

高等学校教材

半导体物理基础

(供非半导体专业使用)

王长安 主编



上海科学技术出版社

高等学校教材

半导体物理基础

(供非半导体专业使用)

王长安 主编

上海科学技术出版社

内 容 简 介

本书主要介绍了半导体物理的基本内容。其中包括半导体中的电子状态;平衡态载流子及非平衡态载流子;在电场、磁场、温差作用下半导体中的迁移现象;半导体表面、界面及接触现象;半导体的光学和光电现象以及非晶态半导体。书中不仅介绍了锗、硅的基本物理性质,还介绍了氧化物等极性半导体的有关内容。

本书可供高等院校工科电子类非半导体专业学生使用,也可供从事电子材料研究和器件制造工作的科技人员阅读。

高等学校教材

半导体物理基础

(供非半导体专业使用)

王长安 主编

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路 450 号)

新华书店上海发行所发行 上海商务印刷厂印刷

开本 787×1092 1/16 印张 11.5 字数 271,000

1985 年 10 月第 1 版 1985 年 10 月第 1 次印刷

印数: 1—4,300

统一书号: 15119·2450 定价: 2.15 元

出版说明

根据国务院关于高等学校教材工作分工的规定,我部承担了全国高等学校工科电子类专业课教材的编审、出版的组织工作。从一九七七年底到一九八二年初,由于各有关院校,特别是参与编审工作的广大教师的努力和有关出版社的紧密配合,共编审出版了教材 159 种。

为了使工科电子类专业教材能更好地适应社会主义现代化建设培养人才的需要,反映国内外电子科学技术水平,达到“打好基础,精选内容,逐步更新,利于教学”的要求,在总结第一轮教材编审出版工作经验的基础上,电子工业部于一九八二年先后成立了高等学校《无线电技术与信息系统》、《电磁场与微波技术》、《电子材料与固体器件》、《电子物理与器件》、《电子机械》、《计算机与自动控制》,中等专业学校《电子类专业》、《电子机械类专业》共八个教材编审委员会,作为教材工作方面的一个经常性的业务指导机构,并制定了一九八二~一九八五年教材编审出版规划,列入规划的教材、教学参考书、实验指导书等共 217 种选题。在努力提高教材质量,适当增加教材品种的思想指导下,这一批教材的编审工作由编审委员会直接组织进行。

这一批教材的书稿,主要是从通过教学实践、师生反映较好的讲义中评选择优和从第一轮较好的教材中修编产生出来的。广大编审者、各编审委员会和有关出版社都为保证和提高教材质量作出了努力。

这一批教材,分别由电子工业出版社、国防工业出版社、上海科学技术出版社、西北电讯工程学院出版社、湖南科学技术出版社、江苏科学技术出版社、黑龙江科学技术出版社和天津科学技术出版社承担出版工作。

限于水平和经验,这一批教材的编审出版工作肯定还会有许多缺点和不足之处,希望使用教材的单位、广大教师和同学积极提出批评建议,共同为提高工科电子类专业教材的质量而努力。

电子工业部教材办公室

DA6240/02

前 言

本教材系由《电子材料与固体器件》教材编审委员会《半导体物理与器件》编审小组评选审定,并推荐出版。

该教材由华中工学院王长安担任主编,清华大学顾祖毅同志担任主审。编审者均依据《半导体物理与器件》编审小组审定的编写大纲进行编写和审阅。

本教材供工科电子类非半导体专业学生使用,课内计划 60 学时,共 8 章。主要介绍半导体物理的基本内容。其中包括半导体中的电子状态、平衡态载流子及非平衡载流子;在电场、磁场、温差作用下,半导体中的迁移现象(包括电导、霍尔效应、塞贝克效应等);半导体表面、界面及接触现象;半导体的光学和光电现象以及非晶态半导体。编写中,我们注重基本物理概念的阐述,辅以必要的数学分析,避免繁杂的数学推导。本书不仅介绍了常见半导体硅、锗的基本物理性质,还介绍了氧化物等极性半导体的有关内容。书中采用国际单位制(SI 单位)。

本教材第 1、2、6 章由王长安编写,第 3、7 章由马稚尧编写,第 4 章由陈忠财编写,第 5 章由丘思畴编写,第 8 章由王敬义编写。最后由王长安统编全稿。顾祖毅同志和北京工业学院李卫同志(责任编委)对本书提出了许多宝贵意见,我们表示诚挚的感谢。由于编者水平有限,书中难免存在缺点和错误,殷切希望兄弟院校师生和读者批评指正。

编 者

主要参数符号表

A	(1) p-n 结面积 (2) 理查逊常数	h	普朗克常数
A^*	有效理查逊常数	$\hbar$	$h/2\pi$
a	(1) 晶格常数 (2) 加速度	I	(1) 电流强度 (2) 光强度
B	磁感应强度	I_l	光生电流强度
b	(1) 宽度 (2) 电子与空穴迁移率之比	I_{sc}	光电池短路电流强度
C	微分电容	J	电流密度
C_T	势垒电容	J_f	正向电流密度
C_V	定容热容量	J_n	电子电流密度
c	真空中光速	J_p	空穴电流密度
D	双极扩散系数	J_s	反向饱和电流密度
D_n	电子扩散系数	J_{sD}	扩散理论饱和电流密度
D_p	空穴扩散系数	J_{sT}	热电子发射理论饱和电流密度
d	厚度	k	波矢量
E	电子能量	k_0	玻耳兹曼常数
E_A	受主能级	k_p	空穴波矢量
E_c	导带底能量	k	消光系数
E_D	施主能级	L	洛伦兹常数
E_F	费米能级	L_n	电子扩散长度
E_F^e	电子准费米能级	L_p	空穴扩散长度
E_F^p	空穴准费米能级	$L_p(E)$	空穴牵引长度
E_F^s	表面电中性费米能级	l	(1) 长度 (2) 平均自由程
E_g	禁带宽度	m_0	电子惯性质量
E_i	(1) 本征费米能级 (2) 禁带中部位置	m_o	电导有效质量
E_t	复合中心能级	m_{dn}	电子态密度有效质量
E_v	价带顶能量	m_{dp}	空穴态密度有效质量
E_0	真空电子静止能量	m_i	纵向有效质量
E	电场强度	m_n^*	电子有效质量
F	(1) 力 (2) 自由能	m_p^*	空穴有效质量
f	力	$(m_p)_l$	轻空穴有效质量
$f(E)$	费米分布函数	$(m_p)_h$	重空穴有效质量
$f_B(E)$	玻耳兹曼分布函数	m_t	横向有效质量
$g(E)$	状态密度	N	(1) 原胞数 (2) 阿伏伽德罗常数
$g_c(E)$	导带底附近状态密度	N_A	受主杂质浓度
$g_v(E)$	价带顶附近状态密度	N_c	导带有效状态密度
		N_D	施主杂质浓度
		N_t	复合中心浓度

N_v	价带有效状态密度	(2) 透射系数
n	(1) 电子浓度	t 时间
	(2) 折射率	U 非平衡载流子复合率
n_0	平衡电子浓度	U_s 表面复合率
Δn	非平衡电子浓度	u 声子速度
n_D^+	电离施主浓度	V (1) 电压
n_i	本征载流子浓度	(2) 电势
n_{n0}	n型平衡电子浓度	(3) 体积
n_p	p型电子浓度	V_D p-n 结接触电势差
n_{p0}	p型平衡电子浓度	V_f 正向偏压
n_i	复合中心能级上的电子浓度	V_{oc} 光电池开路电压
n_1	E_F 与 E_i 重合时导带平衡电子浓度	V_s 表面势
P	(1) 散射几率	v 平均速度
	(2) 爱廷豪森系数	v_d 载流子平均漂移速度
p	(1) 空穴浓度	W 功函数
	(2) 动量	W_m 金属功函数
p_0	平衡空穴浓度	W_s 半导体功函数
Δp	非平衡空穴浓度	w 热流密度
p_A^-	电离受主浓度	x_D p-n 结耗尽层宽度
p_{n0}	n型平衡空穴浓度	α 吸收系数
p_{p0}	p型平衡空穴浓度	α_J 杂质浓度梯度
p_1	E_F 与 E_i 重合时价带平衡空穴浓度	α_{ab} 塞贝克系数
Q	(1) 载流子产生率	α_n n型材料的塞贝克系数
	(2) 吸收的热量	α_p p型材料的塞贝克系数
q	声子波矢量	β (1) 量子产额
q	电子电量	(2) E_g 随温度变化率
qV_D	势垒高度	γ $\tau \propto E^\gamma$ 中的指数
$q\phi_{ns}$	金属与n型半导体接触时金属侧势垒高度	ϵ_r 相对介电常数
R	(1) 电阻	ϵ_0 真空介电常数(或真空电容率)
	(2) 载流子复合率	η (1) 效率
	(3) 反射系数	(2) 能斯脱系数
R_H	霍耳系数	Θ 塞贝克电动势
r	(1) 原子间距	θ 霍耳角
	(2) 复合系数	κ 热导率
r_H	霍耳因子	λ 波长
r_n	电子俘获系数	μ (1) 迁移率
r_p	空穴俘获系数	(2) 化学势
S_n	电子扩散流密度	μ_H 霍耳迁移率
S_p	空穴扩散流密度	μ_n 电子迁移率
S_{RL}	里纪-勒杜克系数	μ_p 空穴迁移率
s	(1) 截面积	ν 频率
	(2) 表面复合速度	ξ 横向磁阻系数
s_+	空穴激发几率	π 珀尔帖系数
s_-	电子激发几率	ρ (1) 电阻率
T	(1) 温度	(2) 空间电荷密度

ρ_i	本征电阻率	σ^T	汤姆逊系数
ρ_n	n 型电阻率	τ	(1) 平均自由时间
ρ_p	p 型电阻率		(2) 寿命
σ	(1) 电导率	τ_n	电子寿命
	(2) 俘获截面	τ_p	空穴寿命
σ_i	本征电导率	χ	电子亲和能(势)
σ_n	n 型材料电导率	ω	圆频率
σ_p	p 型材料电导率		

绪 论

随着科学技术的发展,半导体材料在电子工业中的应用日益广泛。众所周知,利用半导体锗、硅可以制造二极管、三极管、集成电路、可控整流器等。利用半导体材料还可以制造太阳能电池、激光器、发光二极管、致冷器、各种敏感元件以及具有特殊用途的电子元器件。半导体之所以有这样广泛的应用,是因为它们具有与导体、绝缘体不同的物理特性。这些特性包括:

1. 半导体的电导率介于导体和绝缘体之间。金属是良导体,它们的电导率在 $10^4 \sim 10^5 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 之间($\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 是电导率单位, $\text{S} = \Omega^{-1}$, 读作西门子)。胶木和橡胶等是绝缘体,它们的电导率在 $10^{-18} \sim 10^{-10} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 之间。而半导体的电导率介于它们之间,在 $10^{-10} \sim 10^4 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 之间。

2. 半导体的电导率与其内部所含的微量杂质有着非常密切的关系。例如,常温下纯硅的电导率约为 $4.3 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,如果在纯硅中掺入百万分之一的砷,可使它的电导率提高一百万倍。导体或绝缘体中含有少量杂质时,却看不出电导率有什么显著的改变。

3. 半导体的电导率与外界条件密切相关。例如,对温度的反应灵敏,当温度升高,半导体的电导率急剧增大。以锗为例,温度从 20°C 升高到 30°C , 纯锗的电导率约增大一倍。而金属的电导率却随温度的升高而减小。此外,适当的光照也可以使半导体的电导率发生显著改变。而金属的电导率却不受光照影响。

4. 半导体具有比较高的温差电动势率。常温下金属的温差电动势率的绝对值还不到 $10 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$,而半导体的温差电动势率却有几百 $\mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

此外,金属与半导体接触还可以起整流作用,在光照射下半导体能产生电动势等,这些都是与导体和绝缘体所不同的。不过应该知道,半导体和其他固体的严格界限是不存在的,例如红磷、硫、碘等的电导率很低,实际上属绝缘体范围,但它们在光照射下,电导率剧烈增加,也可以把它们算作半导体。因此,只根据某一特性和量值来绝对定义半导体是片面的。况且,半导体的上述特性也往往并不同时在同一材料上显现出来。但半导体与导体和绝缘体的最简单而重要的区别仍是电导率的上述特性,因此一般就用电导率把半导体和其他固体区分开来。

半导体材料的种类繁多。按其内部结构,半导体材料可分为晶态半导体和非晶态半导体。按其化学成分,晶态半导体又可分为元素半导体,如锗、硅等;化合物半导体,如 III-V 族化合物半导体 GaAs 、 InSb 等, II-VI 族化合物半导体 CdS 、 CdTe 等,氧化物半导体 ZnO 、 TiO_2 、 BaO 等;有机半导体萘、蒽等。常用的非晶态半导体有:具有四面体结构的类硅材料,如 a-Si 、 a-Ge 、 a-Si:H 等;硫族玻璃体(即以硫、硒、碲等硫族元素为基底与硅、锗、砷等组成的二元、三元或四元非晶合金),如 As_2S_3 、 GeSe 等。除此之外,还有以液态形式存在的半导体。

半导体物理学是在固体物理学发展过程中产生的,是固体物理学的一个子学科。半导体

物理学是研究半导体物理性质的科学,具体来说就是在固体能带理论的基础上,研究半导体的能带结构,半导体内电子的运动规律,电子平衡与非平衡的统计规律,以及电、磁、光、热等外因对半导体内部电子运动的影响等等。本教材仅对半导体物理学的基本内容作一初步介绍。目前,以单晶锗、硅的研究较为成熟,应用也较广泛。其次是 III-V 族化合物半导体砷化镓、磷化镓、锑化铟等。对于氧化物半导体,虽然其中有些应用较早,但由于把能带理论用于氧化物半导体时并没有象它用于元素半导体锗、硅那样顺利,致使氧化物半导体的能带结构还没有圆满的论述。加之,氧化物的内部结构较元素半导体和某些化合物的结构要复杂得多,所以有关氧化物半导体的现有知识还很有限。为了阐明氧化物半导体的导电性,特别是载流子的迁移现象,人们应用了研究锗、硅时所提出的一些成功概念。至于非晶态半导体、有机半导体,研究的时间不长,有关的知识更有限。因此,本教材以元素半导体硅、锗为主要对象,介绍有关半导体物理学的基础知识,并简要介绍氧化物半导体和非晶态半导体的有关内容。使电介质材料与器件、磁性材料与器件等非半导体专业的学生能了解半导体物理的基本理论和处理问题的方法,为今后学习有关专业课程或以后工作打下基础。

目 录

出版说明

前 言

主要参数符号表

绪 论

第1章 半导体中的电子状态	1
§ 1-1 电子的共有化运动与能带的形成	1
§ 1-2 电子在外力下的运动和有效质量	5
§ 1-3 半导体中的载流子	8
§ 1-4 半导体的能带结构	12
§ 1-5 半导体中的杂质和缺陷	17
第2章 半导体中载流子的统计分布	26
§ 2-1 热平衡状态及电子在量子态上的分布	26
§ 2-2 导带电子浓度和价带空穴浓度	29
§ 2-3 本征激发的载流子浓度	32
§ 2-4 非简并半导体的载流子浓度	34
§ 2-5 简并半导体	40
§ 2-6 质量作用定律	43
§ 2-7 磁场中半导体的状态密度	45
第3章 电磁场中的迁移现象	50
§ 3-1 载流子的漂移运动	50
§ 3-2 载流子的散射	52
§ 3-3 迁移率和电阻率随杂质浓度及温度的变化	60
§ 3-4 强电场效应	63
§ 3-5 半导体磁电效应	65
§ 3-6 简单分析的局限性及结果的修正	71
第4章 非平衡载流子	75
§ 4-1 非平衡载流子及其寿命	75
§ 4-2 非平衡载流子的复合	80
§ 4-3 陷阱效应	87
§ 4-4 非平衡状态下载流子的运动	88
第5章 半导体表面、界面及接触现象	97
§ 5-1 表面态	97
§ 5-2 表面电场效应	99
§ 5-3 p-n 结	103
§ 5-4 金属-半导体接触	116

第 6 章 半导体中的光学和光电现象	127
§ 6-1 半导体中光的吸收	127
§ 6-2 半导体的光电导	131
§ 6-3 半导体的光生伏特效应	136
§ 6-4 光磁电效应	139
§ 6-5 半导体的光发射	141
第 7 章 半导体的热电现象	147
§ 7-1 半导体的热导率	147
§ 7-2 温差电现象	149
§ 7-3 半导体热电效应的应用	154
§ 7-4 热磁效应	155
第 8 章 非晶态半导体	158
§ 8-1 非晶态半导体的一般概念	158
§ 8-2 安德森定域化和能带模型	160
§ 8-3 非晶半导体的电导	163
§ 8-4 非晶半导体的应用	165
附 录	169

第1章 半导体中的电子状态

本章主要介绍半导体中的电子状态以及电子运动所遵循的规律。在固体物理学中,采用“单电子近似”方法研究固体中电子的能量状态,由此出发建立了固体的能带论。根据能带论,人们能够相当成功地阐明绝大多数有关半导体中电子运动的现象。能带论是目前半导体物理的理论基础。完整地阐明能带论是固体物理学课程的主要任务,这里不作全面介绍,仅介绍能带论中对了解半导体物理现象有帮助的概念和结论;并在此基础上介绍几种常用半导体的能带结构;最后,再简要介绍半导体中有关杂质原子和缺陷的基本知识。

§ 1-1 电子的共有化运动与能带的形成^[1]

常用的半导体材料大多是单晶体,它们是由大量的粒子(原子、离子等)按一定的周期有规则地排列在空间、构成一定形式的晶格。为了说明半导体中电子运动的特点和能量状态,下面定性分析原子结合形成晶体的过程。

理想的孤立原子中,每个电子受到原子核及其他电子的相互作用。在这样的势场作用下,绕核运动的电子分布在离核远近不同的许多壳层上,分别用 $1s$, $2s$, $2p$, $3s$, $3p$, $3d$, $4s$, ... 等符号表示。每一壳层对应确定的能量 E , 各壳层的能量是不连续的, 图 1-1[⊖] 表示出孤立原子中电子的分布和能级。

当图 1-1 所示的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迭。显然, 相邻原子最外壳层交迭最多, 内壳层交迭较少。在晶体中, 由于电子壳层的交迭, 电子不再完全局限在某一个原子上, 而可以从一个原子转移到相邻的原子上去。因此, 电子可以在整个晶体中运动, 这种运动称之为电子的共有化运动。此处需要指出, 因为各原子中只有相应壳层上的电子才具有相同的能量, 电子只能在这些壳层间转移, 引起与之相应的共有化运动。如图 1-2 所示, $3s$ 能级引起“ $3s$ ”的共有化运动, $2p$ 能级引起“ $2p$ ”的共有化运动。

由于内外壳层交迭程度很不相同, 只有最外壳层交迭最多, 所以最外层电子的共有化运动较显著。由上述分析可见, 晶体中电子可以在整个晶体中运动, 为整个晶体所共有, 这

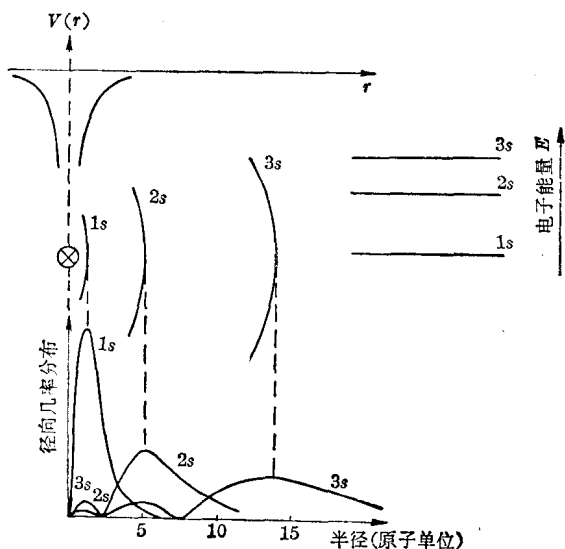


图 1-1 孤立原子中电子的分布和能级

[⊖] 图中半径(原子单位)是指以玻尔半径 a_0 为度量长度单位。 $a_0 = 5.29 \times 10^{-11} \text{ m}$ 。

是晶体中电子运动不同于孤立原子中电子运动的重要特征。然而,这种共有化运动只是电子由一个壳层转移到另一个相应壳层,当电子经过每一个原子时,它的运动仍接近于原来在原子中壳层上的运动。从这点来说,晶体中共有化电子的运动还保留着它们在原子中的某些特征。

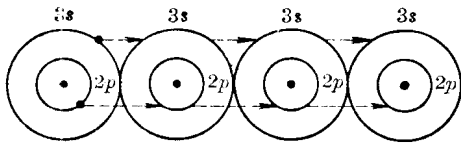


图 1-2 电子共有化运动示意图

为了进一步认识电子共有化运动的基本特点,我们把它与自由电子作一对比。自由电子能在整个空间中运动,晶体中共有化运动的电子能在整个晶体内运动,可以把晶体中电子共有化运动的规律看作是自由电子运动规律的推广。于是,电子共有化运动的基本特点将和自由电子十分相似,但也有一些不同之处,这表现在以下几个方面。

① 由量子力学可知,常用波函数来描述电子的运动状态。自由电子的波函数为

$$\psi(\mathbf{r}) = A \exp(i2\pi \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$$

式中 A 为常数, $\mathbf{k}$ 为波数矢量,其大小为平面波波长 λ 的倒数,方向为波传播的方向。而晶体中电子的波函数却为

$$\psi(\mathbf{r}) = \text{周期函数} \cdot \exp(i2\pi \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$$

式中周期函数的周期与晶格的周期相同。可见,自由电子在整个空间各处出现的几率相同,而共有化运动的电子在晶体内各处出现的几率并不相同,但从晶体的周期性特点可知,晶体中电子在每隔一定周期的相应各点出现的几率则是相同的。

② 人们常用波数矢量 $\mathbf{k}$ 来标志电子的运动状态。为了方便,常以波数矢量 $\mathbf{k}$ 的三个分量 k_x, k_y, k_z 构成正交坐标系,画出 $\mathbf{k}$ 空间(如图 1-3 所示),用 $\mathbf{k}$ 空间中一点表示一个确定的 $\mathbf{k}$ 值,即一个确定的状态。由于自由电子可以在整个空间内运动, $\mathbf{k}$ 可取任意的连续值。晶体好比一个“封闭容器”,体内电子虽然可以运动于各原子之间,但一般不能随便跑到体外,而且标志其运动状态的 $\mathbf{k}$ 值只能取有限多个分立值。根据量子统计理论可以证明,体积为 V 的晶体,代表允许状态的 $\mathbf{k}$ 点在 $\mathbf{k}$ 空间内是均匀分布的,密度恰好是 V ,这就是说在 $\mathbf{k}$ 空间内, $\mathbf{k}$ 到 $\mathbf{k} + d\mathbf{k}$ 范围内只能有 $V d\mathbf{k}$ 个分立的 $\mathbf{k}$ 值。

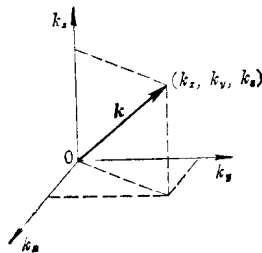


图 1-3 $\mathbf{k}$ 空间

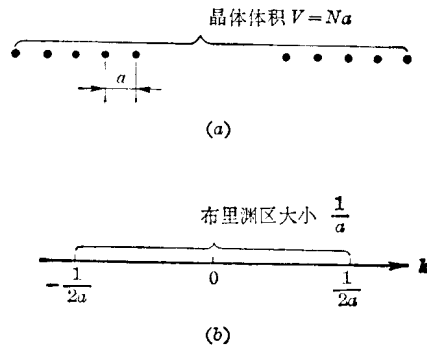


图 1-4 一维晶体的简约布里渊区

③ 为了标志所有可能的自由电子运动状态,需要整个 $\mathbf{k}$ 空间。但是为了表示晶体中电子的状态,只需要利用 $\mathbf{k}$ 空间内环绕原点的一个有限区域,一般称为简约布里渊区。这是因为晶体具有周期重复性这一基本特征。布里渊区的形状和大小随晶体结构而异。对由 N 个最小重复单元组成的、体积为 V 的晶体,在 $\mathbf{k}$ 空间内只有 N 个分立的 $\mathbf{k}$ 值,按密度 V

均匀地分布在简约布里渊区内。例如,由 N 个周期为 a 的最小重复单元所构成的体积为 $V = Na$ 的理想一维晶体(见图 1-4(a)),代表电子共有化运动状态的 k 值有 N 个,它们均匀分布在大小为 $1/a$ 的简约布里渊区内(如图 1-4(b)所示)。简约布里渊区以外的 k 值所代表的状态都与简约布里渊区内的 k 值所代表的状态相重复。但要注意,布里渊区边界的 k 值 $(-\frac{1}{2a})$ 和 $(+\frac{1}{2a})$ 代表着同一状态。

④ 处于不同状态的电子,具有不同的能量(即能量 E 是 k 的函数)。处于 k 状态的自由电子,能量的表达式为

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0}$$

同自由电子一样,晶体中 k 状态电子的能量也用 $E(k)$ 表示,但其具体形式不同,它由晶体内的具体情况所决定。晶格的周期重复性决定了晶体中的势场也是周期性变化的。在各原子核附近势能很低,在原子和原子之间的区域势能较高。这样的周期势场所决定的电子能量 $E(k)$ 具有比较复杂的形式。对前述理想一维晶体,如果势场的起伏不太剧烈,在简约布里渊区表示的能量与 k 的关系如图 1-5 中实线所示,图中虚线表示自由电子的能量曲线。由图可见,当 k 在简约布里渊区内变动时,能量 E 是 k 的多值函数。所以,

标志晶体中电子的运动状态和能级,要用一个量子数 n 指明能值范围,表示为 $E_n(k)$,其中 $n=1, 2, \dots$,由图还可看出,电子共有化运动的能量只能落在一定的数值范围,有些能量范围是被禁止的。为了理解这一点,回顾前面由孤立原子组成晶体的分析是有益的。按前面所讲,假设 N 个原子相距很远尚未形成晶体时,每个原子的能级与孤立原子的一样,都是 N 度简并的(暂不计原子本身能级的简并)。当这 N 个原子靠近结合成晶体后,使原来每个 N 度简并的能级分裂成 N 个彼此相距很近的能级(从量子力学微扰理论来看, N 个原子上的相应能级是 N 个简并化状态,原子结合成晶体时,相互的影响可以看作对这 N 个简并化状态的微扰,结果使简并化消除),这 N 个能级组成一个能带。图 1-6 表示原子能级分裂为能带的示意图。能带能级对应于晶体中电子作共有化运动的能量,称为允带。只要原子间的相互作用不是太强,不同能带就不会重迭。允带之间的能量范围对共有化运动状态是禁止的,称它为禁带。由原子能级分裂为能带的情况可以看出:

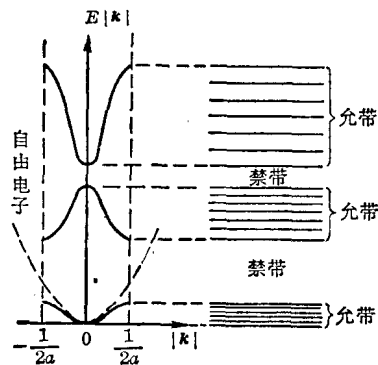


图 1-5 一维晶体中电子的能量 $E(k)$ 与 $|k|$ 的关系

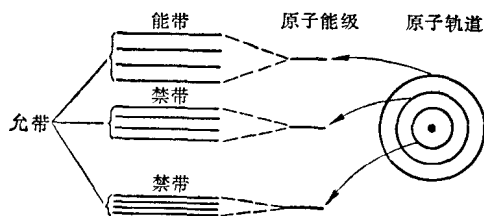


图 1-6 原子能级分裂成能带的示意图

① 内壳层的电子原来处于低能级,电子壳层交迭少,共有化运动很弱,分裂成的能带比较窄;外壳层的电子原来处于高能级,特别是价电子,共有化运动很显著,由能级分裂成的能带很宽。可以说能带的宽窄直接反映着电子共有化运动的强弱。因此,图中下部(能量低)能带窄,愈向上能量愈大,能带愈宽。

② 对于确定晶体的指定能带,其宽窄是一定的,它由晶体性质确定,与晶体大小(即晶

体包含的原子数 N) 没有关系, N 增大, 能带中能级数增加只能增加能带中能级的密集程度, 不改变能带宽度。由于实际晶体中 N 是很大的数(一般说来, 晶体内的原子密度为 $10^{22} \sim 10^{23} \text{ cm}^{-3}$), 能带能级已很密集, 可近似认为它们是连续的。实际上, 每个原子能级分裂为能带能级的数目, 不仅与原子数 N 有关, 还与孤立原子能级的简并度有关。例如, s 能级若不计自旋, 就没有简并, N 个原子结合成晶体后, s 能级便分裂成 N 个十分靠近的能级, 形成一个能带, 该能带中有 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, 形成的能带共有 $3N$ 个共有化状态。

必须指出, 能带和原子能级之间的对应关系, 并不总是一个原子能级对应一个能带。实际上, 原子外层能级引起的能带较宽, 可能发生不同能带相互重叠, 在这种情况下, 当然就不存在上述对应关系。例如, 金刚石晶体是由碳原子组成的, 碳原子中六个电子由内到外分布在一个 $1s$, 一个 $2s$, 三个 $2p$ 能级(每个能级可容纳两个自旋相反的电子)。考虑由 N 个碳原子组成的金刚石, 图 1-7 表示对不同的原子间距 r 所计算的由 $2s$ 和 $2p$ 能级分裂的能带^[2]。

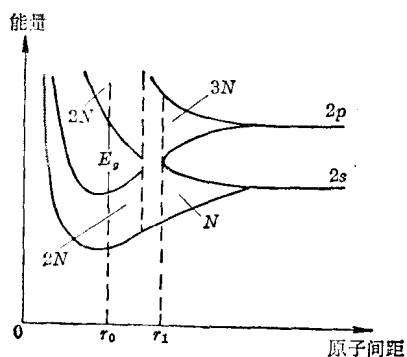


图 1-7 金刚石晶体的能带形成

r 大时, 能带很窄, 随着 r 的缩小, 电子壳层间交迭增加, 能带变宽。 $2p$ 能带包含 $3N$ 个共有化状态, $2s$ 能带只含 N 个共有化状态。当 r 减小到 r_1 时, 两个能带接触。当 r 比 r_1 更小时, 又重新分裂为两个新能带, 每个能带都包含 $2N$ 个共有化状态, 就再也不能分出哪个能带与 $2s$ 能级对应, 哪个能带又与 $2p$ 能级对应。并且, 现在的两个能带都包含 $2N$ 个状态。实际金刚石晶体($r=r_0$)正是这种情况。

晶体中电子填充能带遵守两条原理, 一是泡利不相容原理, 即不可能有两个电子处于完全相同的量子

态。二是能量最小原理, 即正常状态的电子将处于能量最小的状态。所以晶体中的电子只能由低到高地依次填充各能带的能级。由价电子填充的能带称为价带。价带以上的能带基本上是空的, 其中最低的一个空带常称为导带。一般情况下, 价带以下的能带都填满电子, 在一般的外界作用下, 这些能带中的电子状态不可能发生改变。这样的能带对研究半导体在外界作用下的各种特性不起作用, 所以在讨论半导体问题时, 通常只画出半导体的简化能带图(如图 1-8 所示)。其中, E_c 代表导带底的能量, E_v 代表价带顶的能量, E_g 代表禁带宽度(价带顶和导带底之间的能量间隔)。它们在半导体物理中都是重要参量。

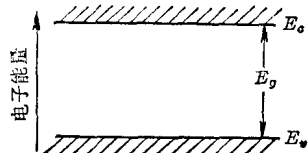


图 1-8 简化能带图

上面, 我们分析了由很多相同原子结合成晶体的过程, 它说明晶体中电子具有共有化运动的特征, 并且电子的允许能量形成一系列能带。实际上^[3], 在由数目很大的正负离子或相同分子形成的晶体中, 电子的允许能谱也是由若干紧密的能级所组成的能带, 分隔这些能带的能量范围没有量子态(也是电子的禁带)。所不同的只是这些物体的结构不同, 结合力不同, 所形成的能带结构不同, 禁带宽度 E_g 不同。常温下, 几种半导体的 E_g 为: 具有金刚石结构的硅的 $E_g=1.12 \text{ eV}$; 锗的 $E_g=0.67 \text{ eV}$ 。具有闪锌矿结构的砷化镓的 $E_g=1.43 \text{ eV}$ 。具有氯化钠型结构的离子晶体氧化镍(NiO)的 $E_g \approx 4 \text{ eV}$ 。具有金红石结构的氧化钛(TiO_2)的 $E_g \approx 3 \text{ eV}$ 。附录 2 给出了其他一些半导体的禁带宽度。在结束本节的时候, 有必要指出: 上

述有关能带形成的讨论并不依赖于原子(或离子)所形成的是否为固态晶体,对于液态半导体、非晶态半导体也是适用的。

§ 1-2 电子在外力下的运动和有效质量

1. 半导体中电子的速度和加速度 晶体中电子作共有化运动的特性,虽然与自由电子有差别,但也具有十分相似的地方。在讨论半导体中电子在外力作用下的运动特性时,可采用与自由电子对比的方式。先回顾一下描述自由电子运动的基本关系式。由量子力学可知,一个质量为 m_0 , 以速度 $\mathbf{v}$ 自由运动的电子,其动量 $\mathbf{p}$ 与能量 E 分别为

$$\mathbf{p} = m_0 \mathbf{v} \quad (1-1)$$

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

根据德布罗依关系式

$$\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k} \quad (\hbar \text{ 为普朗克常数})$$

式(1-1), (1-2)可分别写为

$$\mathbf{v} = \frac{\hbar}{m_0} \mathbf{k} \quad (1-3)$$

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} \quad (1-4)$$

由式(1-4)有

$$\nabla_{\mathbf{k}} E = \frac{\hbar^2}{m_0} \mathbf{k}$$

代入式(1-3)得

$$\mathbf{v} = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E \quad (1-5)$$

它表示 $\mathbf{k}$ 态自由电子的速度与能量之间的关系。

当有外力 $\mathbf{F}$ 作用于电子时,电子的速度、动量、状态都要发生变化。由普通物理可知,单位时间外力所做的功等于外力与速度的乘积即 $\mathbf{F} \cdot \mathbf{v}$ 。同时,根据能量守恒定律,外力做功使物体能量发生变化,即

$$\frac{dE}{dt} = \mathbf{F} \cdot \mathbf{v} \quad (1-6)$$

代入式(1-5),则有

$$\frac{dE}{dt} = \mathbf{F} \cdot \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E \quad (1-7)$$

另一方面,能量 E 是 $\mathbf{k}$ 的函数,故

$$\frac{dE}{dt} = \nabla_{\mathbf{k}} E \cdot \frac{d\mathbf{k}}{dt} \quad (1-8)$$

比较式(1-7)和式(1-8)可得

$$\mathbf{F} = \hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt} = \frac{d(\hbar \mathbf{k})}{dt} = \frac{d\mathbf{p}}{dt} \quad (1-9)$$

对自由电子而言, $\mathbf{p} = m_0 \mathbf{v}$ 。所以

$$\mathbf{F} = m_0 \frac{d\mathbf{v}}{dt} \quad (1-10)$$

式(1-5)和式(1-9)是描述自由电子运动的基本关系式,它们反映了自由电子的能量 E 、波矢