

材料科学与技术丛书

R. W. 卡恩 P. 哈森 E. J. 克雷默 主编

(第4卷)

半导体的电子 结构与性能

〔英〕W. 施罗特尔 主编

科学出版社



材料科学与技术丛书(第4卷)

R. W. 卡恩, P. 哈森, E. J. 克雷默 主编

半导体的电子结构与性能

〔英〕W. 施罗特尔 主编

甘骏人 夏冠群 等译

科学出版社

2001

图字：01-97-1615 号

图书在版编目(CIP)数据

半导体的电子结构与性能/[英] W. 施罗特尔主编; 甘骏人、夏冠群等译, -北京: 科学出版社, 2001

(材料科学与技术丛书: 第4卷)

书名原文: Electronic Structure and Properties of Semiconductors

ISBN 7-03-007525-0

I. 半… I. ①施… ②甘… ③夏… II. ①半导体-电子结构
②半导体-性能 N.O471

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (1999) 第 13304 号

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号
邮政编码: 100717

源海印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2001 年 2 月第 一 版 开本: 787×1092 1/16

2001 年 2 月第一次印刷 印张: 34

印数: 1—2 300

字数: 785 000

定价: 73.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换〈杨中〉)

总 译 序

20 世纪 80 年代末,英国剑桥大学的 R. W. 卡恩教授、德国哥丁根大学的 P. 哈森教授和美国康乃尔大学的 E. J. 克雷默教授共同主编了《材料科学与技术》(Materials Science and Technology) 丛书。该丛书是自美国麻省理工学院于 80 年代中期编写的《材料科学与工程百科全书》(Encyclopedia of Materials Science and Engineering) 问世以来的又一部有关材料科学和技术方面的巨著。该丛书全面系统地论述了材料的形成机理、生产工艺及国际公认的科研成果,既深刻阐述了有关的基础理论,具有很高的学术水平,又密切结合生产实际,实用价值较强。

该丛书共 19 卷(23 分册),分三大部分:第 1—6 卷主要阐述材料科学的基础理论;第 7—14 卷重点介绍材料的基本性能及实际应用;第 15—19 卷则着重论述材料的最新加工方法和工艺。

该丛书覆盖了现代材料科学的各个领域,系统而深入地对材料科学和技术的各个方面进行了精辟的论述,并附以大量图表加以说明,使其内容更加全面、翔实,论述也比较严谨、简洁。

有 400 余名国际知名学者、相关领域的学术带头人主持或参加了该丛书的撰写工作,从而使该丛书具有很高的权威性和知名度。

该丛书各卷都附有大量参考文献,从而为科技工作者进一步深入探讨提供了便利。

随着我国科学技术的飞速发展,我国从事与材料有关研究的科技人员约占全部科技人员的 1/3,国内现有的有关材料科学方面的著作远远满足不了广大科技人员的需求。因此,把该丛书译成中文出版,不但适应我国国情,可以满足广大科技人员的需要,而且必将促进我国材料科学技术的发展。

基于此,几年前我们就倡议购买该丛书的版权。科学出版社与德国 VCH 出版社经过谈判,于 1996 年 10 月达成协议,该丛书的中文版由科学出版社独家出版。

为使该丛书中文版尽快与广大读者见面,我们成立了以师昌绪、柯俊、R. W. 卡恩为主编,各分卷主编为编委的中文版编委会。为保证翻译质量,各卷均由国内在本领域学术造诣较深的教授或研究员主持有关内容的翻译与审核工作。

本丛书的出版与中国科学院郭传杰研究员的帮助和支持是分不开的,他

作为长期从事材料科学研究的学者,十分理解出版本丛书的重大意义,购买本丛书版权的经费问题就是在他的大力协助下解决的,特此对他表示感谢。另外,本丛书中文版的翻译稿酬由各卷主编自筹,或出自有关课题组和单位,我们对他们给予的支持和帮助表示衷心的感谢。

我们还要感谢中国科学院外籍院士、英国皇家学会会员 R. W. 卡恩教授,他以对中国人民的诚挚友谊和对我国材料科学发展的深切关怀,为达成版权协议做出了很大努力。

材料是国民经济发展、国力增强的重要基础,它关系着民族复兴的大业。最近几年,我国传统材料的技术改造,以及新型材料的研究正在蓬勃展开。为适应这一形势,国内科技界尽管编著出版了不少材料科学技术方面的丛书、工具书等,有的已具有较高水平,但由于这一领域的广泛性和迅速发展,这些努力还是不能满足科技工作者进一步提高的迫切要求,以及我国生产和研究工作的需要。他山之石,可以攻玉。在我国造诣较深的学者的共同努力下,众煦漂山,集腋成裘,将这套代表当代科技发展水平的大型丛书译成中文。我们相信,本丛书的出版,必将得到我国广大材料科技工作者的热烈欢迎。

为了使本丛书尽快问世,原著插图及表格中的英文说明一律未译,各卷索引仍引用原著的页码,这些页码大致标注在与译文相应的位置上,以备核查。

由于本丛书内容丰富,涉及多门学科,加之受时间所限,故译文中难免存在疏漏及不足之处,请读者指正。

师昌绪

柯俊

1998年3月于北京

丛 书 序

材料是多种多样的,如金属、陶瓷、电子材料、塑料和复合材料,它们在制备和使用过程中的许多概念、现象和转变都惊人地相似。诸如相变机理、缺陷行为、平衡热力学、扩散、流动和断裂机理、界面的精细结构与行为、晶体和玻璃的结构以及它们之间的关系、不同类型材料中的电子的迁移与禁锢、原子聚集体的统计力学或磁自旋等的概念,不仅用来说明最早研究过的单个材料的行为,而且也用来说明初看起来毫不相干的其它材料的行为。

正是由于各材料之间相互有机联系而诞生的材料科学,现在已成为一门独立的学科以及各组成学科的聚集体。这本新的丛书就是企图阐明这一新学科的现状,定义它的性质和范围,以及对它的主要组成论题提供一个综合的概述。

材料技术(有时称材料工程)更注重实际。材料技术与材料科学相互补充,主要论及材料的工艺。目前,它已变成一门极复杂的技艺,特别是对新的学科诸如半导体、聚合物和先进陶瓷(事实上对古老的材料)也是如此。于是读者会发现,现代钢铁的冶炼与工艺已远超越古老的经验操作了。

当然,其它的书籍中也会论及这些题目,它们往往来自百科全书、年报、专题文章和期刊的个别评论之中。这些内容主要是供专家(或想成为专家的人)阅读。我们的目的并非是贬低同行们在材料科学与技术方面的这些资料,而是想创立自己的丛书,以便放在手边经常参考或系统阅读;同时我们尽力加快出版,以保证先出的几卷与后出的几卷在时效方面有所衔接。个别的章节是较之百科全书和综述文章讨论得更为详细,而较之专题文章为简略。

本丛书直接面向的广大读者,不仅包括材料科学工作者和工程师,而且也针对活跃在其它学科诸如固体物理、固体化学、冶金学、建筑工程、电气工程和电子学、能源技术、聚合物科学与工程的人们。

本丛书的分类主要基于材料的类型和工艺模式,有些卷着眼于应用(核材料、生物材料),有些卷则偏重于性能(相变、表征、塑性变形和断裂)。有些题材的不同方面有时会被安排在两卷或多卷中,而有些题材则集中于一专卷内(如有关腐蚀的论述就是编在第7卷的一章中,有关粘结的论述则是编在第12卷的一章中)。编者特别注意卷内与卷间的相互引证。作为一个整体,本丛书完成时将刊出一卷累积的索引,以便查阅。

我们非常感谢 VCH 出版社的编辑和生产人员,他们为收集资料并最后出书,对这样繁重的任务作出了大量而又高效的贡献。对编辑方的 Peter Gre-

gory 博士和 Deborah Hollis 博士、生产方的 Hans-Jochen Schmitt 经济学工程师表示我们的特别谢意。我们亦感谢 VCH 出版社的经理们对我们的信任和坚定的支持。

R. W. 卡恩 (Cambridge)

P. 哈森 (Göttingen)

E. J. 克雷默 (Ithaca)

1991 年 4 月

前 言

本卷是介绍近代半导体物理基本概念的教科书。在本丛书的另一卷,即第16卷,将论述半导体工艺。本卷首先介绍理想半导体的基础,接着叙述确定真实半导体性质的缺陷物理学的概要,然后讨论界面起着关键作用的“人造”半导体,例如异质结、量子阱、量子线和量子点等,最后论及无定形半导体。

本卷各章均从标准教科书概述的基本现象出发,然后对现代半导体研究中应用的机理和概念进行描述和展开。本卷引用的实验数据不求复杂和详细,而是将它们简化成特征量,以表格或图形的形式作为所描述模型的一种例示。

就半导体来说,科学的发展常常明显地依赖于技术的进步,也就是说,基本概念的研究同工艺和技术的改进是紧密相关的。今天,这种相互作用对于科学和技术的进步愈发重要。因此,我们主要依据与半导体技术的相关性来选择本卷的论题。读者可以看到,在本卷的11章中有7章涉及半导体中的缺陷。正是半导体中的缺陷与基质晶格的相互作用产生了微电子器件和光电子器件的基本性质和特征。

第1章和第2章是导论性的章节。在第1章中给出了能带理论的基本原理,这对于理解在周期性固体和非周期性固体中能带的形成是有帮助的。此外,还描述了缓变势的限制和微扰效应。第2章说明了如何从光频跃迁、载流子散射和电学输运(在某些有选择的例子中,也通过非线性输运和非线性光学)的实验观察来研究能带结构。

与金属不同,半导体晶体具有相当开放的结构。金刚石晶体形成的四面体结构的填隙晶格点同正常晶格点具有相同的固定球半径和相同的对称性。因此,半导体(例如硅)中的点缺陷的种类以及它们的相互作用比典型的金属(如铝)要大得多,而且,硅中点缺陷的最近邻原子同铝中的不一样,不形成一个紧密的包壳。因此,可以通过松弛或Jahn-Teller畸变来调整它们的位置以降低总能量,它们可以形成负U-中心或亚稳定结构。一些简单的概念描述了这些特点如何影响缺陷的原子和电子结构。这些都在第3章中提出,并从硅和硒化锌的本征点缺陷的研究开始展开。在第4章中,将这个描述扩展到杂质、硅和化合物半导体中的氮和过渡金属、硅中硫属以及 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}$ 和硅中热施主的DX-中心。局域-非局域难题、亚稳性控制的电荷态和氢的钝化是该章的特别论题。第5章和第11章提出了现有的和将有的各种模型,这些模型主

要描述了硅(某些例子涉及锗和砷化镓)中的热动力学、输运、高温电子结构、非平衡态响应和杂质的淀积和吸收。

第6章和第7章分别论述位错和晶界,即本征而非其它缺陷。原子实结构、竞争原子实结构的稳定性、原子实中的悬挂键以及位错情况下它们的迁移率等问题,长时间来一直是研究的主要课题。最近,位错同晶界的相互作用、位错同缺陷的相互作用、杂质在位错和晶界上的淀积也已经同这些缺陷的描述结合起来。

在定界有限系统中,系统越小,界面对系统性质的影响就越大。近代器件工艺和外延生长技术已利用这一点来研制器件和“人造”材料,这些器件和材料的特性完全由界面所确定。在第8章中,我们将向读者介绍一些用来描述界面的结构性质以及与这些结构有关的电性质的重要概念。当晶格参数的差别以及两种联接的晶体结构的差别变大时,界面结构就会变得更加复杂。

在第9章中,将向读者叙述量子输运。利用精细的外延生长技术和微细加工技术已使得量子输运成为可能。图形光刻的 $\text{GaAs-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 异质结已用来研究准一维电子气中的 Hall 效应,并发展了一些量子输运的基本概念。

自从1975年第一次实现替位掺杂以来,氢化无定形硅已经获得许多应用,成为很有希望的半导体。正如在第10章中所概述那样,这种材料的基本性质、缺陷的影响(特别是氢和配位缺陷对它性质的影响)以及电子激活同结构变化的耦合,现在都可从基本概念出发进行解释。

我非常感谢本卷各章的所有作者。我感谢 P. 哈森教授、M. Seibt 博士和 H. Feichtinger 教授的许多有用的建议和评论。我也感谢 VCH 的 Christina Dyllick 博士的忠告和愉快的合作。

W. 施罗特尔

Göttingen, 1991 年 6 月

目 录

1	半导体中的能带理论.....	(1)
2	光学性质和电输运	(56)
3	半导体中的本征点缺陷	(92)
4	半导体中的深中心.....	(125)
5	平衡、非平衡、扩散和沉淀.....	(171)
6	位错.....	(217)
7	半导体中的晶界.....	(274)
8	界面.....	(325)
9	量子线中的霍尔效应.....	(384)
10	氢化无定形硅的材料特性	(419)
11	硅中 3d 过渡元素的高温特性	(458)
	索引.....	(501)

1 半导体中的能带理论

Michel Lannoo

Laboratoire d'Etude des Surfaces et Interfaces, Institut Supérieur
d'Electronique du Nord, Lille, France

(李 涛 译 甘骏人 校)

目录

1.1 总则	4
1.1.1 由分立态到能带	4
1.1.2 晶体固体的 Bloch 定理	5
1.1.3 无序系统的情况	7
1.1.4 有效质量近似(EMA)	8
1.1.4.1 单带有效质量近似的推导	8
1.1.4.2 应用和推广	10
1.2 晶体能带结构的计算	11
1.2.1 初期理论	12
1.2.1.1 Hartree 近似	12
1.2.1.2 Hartree-Fock 近似	13
1.2.1.3 局域密度近似	13
1.2.1.4 局域密度(G-W 近似)	14
1.2.1.5 赝势法	15
1.2.2 计算技术	16
1.2.2.1 平面波展开	16
1.2.2.2 局域轨道函数展开	16
1.2.3 经验方法	17
1.2.3.1 紧束缚近似	18
1.2.3.2 经验赝势法	18
1.3 与闪锌矿材料实验结果的比较	20
1.3.1 能带大致形状	20
1.3.1.1 紧束缚	20
1.3.1.2 经验赝势法	22
1.3.2 k - p 描述和有效质量	25
1.3.3 光学特性和激子	26
1.3.4 同实验结果的详细比较	29

1.4 其它低对称性晶体材料	31
1.4.1 位标数小于 4 的共价材料的普遍结果.....	31
1.4.2 链型结构,如 Se 和 Te	31
1.4.3 层材料.....	33
1.4.4 一类新材料:硫属碲化物	34
1.5 非晶半导体	37
1.5.1 无定形半导体的态密度.....	38
1.5.2 悬挂键.....	39
1.5.3 SiO_x 玻璃	41
1.6 无序合金	43
1.6.1 各种近似的定义.....	44
1.6.2 闪锌矿赝二元合金.....	45
1.7 低维系统	49
1.7.1 定性特征.....	49
1.7.2 包络函数近似.....	50
1.7.3 包络函数近似的应用.....	52
1.8 参考文献	54

符号与缩语表

a	晶格常数
a_j	元胞基矢
E_g	带隙能量
$E_c(k), E_v(k)$	导带能量和价带能量
e	电子电荷
$F(r)$	包络函数
G	倒格矢
$G(E)$	分解算符
H	哈密顿量
h	普朗克常量
h_{ij}	哈密顿元
J	总角动量
$J_{vc}(\omega)$	态连接密度
k	波矢
L	轨道角动量
M_{vc}	光学矩阵元
m^*	有效质量
$n(\epsilon)$	态密度
p	动量

p_{el}, p_h	电子及空穴动量
p_{ij}	动量运算符矩阵元
S	自旋矢
T	动能
T	转移矩阵
$u_k(r)$	Bloch 方程
V	势能
W	扰动
β	耦合常数
Δ	分裂能量
ϵ_n	状态 n 的能量
$\epsilon_1(\omega), \epsilon_2(\omega)$	介电常数的实部和虚部
λ	波长
ν	频率
Σ	自能量算符
σ	电导率
$ \chi_{i\mu}\rangle, \varphi_{ia}\rangle$	原子态
ψ_n	波动方程
Ω_a	原子体积
ω	频率
ATA	平均矩阵近似
a-Si, c-Si	无定型硅和晶体硅
CPA	连续势能近似
DOS	态密度
EMA	有效质量近似
EMT	有效质量理论
EPM	经验赝势法
EPR	价对斥力
ESR	电子自旋共振
EXAPS	扩展 X 射线精细结构
LCAO	原子轨道线性组合
LDA	局域密度近似
MCPA	分子相干能近似
TBA	紧束缚近似
UPS	紫外光发射谱
VCA	虚拟晶体近似
VSEPR	价层电子对互斥
XPS	X 射线光发射谱

1.1 总 则

本章的目的是建立固体能带结构的基础理论。首先我们从作为一个原子简化描述的一维原子方势阱开始,然后使两个同样的方势阱靠近并接触以此模仿双原子分子的行为。将此进一步推广,用包含大量方势阱的情形来解释自由电子气一维模型对应的能带结构。这些看起来都与边界条件无关,使得我们可利用 Born von Karmann 圆周条件并用波矢将能带归类。

这样简化的描述并未将晶体中实际的势能空间变化考虑进去。尽管如此,利用 Bloch 定理,可将有关自由电子气的结论推而广之。周期性的边界条件意味着可取的能量值是无限接近的。虽然在非周期系统,例如无定形固体和玻璃中这是不正确的。这里,我们看到,普遍的看法是认为存在能带,包括局域和非局域两种状态。这正代表了非周期系统和晶体间的根本不同。

一种实用势的情况是:一个缓变的势叠加在一个快速变化的晶体势上。这种情形可用有效质量理论(EMT)简单而有效地处理,这也被称作包络函数近似。EMT 众所周知的应用是用于半导体中的类氢杂质,以及最近用于牵涉到半导体异质结的各种系统,这将在 1.7 节讨论。

1.1.1 由分立态到能带

这里我们用最简单的途径描述当原子间彼此靠近形成固体时发生的基本现象。为此,自由原子的引力势取作一维方势阱,并对能级变化的主要趋势和波函数进行分析。

首先考虑图 1-1 的方势阱,阱深 V_0 宽为 a 。假定 a 为原子大小量级(即几个埃)并取 V_0 到使最低能态的能量 $\epsilon \ll V_0$ 。这样这些最低能量态就接近无限势的那些最低能级,即波函数 ψ_n 和能量 ϵ_n 为

$$\begin{aligned}\psi_n &\sim \sin k_n x \\ \epsilon_n &\sim \frac{\hbar^2}{2m} k_n^2 \\ k_n &\sim \frac{n\pi}{a} \quad (n = 1, 2, \dots)\end{aligned}\tag{1-1}$$

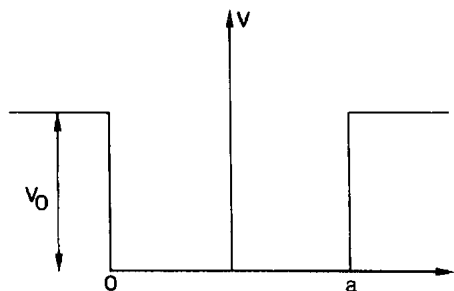


图 1-1 高度为 V_0 宽度为 a 的一维方势阱

• p. 6 •

一维波矢 k 的允许的 k_n 值实际与在 $x=0, a$ 处的零边界条件有关。对于一个典型的原子大小 $a \approx 3 \text{ \AA}$, 最低两能级的级间能差为 10eV 量级,这是原子中最典型的值。当然激发态的能量同实际三维势的变化并无关联,但这并不影响由此推出的主要定性结论。

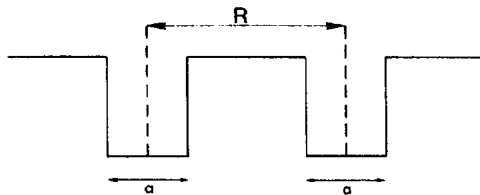


图 1-2 作为分子简单例子的双阱势

1) 为原著页码,仅供参考。——译者注

现在我们来建立一个双原子分子的一维等效势,假设它为两相距为 R 的相同势阱(图 1-2)。

首先我们定性地讨论当 R 为无穷大时两单元可独立处理的情形。在这种极限情形下,整个系统的能级同那些分立阱是一样的(即 $E_1, E_2, \dots$),但由于波函数可局域在一个域或另一个子系统中,能级双重简并。当 R 为有限但很大时,可以用一级微扰理论从独立阱的解得到其解。这意味着两重简并解 $E_1, E_2, \dots$ 能量上出现平移和分裂,并产生对称和反对称的两个子能级。这种平移和分裂将随着 R 的减小而增大。这种变化可用图 1-3 来描述,图中是由 $R=\infty$ 到 $R=a$ 的有限情形,这种情况是十分容易处理的,它相当于宽度不是 a 而是 $2a$ 的情况。其结果是再次得到方程组(1-1)的这组解,但允许的 k_n 值间更为接近,其间隔是 $\pi/2a$ 取代了 π/a 。这意味着能级数目也增加了一倍,见图 1-3。

向含有任意 N 个的原子的推广是显而易见的,其能级图见图 1-4。当阱间距离很大

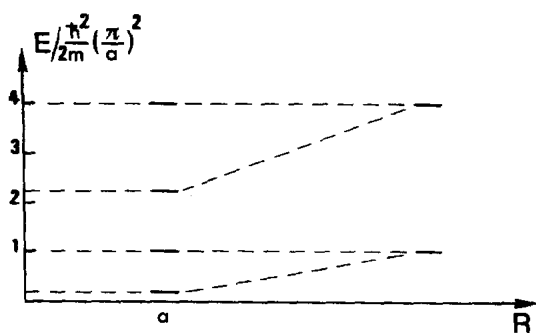


图 1-3 图 1-2 的双阱势的能级作为两个阱间距离 R 的函数, a 为一个阱的宽度

时,每个分立能级 $E_1, E_2, \dots$ 的简并度是 N ; 彼此间更靠近时,这些能级平移并分裂成 N 个不同的能级。当 $R=a$ 时,能级变为宽度为 Na 的单势阱的能级,这意味着 k_n 的允许值间隔现为 π/Na 。对于晶体, N 非常大(对一维系统有 10^7 量级)且这些允许值形成一个“赝连续区”,即一组非常接近的分立值的序列。上述情况也适用于赝连续区扩展到整个能区($R=a$, 图 1-4 中 $R=a$ 的情形),或更普遍的情形($R>a$),即赝连续区由几个不同的各含 N 个能级的组成的情

况。这些含 N 个能级的组总是包含在相同的能量范围中而与 N 值无关。它们被称为允许能带,被禁止的区域称为禁带。

• p. 7 •

这些定性讨论可容易地推广到实际的三维势阱中,于是得到一系列包含能级数量为原子数量 N 的整数倍的允许能带。这些能带,被禁带分开。

1.1.2 晶体固体的 Bloch 定理

对于晶体,导出完整的关于允许能带的性质的普遍理论是可能的。首先让我们回顾

一下有 N 个方势阱的简化模型:当 $R=a$ 时得到单一的宽度为 Na 的势阱。我们已经看到能态完全由波数 k 的允许值 k_n 决定,而波数 $k=n\pi/Na$, 其中 $n>0$ 。尽管如此,要注意,即使如此简单的模型由于边界或表面的存在仍有许多复杂之处。正是这些边界的存在导致了稳态波 $\sin(kx)$ 形式,而不是数学上比较简单的行波 $\exp(ikx)$ (正弦函数是两个指数函数的组合)。当然零边界条件数学复杂性的增加对于这种特别的一维问题并不十分重要,但这在必须处理三维材料真实表面时的确成为一个问题。

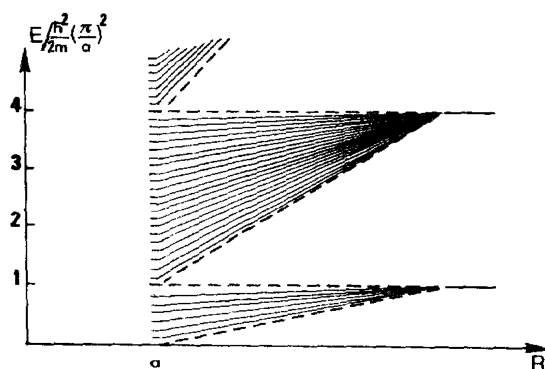


图 1-4 Krönig-Penney 模型的能带的形成,其中 a 为阱宽, R 为阱间距

如果只需要关于体性质方面的信息,运用 Van Laue 理论(由表面引起的能态扰动只限制在体材料几个 Å 范围内)可避开此问题。这意味着对于足够大的系统,当表面原子同体原子比例趋近于零时,体性质可以用任意的边界条件得到,即使所有条件看起来并不实际。出于这样的考虑,最好使用 Born von Karmann 周期边界条件(即在各方向周期性复制一待研究的晶体,并认为波函数有相同的周期性)。于是得到一个数学解为行波的无限周期系统,例如, $R=a$ 的线性方势阱问题成为一个从负无穷扩展到正无穷的不变势问题,解可写为

$$\begin{cases} \psi_n = E^{ik_n x} \\ \epsilon_n = \frac{\hbar^2}{2m} k_n^2 \\ k_n = \frac{2n\pi}{L} (n \geq 0 \text{ 的整数}) \end{cases} \quad (1-2)$$

它们在数学形式上同方程组(1-1)不同,但它们导出物理量相同的答案。譬如,允许的 k 值间隔为原来的 2 倍,但得到的态密度是相同的(每单位能量间隔中能级数),因为能态是两重简并的(具有相反符合的 k 位给出相同的能量)。同样可以证明对费米能级和电子密度可得到相同的结果。

• p. 8 •

运用 Bloch 定理可将方程(1-2)所得结果推广到实际晶状固体上。这些固体的特征是周期性重复晶胞和 Born von Karmann 边界条件,它们的平移周期性大大简化了解的数学形式。让我们考虑一个三维晶体,首先解单电子 Schrödinger 方程

$$H\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (1-3)$$

式中, $\mathbf{r}$ 是电子位矢。若称 $\mathbf{a}_j$ 为晶胞的基矢,由于系统的平移对称性必然有

$$|\psi(\mathbf{r} + \mathbf{a}_j)|^2 = |\psi(\mathbf{r})|^2 \quad (1-4)$$

对波函数自身,则有

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{a}_j) = \exp(i\varphi_j)\psi(\mathbf{r}) \quad (1-5)$$

若我们考虑一个平移为 $\mathbf{R}$ 的情形, $\mathbf{R}$ 可用方程(1-6)表示

$$\mathbf{R} = \sum_j m_j \mathbf{a}_j \quad (1-6)$$

m_j 为整数,我们就自然得到方程(1-7)所示的条件

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \exp(i \sum_j m_j \varphi_j) \psi(\mathbf{r}) \quad (1-7)$$

方程(1-7)中相因子是 $\mathbf{R}$ 分量的线性函数,而且可以借用更为简便的 $\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}$ 形式,写成极为普通的方程式,故导出(1-8)式

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (1-8)$$

式中 $\mathbf{k}$ 使得 $\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_j$ 等于 φ_j (这种表述中,我们利用波矢 $\mathbf{k}$ 作为波函数的下标)。利用平移不变的必然结果的(1-8)式,可将其写成不失其普遍性的方程(1-9)的形式

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (1-9)$$

这里定义了一个新函数 $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ 。平移 $\mathbf{R}$ 直接应用到(1-9)式中,可导出(1-10)式

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{R})) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (1-10)$$

同方程(1-8)比较可得方程(1-11)

$$u_k(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_k(\mathbf{r}) \quad (1-11)$$

即函数 $u_k(\mathbf{r})$ 是周期的。

方程(1-9)同(1-11)构成了 Bloch 定理,它指出本征函数可依照它们的波矢 $\mathbf{k}$ 来分类并可写成一个平面波 $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ 与周期函数的乘积形式。因此,它们在晶格中为行波,这即是前面所讨论的一维情况的推广。

若将 $\psi_k(\mathbf{r})$ 引入 Schrödinger 方程(1-3),那么本征值将成为波矢 $\mathbf{k}$ 的连续函数 $E(\mathbf{k})$ 。但是, $\mathbf{k}$ 的值只能取那些使 $\psi_k(\mathbf{r})$ 满足边界条件的值,即

$$\psi_k(\mathbf{r} + N_j \mathbf{a}_j) = \psi_k(\mathbf{r}) \quad (1-12)$$

其中, N_j 是在 $\mathbf{a}_j$ 方向上的晶胞数。利用方程(1-9)和(1-11)可得出条件

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_j = \frac{2\pi}{N_j} n_j \quad (1-13)$$

其中, N_j 为整数。这些允许值可以用倒晶格矢 $\mathbf{a}_j^*$ 更直接地用定义为

$$\mathbf{a}_j^* \cdot \mathbf{a}_l = 2\pi \delta_{jl} \quad (1-14)$$

• p. 9 •

由此得

$$\mathbf{k} = \sum_j \frac{n_j}{N_j} \mathbf{a}_j^* \quad (1-15)$$

这样又将方程(1-2)描述的一维情形推广到任何实际的 1-, 2-, 或 3 维晶体。

Bloch 定理得出的波函数是被一周期函数调制的平面波 $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ 。它的能量 $E(\mathbf{k})$ 是波矢 $\mathbf{k}$ 的连续函数,这样函数取分立值就形成一个“赝连续区”。允许的能量正如前面比较定性的讨论所言在带中分为几组。最后一点可以证明,能量曲线 $E(\mathbf{k})$ 和 Bloch 函数 $\psi_k(\mathbf{r})$ 在倒晶格矢空间中是周期性的。那么,在倒晶格矢的一个周期中 $\mathbf{k}$ 点上的计算可以得到这些量的全部信息。由于对称性 ($E(\mathbf{k}) = E(-\mathbf{k})$),最好利用关于原点的周期对称性,原点的周期对称叫做第一 Brillouin 区。

1.1.3 无序系统的情况

不同品种的固体没有理想晶体中具有的那种远程有序性。用它们无序的性质可定性地将它们分开,一个简单的例子是合金系统中可发现在理想晶体的晶格位置上既可找到 A 原子也可找到 B 原子。这种替位无序在三元半导体合金 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 中是非常典型的,这里无序只发生在阳离子的位置上。我们将在 1.6 节中进一步讨论这些。其它对应于无定形半导体和玻璃的情形的特征是短程有序。例如在 a-Si 中,硅原子保持正常的四面体键及键角(有些扭曲),但丢失了长程有序性。许多共价键系统(坐标数小于 4)都有无定形或玻璃态,具有短程有序性和键长适度变化,但有时键角变化很大。

在所有这些情况中,即使是无序的替位合金,都无法用 Bloch 定理将能带状态分类,甚至我们都可怀疑能带是否存在。与之相关的方势阱一维系统的最简单情形再次证明了这一点。我们可以模拟一无序替位式合金。和原来一样,方阱宽度取为 a , A 原子阱深为 V_A , B 原子为 V_B , 且 $V_A > V_B$, 并假设相互间距离 $R = a$, 这样得到最简化的情形。若材料是纯净的 B, 那么得到一不变势, 我们可取作势能原点。这样每次一个替位 A 原子取代一个 B 原子就导致一个额外势阱, 宽度为 a , 深为 $V_A - V_B$ 。两个相邻的 A 得到一个宽为 $2a$ 的阱, 若有一含 M 个 A 的原子相邻, 则得到阱宽 Ma (见图 1-5), 合金就由这些相隔不同距