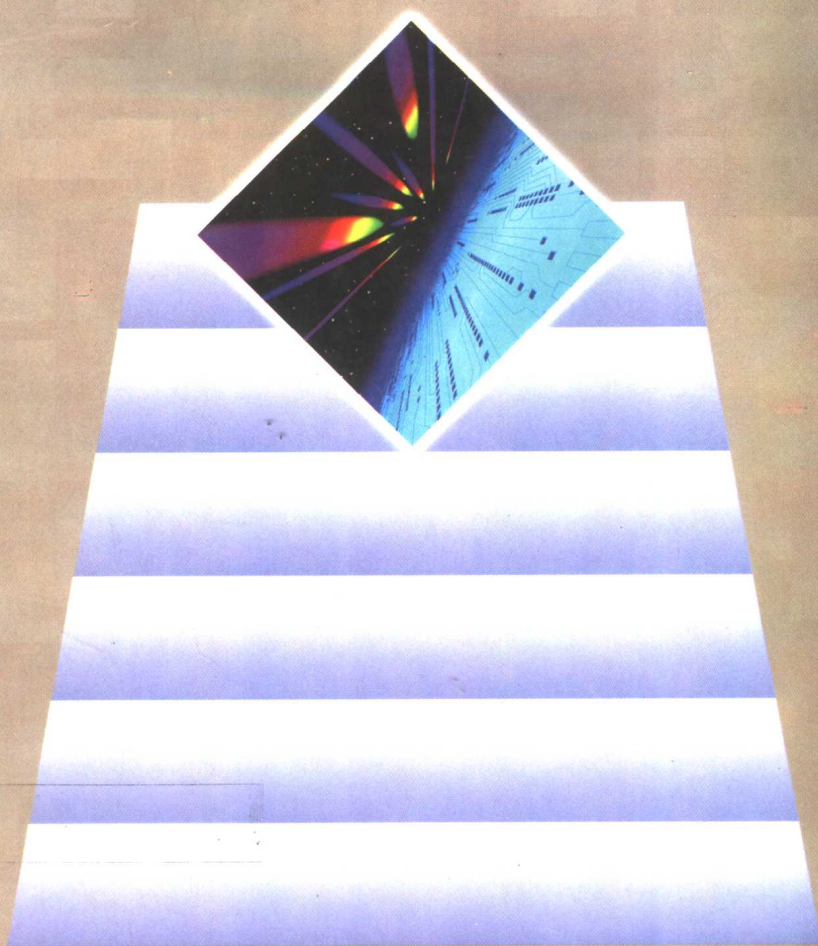


高等学校  
电子信息类 规划教材

# 半导体物理学

刘恩科 朱秉升 罗晋生 等



西安交通大学出版社

高等学校工科电子类规划教材

# 半导体物理学

刘恩科 朱秉升 罗晋生等

西安交通大学出版社

## 内容简介

本书较全面地论述了半导体物理的基础知识,全书共 13 章,主要内容为:半导体的晶格结构和电子状态;杂质和缺陷能级;载流子的统计分布;载流子的散射及电导问题;非平衡载流子的产生、复合及其运动规律;半导体的表面和界面——包括 p-n 结、金属半导体接触、半导体表面及 MIS 结构、异质结;半导体的光、热、磁、压阻等物理现象和非晶半导体。

本书可作为工科电子信息类微电子技术,半导体器件专业学生的教材,也可供从事相关专业的科技人员参考。

(陕)新登字 007 号

高等学校工科电子类规划教材

半导体物理学

刘恩科 朱秉升 罗晋生等

责任编辑 赵丽平

责任校对 郭丽芳

\*

西安交通大学出版社出版发行

(西安市咸宁西路 28 号 邮政编码:710049 电话:(029)3268316)

陕西省轻工印刷厂印装

各地新华书店经销

\*

开本:787×1092 1/16 印张:25.125 插页: 字数:603 千字

1998 年 10 月第 1 版 1998 年 10 月第 1 次印刷

印数:1—3000

ISBN7-5605-1010-8/TN·54 定价:30.00 元

---

若发现本社图书有倒页、白页、少页及影响阅读的质量问题,请去当地销售部门调换或与我社发行科联系调换。发行科电话:(029)3268357,3267874

# 前 言

---

本教材系按电子工业部的《1996—2000年全国电子信息类专业教材编审出版规划》，由微电子技术专业教学指导委员会编审、推荐出版。本教材由西安交通大学刘恩科担任主编，西安电子科技大学周南生担任主审，责任编委李印增。

本教材第一版于1979年12月由国防工业出版社出版。第二版于1984年5月由上海科学技术出版社出版。1987年12月获电子工业部1977年—1985年工科电子类专业优秀教材特等奖，1988年1月获全国高等学校优秀教材奖。第三版于1989年5月由国防工业出版社出版，1992年1月获第二届机械电子工业部电子类专业优秀教材特等奖，1992年11月获第二届普通高等学校优秀教材全国特等奖。第四版于1994年4月由国防工业出版社出版。

本课程参考学时数为120学时。本教材共13章，其主要内容为：半导体的晶格结构和电子状态，杂质和缺陷能级，载流子的统计分布，载流子的散射及电导问题，非平衡载流子的产生、复合及其运动规律，半导体的表面和界面——包括p-n结、金属半导体接触、半导体表面及MIS结构、异质结，半导体的光、热、磁、压阻等物理现象和非晶半导体。

本教材在第二次至第四次修订时，适当增加了一些新内容，如四元化合物半导体的能带、 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 能带和II-VI族化合物半导体的晶格结构和能带、俄歇复合、深耗尽、二维电子气、半导体超晶格、室温激子、朗道能级、磁光吸收、量子化霍尔效应、非晶态半导体等。并根据半导体研究的进展修改了某些内容，如第1、4章中砷化镓导带第二极小值，第8章中硅-二氧化硅系统界面态密度分布等内容。这次修订主要补充如下内容：第3章补充了重掺杂材料的低温特性，第4章补充了合金散射，第9章深化了半导体超晶格的能带结构等内容。

本教材使用时应以前9章为主。第10至第13章可视各校情况选用。除进行课堂讲授外，可辅以必要的习题课和课堂讨论。

本教材由刘恩科编写第1、4、11、12章；朱秉升编写第2、3、6、9章；罗晋生编写第8、13章；屠善洁编写第10章；亢润民编写第5、7章。附录由刘恩科、亢润民整理。本次修订由朱秉升修订第2、3、5、6、7、9章；罗晋生修订第1、4、8、11、12、13章。主审和微电子技术专业教学指导委员会全体委员，都为本书提出许多宝贵意见，在此表示诚挚的感谢。由于编者水平有限，书中难免还存在一些缺点和错误，殷切希望广大读者批评指正。

编者

1997年10月

# 目 录

## 主要参数符号表

### 第 1 章 半导体中的电子状态

1.1 半导体的晶格结构和结合性质 .....	(1)
1.2 半导体中的电子状态和能带 .....	(4)
1.3 半导体中电子的运动 有效质量 .....	(12)
1.4 本征半导体的导电机构 空穴 .....	(15)
1.5 回旋共振 .....	(17)
1.6 硅和锗的能带结构 .....	(20)
1.7 III-V 族化合物半导体的能带结构 .....	(25)
1.8 II-VI 族化合物半导体的能带结构 .....	(28)
习题 .....	(30)
参考资料 .....	(30)

### 第 2 章 半导体中杂质和缺陷能级

2.1 硅、锗晶体中的杂质能级 .....	(31)
2.2 III-V 族化合物中的杂质能级 .....	(39)
2.3 缺陷、位错能级 .....	(43)
习题 .....	(45)
参考资料 .....	(46)

### 第 3 章 半导体中载流子的统计分布

3.1 状态密度 .....	(48)
3.2 费米能级和载流子的统计分布 .....	(51)
3.3 本征半导体的载流子浓度 .....	(57)
3.4 杂质半导体的载流子浓度 .....	(60)
3.5 一般情况下的载流子统计分布 .....	(69)
3.6 简并半导体 .....	(73)
补充材料:电子占据杂质能级的概率 .....	(80)
习题 .....	(83)
参考资料 .....	(84)

### 第 4 章 半导体的导电性

4.1 载流子的漂移运动 迁移率 .....	(87)
4.2 载流子的散射 .....	(89)

4.3 迁移率与杂质浓度和温度的关系	(96)
4.4 电阻率及其与杂质浓度和温度的关系	(101)
4.5 玻耳兹曼方程 电导率的统计理论	(103)
4.6 强电场下的效应 热载流子	(108)
4.7 多能谷散射 耿氏效应	(113)
习题	(117)
参考资料	(118)

## 第5章 非平衡载流子

5.1 非平衡载流子的注入与复合	(120)
5.2 非平衡载流子的寿命	(121)
5.3 准费米能级	(123)
5.4 复合理论	(124)
5.5 陷阱效应	(136)
5.6 载流子的扩散运动	(138)
5.7 载流子的漂移运动,爱因斯坦关系式	(142)
5.8 连续性方程式	(144)
习题	(148)
参考资料	(149)

## 第6章 p-n 结

6.1 p-n 结及其能带图	(150)
6.2 p-n 结电流电压特性	(156)
6.3 p-n 结电容	(166)
6.4 p-n 结击穿	(176)
6.5 p-n 结隧道效应	(178)
习题	(181)
参考资料	(181)

## 第7章 金属和半导体的接触

7.1 金属半导体接触及其能级图	(183)
7.2 金属半导体接触整流理论	(188)
7.3 少数载流子的注入和欧姆接触	(197)
习题	(200)
参考资料	(200)

## 第8章 半导体表面与 MIS 结构

8.1 表面态	(201)
8.2 表面电场效应	(204)
8.3 MIS 结构的电容-电压特性	(212)
8.4 硅-二氧化硅系数的性质	(219)
8.5 表面电导及迁移率	(225)

8.6 表面电场对 p-n 结特性的影响 .....	(227)
习题 .....	(232)
参考资料 .....	(233)
<b>第 9 章 异质结</b>	
9.1 异质结及其能带图 .....	(235)
9.2 异质结的电流运输机构 .....	(245)
9.3 异质结在器件中的应用 .....	(252)
9.4 半导体超晶格 .....	(254)
习题 .....	(258)
参考资料 .....	(259)
<b>第 10 章 半导体的光学性质和光电与发光现象</b>	
10.1 半导体的光学常数 .....	(262)
10.2 半导体的光吸收 .....	(266)
10.3 半导体的光电导 .....	(273)
10.4 半导体的光生伏特效应 .....	(280)
10.5 半导体发光 .....	(282)
10.6 半导体激光 .....	(287)
习题 .....	(293)
参考资料 .....	(294)
<b>第 11 章 半导体的热电性质</b>	
11.1 热电效应的一般描述 .....	(295)
11.2 半导体的温差电动势率 .....	(298)
11.3 半导体的珀耳帖效应 .....	(303)
11.4 半导体的汤姆孙效应 .....	(304)
11.5 半导体的热导率 .....	(305)
11.6 半导体热电效应的应用 .....	(308)
习题 .....	(308)
参考资料 .....	(309)
<b>第 12 章 半导体磁和压阻效应</b>	
12.1 霍尔效应 .....	(310)
12.2 磁阻效应 .....	(318)
12.3 磁光效应 .....	(322)
12.4 量子化霍尔效应 .....	(325)
12.5 热磁效应 .....	(327)
12.6 光磁电效应 .....	(329)
12.7 压阻效应 .....	(332)
12.8 声波和载流子的相互作用 .....	(340)
习题 .....	(348)

参考资料.....	(349)
<b>第 13 章 非晶态半导体</b>	
13.1 非晶态半导体的结构.....	(351)
13.2 非晶态半导体中的电子态.....	(354)
13.3 非晶态半导体中的缺陷、隙态与掺杂效应 .....	(359)
13.4 非晶态半导体中的电学性质.....	(365)
13.5 非晶态半导体中的光学性质.....	(371)
13.6 $a$ -Si:H 的 p-n 结与金-半接触特性 .....	(375)
参考资料.....	(376)
<b>附录</b>	
附录 1 常用物理常数和能量表达变换表 .....	(378)
附表 1-1 常用物理常数表 .....	(378)
附表 1-2 能量表达变换表 .....	(378)
附录 2 半导体材料物理性质表 .....	(379)
附表 2-1 IV 族半导体材料的性质 .....	(379)
附表 2-2 III-V 族半导体材料的性质.....	(380)
附表 2-3 II-VI 族半导体材料的性质.....	(382)
附表 2-4 IV-VI 族半导体材料的性质.....	(383)
附表 2-5 III-V 族三元化合物半导体材料的性质.....	(383)
参考资料.....	(386)



# 第 1 章 半导体中的电子状态

半导体具有许多独特的物理性质,这与半导体中电子的状态及其运动特点有密切关系。为了研究和利用半导体的这些物理性质,本章将简要介绍半导体单晶材料中的电子状态及其运动规律。

半导体单晶材料和其它固态晶体一样,是由大量原子周期性重复排列而成,而每个原子又包含原子核和许多电子。如果能够写出半导体中所有相互作用着的原子核和电子系统的薛定谔方程,并求出其解,便可以了解半导体的许多物理性质。但是,这是一个非常复杂的多体问题,不可能求出其严格解,只能用近似的处理方法——单电子近似来研究固态晶体中电子的能量状态。所谓单电子近似,即假设每个电子是在周期性排列且固定不动的原子核势场及其它电子的平均势场中运动。该势场是具有与晶格同周期的周期性势场。用单电子近似法研究晶体中电子状态的理论称为能带论。有关能带论的内容在固体物理学课程中已经比较完整地介绍过了,这里仅作简要回顾,并介绍几种重要半导体材料的能带结构。

## 1.1 半导体的晶格结构和结合性质

### 1. 金刚石型结构和共价键

重要的半导体材料硅、锗等在化学元素周期表中都属于第IV族元素,原子的最外层都具有四个价电子。大量的硅、锗原子组合成晶体靠的是共价键结合,它们的晶格结构与碳原子组成的一种金刚石晶格一样都属于金刚石型结构。这种结构的特点是:每个原子周围都有四个最近邻的原子,组成一个如图 1-1(a)所示的正四面体结构。这四个原子分别处在正四面体的顶角上,任一顶角上的原子和中心原子各贡献一个价电子为该两个原子所共有,共有的电子在两个原子之间形成较大的电子云密度,通过它们对原子实的引力把两个原子结合在一起,这就是共价键。这样,每个原子和周围四个原子组成四个共价键。上述四面体四个顶角原子又可以各通过四个共价键组成四个正四面体。如此推广,将许多正四面体累积起来就得到如图 1-1(b)所示的金刚石型结构(为看起来方便,有些原子周围只画出两个或三个共价键),它的配位数是 4。

在四面体结构的共价晶体中,四个共价键并不是以孤立原子的电子波函数为基础形成的,而是以 s 态和 p 态波函数的线性组合为基础,构成了所谓“杂化轨道”,即以一个 s 态和三个 p 态组成的  $sp^3$  杂化轨道为基础形成的,它们之间具有相同的夹角  $109^\circ28'$ 。

金刚石型结构的结晶学原胞如图 1-1(c)所示,它是立方对称的晶胞。这种晶胞可以看作是两个面心立方晶胞沿立方体的空间对角线互相位移了  $1/4$  的空间对角线长度套构而成。原子在晶胞中排列的情况是:八个原子位于立方体的八个角顶上,六个原子位于六个面中心上,晶胞内部有四个原子。立方体顶角和面心上的原子与这四个原子周围情况不同,所以它是由

相同原子构成的复式晶格。它的固体物理学原胞和面心立方晶格的相同,差别只在于前者每个原胞中包含两个原子,后者只包含一个原子。

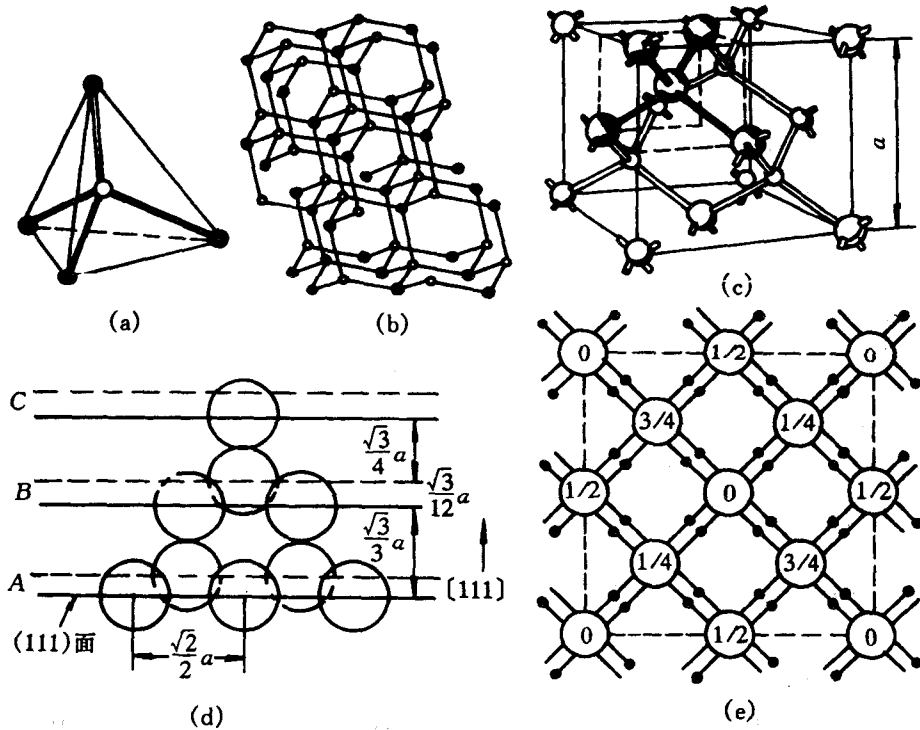


图 1-1 硅、锗的金刚石型结构

(a)正四面体结构;(b)金刚石型结构;(c)金刚石型结构的晶胞;  
(d)(111)面的堆积;(e){100}面上的投影

沿立方晶胞的 $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ 方向看,它的结构和图 1-1(b)完全相同。金刚石结构(111)面的密堆积和面心立方结构的密堆积类似,面心立方晶格的正四面体中心没有原子,而金刚石结构的正四面体中心有一个原子。将图 1-1(b)和图 1-1(d)对照起来看,便知金刚石型结构的(111)面是以双原子层的形式按 ABCBCA...顺序堆积起来的。图 1-1(e)为金刚石型晶胞在{100}面上的投影,图中“0”和“1/2”表示面心立方晶格上的原子,“1/4”和“3/4”表示沿晶体对角线位移 1/4 的另一个面心立方晶格上的原子,“·”表示共价键上的电子。

实验测得硅和锗的晶格常数  $a$  分别为 0.357 nm 和 0.357 nm,从而求得硅每立方厘米体积内有  $5.00 \times 10^{22}$  个原子,锗有  $4.42 \times 10^{22}$  个原子,两原子间最短距离硅为 0.235 nm,锗为 0.245 nm,因而它们的共价半径分别为 0.117 nm 和 0.122 nm。

## 2. 闪锌矿型结构和混合键

由化学元素周期表中的 III 族元素铝、镓、铟和 V 族元素磷、砷、锑合成的 III-V 族化合物,都是半导体材料,它们绝大多数具有闪锌矿型结构,与金刚石型结构类似,所区别的是前者由两

类不同的原子组成。图 1-2(a)表示闪锌矿型结构的晶胞,它是由两类原子各自组成的面心立方晶格,沿空间对角线彼此位移四分之一空间对角线长度套构而成。每个原子被 4 个异族原子所包围,例如,如果角顶上和面心上的原子是Ⅲ族原子,则晶胞内部四个原子就是Ⅴ族原子,反之亦然。角顶上八个原子和面心上六个原子可以认为共有四个原子属于某个晶胞,因而每一晶胞中有四个Ⅲ族原子和四个Ⅴ族原子,共有八个原子。它们也是依靠共价键结合,但有一定的离子键成分。

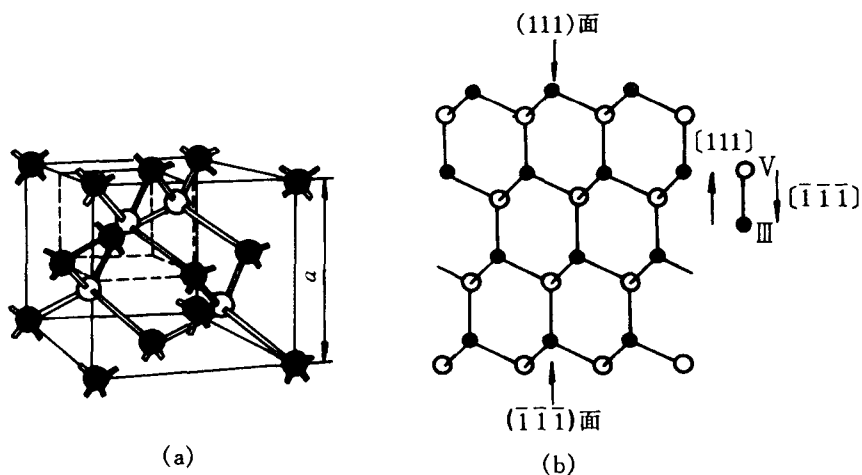


图 1-2 闪锌矿型结构  
(a)晶胞; (b)(111)面的堆积〔在(110)面上的投影〕

与Ⅳ族元素半导体的情况类似,这类共价性的化合物半导体中,共价键也是以  $sp^3$  杂化轨道为基础的。但是,与Ⅳ族元素半导体相比有一个重要区别,这就是在共价性化合物晶体中,结合的性质具有不同程度的离子性,常称这类半导体为极性半导体。例如,重要的Ⅲ-Ⅴ族化合物半导体材料砷化镓,相邻砷化镓所共有的价电子实际上并不是对等地分配在砷和镓的附近。由于砷具有较强的电负性,成键的电子更集中地分布在砷原子附近,因而在共价化合物中,电负性强的原子平均来说带有负电,电负性弱的原子平均来说带有正电,正负电荷之间的库仑作用对结合能有一定的贡献。在共价结合占优势的情况下,这种化合物倾向于构成闪锌矿型结构。

在垂直于 $[111]$ 方向看闪锌矿型结构的Ⅲ-Ⅴ族化合物时,可以看到它是由一系列Ⅲ族原子层和Ⅴ族原子层构成的双原子层堆积起来的,如图 1-2(b)所示。显然,每一个原子层都是一个 $(111)$ 面,由于Ⅲ-Ⅴ族化合物有离子性,因而这种双原子层是一种电偶极层。通常规定由一个Ⅲ族原子到一个相邻的Ⅴ族原子的方向为 $[111]$ 方向,而一个Ⅴ族原子到一个相邻的Ⅲ族原子的方向规定为 $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ 方向(见图 1-2(b)),并且规定Ⅲ族原子层为 $(111)$ 面,Ⅴ族原子层为 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 面。因而,Ⅲ-Ⅴ族化合物的 $(111)$ 面和 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 面的物理化学性质有所不同。

闪锌矿型结构的Ⅲ-Ⅴ族化合物和金刚石型结构一样,都是由两个面心立方晶格套构而成,称这种晶格为双原子复式格子。如果选取只反映晶格周期性的原胞时,则每个原胞中只包

含两个原子,一个是Ⅲ族原子,另一个是V族原子。

由化学元素周期表中的Ⅱ族元素锌、镉、汞和Ⅵ族元素硫、硒、碲合成的Ⅱ-Ⅵ族化合物,除硒化汞、碲化汞是半金属外都是半导体材料,它们大部分也都具有闪锌矿型结构,但是其中有些也可具有六角晶系纤锌矿型结构。

### 3. 纤锌矿型结构

纤锌矿型结构和闪锌矿型结构相接近,它也是以正四面体结构为基础构成的,但是它具有六方对称性,而不是立方对称性,图1-3为纤锌矿型结构示意图,它是由两类原子各自组成的六方排列的双原子层堆积而成,但它只有两种类型的六方原子层,它的(001)面规则地按ABABA...顺序堆积,从而构成纤锌矿型结构。硫化锌、硒化锌、硫化镉、硒化镉等都可以闪锌矿型和纤锌矿型两种方式结晶。例如,实验测得纤锌矿型结构的硫化镉单晶,其晶格常数为  $a = 0.4136 \text{ nm}$ ,  $c = 0.6713 \text{ nm}$ 。

与Ⅲ-V族化合物类似,这种共价性化合物晶体中,其结合的性质也具有离子性,但这两种元素的电负性差别较大,如果离子性结合占优势的话,就倾向于构成纤锌矿型结构。

纤锌矿型结构的Ⅱ-Ⅵ族化合物是由一系列Ⅱ族原子层和Ⅵ族原子层构成的双原子层沿[001]方向堆积起来的,每一个原子层都是一个(001)面,由于它具有离子性,通常也规定由一个Ⅱ族原子到一个相邻的Ⅵ族原子的方向为[001]方向,反之,为[00 $\bar{1}$ ]方向,Ⅱ族原子层为(001)

面,Ⅵ族原子层为(00 $\bar{1}$ )面,这两种面的物理化学性质也有所不同。

还有一些重要的半导体材料不是以四面体结构结晶的,如Ⅳ-Ⅵ族化合物硫化铅、硒化铅、碲化铅,它们都是以氯化钠型结构结晶的,如图1-4所示,这里不再赘述。

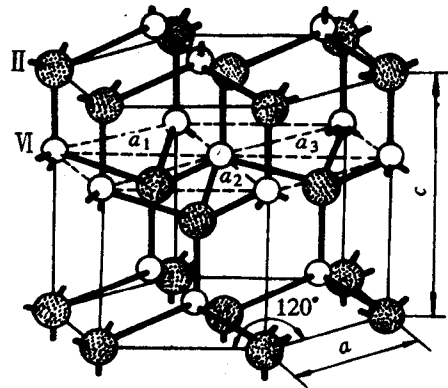


图1-3 纤锌矿型结构

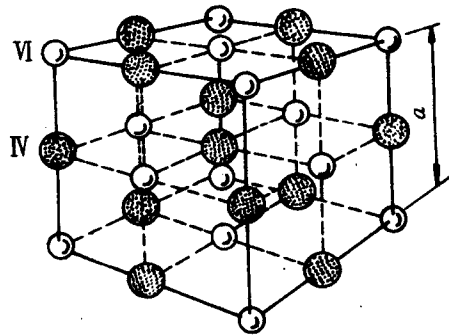


图1-4 氯化钠型结构

## 1.2 半导体中的电子状态和能带

### 1. 原子的能级和晶体的能带

制造半导体器件所用的材料大多是单晶体。单晶体是由靠得很紧密的原子周期性重复排列而成,相邻原子间距只有零点几纳米的数量级。因此,半导体中的电子状态肯定和原子中的

不同,特别是外层电子会有显著的变化。但是,晶体是由分立的原子凝聚而成,两者的电子状态又必定存在着某种联系。下面以原子结合成晶体的过程定性地说说明半导体中的电子状态。

原子中的电子在原子核的势场和其它电子的作用下,它们分列在不同的能级上,形成所谓电子壳层,不同支壳层的电子分别用  $1s; 2s, 2p; 3s, 3p, 3d; 4s \dots$  等符号表示,每一支壳层对应于确定的能量。当原子相互接近形成晶体时,不同原子的内外各电子壳层之间就有了一定程度的交叠,相邻原子最外壳层交叠最多,内壳层交叠较少。原子组成晶体后,由于电子壳层的交叠,电子不再完全局限在某一个原子上,可以由一个原子转移到相邻的原子上去,因而,电子将可以在整个晶体中运动。这种运动称为电子的共有化运动。但须注意,因为各原子中相似壳层上的电子才有相同的能量,电子只能在相似壳层间转移。因此,共有化运动的产生是由于不同原子的相似壳层间的交叠,例如  $2p$  支壳层的交叠,  $3s$  支壳层的交叠,如图 1-5 所示。也可以说,结合成晶体后,每一个原子能引起“与之相应”的共有化运动,例如  $3s$  能级引起“ $3s$ ”的共有化运动,  $2p$  能级引起“ $2p$ ”的共有化运动,等等。由于内外壳层交叠程度很不相同,所以,只有最外层电子的共有化运动才显著。

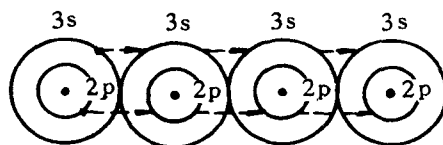


图 1-5 电子共有化运动示意图

晶体中电子作共有化运动时的能量是怎样的呢?先以两个原子为例来说明。当两个原子相距很远时,如同两个孤立的原子,原子的能级如图 1-6 (a) 所示,每个能级都有两个态与之相应,是二度简并的(暂不计原子本身的简并)。当两个原子互相靠近时,每个

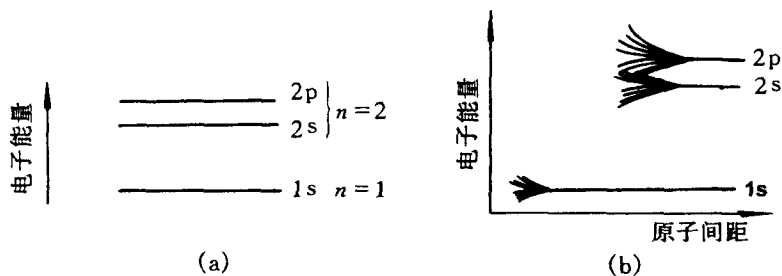


图 1-6 能级分裂示意图

(a) 孤立原子的能级; (b) 八个原子能级的分裂

原子中的电子除受到本身原子的势场作用外,还要受到另一个原子势场的作用,其结果是每一个二度简并的能级都分裂为两个彼此相距很近的能级;两个原子靠得越近,分裂得越厉害。图 1-6(b) 示意地画出了八个原子互相靠近时能级分裂的情况。可以看到,每个能级都分裂为八个相距很近的能级。

两个原子互相靠近时,原来在某一能级上的电子就分别处在分裂的两个能级上,这时电子不再属于某一个原子,而为两个原子所共有。分裂的能级数需计入原子本身的简并度,例如  $2s$  能级分裂为两个能级;  $2p$  能级本身是三度简并的,分裂为六个能级

现在考虑由  $N$  个原子组成的晶体。晶体每立方厘米体积内约有  $10^{22} \sim 10^{23}$  个原子,所以  $N$  是个很大的数值。假设  $N$  个原子相距很远尚未结合成晶体时,则每个原子的能级都和孤立原子的一样,它们都是  $N$  度简并的(暂不计原子本身的简并)。当  $N$  个原子互相靠近结合

成晶体后,每个电子都要受到周围原子势场的作用,其结果是每一个  $N$  度简并的能级都分裂成  $N$  个彼此相距很近的能级,这  $N$  个能级组成一个能带。这时电子不再属于某一个原子而是在晶体中作共有化运动。分裂的每一个能带都称为允带,允带之间因没有能级称为禁带。图 1-7 示意地画出了原子能级分裂为能带的情况。

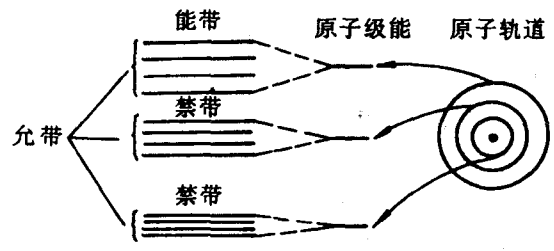


图 1-7 原子能级分裂为能带的示意图

内壳层的电子原来处于低能级,共有化运动很弱,其能级分裂得很小,能带很窄,外壳层电子原来处于高能级,特别是价电子,共有化运动很显著,如同自由运动的电子,常称为“准自由电子”,其能级分裂得很厉害,能带很宽。图 1-7 也示意地画出了内外层电子的这种差别。

每一个能带包含的能级数(或者说共有化状态数),与孤立原子能级的简并度有关。例如  $s$  能级没有简并(不计自旋), $N$  个原子结合成晶体后, $s$  能级便分裂为  $N$  个十分靠近的能级,形成一个能带,这个能带中共有  $N$  个共有化状态。 $p$  能级是三度简并的,便分裂成  $3N$  个十分靠近的能级,形成的能带中共有  $3N$  个共有化状态。实际的晶体,由于  $N$  是一个十分大的数值,能级又靠得很近,所以每一个能带中的能级基本上可视为连续的,有时称它为“准连续的”。

但是必须指出,许多实际晶体的能带与孤立原子能级间的对应关系,并不都像上述的那样简单,因为一个能带不一定同孤立原子的某个能级相当,即不一定能区分  $s$  能级和  $p$  能级所过渡的能带。例如,金刚石和半导体硅、锗,它们的原子都有四个价电子,两个  $s$  电子,两个  $p$  电子,组成晶体后,由于轨道杂化的结果,其价电子形成的能带如图 1-8 所示,上下有两个能带,中间隔以禁带。两个能带并不分别和  $s$  和  $p$  能级相对应,而是上下两个能带中都分别包含  $2N$  个状态,根据泡利不相容原理,各可容纳  $4N$  个电子。 $N$  个原子结合成的晶体,共有  $4N$  个电子,根据电子先填充低能级这一原理,下面一个能带填满了电子,它们相应于共价键中的电子,这个带通常称为满带或价带;上面一个能带是空的,没有电子,通常称为导带;中间隔以禁带。

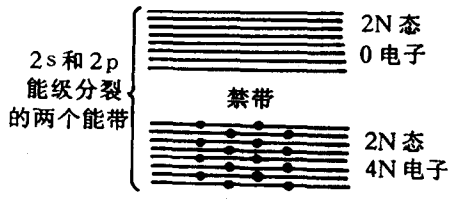


图 1-8 金刚石型结构价电子能带示意图

### 2. 半导体中电子的状态和能带

晶体中的电子与孤立原子中的电子不同,也和自由运动的电子不同。孤立原子中的电子是在该原子的核和其它电子的势场中运动,自由电子是在一恒定为零的势场中运动,而晶体中的电子是在严格周期性重复排列的原子间运动。单电子近似认为,晶体中的某一个电子是在周期性排列且固定不动的原子核的势场以及其它大量电子的平均势场中运动,这个势场也是周期性变化的,而且它的周期与晶格周期相同。

研究发现,电子在周期性势场中运动的基本特点和自由电子的运动十分相似。下面先简单介绍自由电子的运动。

微观粒子具有波粒二象性,表征波动性的量与表征粒子性的量之间有一定的联系。一个质量为  $m_0$ ,以速度  $v$  自由运动的电子,其动量  $p$  与能量  $E$  分别为<sup>[1]</sup>

$$p = m_0 v \quad (1-1)$$

$$E = \frac{1}{2} \frac{p^2}{m_0} \quad (1-2)$$

德布罗意(de Broglie)指出,这一自由粒子可以用频率为  $\nu$ 、波长为  $\lambda$  的平面波表示为

$$\Phi(\mathbf{r}, t) = A e^{i2\pi(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \nu t)} \quad (1-3)$$

式中  $A$  是一常数,  $\mathbf{r}$  是空间某点的矢径,  $\mathbf{k}$  是平面波的波数,等于波长  $\lambda$  的倒数。为能同时描写平面波的传播方向,通常规定  $\mathbf{k}$  为矢量,称为波数矢量,简称波矢,记为  $\mathbf{k}$ ,其大小为

$$k = |\mathbf{k}| = \frac{1}{\lambda} \quad (1-4)$$

方向与波面法线平行,为波的传播方向。

自由电子能量和动量与平面波频率和波矢之间的关系分别为

$$E = h\nu \quad (1-5)$$

$$p = \hbar k \quad (1-6)$$

为简单计,考虑一维情况,即选择  $ox$  轴方向与波的传播方向一致,则式(1-3)为

$$\begin{aligned} \Phi(x, t) &= A e^{i2\pi kx} e^{-i2\pi \nu t} \\ &= \psi(x) e^{-i2\pi \nu t} \end{aligned} \quad (1-7)$$

式中

$$\psi(x) = A e^{-i2\pi kx} \quad (1-8)$$

也称其为自由电子的波函数,它代表一个沿  $x$  方向传播的平面波,且遵守定态薛定谔(Schrödinger)方程:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = E\psi(x) \quad (1-9)$$

式中  $\hbar = h/2\pi$ ,  $h$  为普朗克(Planck)常数,  $E$  为电子能量。

将式(1-6)分别代入式(1-1)和(1-2),得

$$v = \frac{\hbar k}{m_0} \quad (1-10)$$

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} \quad (1-11)$$

可以看到,对于波矢为  $k$  的运动状态,自由电子的能量  $E$ ,动量  $p$ ,速度  $v$  均有确定的数值。因此,波矢  $k$  可用以描述自由电子的运动状态,不同的  $k$  值标志自由电子的不同状态。图 1-9 是自由电子的  $E$  与  $k$  的关系曲线,呈抛物线形状。由于波矢  $k$  的连续变化,自由电子的能量是连续能谱,从零到无限大的所有能量值都是允许的。

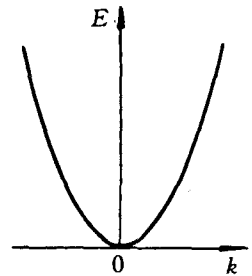


图 1-9 自由电子  
 $E$  与  $k$  的关系

(1)晶体中薛定谔方程及其解的形式<sup>[2]</sup> 单电子近似认为晶体中某个电子是在与晶格同周期的周期性势场中运动,例如,对于一维晶格,表示晶格中位置为  $x$  处的势能为

$$V(x) = V(x + sa) \quad (1-12)$$

式中  $s$  为整数,  $a$  为晶格常数。晶体中电子所遵守的薛定谔方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x) \quad (1-13)$$

式中  $V(x)$  满足式(1-12)。式(1-13)是晶体中电子运动的基本方程式, 如能解出这个方程, 便能得出电子的波函数及能量。但是找出实际晶体的  $V(x)$  很困难, 因而只能采用一些近似方法来求解。

布洛赫曾经证明, 满足式(1-13)的波函数一定具有如下形式:

$$\psi_k(x) = u_k(x)e^{2\pi kx} \quad (1-14)$$

式中  $k$  为波矢,  $u_k(x)$  是一个与晶格同周期的周期性函数, 即

$$u_k(x) = u_k(x + na) \quad (1-15)$$

式中  $n$  为整数。式(1-13)具有式(1-14)形式的解, 这一结论称为布洛赫定理。具有式(1-14)形式的波函数称为布洛赫波函数。

首先, 从式(1-14)与式(1-8)的比较可知, 晶体中的电子在周期性势场中运动的波函数与自由电子的波函数形式相似, 代表一个波长为  $1/k$  而在  $k$  方向上传播的平面波, 不过这个波的振幅  $u_k(x)$  随  $x$  作周期性变化, 其变化周期与晶格周期相同。所以常说晶体中的电子是以一个被调幅的平面波在晶体中传播。显然, 若令式(1-14)中的  $u_k(x)$  为常数, 则在周期性势场中运动的电子的波函数就完全变为自由电子的波函数了。其次, 根据波函数的意义, 在空间某一点找到电子的概率与波函数在该点的强度(即  $|\psi|^2 = \psi\psi^*$ )成比例。对于自由电子,  $|\psi\psi^*| = A^2$ , 即在空间各点波函数的强度相等, 故在空间各点找到电子的概率相同, 这反映了电子在空间中的自由运动。而对于晶体中的电子,  $|\psi_k\psi_k^*| = |u_k(x)u_k^*(x)|$ , 但  $u_k(x)$  是与晶格同周期的函数, 在晶体中波函数的强度也随晶格周期性变化, 所以在晶体中各点找到该电子的概率也具有周期性变化性质。这反映了电子不再完全局限在某一个原子上, 而是可以从晶胞中某一点自由地运动到其它晶胞内的对应点, 因而电子可以在整个晶体中运动, 这种运动称为电子在晶体内的共有化运动。组成晶体的原子的外层电子共有化运动较强, 其行为与自由电子相似, 常称为准自由电子。而内层电子的共有化运动较弱, 其行为与孤立原子中的电子相似。最后, 布洛赫波函数中的波矢  $k$  与自由电子波函数中的一样, 它描述晶体中电子的共有化运动状态, 不同的  $k$  标志着不同的共有化运动状态。

(2) 布里渊区<sup>(3)</sup>与能带 晶体中电子处在不同的  $k$  状态, 具有不同的能量  $E(k)$ , 求解式(1-13)可得出如图 1-10(a)所示的  $E(k)$  和  $k$  的关系曲线。图中横坐标表示波矢  $k$ , 虚线表示自由电子的  $E(k)$  和  $k$  的抛物线关系, 实线表示周期性势场中电子的  $E(k)$  和  $k$  的关系曲线。可以看到, 当

$$k = \frac{n}{2a} \quad (n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \quad (1-16)$$

时, 能量出现不连续, 形成一系列允带和禁带。

允带出现在以下几个区(称为布里渊区)中:

$$\text{第一布里渊区} \quad -\frac{1}{2a} < k < \frac{1}{2a}$$

$$\text{第二布里渊区} \quad -\frac{1}{a} < k < -\frac{1}{2a}, \frac{1}{2a} < k < \frac{1}{a}$$



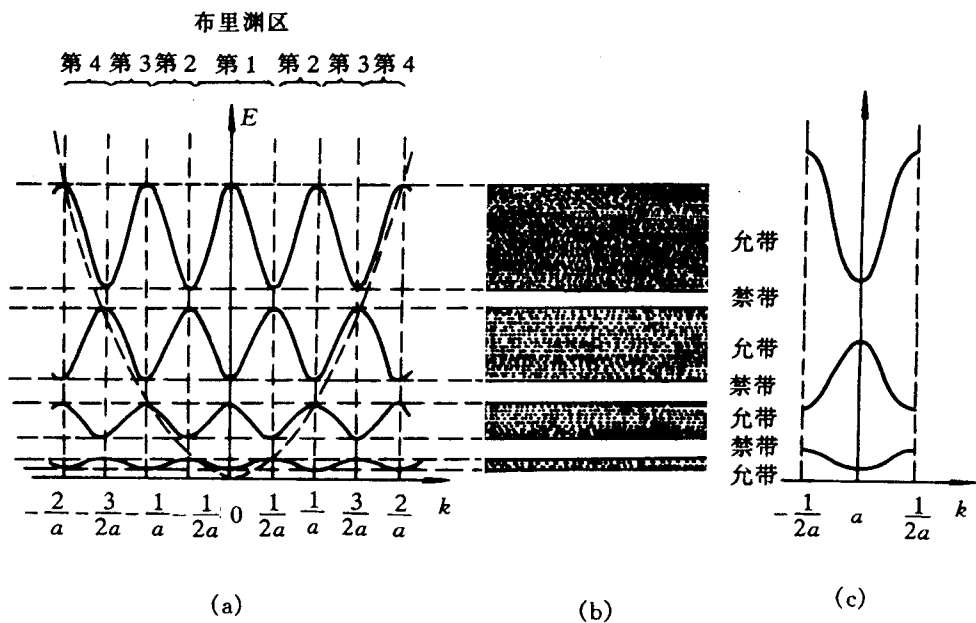


图 1-10  $E(k)$ 和  $k$  的关系  
(a) $E$  和  $k$  的关系;(b)能带;(c)简约的布里渊区

第三布里渊区  $-\frac{3}{2a} < k < -\frac{1}{a}, \frac{1}{a} < k < \frac{3}{2a}$

禁带出现在  $k = n/2a$  处,即出现在布里渊区边界上。

每一个布里渊区对应于一个能带,得到如图 1-10(b)所示的能带图。

从图 1-10(a)还可以看到  $E(k)$ 也是  $k$  的周期性函数,周期为  $1/a$ ,即

$$E(k) = E\left(k + \frac{n}{a}\right) \tag{1-17}$$

$k$  和  $k + \frac{n}{a}$  表示相同的状态,所以可以只取  $-1/2a < k < 1/2a$  中的  $k$  值来描述电子的能量状态,而将其它区域移动  $n/a$  合并到第一区。在考虑能带结构时,只需考虑  $-1/2a < k < 1/2a$  的区域就够了,就是说只需考虑第一布里渊区,得到如图 1-10(c)的曲线。在这个区域内, $E$  为  $k$  的多值函数。因此,在说明  $E(k)$ 和  $k$  的关系时,必须用  $E_n(k)$ 标明是第  $n$  个能带,常称这一区域为简约的布里渊区,这一区域内的波矢为简约波矢。

对于有限的晶体,尚需考虑一定的边界条件。根据周期性边界条件,可以得出波矢  $k$  只能取分立的数值。对边长为  $L$  的立方晶体,波矢  $k$  的三个分量  $k_x, k_y, k_z$  分别为

$$\left. \begin{aligned} k_x &= \frac{n_x}{L} (n_x = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \\ k_y &= \frac{n_y}{L} (n_y = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \\ k_z &= \frac{n_z}{L} (n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \end{aligned} \right\} \tag{1-18}$$