂。舱内压力很低, 约为 1/10 大气压, 衬底经常选用钼或硅。所有的 CVD 技术都需要一种含有碳原子的前驱体气体分子, 通过灯丝加热、微波等离子、燃烧等进行活化。当衬底温度高达 1000~1400K 时, 在衬底之上就开始沉积金刚石薄膜。

在 CVD 法合成金刚石的温度及压力下, 石墨是最稳定的同素异形体。要想在衬底上把石墨转化为金刚石, 反应必须在氢气氛围下进行。利用热激活或电子轰击, 将氢分子转化为氢原子, 氢原子可以与甲烷及其他非金刚石形式的碳反应, 形成激活态的碳原子, 并扩散至衬底上, 形成金刚石薄膜。该过程中氢原子起到了重要的作用, 氢原子中的单电子有利于防止金刚石生长结束时表层石墨化。

1.4.3 金刚石的硼掺杂

硼是金刚石中最常见的受主原子, 其受主能级位于价带之上约 0.37eV 处^[5]。HTHP 法合成时, 只需在合成舱内加入硼粉即可; 而 CVD 法合成时, 需要将 B₂H₆ 与 H₂ 预混合后, 按照一定流速引入反应气体 CH₄ 中, 从而将硼引入反应体系。当然也可以用硼粉、H₃BO₃ 作为添加剂或在衬底处放置一片 B₂O₃ 薄片。另外一种方法就是离子注入法, 但这种方法得到的试样中硼分布是不均匀的。

1.5 光学中心的命名

光学系统中最重要的就是零声子线 (zero phonon line, ZPL), Clark 等^[14]引入字母来标识金刚石的光学中心, 见表 1-3。当然研究中会观察到很多其他的零声子线, 尤其是光致发光 (photoluminescence, PL) 光谱中, 也用相应的字母来标识, 单位是 eV 或 nm。

表 1-3 Clark 等引入的零声子线命名

试样	零声子线命名	范围
天然金刚石	N (nature diamond)	N1 (1.50eV) ~ N9 (5.26eV)
普通辐照金刚石	GR (general radiation)	GR1 (1.67eV) ~ GR8 (3.00eV)
辐照 II 型金刚石	TR (type II radiation)	TR12 (2.64eV) ~ TR17 (2.83eV)
热处理金刚石	H (heat treatment)	H1 (0.18eV) ~ H18 (3.56eV)

1.6 国内外研究现状分析

半导体材料的发展是一个国家国防科技水平的重要标志。第一代半导体材料硅的问世,使得电子信息产业飞速发展,其主要应用于低压、低频、中功率晶体管及光电探测器,但随着半导体材料的迅猛发展,现有的半导体材料,如 Si、GaAs 等,越来越不能满足社会发展的需要,人们对应用于高电压、高频率、高功率等苛刻条件下的宽禁带半导体材料要求越来越迫切。金刚石具有宽禁带、高热导率、高本征温度、高载流子迁移率、高击穿电压及良好的抗辐射特性等优点,被认为是新一代理想的半导体材料,制成的金刚石场效应管、肖特基二极管等器件可在航空航天等恶劣条件下工作。

半导体掺杂最常见的手段是离子注入,离子注入的同时产生了大量的间隙原子及空位等本征缺陷,这些缺陷结构对半导体器件的宏观性能影响很大。低功率 Si 电子器件制备工艺中,经常采用中子嬗变掺杂来实现大面积 n 型掺杂,利用电子辐照方式来控制载流子寿命,这种工艺在金刚石半导体器件中也能用到。

实际上,金刚石晶体在生长过程及后期半导体器件的辐照处理过程中都会产生一些微观缺陷,这些微观缺陷对金刚石半导体器件宏观性能影响很大,因此建立金刚石半导体器件的微观缺陷结构与宏观性能之间的对应关系具有重要的研究意义。那么,如何表征金刚石半导体器件中的这些微观缺陷?它们的结构及电荷状态如何?利用 X 射线衍射、扫描电镜等材料表征手段是无法实现的。金刚石的禁带宽、欧姆接触差等性质,使得人们很难采用接触法来研究金刚石的微观缺陷。

PL 光谱作为一种对缺陷敏感但对晶体不产生损伤的非接触式显微测试方法,可用于表征金刚石半导体器件的微观缺陷,研究缺陷在晶体三维空间的分布情况。辐照金刚石的 PL 光谱中存在很多发光信号(称为“光学中心”),每个光学中心都对应着一种电荷状态下的微观缺陷。然而,目前对于 PL 光谱中很多光学中心对应微观缺陷的结构及电荷状态仍然不清楚,因此在建立金刚石半导体器件微观缺陷结构与宏观性能之间的对应关系之前,必须弄清楚 PL 光谱中光学中心对应的缺陷结构及电荷状态。

1.6.1 辐照金刚石

目前,国内关于金刚石辐照缺陷表征的研究匮乏,虽然较为相关的研究有一些,如吉林大学超硬材料国家重点实验室^[15]、中国地质大学珠宝学院^[16]、四川大学物理科学与技术学院^[17]、山东大学晶体材料国家重点实验室等^[18]。国外关于金刚石辐照缺陷的研究开始于 1904 年,William Crookes 首次利用镭发射出的 α 粒子

对金刚石进行辐照研究^[19]。实验成功地引入丰富的缺陷结构,使得原来无色透明的晶体变成蓝绿色。自此以后,辐照金刚石的研究引起了人们的极大兴趣,中子、 γ 射线、离子及电子等逐渐被应用于此领域^[20,21]。

标准的电子辐照都是在 Van de Graaff 发生器中完成的,但辐照电子能量过高(1~2meV),可穿透整个金刚石,从而形成过多的复杂缺陷。本书采用的电子辐照是由 Philips EM430 透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM)实现的,且在 TEM 中附加了一个带有磁场的弯曲光路,成功地除去了粒子束中电子以外的其他杂质,这使得作用于试样的粒子只有电子。另外,该 TEM 电子能量最高为 300keV,刚好大于金刚石中碳原子的位移阈能(~97keV),因此不会引起金刚石中碳原子间的多级碰撞,只能形成简单的、孤立的点缺陷。事实证明 TEM 还具有很多其他优点,如光束可聚焦成需要的尺寸、选区辐照等。

1.6.2 光致发光技术

PL 技术是一种研究材料缺陷的重要工具,它最大的优点就是对缺陷敏感且对材料无损坏。相比之下,阴极射线发光(cathodeluminescence, CL)光谱具有很多劣势,如获得低温很难、加速电压不可调节、能量太高使得部分缺陷中心发生离子化(或电荷转移)等。

另外,PL 技术还可以研究几微米范围内的点缺陷及杂质分布情况,而吸收光谱作为宏观测试容易引起人们的质疑;薄膜较厚时,吸收光谱中信号比较杂乱,而这些对 PL 光谱的品质及灵敏度没有影响。

1.7 本书的研究内容

本书采用透射电镜近阈能辐照技术,对 II a 型、I 型、II b 型等多种金刚石进行电子辐照以形成孤立的点缺陷,通过研究 PL 光谱中光学中心的振动光谱、扩散情况,以及应力、杂质、紫外激光照射对光学中心强度与分裂情况的影响,结合同位素辅助技术,根据同位素引起缺陷质量变化而造成局部振动模偏移的特征,最后阐明金刚石光学中心对应的缺陷结构及电荷状态,并揭示其光致变色机理,为金刚石半导体器件制备及性能调控提供理论基础。

首先,从结晶学、能带结构理论、光学跃迁等方面介绍金刚石的理论基础(第 2 章);其次,介绍金刚石辐照缺陷引入及表征,包括金刚石制备、辐照缺陷引入、低温 PL 光谱及数据处理等(第 3 章);再次,详细研究未掺杂、氮掺杂、硼掺杂三种金刚石辐照缺陷的光致发光及光致变色研究(第 4~6 章);最后对本书研究要点进行总结(第 7 章)。

第 2 章 金刚石的理论基础

2.1 结晶学及能带理论

2.1.1 晶格

为了描述晶体的空间结构，定义三个基本平移矢量(\mathbf{a} 、 \mathbf{b} 、 \mathbf{c})，那么晶体就是由它们所确定的一个点阵上的原子所构成的。从任意一个点 \mathbf{r} 经平移至 \mathbf{r}' 时，它们的原子排列相同，那么

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} + u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c} \quad (2-1)$$

其中， u 、 v 、 w 为任意整数。

如果 \mathbf{a} 、 \mathbf{b} 、 \mathbf{c} 为一个平行六面体的三条邻边，那么该平行六面体就是一个初基平行六面体，点阵的平移操作定义为：晶体通过平移矢量

$$\mathbf{T} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c} \quad (2-2)$$

平行于自身的位移，任意两阵点都以这种形式的矢量连接起来。

2.1.2 晶向与米勒指数

为了更好地描述晶胞内原子及晶面的空间分布，定义米勒指数来表征晶向及晶面。如图 2-1 所示，一个晶面分别交三个轴于 A 、 B 、 C 三点。 \mathbf{a} 、 \mathbf{b} 、 \mathbf{c} 为初基矢量，晶格参数分别为 a 、 b 、 c 。那么 OA 、 OB 、 OC 分别为平面在三个矢量上的截距，且均为晶格参数的整数倍，如图 2.1 所示分别为 $(a, 2b, 3c)$ ，定义：

$$h : k : l = OA^{-1} : OB^{-1} : OC^{-1} \quad (2-3)$$

取 (hkl) 的最小整数比，即为晶面指数(米勒指数)，图中晶面 ABC 的米勒指数为 (632) 。

2.1.3 倒易点阵与布里渊区

定义倒易点阵：

$$\mathbf{A} = 2\pi \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}} \quad \mathbf{B} = 2\pi \frac{\mathbf{c} \times \mathbf{a}}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}} \quad \mathbf{C} = 2\pi \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}} \quad (2-4)$$

其中, a 、 b 、 c 为晶格点阵的初基矢量, 那么 A 、 B 、 C 为倒易点阵的初基矢量。

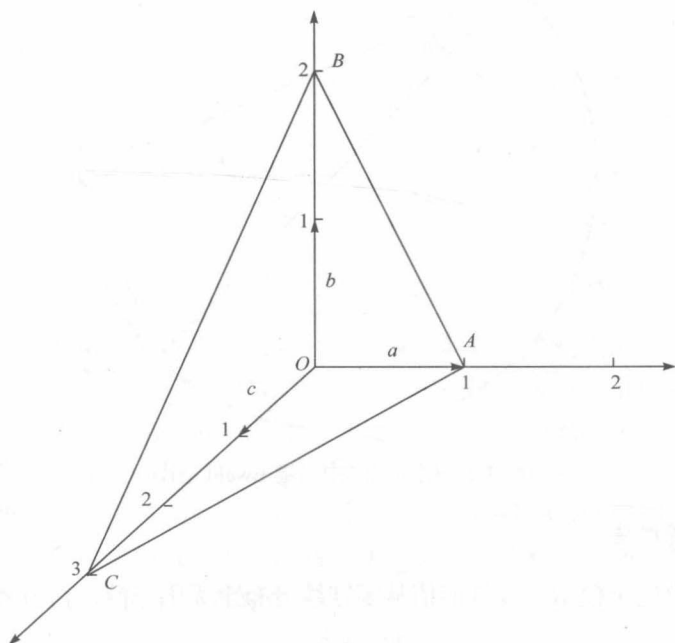


图 2-1 晶面在三个坐标轴的截距分别为 a 、 $2b$ 、 $3c$, 则该晶面的米勒指数为 (632)

定义倒易点阵中的任意矢量

$$\mathbf{G} = h\mathbf{A} + k\mathbf{B} + l\mathbf{C} \quad (2-5)$$

Kittel 和 Blakemore^[22, 23]推导出 \mathbf{G} 与真实点阵中 (hkl) 的关系为

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{G_{hkl}} \quad (2-6)$$

其中, h 、 k 、 l 为整数。

在倒易空间内, 布里渊区对衍射条件

$$2\mathbf{k} \cdot \mathbf{G} = G^2 \quad \text{或} \quad \mathbf{k}' \cdot \frac{1}{2}\mathbf{G} = \left(\frac{1}{2}G\right)^2 \quad (2-7)$$

给予了生动的几何解释, 作一个平面, 垂直平分矢量 \mathbf{G} , 由原点到这个平面的任何矢量 \mathbf{k} 都满足衍射条件, 见图 2-2。

如果入射光满足方程(2-7)的大小与方向, 就会发生衍射, 且衍射束在矢量 $\mathbf{k}-\mathbf{G}$ 的方向上。倒易点阵的中央晶胞被称为第一布里渊区, 它是由原点出发的诸倒易点阵矢量的垂直平分平面组成的、完全封闭的最小体积。

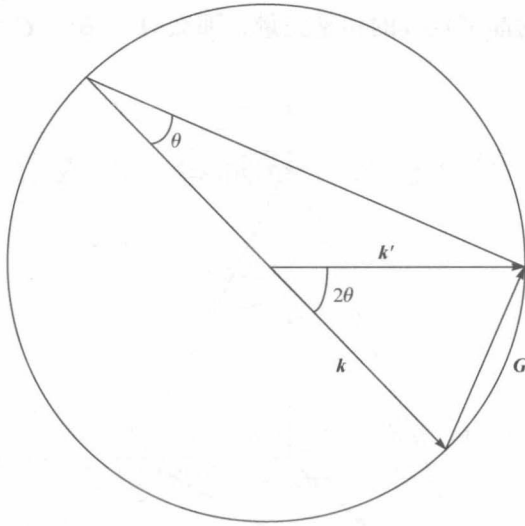


图 2-2 倒易点阵中二维 Ewald 造图

2.1.4 禁带的产生

根据自由电子模型，容许能值从零连续分布至无限，薛定谔方程：

$$\varepsilon_k = \frac{\hbar^2}{2m}(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \quad (2-8)$$

按照边长为 L 的立方体的周期性边界条件， k 取值为

$$k_x, k_y, k_z = 0; \pm \frac{2\pi}{L}; \pm \frac{4\pi}{L}; \dots \quad (2-9)$$

自由电子波函数的形式为

$$\psi_k(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad (2-10)$$

它们表示行波，且携带动量 $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ 。

通常采用近自由电子模型来描述晶体的能带结构，即认为价电子仅仅受到离子实(原子核和内层电子看成一个离子实)的周期势场的微扰。晶体中电子波的布拉格反射是能隙形成的起因，由此产生一些相当大的能量区间内不存在薛定谔方程的类波解，如图 2-3 所示。

对于点阵常数为 a 的一维线型固体，图 2-3 中定性地表示了能带结构的低能部分，其中图 2-3(a)为自由电子模型；图 2-3(b)为近自由电子模型，两图类似，但图 2-3(b)在 $k = \pm\pi/a$ 处有一个能隙；一维情况下的衍射条件为

$$k = \pm \frac{1}{2}G = \pm n\pi/a \quad (2-11)$$