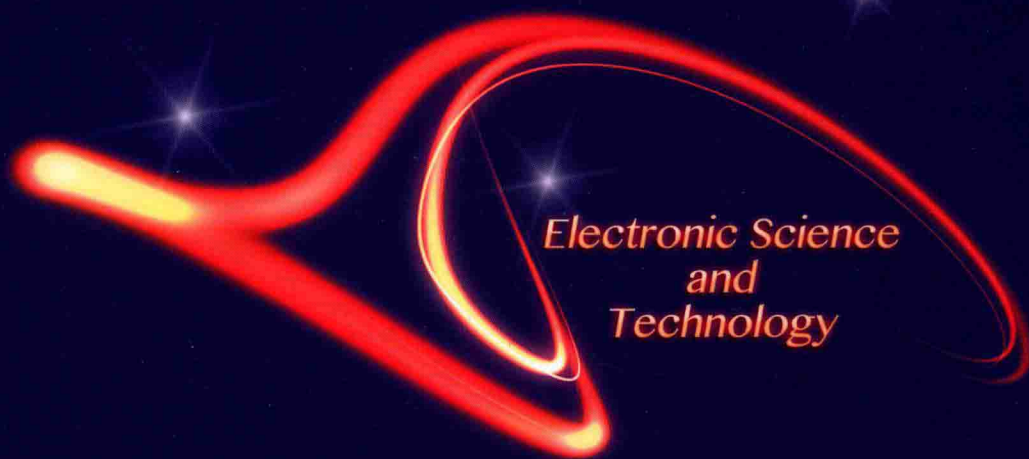




“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材
电子科学与技术类专业精品教材



半导体物理学 (第7版)

The Physics of Semiconductors 7th Edition

© 刘恩科 朱秉升 罗晋生 编著



电子工业出版社
PUBLISHING HOUSE OF ELECTRONICS INDUSTRY
<http://www.phei.com.cn>



“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材

电子科学与技术类专业精品教材

半导体物理学

(第7版)

刘恩科 朱秉升 罗晋生 编著



电子工业出版社

Publishing House of Electronics Industry

北京·BEIJING

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;pn 结;金属和半导体的接触;半导体表面及 MIS 结构;半导体异质结构;半导体的光、热、磁、压阻等物理现象和非晶态半导体。

本书可作为高等学校电子科学与技术类微电子技术、半导体器件,以及集成电路设计等专业学生的教材,也可供从事相关专业的科技人员参考。

未经许可,不得以任何方式复制或抄袭本书之部分或全部内容。
版权所有,侵权必究。

图书在版编目(CIP)数据

半导体物理学 / 刘恩科, 朱秉升, 罗晋生编著. —7 版. —北京: 电子工业出版社, 2017. 7
ISBN 978-7-121-32007-1

I. ①半… II. ①刘… ②朱… ③罗… 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(2017)第 144212 号

策划编辑: 陈晓莉

责任编辑: 王晓庆 文字编辑: 陈晓莉

印 刷: 北京京科印刷有限公司

装 订: 北京京科印刷有限公司

出版发行: 电子工业出版社

北京市海淀区万寿路 173 信箱 邮编: 100036

开 本: 787×1092 1/16 印张: 25 字数: 730 千字

版 次: 2003 年 8 月第 1 版

2017 年 7 月第 2 版

印 次: 2017 年 11 月第 2 次印刷

定 价: 49.80 元

凡所购买电子工业出版社图书有缺损问题, 请向购买书店调换。若书店售缺, 请与本社发行部联系。联系及邮购电话: (010)88254888, (010)88258888。

质量投诉请发邮件至 zltz@phei.com.cn, 盗版侵权举报请发邮件至 dbqq@phei.com.cn。

本书咨询联系方式: (010)88254113, wangxq@phei.com.cn

再版前言

本教材第1版于1979年12月由国防工业出版社出版。以后,被推荐列入原电子工业部教材办公室组织编导的1982—1985年、1986—1990年、1991—1995年年度的高等学校工科电子类专业教材编审出版规划,并由《电子材料与固体器件》教材编审委员会《半导体物理与器件》编审组负责编审、推荐出版。此后,再次被推荐为国家级重点教材,并列入电子工业部的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负责编审、推荐出版。2006年纳入普通高等教育“十一五”国家级规划教材,修订出版。2012年入围“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材,2014年被教育部评选为“普通高等教育精品教材”。

按照各次教材规划的要求,本教材第2版于1984年5月由上海科学技术出版社出版,并于1987年12月获电子工业部1977—1985年年度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,并于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4版于1994年4月由国防工业出版社出版,第5版于1998年10月由西安交通大学出版社出版。第6版于2003年8月由电子工业出版社出版,第7版于2008年5月由电子工业出版社出版,于2013年3月进行改版修订,印刷12次,印数8万多册。本次是在2013年改版的基础,依据当前教学需求再次改版修订。

本教材共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;pn结;金属和半导体的接触;半导体表面及MIS结构;半导体异质结构;半导体的光、热、磁、压阻等物理现象和非晶态半导体。各章后都附有习题和参考资料供教师、学生选用。本教材由西安交通大学刘恩科担任主编。

第7版修订由刘恩科,朱秉升,罗晋生进行。刘恩科负责第1.1~1.8节、第4章、第7章、第10.1~10.5节、第11章、第12章节及附录;朱秉升负责第1.9节、1.10节、第2章、第3章、第6章、10.6节、10.7节;罗晋生负责第5、第8、第9、第13章。本次修订主要做了以下一些工作:

(1)为了便于读者阅读其他有关科技书籍、文献资料,将波数矢量的大小定义为 $k=2\pi/\lambda$,并将与之有关的所有公式做了相应的修改;

(2)电场改用 \mathcal{E} 表示,其中黑体 \mathcal{E} 表示矢量,非黑体 \mathcal{E} 表示标量,与之相应的公式均做了修改;

(3)常用的一些参数数据尽可能参阅近年来有关的文献资料并做了一定的更新,附录是按2004年美国出版由Madelung O.主编《Semiconductors: Data Book, 3rd edition》整理的;

(4)为便于理解GaN、AlN的能带,第1章增加了具有六方对称的纤锌矿结构的布里

渊区;

(5)第2章增加了 GaN、AlN、SiC 中的杂质能级;

(6)第3章将载流子占据杂质能级的概率改用简并因子 g 表示的普遍公式;

(7)第4章简要地介绍了少数载流子迁移率的概念;

(8)第5章增加了硅的少数载流子寿命与扩散长度一节;

(9)第9章增加了 GaN 基半导体异质结构,介绍了极化效应及 AlGaIn/GaN 和 InGaIn/GaN 的异质结构及其特性;

(10)将原第9章中的半导体异质结在光电子器件中的应用一节移到第10章;

(11)由于罗晋生教授一丝不苟的作风,对第6版中不少错误进行了订正,期望经过这次修订尽可能将书中存在的错误降至最少。

使用本教材时,主要以前9章为主,第10章至第13章视各校情况选用。教学中第1章的1.1~1.4节视学生是否学习过固体物理学中的能带论酌情处理,第6章pn结,着重在物理过程的分析,辅以必要的数学推导,至于与生产实际联系密切的内容是属于晶体管原理课程所解决的问题。同时,为了便于教学,依据近年来教学知识体系及教学学时数的调整,以及众多学校使用本教材后反馈的信息,本次改版对全书的知识体系进行了分层。除主修内容外,将各校视需要而选修的内容,以及研究生阶段参考的理论证明,加深、拓展的内容分别以“*”和“★”标出,供各学校教学参考。

“半导体物理学”作为电子科学与技术专业的骨干课程之一,理论性和系统性均较强。为了帮助学生掌握并深刻理解课程中涉及的概念、理论和方法,以及增强解决实际问题的能力,又为本课程配套编写了《半导体物理学学习辅导及习题详解》一书(电子工业出版社出版)。同时,复旦大学蒋玉龙教授根据多年的教学体会,为本书开发了同步教学多媒体课件,需要的读者可以到华信教育资源网(www.hxedu.com.cn)申请。

本教材由刘恩科编写第1章的1.1~1.8节,第4章、第7章、第11章、第12章及第10章的室温激子部分;朱秉升编写第2章、第3章、第6章及第1章的1.9节和1.10节,5.4节中的俄歇复合,以及第9章的9.1节、9.6节,第10章的10.6节、10.7节;罗晋生编写第8章、第13章,第4章4.2节中的合金散射,第5章的5.9节,第9章的9.2~9.5节;屠善洁编写第10章的10.1~10.6节;亢润民编写第5章的5.1~5.8节和第7章;附录由刘恩科、亢润民整理。

在各次修订时,主审和《半导体物理与器件》教材编审组全体委员及电子科学与技术专业教学指导委员会全体委员,以及使用本教材的各院校教师,都为本书提出许多宝贵意见。本次修订,部分院校的授课教师及电子工业出版社的陈晓莉编审提供了很宝贵的意见,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

2017年6

于西安交通大学

目 录

第 1 章 半导体中的电子状态	1
1.1 半导体的晶格结构和结合性质	1
1.1.1 金刚石型结构和共价键	1
1.1.2 闪锌矿型结构和混合键	2
1.1.3 纤锌矿型结构	3
1.2 半导体中的电子状态和能带	4
1.2.1 原子的能级和晶体的能带	4
1.2.2 半导体中电子的状态和能带	6
1.2.3 导体、半导体、绝缘体的能带	10
1.3 半导体中电子的运动 有效质量	11
1.3.1 半导体中 $E(k)$ 与 k 的关系 ^[3]	11
1.3.2 半导体中电子的平均速度	12
1.3.3 半导体中电子的加速度	12
1.3.4 有效质量的意义	13
1.4 本征半导体的导电机构 空穴 ^[3]	14
1.5 回旋共振 ^[4]	16
1.5.1 k 空间等能面	16
1.5.2 回旋共振	18
1.6 硅和锗的能带结构	19
1.6.1 硅和锗的导带结构	19
1.6.2 硅和锗的价带结构	21
1.7 III-V 族化合物半导体的能带结构 ^[7]	24
1.7.1 砷化镓的能带结构	24
1.7.2 砷化镓的能带结构 ^[8]	25
1.7.3 磷化镓和磷化铟的能带结构	25
1.7.4 混合晶体的能带结构	25
★1.8 II-VI 族化合物半导体的能带结构	26
★1.8.1 二元化合物的能带结构	26
★1.8.2 混合晶体的能带结构	27
★1.9 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金的能带	27
★1.10 宽禁带半导体材料	29
★1.10.1 GaN、AlN 的晶格结构和能带 ^[18]	30
★1.10.2 SiC 的晶格结构与能带	32
习题	35
参考资料	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

2.1.1	替位式杂质 间隙式杂质	37
2.1.2	施主杂质、施主能级	38
2.1.3	受主杂质、受主能级	39
2.1.4	浅能级杂质电离能的简单计算 ^[2,3]	41
2.1.5	杂质的补偿作用	41
2.1.6	深能级杂质	42
2.2	III-V族化合物中的杂质能级	45
*2.3	氮化镓、氮化铝、碳化硅中的杂质能级	50
2.4	缺陷、位错能级	52
2.4.1	点缺陷	52
2.4.2	位错	53
	习题	54
	参考资料	55
第3章	半导体中载流子的统计分布	56
3.1	状态密度 ^[1,2]	56
3.1.1	k 空间中量子态的分布	56
3.1.2	状态密度	57
3.2	费米能级和载流子的统计分布	59
3.2.1	费米分布函数	59
3.2.2	玻耳兹曼分布函数	60
3.2.3	导带中的电子浓度和价带中的空穴浓度	61
3.2.4	载流子浓度乘积 $n_0 p_0$	64
3.3	本征半导体的载流子浓度	64
3.4	杂质半导体的载流子浓度	67
3.4.1	杂质能级上的电子和空穴	67
3.4.2	n型半导体的载流子浓度	68
3.5	一般情况下的载流子统计分布	76
3.6	简并半导体 ^[2,5]	81
3.6.1	简并半导体的载流子浓度	81
3.6.2	简并化条件	82
3.6.3	低温载流子冻析效应	83
3.6.4	禁带变窄效应	85
*3.7	电子占据杂质能级的概率 ^[2,6,7]	86
*3.7.1	电子占据杂质能级概率的讨论	86
*3.7.2	求解统计分布函数	88
	习题	89
	参考资料	90
第4章	半导体的导电性	92
4.1	载流子的漂移运动和迁移率	92
4.1.1	欧姆定律	92
4.1.2	漂移速度和迁移率	93
4.1.3	半导体的电导率和迁移率	93

4.2 载流子的散射	94
4.2.1 载流子散射的概念	94
4.2.2 半导体的主要散射机构 ^[1]	95
4.3 迁移率与杂质浓度和温度的关系	102
4.3.1 平均自由时间和散射概率的关系	102
4.3.2 电导率、迁移率与平均自由时间的关系	102
4.3.3 迁移率与杂质和温度的关系	104
4.4 电阻率及其与杂质浓度和温度的关系	108
4.4.1 电阻率和杂质浓度的关系	108
4.4.2 电阻率随温度的变化	110
★4.5 玻耳兹曼方程 ^[11] 、电导率的统计理论	110
★4.5.1 玻耳兹曼方程	111
★4.5.2 弛豫时间近似	112
★4.5.3 弱电场近似下玻耳兹曼方程的解	113
★4.5.4 球形等能面半导体的电导率	114
4.6 强电场下的效应 ^[12] 、热载流子	115
4.6.1 欧姆定律的偏离	115
★4.6.2 平均漂移速度与电场强度的关系	116
★4.7 多能谷散射、耿氏效应	120
★4.7.1 多能谷散射、体内负微分电导	120
★4.7.2 高场畴区及耿氏振荡	122
习题	123
参考资料	125
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	127
5.3 准费米能级	129
5.4 复合理论	130
5.4.1 直接复合	131
5.4.2 间接复合	132
5.4.3 表面复合	137
5.4.4 俄歇复合	139
5.5 陷阱效应	141
5.6 载流子的扩散运动	143
5.7 载流子的漂移扩散,爱因斯坦关系式	147
5.8 连续性方程式	149
5.9 硅的少数载流子寿命与扩散长度	153
参考资料	155
第6章 pn结	156
6.1 pn结及其能带图	156
6.1.1 pn结的形成和杂质分布 ^[1~3]	156
6.1.2 空间电荷区	157

6.1.3	pn 结能带图	158
6.1.4	pn 结接触电势差	159
6.1.5	pn 结的载流子分布	160
6.2	pn 结电流电压特性	161
6.2.1	非平衡状态下的 pn 结	161
6.2.2	理想 pn 结模型及其电流电压方程 ^[4]	164
6.2.3	影响 pn 结电流电压特性偏离理想方程的各种因素 ^[1,2,5]	167
6.3	pn 结电容 ^[1,2,6]	171
6.3.1	pn 结电容的来源	171
6.3.2	突变结的势垒电容	173
6.3.3	线性缓变结的势垒电容	177
6.3.4	扩散电容	180
6.4	pn 结击穿 ^[1,2,8,9]	181
6.4.1	雪崩击穿	181
6.4.2	隧道击穿(齐纳击穿) ^[10]	181
6.4.3	热电击穿	183
6.5	pn 结隧道效应 ^[1,10]	183
	习题	186
	参考资料	186
第 7 章	金属和半导体的接触	187
7.1	金属半导体接触及其能级图	187
7.1.1	金属和半导体的功函数	187
7.1.2	接触电势差	188
7.1.3	表面态对接触势垒的影响	190
7.2	金属半导体接触整流理论	192
7.2.1	扩散理论	193
7.2.2	热电子发射理论	195
7.2.3	镜像力和隧道效应的影响	197
7.2.4	肖特基势垒二极管	199
7.3	少数载流子的注入和欧姆接触	200
7.3.1	少数载流子的注入	200
7.3.2	欧姆接触	201
	习题	203
	参考资料	203
第 8 章	半导体表面与 MIS 结构	204
8.1	表面态	204
8.2	表面电场效应 ^[5,6]	207
8.2.1	空间电荷层及表面势	207
8.2.2	表面空间电荷层的电场、电势和电容	209
8.3	MIS 结构的 C-V 特性	216
8.3.1	理想 MIS 结构的 C-V 特性 ^[5,7]	216
8.3.2	金属与半导体功函数差对 MIS 结构 C-V 特性的影响 ^[5]	220

8.3.3	绝缘层中电荷对 MIS 结构 C-V 特性的影响 ^[7]	221
8.4	硅—二氧化硅系统的性质 ^[7]	223
8.4.1	二氧化硅中的可动离子 ^[8]	223
8.4.2	二氧化硅层中的固定表面电荷 ^[7]	225
8.4.3	在硅—二氧化硅界面处的快界面态 ^[5]	226
8.4.4	二氧化硅中的陷阱电荷 ^[7]	228
8.5	表面电导及迁移率	228
8.5.1	表面电导 ^[1]	228
8.5.2	表面载流子的有效迁移率	229
★8.6	表面电场对 pn 结特性的影响 ^[7]	230
★8.6.1	表面电场作用下 pn 结的能带图	230
★8.6.2	表面电场作用下 pn 结的反向电流	232
★8.6.3	表面电场对 pn 结击穿特性的影响	234
★8.6.4	表面纯化	235
	习题	235
	参考资料	236
第 9 章	半导体异质结构	237
9.1	半导体异质结及其能带图 ^[7~9]	237
9.1.1	半导体异质结的能带图	237
★9.1.2	突变反型异质结的接触电势差及势垒区宽度	243
★9.1.3	突变反型异质结的势垒电容 ^[4~8]	245
★9.1.4	突变同型异质结的若干公式	246
9.2	半导体异质 pn 结的电流电压特性及注入特性	246
9.2.1	突变异质 pn 结的电流—电压特性 ^[7,17]	247
9.2.2	异质 pn 结的注入特性 ^[17]	250
9.3	半导体异质结量子阱结构及其电子能态与特性	252
9.3.1	半导体调制掺杂异质结构界面量子阱	252
9.3.2	双异质结间的单量子阱结构	254
9.3.3	双势垒单量子阱结构及其共振隧穿效应 ^[25]	258
★9.4	半导体应变异质结构	259
★9.4.1	应变异质结	260
★9.4.2	应变异质结构中应变层材料能带的改性	261
★9.5	GaN 基半导体异质结构	262
★9.5.1	GaN, AlGaN 和 InGaN 的极化效应	262
★9.5.2	Al _x Ga _{1-x} N/GaN 异质结构中二维电子气的形成	264
★9.5.3	In _x Ga _{1-x} N/GaN 异质结构	266
9.6	半导体超晶格	267
	习题	270
	参考资料	271
第 10 章	半导体的光学性质和光电与发光现象	273
★10.1	半导体的光学常数	273
★10.1.1	折射率和吸收系数	273

* 10.1.2 反射系数和透射系数	275
* 10.2 半导体的光吸收 ^[1,2]	276
* 10.2.1 本征吸收	276
* 10.2.2 直接跃迁和间接跃迁	277
* 10.2.3 其他吸收过程	280
* 10.3 半导体的光电导 ^[6,7]	283
* 10.3.1 附加电导率	284
* 10.3.2 定态光电导及其弛豫过程	284
* 10.3.3 光电导灵敏度及光电导增益	286
* 10.3.4 复合和陷阱效应对光电导的影响	287
* 10.3.5 本征光电导的光谱分布	288
* 10.3.6 杂质光电导	290
* 10.4 半导体的光生伏特效应 ^[8]	290
* 10.4.1 pn 结的光生伏特效应	290
* 10.4.2 光电池的电流电压特性	291
* 10.5 半导体发光 ^[9,10]	292
* 10.5.1 辐射跃迁	292
* 10.5.2 发光效率	295
* 10.5.3 电致发光激发机构	296
* 10.6 半导体激光 ^[11~14]	297
* 10.6.1 自发辐射和受激辐射	297
* 10.6.2 分布反转	298
* 10.6.3 pn 结激光器原理	299
* 10.6.4 激光材料	302
* 10.7 半导体异质结在光电子器件中的应用	302
* 10.7.1 单异质结激光器	302
* 10.7.2 双异质结激光器	303
* 10.7.3 大光学腔激光器	304
习题	304
参考资料	305
第 11 章 半导体的热电性质	307
* 11.1 热电效应的一般描述	307
* 11.1.1 塞贝克效应	307
* 11.1.2 珀耳帖效应	307
* 11.1.3 汤姆逊效应	308
* 11.1.4 塞贝克系数、珀耳帖系数和汤姆逊系数间的关系	308
* 11.2 半导体的温差电动势率	310
* 11.2.1 一种载流子的热力学温度电动势率	310
* 11.2.2 两种载流子的热力学温度电动势率	312
* 11.2.3 两种材料的温差电动势率	313
* 11.3 半导体的珀耳帖效应	314
* 11.4 半导体的汤姆逊效应	315

* 11.5 半导体的热导率	316
* 11.5.1 载流子对热导率的贡献	317
* 11.5.2 声子对热导率的贡献 ^[1]	318
* 11.6 半导体热电效应的应用	319
习题	320
参考资料	320
第 12 章 半导体磁和压阻效应	321
12.1 霍尔效应	321
12.1.1 一种载流子的霍尔效应	321
* 12.1.2 载流子在电磁场中的运动	323
12.1.3 两种载流子的霍尔效应	325
12.1.4 霍尔效应的应用	327
* 12.2 磁阻效应	328
* 12.2.1 物理磁阻效应	328
* 12.2.2 几何磁阻效应	330
* 12.2.3 磁阻效应的应用 ^[8,9,10]	331
* 12.3 磁光效应	332
* 12.3.1 朗道(Landau)能级 ^[11]	332
* 12.3.2 带间磁光吸收	334
* 12.4 量子化霍尔效应	335
* 12.5 热磁效应	337
* 12.5.1 爱廷豪森效应	337
* 12.5.2 能斯脱效应	338
* 12.5.3 里纪—勒杜克效应	338
* 12.6 光磁电效应	339
* 12.6.1 光扩散电势差	339
* 12.6.2 光磁电效应 ^[15]	340
* 12.7 压阻效应	342
* 12.7.1 压阻系数	343
* 12.7.2 液体静压强作用下的效应	345
* 12.7.3 单轴拉伸或压缩下的效应	346
* 12.7.4 压阻效应的应用	348
习题	349
参考资料	350
第 13 章 非晶态半导体	352
* 13.1 非晶态半导体的结构	352
* 13.2 非晶态半导体中的电子态 ^[3]	355
* 13.2.1 无序体系中电子态的定域化	355
* 13.2.2 迁移率边	356
* 13.2.3 非晶态半导体的能带模型	357
* 13.2.4 非晶态半导体的化学键结构	358
* 13.3 非晶态半导体中的缺陷、隙态与掺杂效应	359

* 13.3.1	四面体结构非晶态半导体中的缺陷和隙态	360
* 13.3.2	硫系非晶态半导体的缺陷与缺陷定域态	361
* 13.3.3	IV族元素非晶态半导体的掺杂效应	364
* 13.4	非晶态半导体中的电学性质	365
* 13.4.1	非晶态半导体的导电机理	365
* 13.4.2	非晶态半导体的漂移迁移率	368
* 13.4.3	非晶态半导体的弥散输运过程	369
* 13.5	非晶态半导体中的光学性质	371
* 13.5.1	非晶态半导体的光吸收	371
* 13.5.2	非晶态半导体的光电导	373
* 13.6	a-Si:H 的 pn 结与金—半接触特性	374
参考资料		376
附录 A 常用物理常数和能量表达变换表		377
附录 B 半导体材料物理性质表		378
附录 C 主要参数符号表		384
参考文献		388

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

1.1.1 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 4 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 4 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 4 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 4 个原子组成四个共价键。上述四面体的 4 个顶角原子又可以各通过 4 个共价键组成 4 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,4 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 $109^\circ 28'$ 。

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 8 个角顶上,6 个原子位于 6 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。

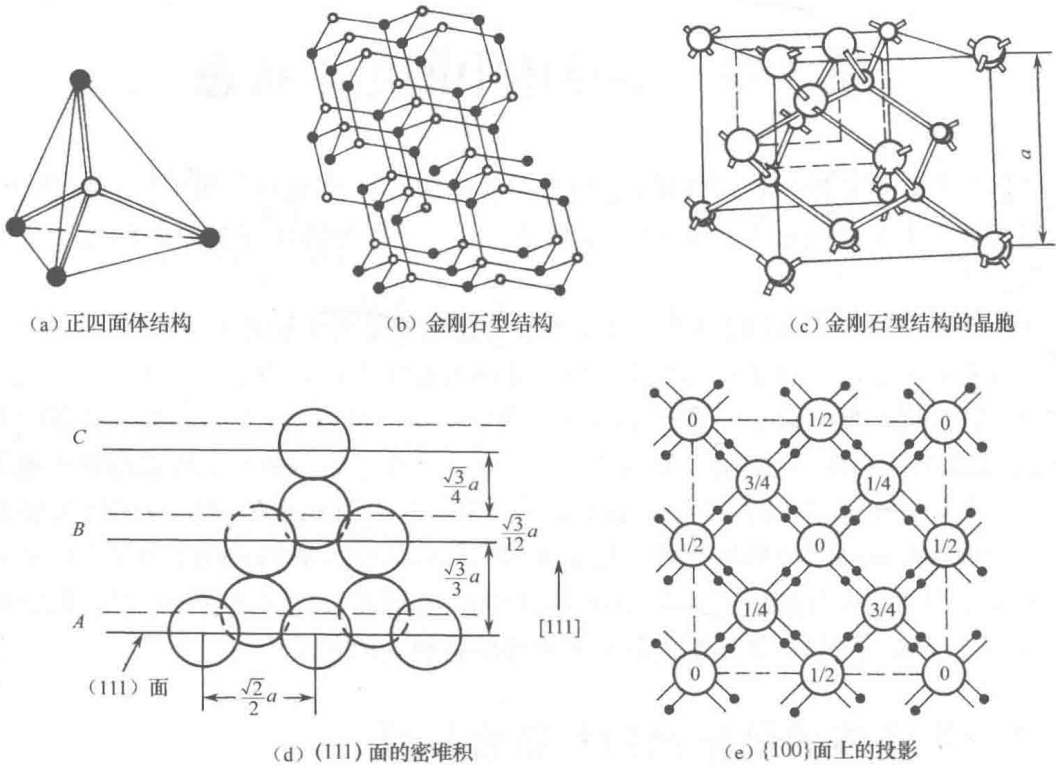


图 1-1 硅、锗的金刚石结构

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...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 (纳米)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 。

1.1.2 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,所不同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 4 个原子就是 V 族原子,反之亦然。角顶上 8 个原子和面心上 6 个原子可以认为共有 4 个原子属于某个晶胞,因而每一晶胞中有 4 个 III 族原子和 4 个 V 族原子,共有 8 个原子。它们也是依靠共价键结合,但有一定的离子键成分。

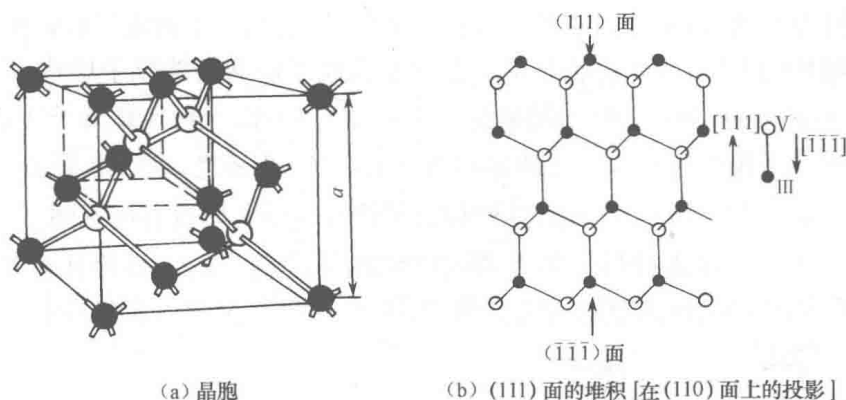


图 1-2 闪锌矿型结构

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半导体中,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 $[1\ 1\ 1]$ 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 $(1\ 1\ 1)$ 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 $[1\ 1\ 1]$ 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,如图1-2(b)所示,并且规定III族原子层为 $(1\ 1\ 1)$ 面,V族原子层为 $(\bar{1}\ \bar{1}\ \bar{1})$ 面。因而,III-V族化合物的 $(1\ 1\ 1)$ 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的,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。

1.1.3 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 $(0\ 0\ 1)$ 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 $a=0.4136\text{nm}$, $c=0.6714\text{nm}$ 。

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。

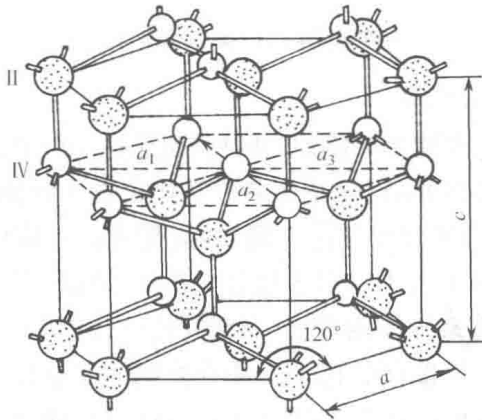


图 1-3 纤锌矿型结构

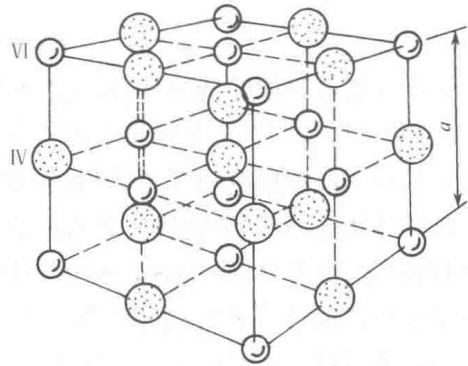


图 1-4 氯化钠型结构

1.2 半导体中的电子状态和能带

1.2.1 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的,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 $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, 4s$ 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。但必须注意,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