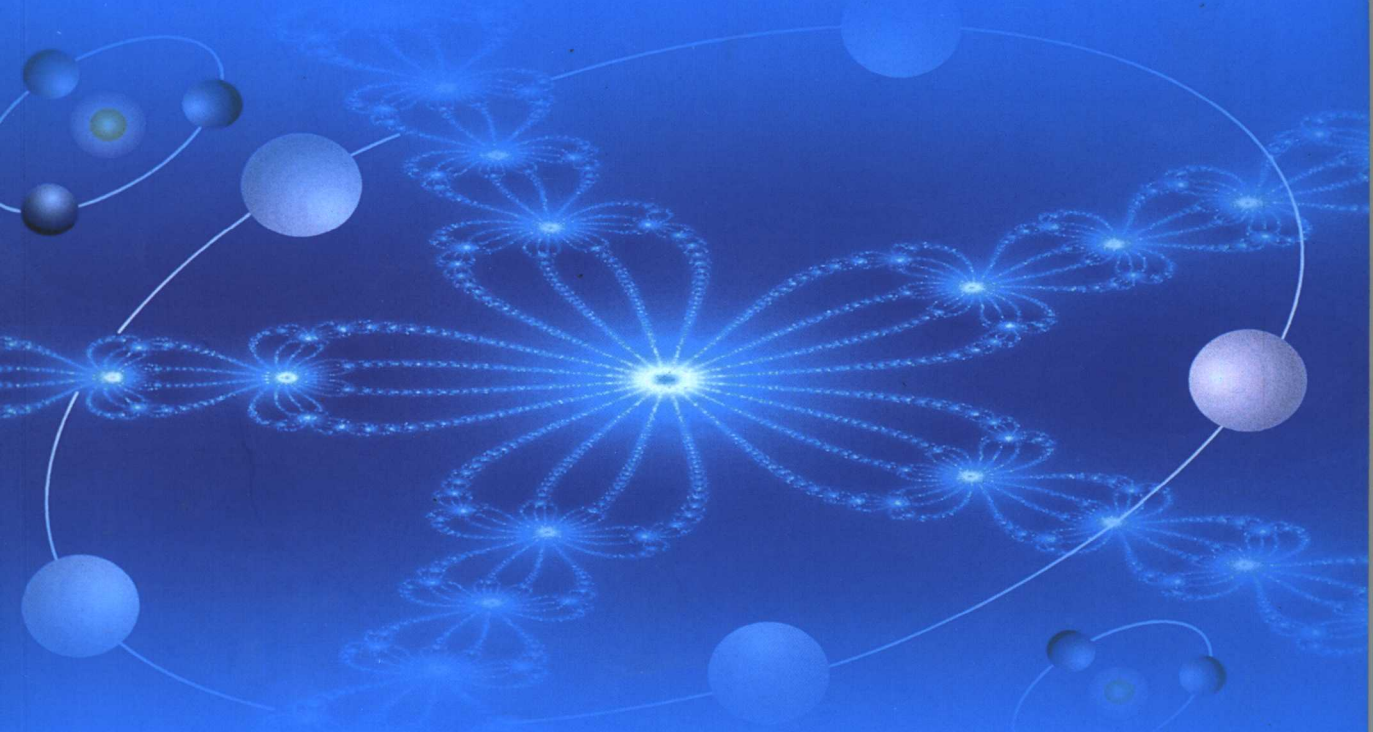


功能材料物理

晁月盛 张艳辉 编著



東北大學出版社
Northeastern University Press



东北大学资助

功能材料物理

晁月盛 张艳辉 编著

东北大学出版社

· 沈 阳 ·

© 晁月盛 张艳辉 2006

图书在版编目 (CIP) 数据

功能材料物理 / 晁月盛, 张艳辉编著. — 沈阳: 东北大学出版社, 2006.8

ISBN 7-81102-308-3

I. 功… II. ①晁… ②张… III. 功能材料-物理性能 IV. TB34

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 099146 号

出版者: 东北大学出版社

地址: 沈阳市和平区文化路 3 号巷 11 号

邮编: 110004

电话: 024—83687331 (市场部) 83680267 (社务室)

传真: 024—83680180 (市场部) 83680265 (社务室)

E-mail: neuph @ neupress.com

http: // www. neupress. com

印刷者: 沈阳农业大学印刷厂

发行者: 东北大学出版社

幅面尺寸: 184mm × 260mm

印 张: 12.375

字 数: 317 千字

出版时间: 2006 年 8 月第 1 版

印刷时间: 2006 年 8 月第 1 次印刷

责任编辑: 冯淑琴

责任校对: 赵 迎

封面设计: 唐敏智

责任出版: 杨华宁

定 价: 20.00 元

序 言

众所周知，作为一种材料，其基本功能就是强度，即抵抗变形而不被破坏的能力。结构材料就是以强度为主要功能的材料。而功能材料则是指除强度外，以其他功能（电、磁、声、热、光等）为主要功能的材料的总称。所谓功能，是指固体中原子、离子、电子及其间的相互作用所反映出来的物理特性，如光、电、磁、声、热等。为满足这些特定的物理特性要求而制造的材料，即为功能材料。换言之，具有特定的物理特性的材料就是功能材料。

功能材料往往用量较少，但其附加价值很高，且应用广泛。其中除少数几种材料，如磁、电、热等功能材料外，大多数是近几十年内随高技术的产生而发展起来的，如储氢合金，形状记忆合金，超塑性合金，减振合金，非晶，微晶，纳米合金等。

当今国际社会公认，材料、能源、信息技术是新科技革命的三大支柱。从现代科学技术的发展史可以看到，每一项重大新技术的出现，往往都有赖于新材料特别是新型功能材料的发展。如计算机工业就与半导体、磁性材料的出现及发展密切相关；信息产业又依赖于计算机、光纤材料等。现在高科技领域对功能材料的要求不仅包括宏观的平均性能，而且涉及到材料的微观特性，如电子能级、禁带宽窄等等。比如半导体材料就与元素的电子能级、禁带宽度密切相关；再如，磁性及磁性材料是当今研究的最为深入、且在各方面应用又最为广泛的一种功能材料。磁性起源于材料组元元素的原子结构特点：原子具有未满的电子壳层结构（原子具有本征磁矩）；相邻电子自旋之间的交换作用较大（原子本征磁矩取向排列）。所以说，功能材料又被称为知识密集型材料。其能量传递过程和能量转换形式所涉及的微观过程，均与固体物理和固体化学相关。

本书主要介绍两部分内容：第一部分主要讲述几种传统功能材料有关的基本理论；第二部分简要介绍功能材料（特别是一些新型功能材料）的制备方法原理、微结构特点、性能及其最新研究进展。纳米技术的出现，使功能材料的发展日新月异，新型功能材料不断出现，高精度、高效能的功能材料层出不穷。所以，作者认为本书并不能概括所有的新功能材料及其制备技术与研究进展；由于时间仓促，加之作者水平有限，本书可能会存在不少疏漏甚至错误，诚望读者不吝赐教。

本书是作者在多年从事材料物理专业本科生“功能材料导论”课程教学的基础上修改、补充而成的，除了适合作为材料物理专业本科生的专业课教材外，也适合作为材料学、功能材料等专业的本科生教学参考书，也可作为其他相近专业本科生或工程技术人员的参考。

本书在编写过程中，东北大学材料物理与化学专业的研究生李敬民、曲之国、郑伟等同学为教材初稿的文字输入、图表修订等做了不少工作，在此作者对他们的辛勤劳动表示深深的感谢！

编者

2006年8月

目 录

第 1 章 电功能材料	1
1.1 导体、绝缘体和半导体能带结构特点	1
1.2 本征半导体与杂质半导体	5
1.3 半导体的电子状态	8
1.4 半导体中载流子的统计分布.....	12
1.5 半导体的电导率及 $p-n$ 结的整流作用.....	16
1.6 半导体材料及其研究进展.....	18
1.7 超导电现象及超导材料.....	20
习题与思考题	28
第 2 章 磁性及磁功能材料	29
2.1 磁性基本参量及物质以磁性分类.....	29
2.2 原子磁矩.....	31
2.3 洪德法则及其应用.....	32
2.4 抗磁性和顺磁性.....	34
2.5 自由电子的顺磁性与抗磁性.....	37
2.6 铁磁性基本理论.....	41
2.7 反铁磁与亚铁磁.....	48
2.8 强磁性材料的磁化特性.....	49
2.9 磁性材料.....	52
2.10 磁性材料的最新研究进展	66
习题与思考题	68
第 3 章 材料的热学性能及热功能材料	69
3.1 材料的主要热学性能	69
3.2 蓄 热	73
3.3 隔热与防热	74
3.4 膨胀合金及热双金属	78
习题与思考题	84
第 4 章 光学功能材料	85
4.1 原子能级与玻耳兹曼分布	86
4.2 平衡热辐射场的辐射能量密度	88

4.3	光与物质的相互作用	89
4.4	自发辐射、受激辐射和吸收之间的关系	92
4.5	光谱线的线型和宽度	94
4.6	激光器基本工作原理	97
4.7	激光工作物质	104
4.8	光导纤维	108
	习题与思考题	115
第 5 章	超声特性与噪声防治	116
5.1	声学的一些基本概念	116
5.2	超声波及其特性	118
5.3	超声波功能材料	120
5.4	噪声防治及减噪材料	123
	习题与思考题	126
第 6 章	新型储能材料——储氢合金	127
6.1	储氢原理	127
6.2	储氢合金及其研究进展	129
	习题与思考题	132
第 7 章	非晶态材料简介	133
7.1	非晶态结构特点、性能及制备方法原理	133
7.2	金属玻璃的形成与稳定性	135
7.3	非晶态合金的结构转变	138
7.4	非晶态合金的最新研究进展	141
	习题与思考题	142
第 8 章	纳米材料简介	143
8.1	纳米材料的特性	143
8.2	纳米材料的微结构特点及研究简介	146
8.3	纳米材料的制备方法原理	148
8.4	纳米材料的应用原理与研究进展	152
	习题与思考题	156
第 9 章	形状记忆合金	157
9.1	马氏体型晶体相变	157
9.2	形状记忆原理与形状记忆合金	160
9.3	形状记忆合金的应用	163
	习题与思考题	165

第 10 章 功能转换材料	166
10.1 热电材料	166
10.2 压电材料	171
10.3 铁电体	179
10.4 光电及光电材料	181
10.5 声光材料	185
参考文献	190

第 1 章 电功能材料

随着对电能越来越广泛的应用，人们对电功能材料不论在数量上和性能上都不断提出越来越多的要求。电功能材料主要包括传导电能的导体材料及超导体材料，用于仪器仪表的电阻材料，电子及计算机工业上的半导体材料，用作加热元件的电热合金等。本章重点介绍半导体材料及超导体材料。

1.1 导体、绝缘体和半导体能带结构特点

从电性能的角度，可将电功能材料分为导体(包括超导体)、半导体和绝缘体三类，其中半导体和绝缘体属于非导体的类型。这一划分是基于固体中电子的能带结构特点。

根据固体电子论，周期场中运动电子的能级形成能带是能带论最基本的结果之一。简略地讲，能带理论认为，电子是在晶体中所有格点上粒子和其他所有电子共同产生的势场中运动，此势能不能认为是常数，而是位置的函数，即 $V(x) = V(x + na)$ 。描述电子运动的波函数为 $\Psi_k(x) = e^{ikx} \cdot u_k(x)$ ，其中， $u_k(x) = u_k(x + na)$ ，说明电子运动波函数 $\Psi_k(x)$ 可以描述为在周期场内自由电子的平面波 e^{ikx} 和周期函数 $u_k(x)$ 的乘积形式。对应的薛定谔方程为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \Psi_k(x) = E(k) \Psi_k(x)$$

解薛定谔方程可知，在零级近似中，本征值 E_k^0 为波矢 k 的函数，即 $E_k^0 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \bar{V}$ ，它具有抛物线形状。但是按照简并微扰计算，由于周期势场的影响， $E(k)$ 图将在 k 为 $\pm \frac{n\pi}{a}$ 处断开，能量的突变为 $2|V_n|$ ，电子允许具有的能量只能存在于某一能量区域中，在这些能量范围中，允许的能级构成一个个带状区域，即能带。

能量较高的能带较宽，而能量较低的能带较窄。各能带之间的间隔称为禁带。如图 1.1 所示。

根据图 1.1，可对导体和非导体提出图 1.2 所示的基本模型。

在非导体中，电子恰好填满能量最低的一系列能带(称满带)，再高的各带全部是空的。由于满带不产生电流，所以尽管存在很多电子，却没有导电的作用。在导体中，则除了完全充满的一系列能带外，还有只是部分被电子填充的能带，因后者可以起导电作用，所以常称之为导带。

除去良好的金属导体之外，还有具有一定导电能力的半导体。半导体的能带结构类似于绝缘体，均属非导体范畴。但半导体的禁带较窄，绝缘体的禁带较宽。半导体的导电性往往是由于存在一定的杂质，使能带填充的情况有所改变，使导带中有少数电子，或满带缺少电子，从而导致一定的导电性。即使半导体中不存在任何杂质，也会由于热激发使少数电子

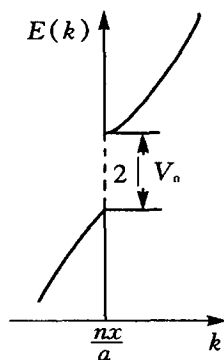


图 1.1 在全反射条件附近的 $E(k)$ 曲线

由满带热激发到导带产生所谓本征导电。激发电子与禁带宽度密切相关。绝缘体激发的电子数目极少，以致没有可觉察的导电性。显然，绝缘体要求有较高的纯度。

导体中对导电有贡献的主要是自由电子。自由电子的动量与波矢之间的关系为

$$mv = \hbar k \quad (1.1)$$

在电场 E 和磁场 H 中，作用在电荷为 $-e$ 的电子上的力为

$$F = -e \left[E + \left(\frac{1}{C} \right) v \times H \right] \quad (1.2)$$

所以式(1.1)也可写为

$$m \frac{dv}{dt} = \hbar \frac{dk}{dt} = F \quad (1.3)$$

$$k(t) - k(0) = \frac{-eEt}{\hbar} \rightarrow \delta k = \frac{-eEt}{\hbar}$$

在没有碰撞时，如令， $H=0$ 根据(1.2)(1.3)有

$$\hbar \frac{dk}{dt} = -eE \quad (1.4)$$

则恒定的外加电场使 k 空间中的费米球以匀速移动。考虑一电子气填充以 k 空间原点为中心的费米球，如果在 $t=0$ 时刻将电场施加于此电子气，则在 t 时刻费米球将移动到新的位置，如图 1.3 所示。

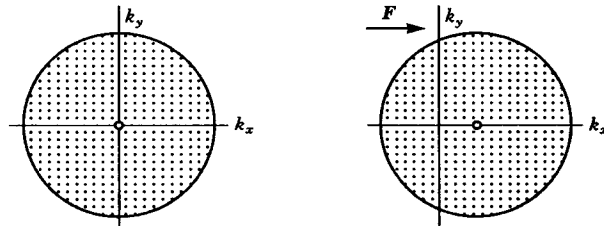


图 1.3 电子在 k 空间的运动

积分式(1.4)得
$$k(t) - k(0) = \frac{-eEt}{\hbar} \rightarrow \delta k = \frac{-eEt}{\hbar} \quad (1.5)$$

实际上，由于电子同杂质、点阵缺陷及晶格要发生碰撞，致使位移的球在电场中维持一种“稳态”。即电子的运动发生弛豫，如果弛豫时间为 τ ，则在“稳态”下费米球的位移由式(1.5)给出，电子的位移速度或平均漂移速度为

$$v = \frac{-eE\tau}{m} \quad (1.6)$$

如果在恒电场中，单位体积内含有 n 个电荷为 $q = -e$ 的电子，则根据欧姆定律，电流密度为

$$J = nqv = \frac{ne^2 E \tau}{m} \quad (1.7)$$

所以电导率
$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{m}{ne^2 \tau} \quad (1.8)$$

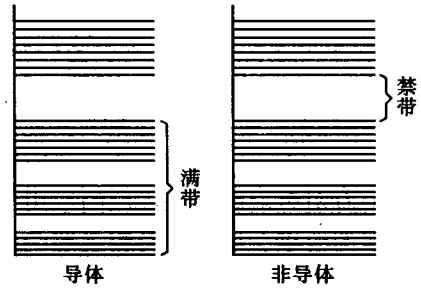


图 1.2 导体和非导体的能带模型

电阻率为
$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m} \quad (1.9)$$

如果假定电子气的平均自由程为 l , 则电导率为

$$\sigma = \frac{ne^2l}{mv} \quad \left(\rho = \frac{mv}{ne^2l} \right) \quad (1.10)$$

经典电子论认为, 所有价电子均参与导电。而根据量子自由电子理论, 对金属电导有贡献的只是费米面附近的电子, 它们可以在电场作用下进入能量较高的能级。能量比费米能级 E_F 低得多的电子, 由于附近的状态已被电子占据, 没有能接受它的空状态, 且不可能从电场中获取能量改变状态, 所以这种电子并不参与导电。换言之, 在导电中受到加速的电子仅是靠近费米能级处的电子, 即参与导电的电子不是全部价电子, 而只是其中的一部分。如此可将式中的 n 以 n_{eff} (导电有效电子数) 代换, 所以电导率为

$$\sigma = \frac{n_{\text{eff}}e^2l}{mv} \quad (1.11)$$

可见, 电导率与弛豫时间及费米面处状态密度密切相关。

在完整晶体中, 电子是在周期性势场中运动, 其稳定状态是布洛赫波描述的状态, 即 $\Psi_{\mathbf{k}}(x) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} u_{\mathbf{k}}(x)$ 。这时不存在产生阻力的微观机构。可是对不完整的实际晶体, 其中含有杂质、缺陷、晶粒间界等结构上的不完整性。另外, 原子的热运动也要偏离平衡位置。这些都会导致偏离周期性势场。这种偏离使电子波受到散射, 或电子与离子、缺陷发生碰撞, 使电子运动方向发生改变, 或碰撞降低了电子漂移速度。如果假定这些类型的散射中心是互相独立的, 即它们具有自己的特征散射几率 $P_j = \frac{1}{\tau_j}$, 则总散射几率或碰撞速率可以写成这两部分的叠加, 即

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_i} \quad (1.12)$$

式中 τ_1 ——点阵振动引起的弛豫时间, 为点阵温度的函数;

τ_i ——杂质导致的弛豫时间, 主要取决于某些杂质的浓度。因此, 总的电阻率可以表示为

$$\rho = \frac{m}{ne^2} \left(\frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_i} \right) = \frac{mv}{ne^2} \left(\frac{1}{l_1} + \frac{1}{l_i} \right) \quad (1.13)$$

或者写成

$$\rho = \rho_1 + \rho_i \quad (1.14)$$

式中 ρ_i ——静态缺陷对电子波散射所引起的电阻率, 其通常不依赖于温度, 亦称晶格的静畸变;

ρ_1 ——温度引起的晶格振动造成的, 在缺陷浓度较小时, ρ_1 通常不依赖于缺陷数目, 称之为晶格的动畸变。式(1.14)就是有名的马西森定律(Mathiessen Rule), 方程所给出的电阻变化如图 1.4 所示。

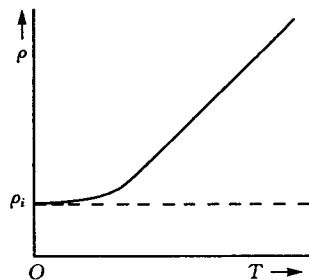


图 1.4 电阻率随温度的变化

晶格的热振动, 将使晶格偏离规则排列, 对电子波造成散射。按散射理论, 散射几率 $\frac{1}{\tau}$ 与原子离开其平衡位置的均方位移 $\overline{x^2}$ 成正比 (假定价电子完全

自由，离子晶格热振动互相独立)。这里 x 为位移，对任何一个原子，其运动方程可以写为

$$M \frac{d^2 x}{dt^2} + \alpha' x = 0 \quad (1.15)$$

式中 M ——相对原子质量；

α' ——原子的弹性恢复系数。

方程(1.15)可类比于简谐振动的运动方程，即， $\frac{dx^2}{dt^2} + \omega^2 x = 0$ 。可见，式(1.15)所描述的是简谐振动与频率的关系 $\omega = \left(\frac{\alpha'}{M}\right)^{\frac{1}{2}}$ ，当温度高于德拜温度时，振动的平均频率为

$$\omega = \frac{k\theta_D}{\hbar} \quad (1.16)$$

联立两方程可得

$$\alpha' = \frac{Mk^2\theta_D^2}{\hbar^2} \quad (1.17)$$

当一个原子的位移为 x ，则其弹性势能为 $\alpha'x^2$ ，每一种振动模式的平均势能为 $\alpha'\overline{x^2}$ ，它是每一模式振动总能量 kT 的一半：

$$\alpha'\overline{x^2} = \frac{1}{2}kT \quad (1.18)$$

代入式(1.17)，将得

$$\overline{x^2} = \frac{\hbar^2 T}{2Mk\theta_D^2} \quad (1.19)$$

如果将价电子看作是完全自由的，而且离子晶格热振动是彼此无关的，则电子的平均自由程 l 与晶格振动振幅均方位移 $\overline{x^2}$ 成反比，所以电阻率与均方位移成正比，而 $\overline{x^2}$ 随温度线性地增加，这样可有

$$\rho_t \propto \overline{x^2} \propto \frac{T}{M\theta_D^2} \quad (1.20)$$

实验证实，当温度高于 θ_D 时，电阻率与温度有线性关系，故在高温下，纯金属可用下式表示：

$$\rho_t = \rho_0 (1 + \alpha t + \beta t^2 + \gamma t^3 + \dots)$$

式中 ρ_0 ——20℃下的电阻率(剩余电阻)；

α, β, γ ——常数， β, γ 皆很小，所以一般取一次项来表示已足够准确，即

$$\rho_t = \rho_0 (1 + \overline{\alpha} t) \quad (1.21)$$

式中 $\overline{\alpha} = \frac{\rho_t - \rho_0}{\rho_0} \cdot \frac{1}{t}$ ——平均电阻温度系数。

某温度下的电阻温度系数为

$$\alpha_t = \frac{1}{\rho_t} \cdot \frac{d\rho}{dt}$$

如考虑晶格振动原子之间的相互作用及电子之间的相互作用，在低温下，格留乃申(Gruneisen)得出如下电阻率与温度的关系：

$$\rho \propto \frac{T}{M\theta_D^2} \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^4 \int_0^{\theta_D} \frac{4x^4}{e^x - 1} dx \quad (1.22)$$

式中 $x = \frac{h\nu}{kT}$ ——积分常数;

ν ——原子热运动频率;

M ——相对原子质量。

此式即为格留乃申定律。在低温区, 式(1.22)中的积分值为常数, 此时 $\rho \propto T^5$ 。

1.2 本征半导体与杂质半导体

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, 使人们又面临一次工业革命, 并进而有力地推动着国民经济各个技术部门的技术改造。所有这一切都与半导体的理论和技术的发展有着极为密切的因果关系。

半导体材料是一种特殊的固体材料, 其能带结构的特点是在绝对零度时, 价带是满的(即满带), 而导带是空的。但它的导带与价带之间的禁带较窄, $E_g < 2eV$ 。这意味着半导体的价电子与其原子结合不太紧, 不需要太多的热、电、磁或其他形式的能量就使它激发到导带中去, 而进入导带的电子在势场作用下可在晶体中自由运动, 从而产生导电, 称为本征导电; 另外, 半导体中往往由于存在杂质, 将使能带填充情况有所改变。使导带中产生少数电子, 或是满带缺少一些电子, 从而导致一定的导电性称为杂质导电。所以, 按半导体中载流子的激发形式, 半导体一般分为两种类型: 本征半导体和杂质半导体。

1.2.1 本征半导体 (intrinsic Semiconductors)

本征半导体是指极纯的半导体单晶材料, 既假定该半导体中不存在任何杂质原子, 且原子在空间的排列也遵从严格的周期性。当然这只是实际上难以实现的一种理想状态。这种纯净材料被广泛研究的是锗(Ge)和硅(Si), 它们的禁带宽度分别为 $0.67eV$ 和 $1.12eV$ 。本征半导体的导电过程依赖于从满的价带到空的导带的激发电子和在价带产生的空穴。这种激发可借助于能给满带电子提供大于禁带宽度 E_g 能量的任一物理作用。然而最常见的则是热激发, 即在一定的温度下, 由于晶格上原子的热振动(或热运动的起伏), 一部分价带电子获得 $E > E_g$ 的附加能量而跃迁至导带。

当一电子被热激发至半导体的导带, 施加电场将引起电流流动。电流产生不仅通过激发电子的加速, 也通过价带电子的加速, 以进入激发发生时剩余的空的能级。空穴的能量等于电子激发前该电子所具有的能量。如果电子连续由一个方向进入空穴, 则一定引起空穴在相反的方向上运动。即, 带负电荷电子在一个方向上运动, 等于带正电荷的空穴向相反方向上运动。这种过程为本征激发。在这种情形, 半导体中承载电流的粒子(简称载流子)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。如果以 n 和 p 分别代表导带电子和满带空穴的浓度, 则对本征激发, $n = p$, 即对本征半导体, 两种载流子浓度相等。因为电子是由热激发而成为传导电子, 所以 n 和 p 就与温度 T 有关, 可用以下方程描述

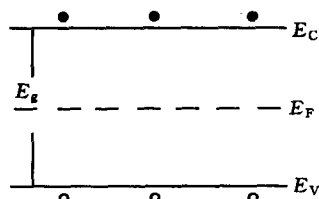


图 1.5 本征半导体

$$n = p = C \cdot \exp\left(\frac{-E_g}{2KT}\right)$$

不难想见，对热激发而言，最容易发生的本征激发过程乃是使价带顶附近的电子跃迁到导带底附近，因为这样所需的能量最低。而价带中的空穴则总是处在价带顶附近。本征半导体的能态图如图 1.5 所示。

1.2.2 杂质半导体 (impurity semiconductors)

如果对纯净半导体掺加适当的杂质，也能提供载流子。即杂质或是向导带提供电子、或是向价带提供空穴。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。这种含有杂质原子的半导体即为杂质半导体。在一般杂质半导体中，杂质的含量极微，约 10^{-9} 量级。根据杂质的类型，杂质半导体分为 n 型杂质半导体 (简称 n 型半导体) 和 p 型杂质半导体 (简称 p 型半导体)。

(1) n 型半导体

锗和硅是使用最广、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、硅原子的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 1.6 所示。

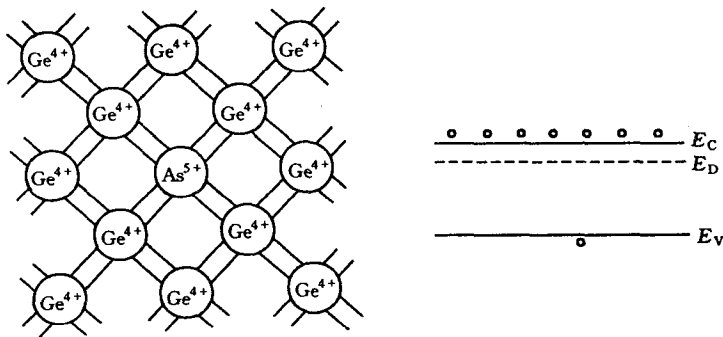


图 1.6 n 型杂质半导体

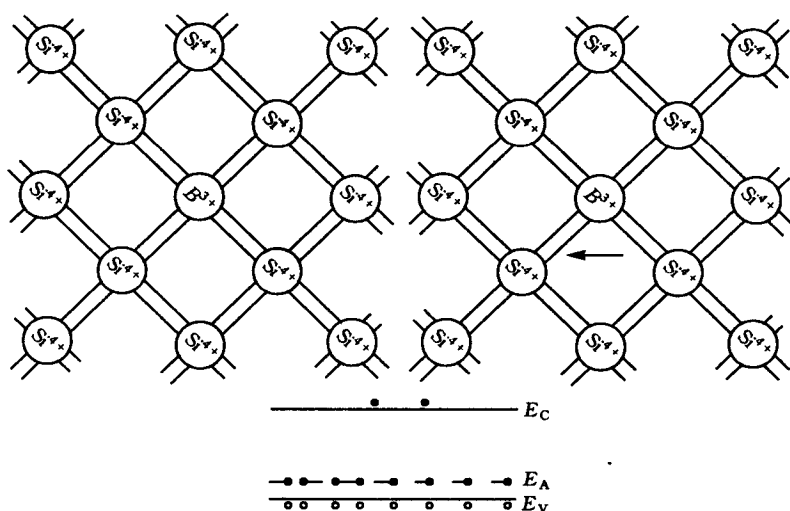
砷原子共有五个价电子，于是与近邻锗原子形成共价键后尚“多余”一个电子。我们知道，共价键是一种强化学键，或者说束缚在共价键上的电子能量相当低。按能带理论，这便是处在价带中的电子。“多余”的电子不在共价键上，而只受到砷原子实 As^+ 的静电吸引，这种束缚作用是相当微弱的。只要给这个电子以不大的能量就可以使之脱离 As^+ 的束缚，而在晶体中自由运动，即成为导带电子。由此可见，束缚于 As^+ 上的这个“多余”电子的能量状态，在能带图上的位置应处于禁带中而又极接近导带底。这就是说，由于掺杂，在禁带中出现了能级，称为杂质能级。每个施主引起的杂质能级称为施主能级，以 E_D 示之。束缚于 As^+ 周围的电子就是处在施主能级上的电子。可见，施主能级具有向导带提供电子的能力。电子从施主能级跃迁到导带成为导电电子的过程称为杂质电离过程，导带底能量与施主能级的差称为施主电离能，即

$$E_I = E_C - E_D$$

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为主，电子为多数载流子 (简称多子)，而空穴则为少数载流子 (简称少子)。

(2) p 型半导体

下面以硅中掺加硼为例，来讨论受主杂质的作用。硼原子只有三个价电子，与近邻硅原子组成共价键时还缺少一个电子。在此情形，附近硅原子价键上的电子不需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空位。这也就是价带中缺少了电子而出现一个空穴，硼原子则因接受一个电子而成为负离子。如图 1.7 所示。这类杂质由于能接受电子而称为受主。与施主情形类似，受主的存在也在禁带引起能级，以 E_A 示之，称受主能级。不过 E_A 的位置接近价带顶 E_V ，受主电离能力为 $E_I = E_A - E_V$ 。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 $p > n$ ，则空穴导电占优势，因而称之为 p 型半导体，受主杂质则称为 p 型杂质。在 p 型半导体中，空穴是多子，电子为少子。

图 1.7 p 型杂质半导体

通常把电离能很小、距能带边缘（导带底或价带顶）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，称之为深能级。其他晶格缺陷也可引进禁带中的能级。

还须指出，通常在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浓度高的杂质。比如，如硅中磷的浓度比硼高，则表现为 n 型半导体。图 1.8 为同时存在施主和受主，且施主浓度高于受主时的能带图。

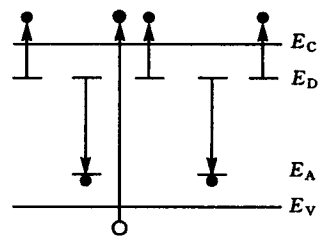


图 1.8 杂质补偿

可见，施主能级上的电子除填充受主而外，余下的将激发至导带。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。

在常温下，由于一般半导体依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，随着温度升高，本征载流子的浓度将迅速增长，而杂质提供的载流子则基本不变。因此，即使是掺杂半导体，高温下由于本征激发将占主要地位，使 $n \approx p$ ，也总是呈现本征半导体的特点。

除了上面介绍的置换固溶体型的半导体之外，以三价和五价元素的化合物制备半导体材料也是可能的。例如 InSb 和 GaAs 就被广泛用作半导体材料。另外，某些二价和六价元素的化合物半导体也发现了它的实际应用。

1.3 半导体的电子状态

半导体具有许多独特的物理性质，这与半导体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运动规律。

半导体单晶材料和其他固态晶体一样，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他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电子状态的理论为能带论。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。

1.3.1 半导体的晶格结构及键和性质

(1) 金刚石结构和共价键

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 1.9(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，每个原子核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 1.9(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二个或三个共价键)，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 1 个 s 态和 3 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 $109^\circ 28'$ 。

金刚石型结构的结晶学原胞如图 1.9(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四分之一的空间对角线长度套构而成。原子在晶胞中排列的情况是：8 个原子位于立方体的八个角顶上，6 个原子位于六个面中心上，晶胞内部有 4 个原子。立方体顶角和面心上的原子与这 4 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。

沿立方晶胞的 $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ 方向看, 它的结构和图 1.9(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 1.9(b)和图 1.9(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 ABCABCA... 顺序堆积起来的。图 1.9(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。

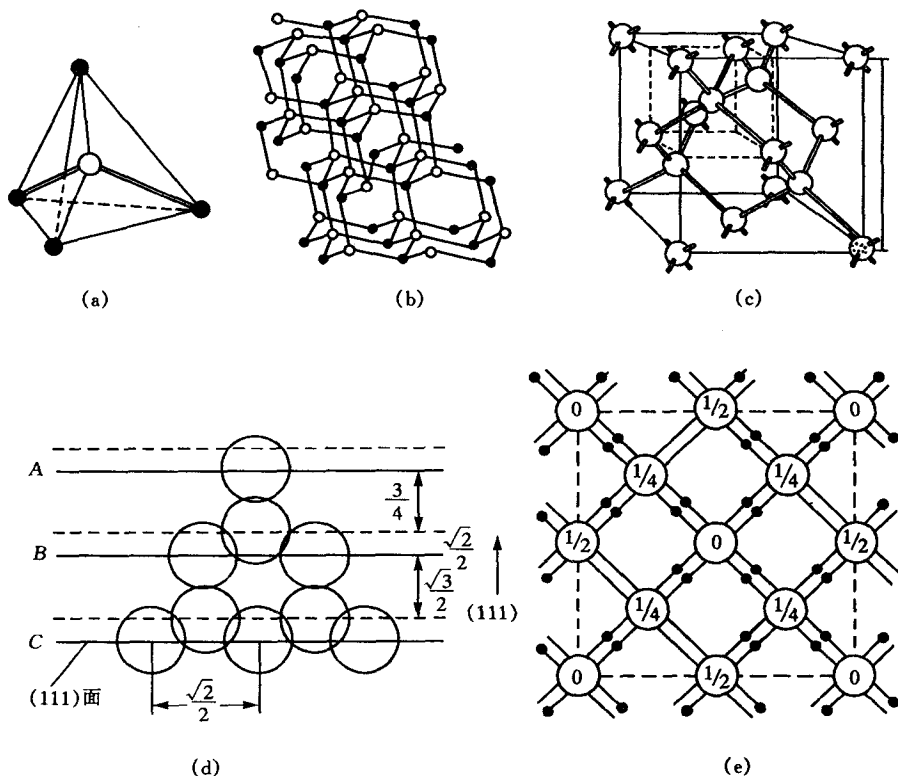


图 1.9 硅锗的金刚石型结构

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

实验测得硅和锗的晶格常数 a 分别为 0.543089nm 和 0.565754nm , 从而求得硅每立方厘米体积内有 5.00×10^{20} 个原子, 锗有 4.42×10^{20} 个原子, 两原子间最短距离硅为 0.235nm , 锗为 0.245nm , 因而它们的共价半径分别为 0.117nm 和 0.122nm 。

(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、砷、镓和 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 1.10(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。每个原子被四个异族原子所包围, 例如, 如果角顶上和面心上是 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 IV 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。

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原子和镓的附近。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1.10(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族原子的方向为 $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ 方向(见图1.10(b)), 并且规定III族原子层为 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 面, V族原子层为面。因而III-V族化合物的(111)和 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 面的物理化学性质有所不同。

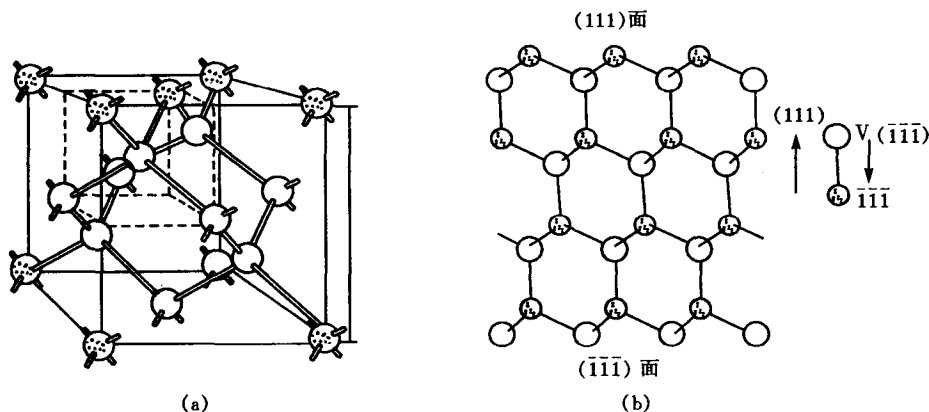


图 1.10 闪锌矿型结构

(a)晶胞(b)(111)面的堆积 [在(110)面上的投影]

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。

1.3.2 半导体中 $E(k)$ 与 k 的关系

从固体物理知, 晶体中电子的能级形成能带, 能量 $E(k)$ 与波矢 k 的关系如图1.11所示。但它只给出定性的关系, 必须找出 $E(k)$ 的函数, 才能得出定量关系。尽管能带理论中采用了单电子近似, 在求 $E(k)$ 时仍是十分繁难的, 它是能带论所要专门解决的问题。

但是, 对半导体来说, 通常起作用的是能带底部或顶部的电子。所以, 只要掌握其能带底部或顶部附近的 $E(k)$ 与 k 的关系就足够了。

以一维情况为例, 假设能带底位于 $k=0$, 能带底部附近的 k 值必然很小。将 $E(k)$ 在 k