

高等学校试用教材

固体物理学

下 册

方俊鑫 陆栋 主编

上海科学技术出版社

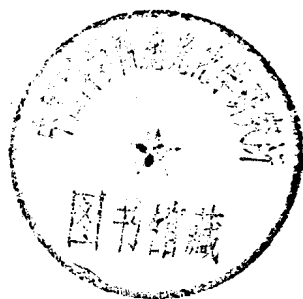
高等学校试用教材

固体物理学

(下 册)

方俊鑫 陆 栋 主编

KG24/54
(KG24/51)



上海科学技术出版社

内 容 提 要

本书论述固体物理学的基础理论,分上下两册。上册内容包括晶格结构、缺陷和固体电子论;下册叙述固体物理学中若干专门性的课题。

本书上册可作为综合性大学物理专业固体物理学基础课的试用教材,下册可作为专门组或研究生的选读材料或参考教材。本书也可供师范院校物理系和工科院校有关专业选用。

固 体 物 理 学

(下 册)

方俊鑫 陆 栋 主编

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路450号)

新华书店上海发行所发行 上海群众印刷厂印刷

开本 850×1156 1/32 印张 14.375 字数 378,000

1981年12月第1版 1982年10月第2次印刷

印数 13,001—18,000

统一书号: 13119·949 定价: (科四)1.60元

53.8.9
1(7)

序

固体物理学教材一般包括三部分内容:晶格理论、固体电子理论以及固体物性的专论。本书上册为前两部分内容;下册叙述固体物性的专论,主要介绍各专题方面的基本内容,也反映这门学科的近期发展。下册可作大学物理系选修课的教学参考书,为了兼顾有关专业研究生和科技人员的需要,某些章节内容较深,教师可根据具体情况取舍之。

参加编写本书下册的有七位同志。我们很高兴,谢希德教授在工作很繁忙的情况下为本书撰写了第十六章非晶态物质。第八章、第十章、第十一章和第十五章分别是蒋平、王文澄、劳浦东和林荣富编写的,第九章和第十二章由方俊鑫编写,第十三和第十四章由陆栋编写。

人民教育出版社和兰州大学为本书组织了审稿会,苟清泉教授(主审)以及王子辅、蔡伯璦、王华馥、张宏图、李正中、陈金富、王永瑜、李发伸等教授和专家们对本书初稿提出许多宝贵的意见和建议,上海科学技术出版社为本书编辑出版给予大力协助,编者对他们的热诚帮助表示衷心感谢。

编者学识浅陋,书中定有许多缺点和错误,希望使用此书的教师和同学以及其他同志,多多提出宝贵意见,以便将来修改。

方俊鑫

陆 栋

1981年5月于上海

目 录

序

第八章 半导体中的电子过程

§ 8.1 本征半导体和杂质半导体	1
§ 8.2 电子和空穴的统计分布	9
§ 8.3 电导率和霍耳效应	15
§ 8.4 实际半导体的能带	23
§ 8.5 非平衡载流子	30
§ 8.6 p-n 结的整流作用	34
§ 8.7 晶体三极管的放大作用	41
§ 8.8 隧道二极管	46
§ 8.9 过热载流子效应	49
参考文献	51

第九章 介电固体的性质

§ 9.1 静态介电系数和电极化	53
§ 9.2 洛伦兹的有效场	61
§ 9.3 变动电场中电介质的行为 介电损耗	66
§ 9.4 极化弛豫	69
§ 9.5 动态介电系数	72
§ 9.6 铁电体的一般性质和类型	75
§ 9.7 钛酸钡的铁电性质	78
§ 9.8 钛酸钡的电畴	82
§ 9.9 铁电体的相变热力学	86
§ 9.10 光学波软模与铁电性	92
参考文献	94

第十章 固体中的光吸收和光发射

§ 10.1 固体光学常数间的基本关系	97
§ 10.2 固体中的光吸收过程(概述)	101
§ 10.3 基本吸收	103
§ 10.4 自由载流子的光吸收	107
§ 10.5 晶格吸收	109
§ 10.6 杂质和缺陷吸收	112
§ 10.7 光电导和光生伏特	116
§ 10.8 固体中的光发射过程	122
§ 10.9 固体发光的衰减机构和陷阱效应	127
§ 10.10 电致发光 半导体发光二极管	131
§ 10.11 受激发射	134
参考文献	140

第十一章 固体的非线性光学性质

§ 11.1 电磁波在各向异性介质中的传播——线性光学	142
§ 11.2 非线性光学极化率张量	147
§ 11.3 非线性光学极化的物理起源——振子模型	152
§ 11.4 二级非线性光学效应的电磁理论——耦合波方程	155
§ 11.5 光学的二次谐波发生	158
§ 11.6 相位匹配	163
§ 11.7 其他的参量过程	168
§ 11.8 线性电光效应	172
§ 11.9 声光效应	176
§ 11.10 受激喇曼散射——量子力学描述	180
§ 11.11 受激喇曼散射——电磁处理	185
参考文献	188

第十二章 固体中的元激发

§ 12.1 准自由电子	191
§ 12.2 声子 极化声子	192
§ 12.3 电磁耦合场及其量子	195

§ 12.4 表面(界面)电磁耦合场量子	202
§ 12.5 激子	208
§ 12.6 紧束缚激子	210
§ 12.7 松束缚激子	213
§ 12.8 电子-空穴滴	215
§ 12.9 极化子	220
§ 12.10 等离子振荡量子	224
参考文献	230

第十三章 固体的磁性

§ 13.1 原子和离子的固有磁矩	234
§ 13.2 逆磁性	238
§ 13.3 顺磁性	241
§ 13.4 原子磁性的量子力学理论	244
§ 13.5 顺磁共振	248
§ 13.6 金属中传导电子的磁性	254
§ 13.7 铁磁性的唯象理论	259
§ 13.8 交换作用	264
§ 13.9 巡游电子模型	268
§ 13.10 自旋波	274
§ 13.11 磁畴	278
§ 13.12 反铁磁性	284
§ 13.13 亚铁磁性	290
参考文献	294

第十四章 超导电性

§ 14.1 超导态的电磁特性	298
§ 14.2 超导电相变	302
§ 14.3 两类超导体	306
§ 14.4 金斯堡-朗道理论	311
§ 14.5 同位素效应和电子-声子相互作用	317
§ 14.6 库柏对	321
§ 14.7 超导态的微观图象和特性	325

§ 14.8 超导能隙和隧道效应	329
§ 14.9 宏观的量子现象	333
§ 14.10 约瑟夫逊效应	339
§ 14.11 超导量子干涉效应	343
参考文献	347

第十五章 固体的表面

§ 15.1 表面结构	349
§ 15.2 二维结晶学	352
§ 15.3 二维晶格中的晶列 二维倒格子	355
§ 15.4 低能电子衍射	360
§ 15.5 低能电子衍射谱	365
§ 15.6 表面电子态的产生	372
§ 15.7 紧束缚近似	375
§ 15.8 晶体电子的表面势	379
§ 15.9 本征表面态和外诱表面态	382
§ 15.10 表面空间电荷层	388
§ 15.11 表面振动模的连续介质理论	390
§ 15.12 表面振动模的晶格动力学理论	397
参考文献	406

第十六章 非晶态物质

§ 16.1 非晶态物质的短程序	407
§ 16.2 用 EXAFS 研究无序体系的结构	411
§ 16.3 非晶态物质的电子态	414
§ 16.4 无定型材料的能带模型	417
§ 16.5 无定型材料的电导率	421
§ 16.6 掺杂无定型硅的制备	425
§ 16.7 掺杂无定型四面体结构半导体的电学性质和光学性质	427
§ 16.8 无定型半导体 p-n 结和可能的应用	439
§ 16.9 硫属玻璃半导体	441
参考文献	448

第八章 半导体中的电子过程

近年来,集成电路的迅速发展使电子工业发生了巨大的变化.特别是电子计算机的广泛使用,使人们面临又一次工业革命,并进而有力地推动着国民经济各个部门的技术改造.所有这一切都与半导体理论和技术的发展有着极密切的因果关系.在今天,半导体和晶体管的基本原理,已成为人们的常识.

半导体材料是一种特殊的固体材料.事实上,关于固体能带理论的发展,就曾对半导体的研究起过重大的指导作用;而今天,半导体技术的长足进步又在提供完整性极好的固体材料等方面给固体物理研究的深度与广度以相当的推进.

因此,无论就理论或实践而言,半导体都是一个极为重要的领域.

限于篇幅,本章只对半导体的主要电子性质作初步介绍,并简单地讨论最基本的半导体器件的工作原理.

§ 8.1 本征半导体和杂质半导体^[1~3]

通常可以按照半导体中载流子的激发机理而将其分为本征半导体和杂质半导体.

我们知道,半导体的能带类似于绝缘体,即价带是满带.但半导体的禁带宽度较小,一般均在 2 电子伏以下,因而在室温已有一定的电导率,电阻率约在 $10^{-4} \sim 10^{-7}$ 欧姆·米之间(一般绝缘体的室温电阻率在 10^{12} 欧姆·米以上,而金属电阻率则在 10^{-7} 欧姆·米左右).一些重要半导体材料的禁带宽度列于表 8-1 中.不过半导体电导率的一个显著特点在于其对纯度的依赖极为敏感.例如,百万分之一的硼含量就能使纯硅的电导率成万倍地增加.

表 8-1 重要半导体的性质

半 导 体	禁带宽度 E_g (电子伏)		迁 移 率 μ (米 ² /伏·秒) 300 K		能带结构*	有 效 质 量		相对介电 系数 ϵ
	300 K	0 K	电 子	空 穴		电子 (m_e/m_0)	空穴 (m_h/m_0)	
IV	C (金刚石)	5.47	5.51	0.16	Si	0.2	0.25	5.5
	Ge	0.67	0.74	0.38	Ge	$m_{et}/m_0=1.6$ $m_{et}/m_0=0.082$	$m_{ht}/m_0=0.043$ $m_{ht}/m_0=0.32$	16.3
	Si	1.11	1.16	0.145	Si	$m_{et}/m_0=0.92$ $m_{et}/m_0=0.19$	$m_{ht}/m_0=0.15$ $m_{ht}/m_0=0.5$	11.8
	α -Sn	-0.413	0.20	0.10	GaAs	0.024	0.26	
	α -SiC	3	3.1	5×10^{-3}	Si	0.6	1.0	10
III-V	AlSb	1.63	1.75	0.09	GaAs	0.39	0.4	10.3
	BN (闪锌矿型)	7.5			Si			
	BP	2		0.03				6.9
	GaN	3.5		0.015		0.19	0.6	
	GaSb	0.67	0.81	0.4	GaAs	0.047	$m_{ht}/m_0=0.05$ $m_{ht}/m_0=0.31$	11.7

III-V	GaAs	1.35	1.53	0.85	0.04	GaAs	0.067	$m_{hh}/m_0=0.12$ $m_{hh}/m_0=0.71$	12.9
	GaP	2.24	2.40	0.03	0.015	Si	$m_{eh}/m_0=0.25$ $m_{eh}/m_0=1.7$	$m_{hh}/m_0=0.13$ $m_{hh}/m_0=0.55$	10.2
	InSb	0.17	0.24	8.0	0.045	GaAs	0.014	$m_{hh}/m_0=0.016$ $m_{hh}/m_0=0.32$	18.7
	InAs	0.35	0.44	3.3	0.045	GaAs	0.024	$m_{hh}/m_0=0.026$ $m_{hh}/m_0=0.41$	12.5
	InP	1.35	1.42	0.45	0.015	GaAs	0.081	$m_{hh}/m_0=0.12$ $m_{hh}/m_0=0.58$	14
II-VI	CdS(纤维锌矿型)	2.41	2.58	0.035	1.5×10^{-3}	GaAs	0.17	0.6	10
	CdSe	1.74	1.84	0.065		GaAs	0.11	0.45	10
	ZnO	3.2	3.44	0.018		GaAs	0.24	1.8	9
	ZnS	3.54	3.83	0.016		GaAs			8
IV-VI	PbS	0.37	0.29	0.06	0.062		$m_{eh}/m_0=0.105$ $m_{eh}/m_0=0.080$	$m_{hh}/m_0=0.105$ $m_{hh}/m_0=0.075$	170
	PbTe	0.30	0.19	0.17	0.088		$m_{eh}/m_0=0.236$ $m_{eh}/m_0=0.024$	$m_{hh}/m_0=0.381$ $m_{hh}/m_0=0.031$	400

* 系指半导体的能带结构类似于栏中所列半导体的能带结构, 例如 AlSb, 具有类似于 GaAs 的能带结构。

1. 本征半导体

首先让我们考虑极纯的半导体单晶材料，即设想半导体中不存在任何杂质原子，并且原子在空间的排列也遵循严格的周期性。当然这只是实际上尚难实现的一种理想情形。在这种情形，半导体中的载流子，只能是从满带激发到导带的电子以及在满带中留下的空穴。这种激发可借助于能给满带电子提供大于禁带宽度 E_g 能量的任何物理作用；然而最常见的则是热激发，即在一定的温度下，由于热运动的起伏，一部分价带电子可以获得超过 E_g 的附加能量而跃迁至导带。我们称这种过程为本征激发。如果我们

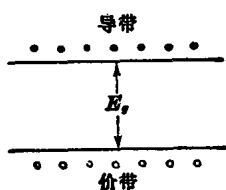


图 8-1 本征半导体
中的载流子

用 n 和 p 分别代表导带电子和满带空穴的浓度，显然对本征激发应满足 $n=p$ ，如图 8-1 所示。我们将满足这一关系的半导体称为本征半导体，意思是导电本领并未受到任何外来杂质或晶格缺陷的影响。不难想到，对于热激发而言，最易发生的本征激发过程乃是使价带顶附近的电子跃迁至导

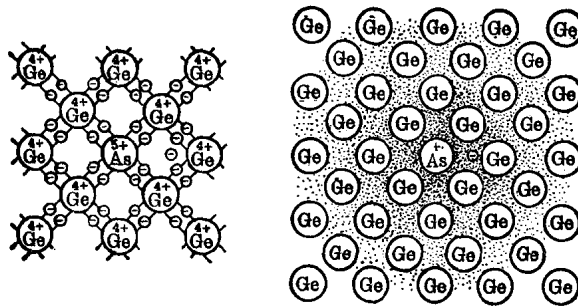
带底附近，因为这样所需的能量最低。因此我们以后将总是认为导带中的电子处在导带底附近，而价带中的空穴则处在价带顶附近。

2. 杂质半导体

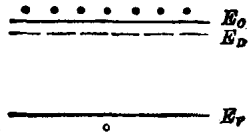
如果对纯净半导体掺加适当的杂质，也能提供载流子。我们把提供导带电子的杂质称为施主；而将提供价带空穴的杂质称为受主，因为我们后面将会看到，这类杂质具有接受价带电子的作用。例如，在锗、硅这类处于周期表第 IV 族的元素半导体中，III 族杂质硼、铝、镓、铟等是受主杂质，而 V 族杂质磷、砷、锑等则是施主。早期关于晶格常数随掺杂而变化的实验结果表明，这些杂质都是以替位的形式存在于锗、硅晶体中。这种含有杂质原子的半导体即称为杂质半导体。

锗和硅是使用最广的、最重要的半导体材料，具有金刚石型的结构。每个原子的最近邻有四个原子，组成正四面体。锗、硅原子

最外层都具有四个价电子, 这些价电子的轨道通过适当的杂化, 恰好与最近邻原子形成四面体型的共价键。现在设想有一个锗原子为 V 族原子砷所取代的情形, 如图 8-2a 所示。砷原子共有五个价电子, 于是与近邻锗原子形成共价键后尚“多余”一个价电子。我们知道, 共价键是一种相当强的化学键, 就是说束缚在共价键上的电子能量是相当低的。如就能带而言, 这便是处在价带中的电子。这个多余的电子不在共价键上, 而仅受到砷原子实 As^+ 的静电吸引, 这种束缚作用是相当微弱的。只要给这个电子以不大的能量就可使之脱离 As^+ 的束缚而在晶体内自由运动, 即成为导带电子。由此可见, 束缚于 As^+ 上的这个“多余”电子的能量状态, 在能带图上的位置应处于禁带中而又极接近导带底。就是说, 由于掺杂, 在禁带中出现了能级, 称之为杂质能级。每个施主引进的杂质能级称为施主能级, 用 E_D 代表。束缚于 As^+ 周围的电子就是处在施主能级上的电子。由上面的讨论看出, 施主能级具有向导带提供电子的能力, 其名亦源出于此。导带底 E_C 与 E_D 的差别



(a) 掺杂情况



(b) 能带图

图 8-2 n 型半导体

$E_I = E_C - E_D$ 称为施主电离能, 因为施主能级上的电子脱离束缚进入导带后, 施主杂质就成为荷正电的正离子。可见, 如施主能级为电子占据, 则相应于中性的施主原子; 而如果施主能级出空, 则相应于施主电离成正离子。在表 8-2 中列出了锗和硅的重要施主的电离能。我们看到, 一般都在 0.05 电子伏以下。因此, 室温已可提供足够的热能, 使施主能级上的电子跃迁至导带而使施主电离。通过下面的例子可以看出杂质的存在对半导体导电性能的影响。室温硅的本征载流子浓度约为 $1.5 \times 10^{10} \text{ 米}^{-3}$ 。如果磷含量为百万分之一, 即磷原子浓度约为 10^{22} 米^{-3} 数量级, 由于室温大约每个磷原子均可提供一个导带电子, 掺杂使载流子浓度增加近十万倍。顺便指出, 在一般掺杂水平, 杂质原子之间的距离是远远大于母体晶格常数的, 相邻杂质所束缚的电子波函数不发生交迭, 因此它们的能量相同, 表现在能带图上, 便是位于同一水平上的分立能级, 如图 8-2b 所示。显然, 掺加施主杂质后, 半导体中电子浓度增加, $n > p$, 半导体的导电性以电子导电为主, 故称之为 n 型半导体。施主杂质也因之而可称为 n 型杂质。在 n 型半导体中, 电子又称为多数载流子(简称多子), 而空穴则为少数载流子(简称少子)。

现在我们又以硅中掺硼为例, 来讨论受主杂质的作用。硼原子只有 3 个价电子, 与近邻硅原子组成共价键时尚缺 1 个电子。在此情形, 附近硅原子价键上的电子不需要增加多大能量就可相当容易地来填补硼原子周围价键的空缺, 而在原先的价键上留下

表 8-2 锗、硅中的浅杂质能级

(电离能 E_I 以电子伏为单位)

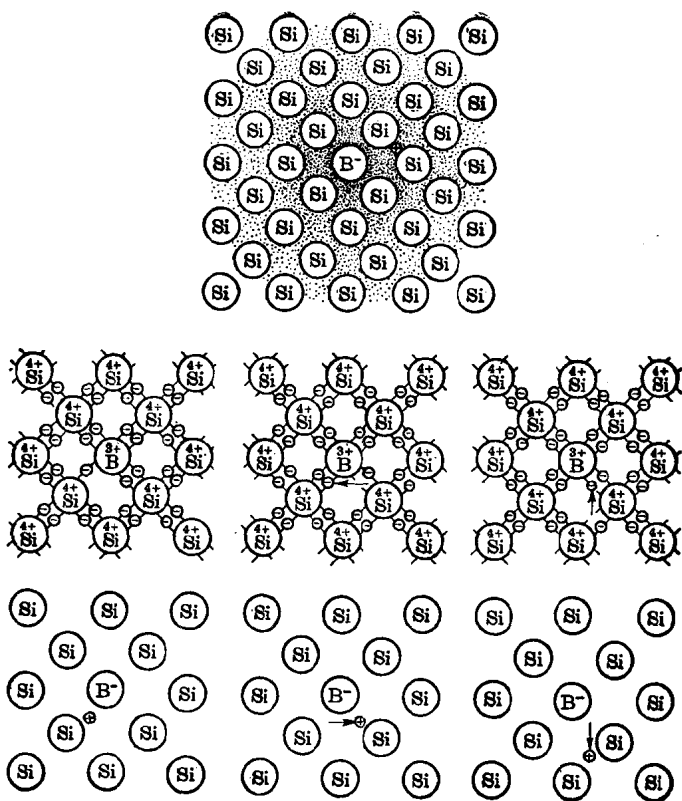
杂质元素	施主 ($E_I = E_C - E_D$)			受主 ($E_I = E_A - E_V$)			
	磷	砷	锑	硼	铝	镓	铟
锗	0.012	0.013	0.0096	0.01	0.01	0.011	0.011
硅	0.045	0.049	0.039	0.045	0.057	0.065	0.16

空位,这也就是价带中缺少了电子而出现了—个空穴,硼原子则因接受—个电子而成为负离子,如图8-3a所示。图中并示意地画出空穴如何在晶体中运动。这类杂质由于能接受电子而称为受主。上述过程所需的能量就是受主电离能。与施主情形类似,受主的存在也在禁带中引进能级,用 E_A 代表。不过 E_A 的位置接近于价带顶 E_V , $E_A - E_V$ 就是受主电离能,如图8-3b所示。在一般掺杂水平, E_A 也表现为能量相同的一些能级。显然,受主能级为电子占据相应于受主原子电离成荷负电的离子,而空的受主能级则相应于中性受主。锗、硅中的一些重要受主杂质及其电离能也列于表8-2中。我们注意到,受主电离能与施主电离能并无数量级的差别。在掺受主的半导体中,由于受主电离,使 $p > n$,空穴导电占优势,因而称之为p型半导体,受主杂质亦称p型杂质。在p型半导体中,空穴是多子,电子是少子。

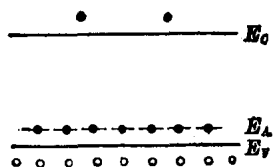
从原则上看来,晶体中存在杂质时出现禁带中的能级乃是由于杂质替代母体晶体原子后改变了晶体的局部势场,使一部分电子能级从许可带中分离了出来^[4]。例如 N_D 个施主的存在使得导带中有 N_D 个能级下移到 E_D 处,而 N_A 个受主的存在则是使 N_A 个能级从价带上移至 E_A 处。通过前面的讨论,我们已可看出,施主在电离前可看作是一个正电中心束缚—个电子,而中性受主则可看作—个负电中心束缚—个空穴(受主电离因而可视为向价带发射空穴)。因此无论是施主还是受主都可看成类氢系统,从而可以近似地由氢原子的基态能量计算杂质电离能,只是要以相应的载流子的有效质量 m^* 代替电子的惯性质量 m_0 ,同时应考虑到晶体作为—种介质,介质极化对类氢系统静电相互作用的影响。这样可将杂质电离能 E_I 写为

$$E_I = \left(\frac{m^*}{m_0} \right) \frac{E_H}{(4\pi\epsilon_0\epsilon)^2},$$

式中 $E_H = 2\pi^2 m_0 e^4 / h^2 = 13.6$ 电子伏为氢原子的基态电离能,而 ϵ 为母体晶体的相对介电系数。上式所示的数值在数量级上与实验结果—致。常把这类电离能很小、距能带边缘(导带底或价带顶)



(a) 掺杂情况



(b) 能带图

图 8-3 p 型半导体

很近的杂质能级称为浅能级。此外还有其他杂质也具有施主或受主的性质，但在禁带中引进的能级距能带边缘较远而比较接近禁带中央，我们称之为深能级。除去杂质原子而外，其他晶格结构上的缺陷也可引进禁带中的能级。

应当指出，通常在同一块半导体材料中往往同时存在两种类型的杂质，这时半导体的导电类型主要取决于掺杂浓度高的杂质。例如，设硅中磷的浓度比硼高，则表现为 n 型半导体。图 8-4 为同时存在施主和受主，并且施主浓度高于受主时的能带图。

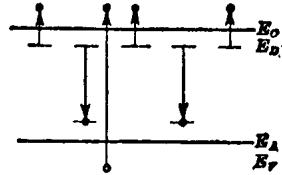


图 8-4 杂质补偿

我们看出施主能级上的电子除填充受主而外，余下的将激发到导带。由于受主的存在使导带电子数减少，这种作用称为杂质补偿。

在常温，由于一般半导体靠本征激发提供的载流子甚少，半导体的导电性质主要取决于掺杂水平。然而随着温度的升高，本征载流子的浓度将迅速增长，至于杂质提供的载流子则基本上不改变。因此，即使是掺杂半导体，高温时由于本征激发将占主要地位，使 $n \simeq p$ ，也总是呈现出本征半导体的特点。

§ 8.2 电子和空穴的统计分布^[1]

上节我们已看到，载流子的浓度与温度及掺杂水平密切相关，本节将用统计学作定量计算。

首先我们从(5-16)式的费密分布函数出发，计算导带电子及价带空穴浓度的一般表达式。

将单位体积晶体的导带中能量在 $E \sim E + dE$ 之间的能级数^{*}，写为 $g(E)dE$ ， $g(E)$ 为能级密度。如设导带具有球形等能面，即导带能带结构可表为 $E = E_c + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}$ ，则根据类似于 § 5.1 的讨论，可得

* 与第五章类似，对能量相等的不同状态也视为不同能级。