

GH

高等学 校
工 科 电 子 类 规 划 教 材

半导体物理学

(第4版)

刘恩科 朱秉升 罗晋生 等编著



国防工业出版社

National Defense Industry Press

内 容 简 介

本书全面地论述了半导体物理的基础知识,内容包括半导体的晶格结构、半导体中的电子状态、杂质和缺陷能级、载流子的统计分布、非平衡载流子及载流子的运动规律;讨论了 p-n 结、异质结、金属半导体接触、表面及 MIS 结构等半导体表面和界面问题;介绍了半导体的光、热、磁、压阻等物理现象;最后较全面地介绍了非晶态半导体的基本特性。

本书为高等学校工科电子类半导体器件与微电子学专业教材,亦可供从事半导体方面工作的技术人员阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

半导体物理学 / 刘恩科等编著. —4 版. —北京:
国防工业出版社, 2010. 1

高等学校工科电子类规划教材
ISBN 978 - 7 - 118 - 06562 - 6

I. ①半… II. ①刘… III. ①半导体物理学 - 高等学
校 - 教材 IV. ①047

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 173403 号

※

国防工业出版社 出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号 邮政编码 100048)

北京奥鑫印刷厂印刷

新华书店经售

*

开本 787 × 1092 1/16 印张 26 字数 600 千字

2010 年 1 月第 18 次印刷 印数 81001—85000 册 定价 34.00 元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店:(010)68428422 发行邮购:(010)68414474
发行传真:(010)68411535 发行业务:(010)68472764

出版说明

根据国务院关于高等学校教材工作的规定,我公司承担了全国高等学校和中等专业学校工科电子类专业教材编审、出版的组织工作。在各有关院校及参与编审工作的广大教师的共同努力下,加之有关出版社的紧密配合,从1978年—1990年,已编审、出版了三个轮次教材,及时供给高等学校和中等专业学校教学使用。

为了使工科电子类专业教材能更好地适应“三个面向”的需要,贯彻国家教委《高等教育“八五”期间教材建设规划纲要》的精神,“以全面提高教材质量水平为中心,保证重点教材,保持教材相对稳定,适当扩大教材品种,逐步完善教材配套”,作为“八五”期间工科电子类专业教材建设工作的指导思想,组织我公司所属的八个高等学校教材编审委员会和四个中等专业学校专业教学指导委员会,在总结前三轮教材工作的基础上,根据教育形势的发展和教学改革的需要,制订了1991年—1995年的“八五”(第四轮)教材编审出版规划。列入规划的,以主要专业主干课程教材及其辅助教材为主的教材约300余种。这批教材的评选推荐和编审工作,由各编委会或教学指导委员会组织进行。

这批教材的书稿,其一是从通过教学实践、师生反应较好的讲义中经院校推荐,由编审委员会(小组)评选择优产生出来的,其二是在认真遴选主编人的条件下进行约编的,其三是经过质量调查在前几轮组织编写出版的教材中修编的。广大编审者、各编审委员会(小组)、教学指导委员会和有关出版社,为保证教材的出版和提高教材的质量,做出了不懈的努力。

限于水平和经验,这批教材的编审、出版工作还可能有缺点和不足之处,希望使用教材的单位,广大教师和同学积极提出批评和建议,共同为不断提高工科电子类专业教材的质量而努力。

中国电子工业总公司教材办公室

前 言

本教材系按中国电子工业总公司的工科电子类专业教材 1991 年—1995 年编审出版规划,由“电子材料与固体器件”教材编审委员会“半导体物理与器件”编审小组征稿,推荐出版,责任编委李卫。

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。

本教材第 1 版于 1979 年 12 月由国防工业出版社出版。第 2 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 3 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。

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态半导体。

按照“半导体物理与器件”编审小组的意见,本教材在第二次修订时适当增加一些新内容,如四元化合物半导体的能带、半导体超晶格、二维电子气、朗道能级、磁光吸收、量子化霍尔效应、非晶态半导体的基础上,这次修订又作了如下补充:第 1 章适当增加了 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 能带和 II-VI 族化合物半导体的晶格结构和能带;第 5 章增加了俄歇复合;第 8 章增加了深耗尽和二维电子气概念;第 9 章适当深化二维电子气内容;第 10 章简要介绍室温激子;第 2 章、第 9 章补充了思考题和习题;根据半导体研究的进展修改了一些不合适的内容,如第 1 章、第 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。这次重印将附录中最常用的 Si 本征载流子浓度、本征电阻率数据作了修改。

本教材使用时应以前 9 章为主。第 10 章~第 12 章各校自行掌握,可以光学效应为主。非晶态半导体可视情况而定。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 章、第 4 章、第 11 章、第 12 章;朱秉升编写第 2 章、第 3 章、第 6 章、第 9 章;罗晋生编写第 8 章、第 13 章;亢润民编写第 5 章、第 7 章;屠善洁编写第 10 章。附录由刘恩科、亢润民整理。刘恩科统编全稿。第二次和这次均由刘恩科修订第 1 章、第 4 章、第 7 章、第 10 章~第 12 章和第 9 章部分内容;朱秉升修订第 2 章、第 3 章、第 5 章、第 6 章、第 9 章;罗晋生修订第 8 章、第 13 章。主审和编审小组全体委员都为本书提出许多宝贵意见,这里表示诚挚的感谢。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

目 录

主要参数符号表	(1)
第1章 半导体中的电子状态	(6)
1.1 半导体的晶格结构和结合性质	(6)
1.2 半导体中的电子状态和能带	(9)
1.3 半导体中电子的运动 有效质量	(17)
1.4 本征半导体的导电机构 空穴	(20)
1.5 回旋共振	(22)
1.6 硅和锗的能带结构	(26)
1.7 III - V族化合物半导体的能带结构	(31)
1.8 II - VI族化合物半导体的能带结构	(34)
习题	(35)
参考文献	(35)
第2章 半导体中杂质和缺陷能级	(37)
2.1 硅、锗晶体中的杂质能级	(37)
2.2 III - V族化合物中的杂质能级	(44)
2.3 缺陷、位错能级	(48)
习题	(51)
参考文献	(51)
第3章 半导体中载流子的统计分布	(53)
3.1 状态密度	(53)
3.2 费米能级和载流子的统计分布	(56)
3.3 本征半导体的载流子浓度	(62)
3.4 杂质半导体的载流子浓度	(65)
3.5 一般情况下的载流子统计分布	(75)
3.6 简并半导体	(80)
补充材料: 电子占据杂质能级的概率	(85)
习题	(88)
参考文献	(89)
第4章 半导体的导电性	(91)
4.1 载流子的漂移运动 迁移率	(91)
4.2 载流子的散射	(93)
4.3 迁移率与杂质浓度和温度的关系	(101)
4.4 电阻率及其与杂质浓度和温度的关系	(106)
4.5 玻耳兹曼方程 电导率的统计理论	(108)
4.6 强电场下的效应 热载流子	(113)
4.7 多能谷散射 耿氏效应	(119)
习题	(123)
参考文献	(124)

第 5 章 非平衡载流子	(126)
5.1 非平衡载流子的注入与复合	(126)
5.2 非平衡载流子的寿命	(128)
5.3 准费米能级	(129)
5.4 复合理论	(130)
5.5 陷阱效应	(143)
5.6 载流子的扩散运动	(146)
5.7 载流子的漂移运动 爱因斯坦关系式	(150)
5.8 连续性方程式	(152)
习题	(157)
参考文献	(158)
第 6 章 p-n 结	(160)
6.1 p-n 结及其能带图	(160)
6.2 p-n 结电流电压特性	(166)
6.3 p-n 结电容	(177)
6.4 p-n 结击穿	(188)
6.5 p-n 结隧道效应	(191)
习题	(194)
参考文献	(194)
第 7 章 金属和半导体的接触	(196)
7.1 金属半导体接触及其能级图	(196)
7.2 金属半导体接触整流理论	(201)
7.3 少数载流子的注入和欧姆接触	(210)
习题	(214)
参考文献	(214)
第 8 章 半导体表面与 MIS 结构	(215)
8.1 表面态	(215)
8.2 表面电场效应	(218)
8.3 MIS 结构的电容 - 电压特性	(227)
8.4 硅 - 二氧化硅系统的性质	(235)
8.5 表面电导及迁移率	(241)
8.6 表面电场对 p-n 结特性的影响	(243)
习题	(249)
参考文献	(249)
第 9 章 异质结	(251)
9.1 异质结及其能带图	(251)
9.2 异质结的电流运输机构	(261)
9.3 异质结在器件中的应用	(270)
9.4 半导体超晶格	(272)
习题	(275)
参考文献	(275)

第 10 章 半导体的光学性质和光电与发光现象	(277)
10.1 半导体的光学常数	(277)
10.2 半导体的光吸收	(281)
10.3 半导体的光电导	(288)
10.4 半导体的光生伏特效应	(296)
10.5 半导体发光	(298)
10.6 半导体激光	(303)
习题	(309)
参考文献	(310)
第 11 章 半导体的热电性质	(311)
11.1 热电效应的一般描述	(311)
11.2 半导体的温差电动势率	(314)
11.3 半导体的珀耳贴效应	(320)
11.4 半导体的汤姆孙效应	(321)
11.5 半导体的热导率	(322)
11.6 半导体热电效应的应用	(325)
习题	(326)
参考文献	(326)
第 12 章 半导体磁和压阻效应	(328)
12.1 霍尔效应	(328)
12.2 磁阻效应	(336)
12.3 磁光效应	(341)
12.4 量子化霍尔效应	(344)
12.5 热磁效应	(347)
12.6 光磁电效应	(349)
12.7 压阻效应	(352)
12.8 声波和载流子的相互作用	(361)
习题	(369)
参考文献	(369)
第 13 章 非晶态半导体	(371)
13.1 非晶态半导体的结构	(371)
13.2 非晶态半导体中的电子态	(374)
13.3 非晶态半导体中的缺陷、隙态与掺杂效应	(379)
13.4 非晶态半导体中的电学性质	(385)
13.5 非晶态半导体中的光学性质	(392)
13.6 $a\text{-Si:H}$ 的 $p\text{-}n$ 结与金-半接触特性	(396)
参考文献	(397)
附录	(399)
附录 1 常用物理常数和能量表达变换表	(399)
附表 1-1 常用物理常数表	(399)
附表 1-2 能量表达变换表	(399)

VIII

附录 2 半导体材料物理性质表	(399)
附表 2-1 IV 族半导体材料的性质	(399)
附表 2-2 III - V 族半导体材料的性质	(400)
附表 2-3 II - VI 族半导体材料的性质	(402)
附表 2-4 IV - VI 族半导体材料的性质	(403)
附表 2-5 III - V 族三元化合物半导体材料的性质	(403)
参考文献	(406)

主要参数符号表

A	p-n 结面积	E_F^p	空穴准费米能级
A^*	有效里查逊常数	E_g	禁带宽度
A_{MJ}	冶金结面积	E_i	(1) 本征费米能级 (2) 禁带中部位置
a	(1) 晶格常数 (2) 加速度	E_{SA}	受主界面态
B	磁感应强度	E_{SD}	施主界面态
b	(1) 宽度 (2) 电子与空穴迁移率之比	E_t	复合中心能级
C	微分电容	E_v	(1) 价带顶能量 (2) 非晶半导体价带顶迁移率边
C_D	扩散电容	E_0	真空电子静止能量
C_{FB}	表面平带电容	E_{op}	光学能隙
C_o	氧化层电容	E	电场强度
C_s	表面微分电容	E_y	霍耳电场强度
C_T	势垒电容	\mathcal{E}_C	(1) 临界电场强度 (2) 导带形变势常数
c	(1) 弹性模量 (2) 真空中光速	\mathcal{E}_v	价带形变势常数
c_l	纵向弹性模量	F	(1) 自由能 (2) 力
c_t	横向弹性模量	f	力
D	(1) 电位移 (2) 双极扩散系数	$f(E)$	费米分布函数
D_n	电子扩散系数	$f_B(E)$	玻耳兹曼分布函数
D_o	杂质在 SiO_2 中扩散系数	$f_o(E)$	平衡态分布函数
D_p	空穴扩散系数	f_{SA}	受主界面态分布函数
d	厚度	f_{SD}	施主界面态分布函数
E	电子能量	G	(1) 载流子净产生率 (2) 光电导增益因子 (3) 应变计灵敏度
E_A	受主能级	G_{FJ}	场感应结耗尽层单位体积载流子产生率
E_a	SiO_2 中扩散杂质激活能	G_{MJ}	冶金结耗尽层单位体积载流子产生率
E_c	(1) 导带底能量 (2) 非晶半导体导带底迁移率边	G_s	氧化层与硅界面完全耗尽时单
E_D	施主能级		
E_F	费米能级		
E_F^n	电子准费米能级		

	位面积载流子产生率	L_D	德拜长度
g	(1) 激光增益系数 (2) 基态简并度	L_n	电子扩散长度
$g(E)$	状态密度	L_p	空穴扩散长度
$g_c(E)$	导带底附近状态密度	$L_p(E)$	空穴牵引长度
g_i	阈值增益	l	(1) 长度 (2) 平均自由程
$g_v(E)$	价带顶附近状态密度	l_n	电子平均自由程
H	磁场强度	l_o	光学声子平均自由程
h	普朗克常数	m_0	电子惯性质量
\hbar	$h/2\pi$	m_c	电导有效质量
I	(1) 电流强度 (2) 光强度	m_{dn}	电子态密度有效质量
I_F	正向电流强度	m_{dp}	空穴态密度有效质量
I_G	势垒区产生电流强度	m_i	纵向有效质量
I_{GF}	场感应结耗尽区产生电流强度	m_n^*	电子有效质量
I_{GM}	冶金结耗尽区产生电流强度	m_p^*	空穴有效质量
I_l	光生电流强度	$(m_p)_h$	重空穴有效质量
I_p	峰值电流强度	$(m_p)_l$	轻空穴有效质量
I_r	正向复合电流强度	m_t	横向有效质量
I_s	反向饱和电流强度	N	(1) 原胞数 (2) 复数折射率
I_{SC}	短路电流强度	N_A	受主浓度
I_v	谷值电流强度	N_c	导带有效状态密度
J	电流密度	N_D	施主浓度
J_F	正向电流密度	N_{fc}	单位面积固定电荷数
J_{FD}	正向扩散电流密度	N_i	亲价对浓度
J_G	势垒区产生电流密度	N_i	电离杂质浓度
J_n	电子电流密度	N_L	发光中心浓度
J_p	空穴电流密度	N_{Na}	单位面积钠离子数
J_{RD}	反向扩散电流密度	N_S	(1) 单位面积界面态数 (2) 两种材料界面处键密度
J_r	势垒区复合电流密度	ΔN_S	两种材料界面处悬挂键密度
J_s	反向饱和电流密度	N_{SS}	单位能量间隔界面态数
J_{sd}	扩散理论饱和电流密度	N_{st}	单位表面积复合中心数
J_{st}	热电子发射理论饱和电流密度	N_t	复合中心浓度
J_t	阈值电流密度	N_v	变价对浓度
j	能流密度	N_v	价带有效状态密度
k	(1) 波矢量 (2) 消光系数	n	(1) 电子浓度 (2) 折射率
k_0	玻耳兹曼常数	n_0	平衡电子浓度
L	样品线度		

Δn	非平衡电子浓度	Q_{Na}	单位面积钠离子电荷
n_D	中性施主浓度	Q_s	表面电荷面密度
n_D^+	电离施主浓度	q	(1) 电子电荷 (2) 格波波矢
n_i	本征载流子浓度	qV_D	势垒高度
n_{n0}	n 型平衡电子浓度	$q\phi_0$	距价带顶表面能级, 电子填至 $q\phi_0$ 表面呈电中性
n_p	p 型电子浓度	$q\phi_{ns}$	金属与 n 型半导体接触时金属 势垒高度
n_{p0}	p 型平衡电子浓度	$q\phi_{ps}$	金属与 p 型半导体接触时金属 势垒高度
\bar{n}_q	平均声子数	R	(1) 电阻 (2) 反射系数 (3) 复合率
n_s	表面载流子浓度	R_H	霍尔系数
n_t	复合中心能级上电子浓度	R_{H0}	弱场霍尔系数
n_{t0}	n_t 的平衡值	$R_{+ \rightarrow -}$	非平衡转移率
n_1	E_F 与 E_i 重合时导带平衡电子 浓度	$R_{- \rightarrow +}$	
P	(1) 散射概率 (2) 隧道概率 (3) 爱廷豪森系数	r	(1) 复合概率 (2) 俘获系数
P_a	吸收声子散射概率	r_n	电子俘获系数
P_e	发射声子散射概率	r_p	空穴俘获系数
P_i	电离杂质散射概率	S	里纪-勒杜克系数
P_o	光学波散射概率	S_n	电子扩散流密度
P_s	晶格散射概率	S_p	空穴扩散流密度
p	(1) 空穴浓度 (2) 动量	s	(1) 截面积 (2) 表面复合速度
p_0	平衡空穴浓度	S_-	电子激发概率
Δp	非平衡空穴浓度	S_+	空穴激发概率
p_A	中性受主浓度	T	(1) 透射概率 (2) 应力 (3) 温度
$p_{\bar{A}}$	电离受主浓度	T_e	热电子温度
p_{n0}	n 型平衡空穴浓度	t	时间
p_p	p 型空穴浓度	U	非平衡载流子复合率
p_{p0}	p 型平衡空穴浓度	U_d	直接净复合率
p_1	E_F 与 E_i 重合时价带平衡空穴 浓度	U_s	表面复合率
Q	(1) 光生载流子产生率 (2) 吸收热量 (3) 电荷面密度	u_{eff}	有效相关能
Q_B	强反型时电离受主负电荷面密度	u_s	声速
Q_{fc}	固定电荷面密度		
Q_M	表面金属栅电荷面密度		
Q_n	反型层中电子积累的电荷面密度		

V	(1) 电压 (2) 电势 (3) 体积	β	(1) 压缩系数 (2) 量子产额
V_B	$(E_i - E_F)/q$	γ	(1) 少子注入比 (2) 泊松比 (3) $\tau \sim E^\gamma$
V_{BR}	p-n 结击穿电压	δ (或 E_n)	$E_c - E_F$ 或 $E_F - E_v$
$V_{(BR)FJ}$	场感应结击穿电压	ε	介电常数
$V_{(BR)MJ}$	冶金结击穿电压	ε_a	吸收一个声子的能量
V_D	p-n 结接触电势差(内建电势差)	ε_c	发射一个声子的能量
V_F	正向偏压	ε_r	相对介电常数
V_{FB}	平带电压	ε_{ro}	氧化层相对介电常数
V_G	MOS 栅压	ε_{rs}	半导体相对介电常数
V_H	霍耳电压	ε_0	真空介电常数
V_J	势垒区压降	η	(1) 能斯脱系数 (2) 压电系数 (3) 效率
V_m	金属表面处电势	Θ	塞贝克电动势
V_{ms}	金属-半导体接触电势差	θ	霍耳角
V_p	扩散区压降	k	热导率
V_s	表面势	λ	(1) 波长 (2) 弹性系数
V_T	开启电压	μ	(1) 迁移率 (2) 化学势 (3) 导磁率
V_w	热击穿电压	μ_0	(1) 弱场迁移率 (2) 真空导磁率
\bar{v}_d	平均漂移速度	μ_H	霍耳迁移率
v_T	热运动速度	μ_n	电子迁移率
W	功函数	μ_{ns}	表面电子迁移率
W_m	金属功函数	μ_p	空穴迁移率
W_s	半导体功函数	μ_{ps}	表面空穴迁移率
X_C	临界势垒宽度	μ_r	相对导磁率
X_D	p-n 结耗尽层宽度	ν	频率
x_d	表面耗尽层宽度	Ξ	形变势
x_{dm}	表面耗尽层宽度极大值	ξ	横向磁阻系数
x_j	p-n 结结深	π	(1) 压阻系数 (2) 珀耳贴系数
Y	杨氏模量	ρ	(1) 电阻率 (2) 体密度
\bar{Z}	平均配位数		
Z_C	临界配位数		
α	(1) 吸收系数 (2) 衰减系数 (3) 弥散系数		
α_j	杂质浓度梯度		
α_n	n 型材料塞贝克系数		
α_p	p 型材料塞贝克系数		

	(3) 空间电荷密度		
ρ_i	本征电阻率	σ_{xy}	(1) 霍尔电导率 (2) 霍尔电导
ρ_n	n 型电阻率	τ	(1) 平均自由时间 (2) 寿命
ρ_p	p 型电阻率	τ_n	电子寿命
ρ_{xy}	(1) 霍尔电阻率 (2) 霍尔电阻	τ_p	空穴寿命
ρ_H	霍尔电阻	τ_s	表面复合寿命
σ	(1) 电导率 (2) 俘获截面	τ_v	体内复合寿命
σ_-	电子俘获截面	ϕ	声电势
σ_+	空穴俘获截面	χ	(1) 电子亲和能 (2) 压缩系数
σ_i	本征电导率	ω	(1) 交变电磁场频率 (2) 回旋频率
σ_n	n 型电导率		
σ_p	p 型电导率	ω_c	回旋圆频率
σ^T	汤姆孙系数	ω_{ce}	电子回旋圆频率
σ_{\square}	表面电导率	ω_{ch}	空穴回旋圆频率
σ_{min}	最小金属化电导率	ω_D	扩散频率

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 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 $109^\circ28'$ 。

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。这种晶胞可以看做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

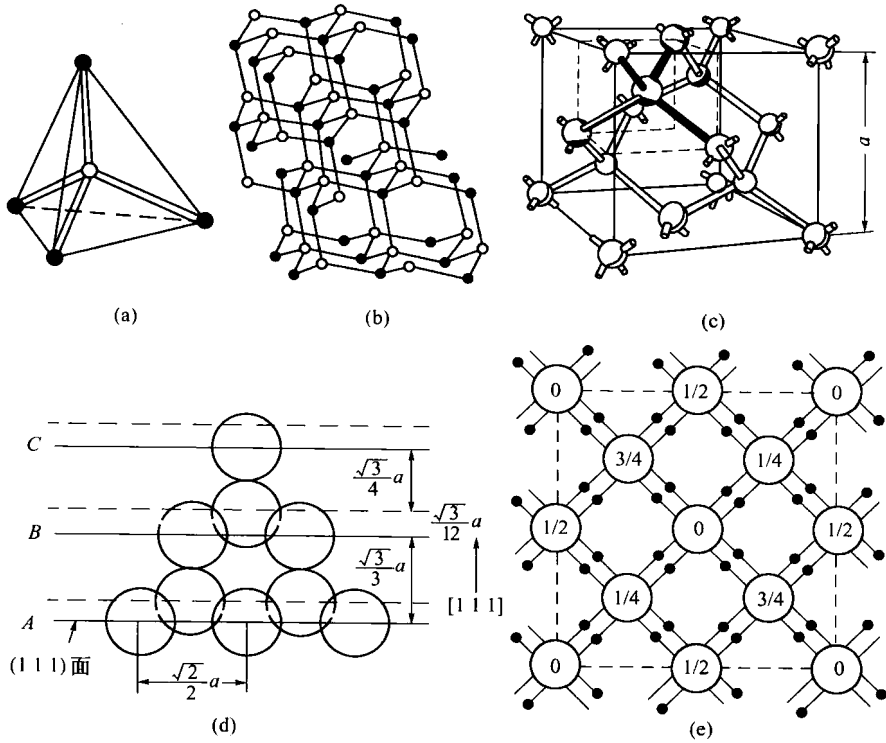


图 1-1 硅、锗的金刚石型结构

- (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。

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 1-1(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 $ABCABCA \cdots$ 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 5.00×10^{22} 个原子,锗有 4.42×10^{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 1/4 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的原子是Ⅲ族原子,则晶胞内部四

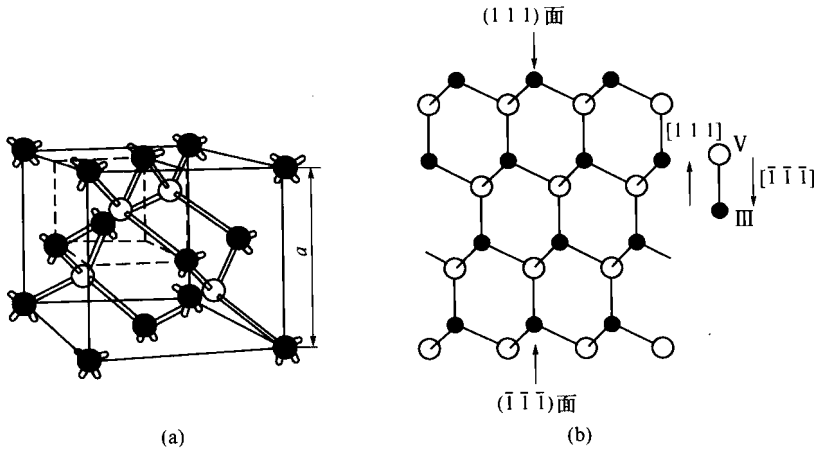


图 1-2 闪锌矿型结构

(a) 晶胞; (b) (111)面的堆积[在(110)面上的投影]。

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。

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(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,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。

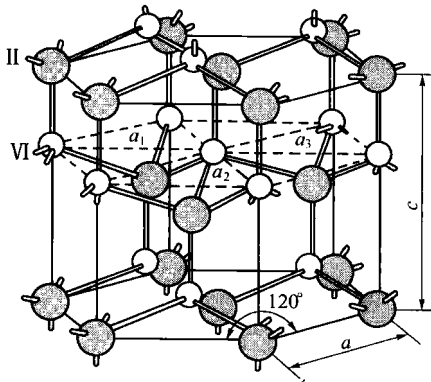


图 1-3 纤锌矿型结构

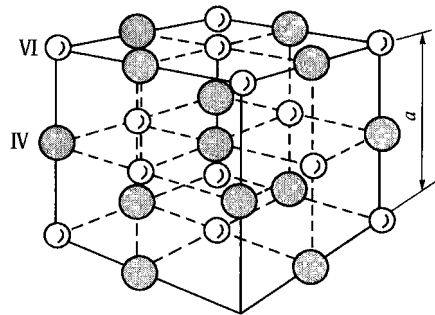


图 1-4 氯化钠型结构

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他电子的作用下,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