

固体物理学

(下 册)

謝希德 方俊鑫 編

上海科学技术出版社

固体物理学

(下 册)

謝希德 方俊鑫 編

上海科学技术出版社

內 容 提 要

本书是固体物理学的基础理論部分,內容分晶格結構和缺陷、固体电子論及固体物理学专题描述等三篇。上册包括前两篇,叙述晶体結構的特征、固体内部主要的运动过程及規律。下册为第三篇,叙述固体物理学專門性問題。

本书可作为綜合性大学和高等师范院校物理各专业“固体物理学”課程的参考用书;也可供高等工科院校的相近专业参考。

簡 裝 本 說 明

本书原以 $850 \times 1168 \frac{1}{32}$ 开本排印,为了节约用紙,暫以 $787 \times 1092 \frac{1}{32}$ 开本印刷,定价相应减少,希鉴諒。

固 体 物 理 学

(下 册)

謝希德 方俊鑫 編

*

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路460号)

上海市书刊出版业营业許可証出093号

新华书店上海发行所发行 各地新华书店經售

上海大东集成联合印刷厂印刷

*

开本 $787 \times 1092 \frac{1}{32}$ 印張 15 $12/32$ 字數 363,000

1962年3月第1版 1962年6月第2次印刷

印數 16,501 - 21,500 (其中平裝本 16,500 冊)

統一書号: 13119 · 462

定 价: (十) 1.45 元

目 录

第三篇 固体物理学专题描述

第十一章 半导体的一些物理性质	1
§ 11-1 本征半导体和杂质半导体	1
§ 11-2 半导体中电子和空穴的统计分布	10
§ 11-3 半导体的电导率	18
§ 11-4 半导体的霍耳效应	23
§ 11-5 回旋共振和有效质量	27
§ 11-6 少数载流子的注入; 寿命和扩散	35
§ 11-7 半导体的光吸收	41
§ 11-8 半导体的光电导	46
§ 11-9 半导体的塞贝克效应	54
参考文献	61
第十二章 晶体管及其他半导体器件	63
§ 12-1 $p-n$ 结的整流作用	63
§ 12-2 $p-n$ 结理论	66
§ 12-3 晶体三极管的放大作用	75
§ 12-4 交流小信号下的电流放大系数、注入比和基区输运系数	80
§ 12-5 晶体管的电学参量	85
§ 12-6 隧道二极管和晶体管的其他新成就	88
§ 12-7 光电池和其他半导体光电器件	91
§ 12-8 半导体温差发电器和半导体致冷器	94
§ 12-9 其他半导体器件	97
参考文献	99
第十三章 离子晶体中的电子过程	101

05871

§ 13-1	离子晶体中的满带和导带	101
§ 13-2	离子晶体的紫外綫吸收; 激子	104
§ 13-3	晶格缺陷对于电子能态的影响	107
§ 13-4	碱卤晶体中的 F 心和 F' 心	110
§ 13-5	增色碱卤晶体的光电导	115
§ 13-6	碱卤晶体中的其他色心	120
§ 13-7	弗兰克-康登原理; 跃迁过程	124
§ 13-8	离子晶体中电子的自陷状态; 极化子	128
参考文献		129
第十四章 固体发光		132
§ 14-1	关于发光过程的一般概念	132
§ 14-2	激发和发射	135
§ 14-3	衰减机构及其規律	138
§ 14-4	陷阱效应; 热释发光	142
§ 14-5	鈍激活的氯化鉀磷光体	146
§ 14-6	硫化物磷光体	149
§ 14-7	发光的猝灭	153
§ 14-8	硫化物磷光体制备的原理	157
§ 14-9	場致发光	160
§ 14-10	硫化鋅的場致发光	163
§ 14-11	象加强器	166
§ 14-12	阴极射綫致发光	169
参考文献		172
第十五章 电介质的极化和击穿		176
§ 15-1	静态介质常数和电极化	177
§ 15-2	电子和离子的位移极化率	179
§ 15-3	固有电矩的轉向极化	183
§ 15-4	洛倫茲的有效場	186
§ 15-5	固体的静态介质常数	191
§ 15-6	变动电場中电介质的行为; 介质損耗	197
§ 15-7	极化弛豫	202

§ 15-8 动态介质常数	205
§ 15-9 粒子的位移极化和光吸收	208
§ 15-10 强电场下固体介质的击穿	212
参考文献	219
第十六章 铁电体	222
§ 16-1 铁电体的一般性质	222
§ 16-2 铁电体的类型	225
§ 16-3 罗息盐及磷酸二氢钾的铁电性质	226
§ 16-4 钛酸钡的铁电性质	229
§ 16-5 钛酸钡的电畴	234
§ 16-6 铁电体的相变热力学	238
§ 16-7 铁电现象的微观机构	245
§ 16-8 磷酸二氢钾自发极化的微观模型	250
§ 16-9 钛酸钡中离子的位移; 离子位移极化	252
§ 16-10 钛酸钡自发极化的微观模型	256
§ 16-11 反铁电体	261
参考文献	264
第十七章 逆磁性和顺磁性	267
§ 17-1 物质按磁性的分类	267
§ 17-2 电子和原子的磁矩	268
§ 17-3 逆磁性的半经典理论	272
§ 17-4 顺磁性的半经典理论	275
§ 17-5 稀土族离子的顺磁性	278
§ 17-6 顺磁弛豫	280
§ 17-7 顺磁共振的现象及宏观理论	287
§ 17-8 固体量子放大器	296
§ 17-9 顺磁共振和核磁共振的应用	304
参考文献	306
第十八章 铁磁性和反铁磁性	308
§ 18-1 各种磁能的定义及热力学关系	308
§ 18-2 铁磁物质的特性和外斯理论	310

§ 18-3	內場存在的量子力学假設	318
§ 18-4	磁導存在的理論	322
§ 18-5	磁化曲綫和矯頑力	328
§ 18-6	反鉄磁体的特性	331
§ 18-7	反鉄磁性的尼尔理論	333
§ 18-8	間接交換	339
参考文献		341
第十九章 鉄氧体		342
§ 19-1	鉄氧体的晶体結構	342
§ 19-2	亚鉄磁性	347
§ 19-3	鉄氧体的旋磁性	353
§ 19-4	鉄氧体中的共振現象	356
§ 19-5	鉄氧体的应用	359
参考文献		366
第二十章 晶体生长		367
§ 20-1	晶体的生长过程和外形	367
§ 20-2	核化过程	372
§ 20-3	均匀核化	374
§ 20-4	非均匀核化	381
§ 20-5	固溶体的相变	385
§ 20-6	相的过渡边界; 界面能和形变能	388
§ 20-7	熔态中晶体的生长	391
§ 20-8	杂质对熔态中晶体生长的影响	395
§ 20-9	区域熔炼	398
§ 20-10	化合物晶体的化学比	404
§ 20-11	控制晶格缺陷的物理化学原理	408
参考文献		417
第二十一章 超导体		420
§ 21-1	超导体的特性	422
§ 21-2	超导体的热力学理論	427
§ 21-3	超导体的电动力学理論	432

§ 21-4 居間态	435
§ 21-5 二流体理論	436
§ 21-6 超导体的微觀理論	439
§ 21-7 超导体的应用	446
参考文献	450
附录	453
§ 12 极性物质介质常数的翁沙格尔理論	453
§ 13 g 因子的推导	455
§ 14 磁化率的测量方法	458
§ 15 布洛赫的共振唯象理論	461
§ 16 自旋波理論	463
§ 17 在磁場中的超导球	471
习题	475
人名索引	481

第三篇 固体物理学专题描述

第十一章 半导体的一些物理性质

近十余年来,半导体器件的应用日益广泛,并且半导体理论的研究又对阐明固体的本质提供了新的贡献。因此,半导体物理学已成为固体物理学中的一个重要分支。本章将着重介绍半导体的电学、磁学和光学等物理性质,使读者能对半导体的重要性能有初步的了解。至于目前最重要的半导体器件——晶体管以及其他半导体器件将在下章中介绍。

§ 11-1 本征半导体和杂质半导体

由第九章得知,半导体是禁带宽度较小(一般在1~2电子伏左右)的固体,电子可以比较容易地从满带激发到导带。除了在绝对零度以外,导带并不是空的,而是有电子存在;在电场的作用下,可以产生电流,即能够导电。半导体电导率同温度的关系主要取决于电子浓度同温度的关系,而导带中电子的浓度随温度指数式地上升,因此半导体的电导率也随着温度的升高而指数式地上升,这是半导体的主要特征。在一般情况下,半导体导带中的电子浓度远小于金属导带中的电子浓度,结果半导体的电导率比金属的电导率小。通常金属的电阻率为 10^{-5} 欧姆·厘米,半导体的电阻率约在 $10^{-2} \sim 10^0$ 欧姆·厘米之间,而绝缘体的电阻率则在 $10^{14} \sim 10^{22}$ 欧姆·厘米。表 11-1 列出一些重要的半导体和它们的禁

表 11-1 一些重要半导体和相应的禁带宽度

	名 称	禁带宽度(电子伏)
元素半导体	锗	0.65
	硅	1.1
	灰锡	0.08
	硼	~1.5
	硒(结晶)	~1.2
	硒(非定形)	~2.3
	碲	0.35
III-V 族化合物	AlP	~3.0
	AlAs	~2.2
	AlSb	1.52
	GaP	2.25
	GaAs	1.35
	GaSb	0.7
	InP	1.3
	InAs	0.35
	InSb	0.18
IV-VI 族化合物	PbS	0.6(0.3)①
	PbSe	0.55(0.22)
	PbTe	0.6(0.27)
II-IV 族化合物	HgTe	0.2
	HgSe	0.3
	CdTe	1.5
	CdSe	1.8
	ZnTe	2.2
	CdS	~2.4
氧化物	ZnO	3.2
	Cu ₂ O	~1.5
	Fe ₂ O ₃	~2.2
	Al ₂ O ₃	2.5
其他	SiC	1.5

① 括号中数值系由光吸收测得。

帶寬度。

根据第八章知道,晶体中电子的波函数可以写成

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp(i2\pi \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}),$$

相应的能量是 $E_n(\mathbf{k})$ 。 n 标志同某个 $\mathbf{k}$ 值相对应的第 n 个能带。令 $n=c$ 代表导带, $E_c(\mathbf{k})$ 代表导带中电子的能量; $n=v$ 代表满带, $E_v(\mathbf{k})$ 代表满带中电子的能量。由 § 9-2 得知,如果满带中 $\mathbf{k}$ 状态的电子被激发,可以产生空穴导电,空穴的能量就是 $E_v(\mathbf{k})$ 。因此在半导体中对电导有贡献的粒子,包括满带中的空穴和导带中的电子,今后統称为载流子。由于半导体中在满带的电子是价电子,满带又常称为价带。要了解半导体中电子在导带和空穴在价带中的运动情况,必須知道 $E_c(\mathbf{k})$ 和 $E_v(\mathbf{k})$,也就是要求解薛定諤方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E_n(\mathbf{k}) \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r});$$

式中, $V(\mathbf{r})$ 代表晶体中的周期性势場。

对于实际的晶体,要求解上式是相当困难的,因此通常将 $E_c(\mathbf{k})$ 和 $E_v(\mathbf{k})$ 在极值附近用戴劳級数展开。对于被激发到导带的电子,如果电子占有导带最小值(常称为导带底)附近的能量状态,所需的激发能量比較小。同时,对于半导体,在一般情况下,导带中被电子占有的能量状态比空的能量状态少得多。因此可以认为,导带中的电子主要占据导带底附近的能量状态。将 $E_c(\mathbf{k})$ 在 $E_c(\mathbf{k})_{\text{最小}}$ 附近展开,得到

$$E_c(\mathbf{k}) = E_c(\mathbf{k})_{\text{最小}} + \frac{\hbar^2}{2} \left[\frac{(k_x - k_{x0})^2}{m_{xx}} + \frac{(k_y - k_{y0})^2}{m_{yy}} + \frac{(k_z - k_{z0})^2}{m_{zz}} \right]; \quad (11-1)$$

式中, $\frac{1}{m_{ii}} = \frac{1}{\hbar^2} \left(\frac{\partial^2 E_c}{\partial k_i^2} \right)_0 \quad (i=x, y, z),$

m_{ii} 代表电子的有效质量; $\mathbf{k}_0$ 是同 $E_c(\mathbf{k})_{\text{最小}}$ 相应的 $\mathbf{k}$ 值。为了处理问题简单起见, 常设

$$\mathbf{k}_0 = 0, m_{xx} = m_{yy} = m_{zz} = m_-^*, E_c(\mathbf{k})_{\text{最小}} = E_-;$$

于是(11-1)式可写成

$$E_c(\mathbf{k}) = E_- + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_-^*}. \quad (11-2)$$

同理, 将在满带最大值 (常称为满带顶) 附近的电子激发到导带所需的能量比将其他状态的电子激发所需的能量小, 这就可认为空穴多产生在满带顶附近; 同时满带中空的状态比被占有的能量状态要少得多。因此, 将 $E_v(\mathbf{k})$ 在 $E_v(\mathbf{k})_{\text{最大}}$ 附近用戴劳级数展开, 得到

$$E_v(\mathbf{k}) = E_v(\mathbf{k})_{\text{最大}} - \frac{\hbar^2}{2} \left[\frac{(k_x - k_{x0})^2}{m_{xx}} + \frac{(k_y - k_{y0})^2}{m_{yy}} + \frac{(k_z - k_{z0})^2}{m_{zz}} \right]; \quad (11-3)$$

式中,
$$\frac{1}{m_{ii}} = -\frac{1}{\hbar^2} \left(\frac{\partial^2 E_v}{\partial k_i^2} \right)_0,$$

m_{ii} 是空穴的有效质量。为讨论方便起见, 设

$$\mathbf{k}_0 = 0, m_{xx} = m_{yy} = m_{zz} = m_+^*, E_v(\mathbf{k})_{\text{最大}} = E_+;$$

于是(11-3)式可写成

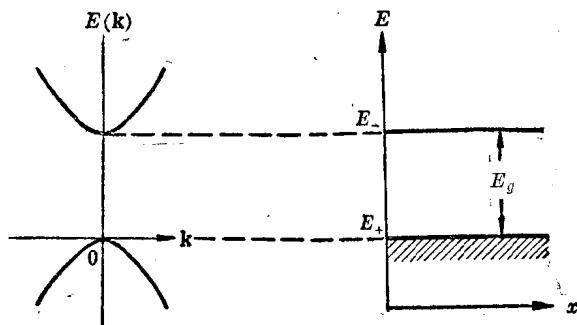
$$E_v(\mathbf{k}) = E_+ - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_+^*}. \quad (11-4)$$

根据定义, 半导体的禁带宽度

$$E_g = \text{导带最小值} - \text{价带最大值} = E_- - E_+.$$

常用图 11-1 表示半导体的能带结构。

由于电子从满带被激发到导带而具有半导体性质的物质, 一般称为本征半导体。高纯度半导体和在较高温度的半导体都具有本征半导体的性质。但在一般情况下, 大多数半导体的性质同杂质的种类和含量有关, 这种半导体被称为杂质半导体。



(a) $E(k)$ 同 k 的关系 (b) E 同电子在晶体中的位置 x 的关系

图 11-1 半导体的能带结构

这里将以应用最广的半导体锗、硅为例，说明杂质所起的作用。实验指出，如在高纯度的锗和硅材料中掺以周期表中 IIIB 或 VB 族的元素，能使锗、硅的电学性能有很大的改变。例如在 10^5 个硅原子中有一个硼原子，可以使纯硅的电导增加 10^3 倍。下面将对这种现象分别加以说明。

实验证明，IIIB 族元素（例如硼、铝、镓、铟等）和 VB 族元素（例如磷、砷、锑等）在锗、硅晶体中形成替位式缺陷，代替了晶格中原来锗、硅原子所占的位置。例如，皮尔逊和巴尔丁测量了掺硼和磷前后的硅单晶的晶格常数，发现晶格常数随杂质浓度的增加而减少^[1]。硅、硼和磷的原子半径分别为 1.17、0.89 和 1.1 埃，上面的实验事实说明硼、磷是替位式杂质；否则，对填隙式杂质，晶格常数应随杂质浓度的增加而增加。

对于 VB 族元素，外层有五个价电子，同相邻的四个锗或硅原子形成共价键后，多出一个电子（如图 11-2 所示）。这个电子没有形成共价键，受到的束缚比较弱，容易被热激发而在晶体中比较自由地运动，同导带中的电子相似。具有五个价电子的砷原子是中性的，可以把不形成共价键的电子看成为被一个正电中心所束缚

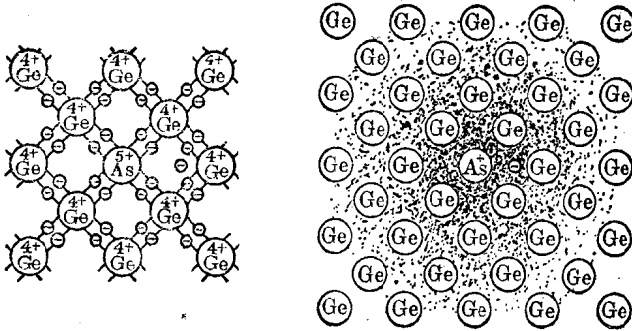


图 11-2 在锗中的VB族杂质

的电子。这个模型同氢原子的問題相似；不同之处只在于，前者不是在真空，而是在半导体介质中。电子除了受正电中心的束縛外，晶体的势場对该电子的运动也有影响。因此通常在处理这个問題时认为，该电子的能量同氢原子中电子的能量相似；但是必須計入介质常数 ϵ ，同时用电子的有效质量 m^* 代替电子的质量。由此得到，杂质电子的能量为

$$E = -\frac{m^* e^4}{2\hbar^2 n^2 \epsilon^2} \quad (n=1, 2, \dots);$$

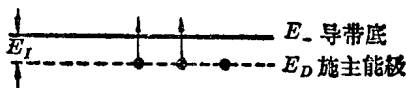
$n=1$ 相当于基态。要使电子脱离杂质电子的束縛所需的能量是 $\frac{m^* e^4}{2\hbar^2 \epsilon^2}$ ，常称这个能量为杂质的电离能 E_I ，显然

$$E_I = \frac{m^* e^4}{2\hbar^2 \epsilon^2} = \frac{1}{\epsilon^2} \frac{m^*}{m} E_H;$$

式中， E_H 是氢原子基态电子的电离能。将杂质电子电离，相当于将电子从束縛态激发到导带。

由于 $E_I \ll E_g$ ，也就是說，使电子脱离杂质原子的束縛所需的能量远小于将电子从滿带激发到导带所需的能量。因此，当温度不太高时，导带中的电子主要来自杂质。由于V族杂质能給出对

导电有贡献的电子,这种杂质就称为施主。被束缚于施主上的电子的能量状态称为施主能级 E_D , 位于导带底下面 E_I 之处,如图 11-3 所示。



同理,对于掺有 IIIA 族元素的情形,由于这些元素原子外层只有三个价电子,当这些元素的原子代替了晶



图 11-3 含施主的半导体能带图

体中锗或硅原子的位置后,同相邻原子只能组成三个共价键;如要组成四个共价键尚缺一个电子,就是存在着一个空的能量状态。晶体中其他原子中形成价键的电子有可能来填满这个空的能量状态,而使其他原子缺少电子。这种情况相当于空的能量状态从一个原子移动到另一个原子,如图 11-4 所示。由于缺少电子的能量状态相当于空穴,空穴的运动就相当于空穴的运动。也可以用类氢模型讨论使其他价电子填满空状态所需的能量。

IIIA 族原子和一个空穴所组成的系统可以看成电中性的,空穴被负电中心所束缚。当有其他价电子来填满空状态时,即相当于空穴被电离。此时,杂质原子变成荷负电的离子。同施主的情况类似,被负电中心所束缚的空穴的能量是

$$E = -\frac{m_+^* e^4}{2\hbar^2 n^2 \epsilon^2}.$$

空穴的电离能

$$E_I = \frac{1}{\epsilon^2} \frac{m_+^*}{m} E_H;$$

式中, E_H 是氢原子基态的电离能。将空穴电离,就相当于将价电子从满带激发到空穴的束缚态。由于 $E_I \ll E_g$, 将电子从满带激发到这个空的能量状态所需的能量远小于将价电子激发到导带所需的能量。在一般温度,满带的空穴主要来自杂质原子(即价电子从

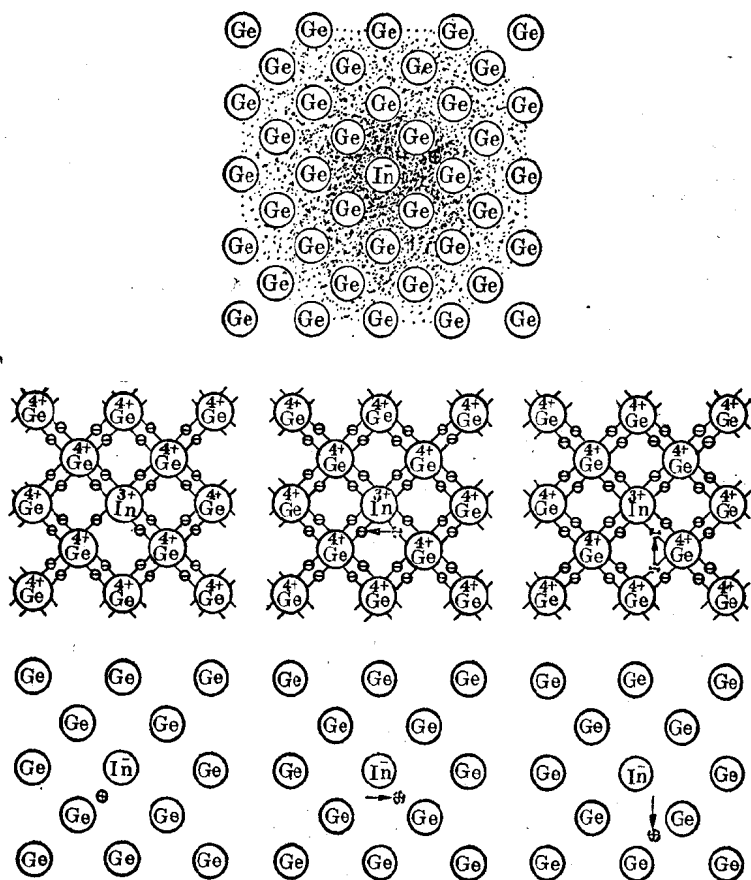


图 11-4 掺有 IIIB 族杂质的半导体中空状态的运动

满带被激发到杂质原子的空的能量状态)。IIIB 族杂质原子具有接受电子的性质, 所以称为受主。受主的空能量状态称为受主能级 E_A , 位于距离满带顶之上 E_i 处, 如图 11-5 所示。

除去 IIIB 族和 VB 族杂质以外, 其他的晶格不完整性, 例如缺陷等也可以在半导体中引进施主或受主能级。含有施主的半导体称为 n 型(或电子型)半导体; 含有受主的半导体称为 p 型(或空

穴型)半导体。

以上分别考虑了半导体中只含一种杂质原子的例子。现在再看一下, 半导体中同时存在施主和受主杂质的情形。

在一般的情况下, 符合实际使用要求的材料中, 同时存在的施主和受主杂质, 在数量上相差是很悬殊的。现在以 N_D 和 N_A 分别表示半导体中施主和受主浓度。

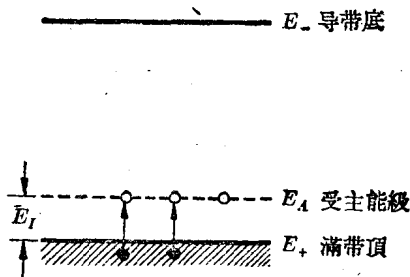


图 11-5 含受主的半导体能带图

如 $N_D \gg N_A$, 由于受主能级较施主能级为低, 施主能级上的电子首先填充受主能级上的空能态, 而使两种杂质同时电离——施主失去电子荷正电, 受主得到电子荷负电。这个过程常称为补偿。余下的施主能级上的电子占总数的绝大部分, 仍有可能受热激发, 以一定的几率跃迁到导带, 成为载流子。因此这样的半导体仍为 n 型半导体。

相反的情形, 如 $N_A \gg N_D$, 则施主杂质上的电子几乎全部填充受主能级上的空穴, 而使受主电离。余下的受主上的空穴仍能受热激发跃迁到满带而成为载流子。所以这种半导体仍为 p 型半导体。

对于 $N_A \approx N_D$ 的特殊情形, 施主杂质上的电子几乎全部填充受主能级上的空穴, 使两种杂质都电离。在一般温度, 热激发不能从这些能级上产生载流子。对这种半导体的电学测量表明, 它的电导率很小, 接近于高纯度的本征半导体的电导率; 然而并不能单依靠电导的测量, 误认为这是高纯度的半导体。因为在这种半导体内, 实际上可以含有为数相当多的施主和受主杂质, 只不过它们之间有较强的补偿作用。这种半导体材料往往不符合实用的要求。