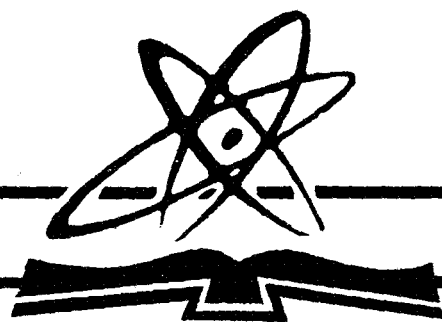


半 导 体 物 理 学

西安交通大学
刘恩科 朱秉升 等编

国防工业出版社



半导体物理学

西安交通大学

刘恩科、朱秉升 等编

国防工业出版社

内 容 简 介

本书比较全面地介绍了有关半导体物理的基础知识。内容包括半导体中的电子状态、杂质和缺陷能级、载流子的统计分布及其运动规律，并讨论了p-n结、异质结、金属半导体接触、半导体表面及半导体的光、热、磁、压阻等各种物理现象。

本书为高等学校工科电子类半导体物理与器件专业的统编教材，亦可供从事半导体方面工作的有关人员阅读。

半 导 体 物 理 学

西安交通大学

刘恩科、朱秉升 等编

*

国防工业出版社 出版

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

国防工业出版社印刷厂印装

*

787×1092¹/₁₆ 印张23⁵/₈ 551千字

1979年12月第一版 1979年12月第一次印刷 印数：0,001—9,800册

统一书号：15034·1957 定价：2.45元

前 言

本书系高等学校工科电子类半导体物理与器件专业统编教材之一。

本课程为半导体专业的一门专业基础课。根据计划安排，半导体物理课程是在学完大部分基础课及固体物理等专业基础课后才开始讲授的。课内计划为 120 学时，共十三章。关于晶格结构、结合力、晶格缺陷等内容的系统讲授，是固体物理的任务，本书仅结合半导体作些必要的叙述；能带论的基本内容也应属于固体物理讲授的范围，但为了保持半导体物理的系统性和便于从事半导体工作的科技人员阅读，在第一章中仍列有能带论的基本内容，各校使用时，§ 1.2~§ 1.4 不一定系统讲授。p-n 结一章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。关于半导体的光、热、磁、压阻等效应方面的讲授，以光学效应为主，其余各章各校在使用时，可自行掌握。

除第二、九、十三章外，每章附有习题，书末附有部分答案。

本书主要使用国际单位制，但考虑到目前的习惯，某些单位仍用 cm，如载流子浓度单位用 $1/\text{cm}^3$ ，电阻率单位用 $\Omega \cdot \text{cm}$ 等，使用时，最好换算成国际单位制后再运算。

为说明问题，本书经常用到一些数学方程，但避免了繁琐的数学推导，而且大多只讨论一维情况。部分重要方程的推导和求解可参阅附录 1。

每章附有参考资料，但因时间紧迫，未能对近十年来半导体方面发展情况作全面的了解，因此，在引用的资料上没有反映出当前的水平，望读者鉴谅。

本书初稿经西北电讯工程学院周南生、张德胜、阎西林、郭省焕、王云芝同志审阅，特在此致以谢意。

由于水平所限，加之时间仓促，本书缺点和错误在所难免，恳切希望各兄弟院校及读者批评指正。

本书由刘恩科主编。其中第一、四、十一、十二、十三章及附录 1 由刘恩科编写；第二、三、六、九章由朱秉升编写；第五、七章由亢润民编写；第八章由罗晋生编写；第十章由屠善洁编写；附录 2 由刘恩科、亢润民整理。

编 者

目 录

第一章 半导体中的电子状态..... 1	统计理论.....112
§ 1.1 能带论的定性叙述 1	§ 4.6 强电场下的效应 热载流子.....116
§ 1.2 周期性势场中的电子 6	§ 4.7 多能谷散射 耿氏效应.....121
§ 1.3 自由电子近似13	第五章 非平衡载流子127
§ 1.4 布里渊区20	§ 5.1 非平衡载流子的注入与复合.....127
§ 1.5 半导体中电子的运动 有效质量23	§ 5.2 非平衡载流子的寿命.....128
§ 1.6 本征半导体的导电机构 空穴26	§ 5.3 准费米能级.....130
§ 1.7 回旋共振30	§ 5.4 复合理论.....131
§ 1.8 硅和锗的能带结构34	§ 5.5 陷阱效应.....141
§ 1.9 III-V族化合物半导体的 能带结构38	§ 5.6 载流子的扩散运动.....143
第二章 半导体中杂质和缺陷能级.....43	§ 5.7 载流子的漂移运动 爱因斯坦 关系式.....147
§ 2.1 硅、锗晶体中的杂质能级43	§ 5.8 连续性方程式.....149
§ 2.2 III-V族化合物中的杂质能级.....52	第六章 P-n 结156
§ 2.3 缺陷 位错能级56	§ 6.1 p-n 结及其能带图156
§ 2.4 辐照效应58	§ 6.2 p-n 结电流电压特性162
第三章 半导体中载流子的统计分布.....61	§ 6.3 p-n 结电容173
§ 3.1 状态密度61	§ 6.4 p-n 结击穿182
§ 3.2 费米能级和载流子的统计分布64	§ 6.5 p-n 结隧道效应191
§ 3.3 本征半导体的载流子浓度70	第七章 金属和半导体的接触195
§ 3.4 杂质半导体的载流子浓度72	§ 7.1 金属半导体接触及其能级图.....195
§ 3.5 一般情况下的载流子统计分布81	§ 7.2 金属半导体接触整流理论.....200
§ 3.6 简并半导体86	§ 7.3 少数载流子的注入.....209
附录 电子占据杂质能级的几率.....90	§ 7.4 欧姆接触.....210
第四章 半导体的导电性95	第八章 半导体表面理论213
§ 4.1 载流子的漂移运动 迁移率95	§ 8.1 表面态.....213
§ 4.2 载流子的散射97	§ 8.2 表面电场效应.....215
§ 4.3 迁移率与杂质浓度和 温度的关系.....105	§ 8.3 MIS结构的电容-电压特性.....224
§ 4.4 电阻率及其与杂质浓度和 温度的关系.....110	§ 8.4 硅-二氧化硅系统的性质231
§ 4.5 玻耳兹曼方程 电导率的	§ 8.5 表面电导及迁移率.....236
	§ 8.6 表面电场对 p-n 结特性的影响.....238
	第九章 异质结246

§ 9.1 异质结及其能带图.....	246	§ 11.6 半导体热电效应的应用	312
§ 9.2 异质结的电流输运机构.....	256	第十二章 半导体磁电效应	314
§ 9.3 异质结在器件中的应用.....	264	§ 12.1 霍耳效应	314
第十章 半导体的光学性质和 光电效应	267	§ 12.2 磁阻效应	320
§ 10.1 半导体的光学常数	267	§ 12.3 热磁效应	324
§ 10.2 半导体的光吸收	270	§ 12.4 光磁电效应	327
§ 10.3 半导体的光电导	277	§ 12.5 磁二极管	330
§ 10.4 半导体的光生伏特效应	285	第十三章 半导体压阻及声电效应	333
§ 10.5 半导体发光	286	§ 13.1 压阻效应	333
§ 10.6 半导体激光	291	§ 13.2 声波和载流子的相互作用	341
第十一章 半导体的热电性质	299	附录	349
§ 11.1 热电效应的一般描述	299	附录 1 玻耳兹曼方程的解	349
§ 11.2 半导体的温差电动势率	302	附录 2 半导体材料物理性质表	362
§ 11.3 半导体的珀耳帖效应	307	附录 3 几个常用的物理常数	367
§ 11.4 半导体的汤姆孙效应	308	附录 4 主要参数符号	367
§ 11.5 半导体的热导率	309	部分习题答案	371

第一章 半导体中的电子状态

半导体和导体、绝缘体不同，它有许多独特的性质。这些特性与半导体中的电子状态及运动方式密切相关。本章简要地介绍半导体中的电子状态及其遵循的运动规律，作为理解半导体物理性质的基础。

绝大多数半导体都是固体，而且是单晶体。虽然近年来对其它半导体材料如无定形半导体已予注意，但是，作为比较系统完整的理论还是对于单晶体材料。因此，本章仅限于介绍单晶体中的电子状态。

半导体和其它固体一样，是由大量原子周期地重复排列而成。每个原子包含原子核和许多电子。对半导体这样包含大量电子的系统，如果能写出它们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，实际上并不能求出严格的解，只能用近似的方法——单电子近似来研究固体中电子的能量状态。所谓单电子近似，即设想固体中每一个电子，都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场中运动。该势场是具有与晶格同周期的周期性势场。这种从单个电子在周期性势场中运动的概念出发所建立的理论，称为固体的能带论。完整地阐明能带论是固体物理课程的任务，但为了便于理解半导体的物理现象，这里对能带论的一些基本概念和重要结论作一简要的介绍。本章先定性叙述能带论，然后以一简单模型得出能带论的一些重要结论，再叙述一种近似求解的方法以加深认识，最后介绍几种重要半导体材料的能带结构。

§ 1.1 能带论的定性叙述

1.1.1 原子中电子状态和能级

自然界的物质都是由原子组成的。在研究半导体中的电子状态时，必须追溯到组成半导体的原子中的电子状态，所以，首先回顾一下孤立原子的能量状态。

最简单的原子是氢原子，它由一个带正电的质子（原子核）和一个带负电的电子组成。电子受到原子核势场的作用只能处于某些特定的能量状态，称为能级，其值为

$$E_n = -\frac{m_0 q^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2} = -13.6 \frac{1}{n^2} \quad (1-1)$$

式中，电子的质量 $m_0 = 9.108 \times 10^{-31} \text{kg}$ ，电子电荷 $q = 1.602 \times 10^{-19} \text{C}$ ，普朗克常数 $h = 6.624 \times 10^{-34} \text{J}\cdot\text{s}$ ，真空介电常数 $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{F/m}$ ，主量子数 n 的值可为 1, 2, 3, ...。由式 (1-1) 看到，电子的能量是不连续的，其值由主量子数 n 决定，如图 1-1 所示。

对于含有多个电子的原子，理论和实验均指出电子的能量也是不连续的，它们分列在不同的能级上，按层分布，称为电子壳层，用主量子数 n 来标志。处于 $n = 1$ 状态的电子属于第一电子壳层，称为 K 壳层；处于 $n = 2, 3, 4, \dots$ 状态的电子分别属于第二、三、四、... 电子壳层，分别称为 L, M, N, \dots 壳层。所以，主量子数 n 是决定电子能量的主

要因素。

同一壳层的电子，其能量仍稍有差别，它们的轨道角动量不同。角量子数 l 决定轨道角动量的大小。对同一个主量子数 n ， l 的可能值为 $0, 1, \dots, (n-1)$ 。 l 不同的壳层称为支壳层，每一个电子壳层内有 n 个支壳层，以 s, p, d, f, \dots 分别表示 $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ 的支壳层。 $n = 1$ ， l 只能为 0 ，处于这种状态的电子称为 $1s$ 电子； $n = 2$ 时，可以有两种状态，对应于 $l = 0, 1$ ，分别称为 $2s, 2p$ 电子。

同一支壳层的电子，其轨道角动量在空间的方位仍有不同。磁量子数 m_l 决定轨道角动量在空间的方位，对同一个角量子数 l ， m_l 的可能值为 $0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ ，共有 $2l + 1$ 个不同的值。 s 电子只有一个状态， p 电子则有 $2l + 1 = 3$ 个不同的状态，对应于 $m_l = 0, \pm 1$ 。

因此， $n = 1$ ，只有一个状态即 $1s$ ； $n = 2$ ，可以有一个 $2s$ 状态，三个 $2p$ 状态，共可能有 $2^2 = 4$ 个状态； $n = 3$ ，可以有一个 $3s$ ，三个 $3p$ ，五个 $3d$ 状态，共可能有 $3^2 = 9$ 个状态；依此类推，主量子数为 n 的电子，可能的状态数为 n^2 个。

电子还具有自旋运动，自旋量子数 m_s 决定自旋角动量在空间的方位。因为自旋只可能有两个状态，所以 m_s 只能有两个值，分别为 $+1/2$ 和 $-1/2$ 。计入自旋的话，上述的每一种可能状态数均应乘以 2 。

在没有外界作用时，每个能级主要决定于 n 和 l ，与 m_l 和 m_s 关系不大。对 m_l, m_s 来说能级是简并的，不计自旋，简并度为 $2l + 1$ ；计入自旋，简并度为 $2(2l + 1)$ 。所以，无外界作用时，对应于同一个 n 和 l 的每一个支壳层，电子的能量相同。

泡利不相容原理指出，原子中四个量子数 n, l, m_l, m_s 都为一定数值时的某一种状态，最多只能容纳一个电子。原子中的电子首先填充最低能态，然后填充较高能态，组成壳层结构，电子分列在内外许多壳层上。 K 壳层 $n = 1, l = 0, m_l = 0, m_s = \pm 1/2$ ，最多可容纳 2 个电子。 L 壳层有一个 $2s$ 状态，对应于 $n = 2, l = 0, m_l = 0, m_s = \pm 1/2$ ，可容纳 2 个电子；还有三个 $2p$ 状态，对应于 $n = 2, l = 1, m_l = 0, \pm 1, m_s = \pm 1/2$ ，可容纳 6 个电子，共可容纳 $2 \times 2^2 = 8$ 个电子。 K, L, M, N 壳层最多可容纳的电子数如表 1-1 所示。不难看出，每一壳层最多可容纳 $2n^2$ 个电子。

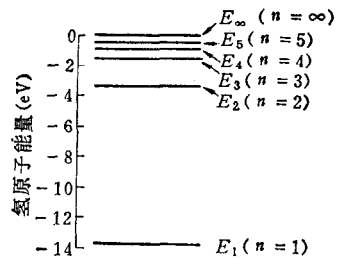


图1-1 氢原子能级图

表1-1 各壳层容纳的电子数

壳 层	n	支 壳 层			最多容纳的电子数
		l	能 级	电子数	
K	1	0	1s	2	2
L	2	0	2s	2	8
		1	2p	6	
M	3	0	3s	2	18
		1	3p	6	
		2	3d	10	
N	4	0	4s	2	32
		1	4p	6	
		2	4d	10	
		3	4f	14	

例如硅原子共有 14 个电子，分列在 $1s$ ， $2s$ ， $2p$ ， $3s$ 和 $3p$ 的能级上。其中 $1s$ 容纳 2 个电子， $2s$ 容纳 2 个电子， $2p$ 容纳 6 个电子，它们都是占满的。 $3s$ 和 $3p$ 各容纳 2 个电子，但是对于 $n = 3$ 来说，最多可容纳 18 个电子，因而没有占满，这 4 个电子就是硅的价电子，所以硅是四价元素。常以 $1s^2$ ， $2s^2$ ， $2p^6$ ， $3s^2$ ， $3p^2$ 表示硅原子中的电子状态。

1.1.2 半导体中的电子状态和能带

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，相邻原子间距只有几个 Å 的数量级。例如硅单晶的晶格常数为 5.43072 \AA ，可以算出硅每立方厘米体积内有 5.00×10^{22} 个硅原子，原子间最短距离为 2.351 \AA 。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。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。

原子中的电子分列在内外许多层电子壳层上，每一支壳层对应于确定的能量。当原子间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的交叠，相邻原子最外壳层交叠最多，内壳层交叠较少。当原子组成晶体后，由于电子壳层间的交叠，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 1-2 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。

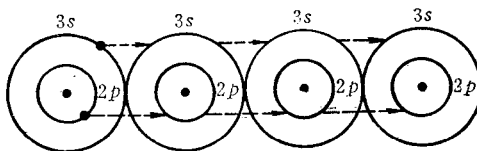


图1-2 电子共有化运动示意图

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 1-3(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二个彼此相距很近的能级；两个原子靠得越近，分裂得越

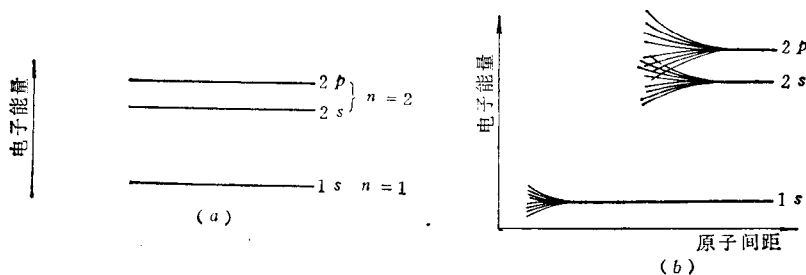


图1-3 能级分裂示意图

(a) 孤立原子的能级；(b) 八个原子能级的分裂。

厉害。图 1-3(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二个能级上，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 $2s$ 能级分裂为二个能级； $2p$ 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 1-4 示意地画出了原子能级分裂为能带的情况。

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 1-4 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”。

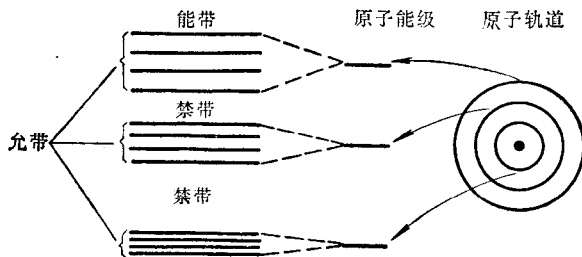


图 1-4 原子能级分裂为能带的示意图

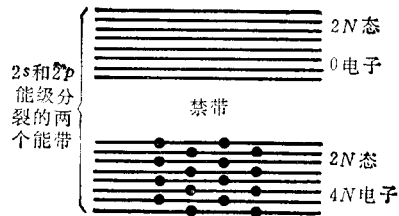


图 1-5 金刚石价电子能带示意图

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，并不都象上述的那样简单，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。例如碳的一种结晶称为金刚石，它由碳原子组成。碳原子是四价元素，共有 6 个电子，它们的组态是 $1s^2, 2s^2, 2p^2$ ，其中 $2s$ 和 $2p$ 上的四个电子是它们的价电子。 N 个碳原子结合成实际的金刚石后，其价电子的能带如图 1-5 所示，上下有两个能带，中间隔以禁带。两个能带并不分别和 $2s, 2p$ 能级相对应，而是上下两个能带中都分别包含 $2N$ 个状态（ $2N$ 态）。

1.1.3 导体、半导体和绝缘体的能带结构

晶体中的电子填充能带的情况和原子类似，也遵守两条原理：一是正常状态的电子将处于能量最小的状态；二是泡利不相容原理，即不可能有两个电子处于完全相同的量子态。

原子的内壳层一般都填满电子，结合成晶体后，内层电子基本上仍被束缚在原子上，即使其能级分裂成能带，能带也很窄，而且仍填满电子。能量很高的能级，本来就没有电子，结合成晶体后，这种能带仍是空着的。所以，下面着重说明价电子填充能带的情况。

先以碱金属钠为例。钠原子共有 11 个电子，它们的组态是 $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^1$ 。1s, 2s 和 2p 能级都填满电子， N 个钠原子结合成晶体后，与之相应的能带仍是填满电子的。钠的价电子是 3s 电子，每个原子有 1 个 3s 电子， N 个原子的钠晶体共有 N 个 3s 电子。3s 能级分裂的能带共有 N 个能级，根据泡利不相容原理，每个能级上只能容纳 2 个自旋相反的电子，所以共可容纳 $2N$ 个电子。但是，它只有 N 个价电子，根据电子先填充低级这一原理，这个能带是半满的，上面一半能级上没有电子，如图 1-6(c) 所示。

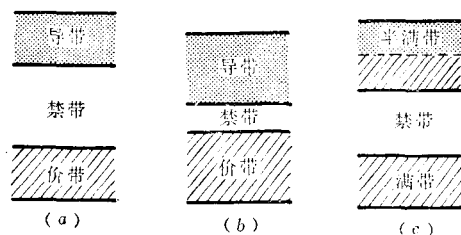


图1-6 绝缘体、半导体和导体的能带示意图
(a) 绝缘体；(b) 半导体；(c) 导体。

N 个碳原子结合成金刚石晶体后，其价电子能带如图 1-5 所示，上下两个能带各有 $2N$ 个状态，各可容纳 $4N$ 个电子，但是它只有 $4N$ 个价电子，根据电子先填充低级这一原理，下面一个能带填满了电子，上面一个能带是空的，没有电子。

能带论之所以很重要，就在于它能阐明固体的许多物理性质。固体按其导电性分为导体、半导体和绝缘体的机理，只在建立了能带论之后才得以适当地说明。

一块固体在外电场的作用下，由于固体中的电子受到电场力的作用，运动速度和能量都要发生改变，从能带论来看，电子将从一个能级跃迁到另一个能级上去。§1-6 中将进一步说明，如果能带没有被电子占满，那么，在外电场作用下，不满的能带中的电子就可以导电，常称这种能带为导带；如果能带已被电子占满，在外电场作用下，满带中的电子并不形成电流，即满带中的电子没有导电的作用。

金属钠是良好的导体，因为它的能带是半满的。绝缘体和半导体的能带相类似，即下面是满带，中间是禁带，上面是空着的能带，因此，在外电场作用下并不导电。图 1-6 示意地画出导体、半导体和绝缘体能带的分布。但是，这种分布是指绝对温度为零时的情况。如果外界条件有所改变，例如温度增高或有光照时，满带中少量电子就可能被激发到上面空的能带中去，使导带底部附近存在少量电子，因而，在外电场作用下，它就有一定的导电能力。同时，满带中由于缺少了一些电子，留下了一些空位，所以在外电场作用下，满带电子也参与导电。满带电子的这种导电情况与将这些空位赋与正电荷的导电情况相当，常称这些空位为带正电的空穴（见 §1.6）。所以，在半导体中，导带电子和价带空穴均参与导电，这是同金属导体的最大差异。绝缘体的禁带宽度很大，激发电子需要很大能量，

在通常温度下，能激发到导带去的电子很少，所以导电性很差。半导体禁带宽度比较小，数量级在 1eV 左右，在通常温度下已有不少电子被激发到导带中去，所以具有一定的导电能力，这是绝缘体和半导体的主要区别。室温下，金刚石的禁带宽度为 $6\sim 7\text{eV}$ ，它是绝缘体；硅为 1.12eV ，锗为 0.67eV ，砷化镓为 1.43eV ，所以它们都是半导体。图 1-7 是在一定温度下半导体的能带图（本征激发情况）。

硅、锗等半导体都属于金刚石型结构，它们依靠共价键结合起来，例如硅原子有四个价电子，它们分别和周围四个硅原子组成四个共价键，结合成晶体。金刚石型结构的晶胞如图 1-8(a) 所示，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。若将图 1-8(a) 中的原子投影到 $\{100\}$ 面上，

就得到如图 1-8(b) 所示的平面示意图（该图在以后分析某些问题时要用到）。图中“●”表示共价键上的电子，其对应于图 1-7 所示的能带图中价带上的电子，在 $T = 0\text{K}$ 时，它们填满了价带中所有能级。 E_v 称为价带顶，它是价带电子的最高能量。在一定温度下，共价键上的电子，依靠热激发，有可能获得能量脱离共价键，在晶体中自由运动，成为准自由电子。获得能量而脱离共价键的电子，就是能带图中导带上的电子；脱离共价键所需的最低能量就是禁带宽度 E_g ； E_c 称为导带底，它是导带电子的最低能量。价键上的电子激发成为准自由电子，亦即价带电子激发成为导带电子的过程，称为本征激发。

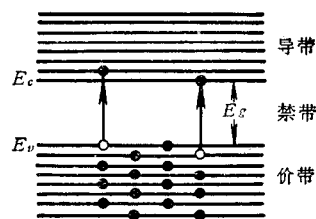
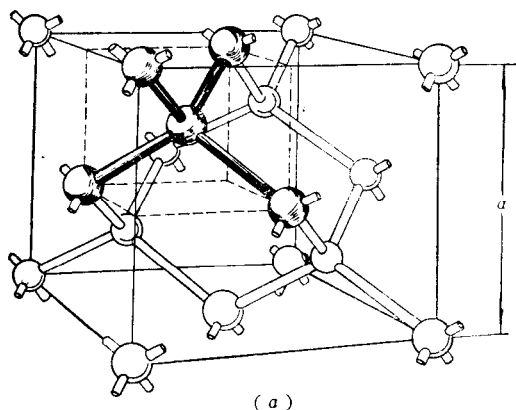
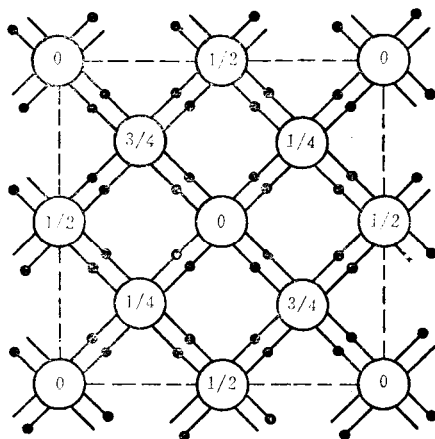


图 1-7 一定温度下半导体的能带



(a)



(b)

图 1-8 金刚石型结构

(a) 金刚石型结构的晶胞；(b) $\{100\}$ 面上的投影。“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。

§ 1.2 周期性势场中的电子

从本节开始，将以解薛定谔方程入手来说明能带论的一些基本概念及结论，为简单起见，着重讨论一维的情况。

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其本身原子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，而晶体中的电子则是在严格周期性重复排列的原子间运动。单电子近似认为，晶体中某一个电子是在周期性排列的原子的势场中运动，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。因为晶体中电子有其本身的特殊矛盾，所以它们的运动规律与孤立原子中的电子或自由电子的运动规律不同。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，所以先简单回顾一下自由电子的运动。

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⁽¹⁾

$$p = m_0 v \quad (1-2)$$

$$E = \frac{p^2}{2m_0} \quad (1-3)$$

德布罗意指出，这一自由粒子可以用频率为 ν 、波长为 λ 、沿 x 方向传播的平面波表示为

$$\Phi(x, t) = Ae^{i2\pi(kx - \nu t)} = Ae^{i2\pi kx} e^{-i2\pi \nu t} = \psi(x) e^{-i2\pi \nu t} \quad (1-4)$$

式中 A 是一常数； k 是平面波的波数，等于波长 λ 的倒数。为能同时描写平面波的传播方向，常规定 k 为矢量，称为波数矢量，简称波矢，写为 \mathbf{k} ，其大小为

$$k = |\mathbf{k}| = \frac{1}{\lambda} \quad (1-5)$$

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

$$E = h\nu \quad (1-6)$$

$$\mathbf{p} = h\mathbf{k} \quad (1-7)$$

由式 (1-4) 看到

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

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 是普朗克常数。

将式 (1-7) 分别代入式 (1-2) 和 (1-3)，得

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

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

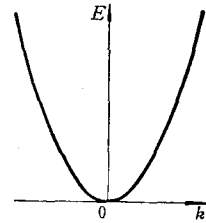


图 1-9 自由电子 E 与 k 的关系

图 1-9 画出了 E 与 k 的关系曲线，呈抛物线形式。

1.2.1 晶体中薛定谔方程及其解的形式⁽²⁾

晶体是由靠得很紧密的原子周期性重复排列而形成的，图 1-10(a) 为一维晶格示意图， a 为晶格常数。图 1-10(b) 表示单个原子的势能曲线，0 点为原子实（包括原子核

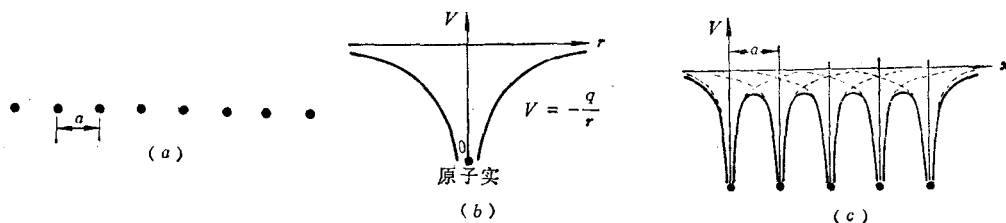


图1-10 一维晶体势能示意图

(a) 一维晶体示意图; (b) 孤立原子的势能; (c) 一维晶体的势能。

及内层电子)位置,纵坐标代表势能 V ,横坐标 r 表示电子与0点的距离。图1-10(c)表示晶体的势能曲线,它是由单个原子势能曲线合成的,其中虚线仍表示单个原子的势能,合成后的势能如实线所示,横坐标 x 表示电子与坐标原点的距离。由图可见,除晶体表面附近外,势场是周期性变化的,变化周期与晶格周期 a 相同,即

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

式中 s 可为任何整数。根据单电子近似得出:晶体中每一个电子都在与晶格同周期的周期性势场中运动,并遵守薛定谔方程:

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

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,如能解出这个方程,便能得出电子波函数及能量。由于找出实际晶体势能函数很困难,因而求解是很复杂的,只能采用一些近似方法。§1.3将介绍一种近似求解的方法,这里仅叙述解的基本性质并以一简单模型说明得出的结果。

满足式(1-13)的波函数一定具有如下形式:

$$\psi(x) = e^{i2\pi kx} u_k(x) \quad (1-14)$$

式中 $u_k(x)$ 也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 可为任何整数。

式(1-14)代表振幅随 x 作周期变化的平面波,其变化周期也与晶格的相同,所以说晶体中的电子是以一个被调幅的平面波在晶体中传播。这一结果称为布洛赫定理,严格证明可参阅有关资料[3],现仅作如下简要说明。

在晶体中,电子波函数 $\psi(x)$ 遵守式(1-13),与 x 相对应处 $x+a$, $x+2a$, ..., $x+na$ 的波函数分别为 $\psi(x+a)$, $\psi(x+2a)$, ..., $\psi(x+na)$ 。 $\psi(x+a)$ 遵守薛定谔方程:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{d^2\psi(x+a)}{dx^2} + V(x+a)\psi(x+a) = E\psi(x+a) \quad (1-16)$$

将式(1-12)代入式(1-16),得到

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{d^2\psi(x+a)}{dx^2} + V(x)\psi(x+a) = E\psi(x+a) \quad (1-17)$$

式(1-13)和(1-17)形式相同, $\psi(x)$ 和 $\psi(x+a)$ 都是该方程对应于同一本征能量 E

的解。同理， $\psi(x+2a), \dots, \psi(x+na)$ 也都是描写同一本征能量 E 的波函数，因此，必须

$$\left. \begin{aligned} \psi(x+a) &= c\psi(x) \\ \psi(x+2a) &= c\psi(x+a) = c^2\psi(x) \\ \dots\dots\dots \\ \psi(x+na) &= c^n\psi(x) \end{aligned} \right\} \quad (1-18)$$

式中 c 为一常数。晶体中波函数必须处处有限，如果 c 为实数，则当 $n \rightarrow \infty$ 时， $\psi(x+na) \rightarrow \infty$ ，就不能得到有限的解，所以 c 必须是复数。令 $c = e^{i2\pi ka}$ ，则

$$\psi(x+a) = e^{i2\pi ka} \psi(x) \quad (1-19)$$

其共轭为

$$\psi^*(x+a) = e^{-i2\pi ka} \psi^*(x) \quad (1-20)$$

只要 $\psi(x)$ 是有限的，具有上述性质的波函数在整个晶体中就都是有限的，而且

$$|\psi(x+a)|^2 = |\psi(x)|^2 \quad (1-21)$$

$|\psi(x)|^2$ 表示电子在 x 处出现的几率， $|\psi(x+a)|^2$ 表示经过一个周期与 x 相应处电子出现的几率。式 (1-21) 说明在晶体中每个周期相对应处找到电子的几率相同。这与上节所说晶体中电子不再属于某个原子，而是在晶体中作共有化运动相一致，所以，具有式 (1-19) 和 (1-20) 形式的波函数，可以描写晶体中电子的定态。

将式 (1-19) 写成

$$\psi(x+a) = e^{i2\pi k(x+a)} e^{-i2\pi kx} \psi(x) \quad (1-22)$$

令

$$u_k(x) = e^{-i2\pi kx} \psi(x) \quad (1-23)$$

则得到式 (1-14)，即

$$\psi(x) = e^{i2\pi kx} u_k(x)$$

可以证明， $u_k(x)$ 是与晶格同周期的周期性函数。将式 (1-23) 代入式 (1-22)，得

$$\psi(x+a) = e^{i2\pi k(x+a)} u_k(x) \quad (1-24)$$

根据式 (1-14)，将 x 增加一个周期 a ，则

$$\psi(x+a) = e^{i2\pi k(x+a)} u_k(x+a) \quad (1-25)$$

式 (1-24) 与式 (1-25) 应该相等，所以

$$u_k(x) = u_k(x+a)$$

这就说明了布洛赫定理。

1.2.2 克龙尼克-潘纳模型^{(4)、(5)}

现以一简单的理想模型来说明，当电子在周期性势场中运动时，其能量将形成能带。假定电子在如图 1-11 所示的周期性势场中运动，势场的周期为

$$a = b + c \quad (1-26)$$

在区域

$$0 \leq x \leq b, \quad V = 0 \quad \left. \vphantom{\begin{aligned} 0 \leq x \leq b, \\ -c < x < 0, \end{aligned}} \right\} \quad (1-27)$$

在区域

$$-c < x < 0, \quad V = V_0$$

而且

$$V(x) = V(x+b+c) = V(x+a) \quad (1-28)$$

这就是由克龙尼克-潘纳 (Kronig-Penney) 首先提出的简单一维模型。

根据薛定谔方程式 (1-13) 有

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{2m_0}{\hbar^2} [E - V(x)] \psi(x) = 0$$

已知在 $0 \leq x \leq b$ 区域, $V = 0$, 并令

$$\alpha^2 = \frac{2m_0 E}{\hbar^2} \quad (1-29)$$

得到

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \alpha^2\psi(x) = 0 \quad (1-30)$$

在 $-c < x < 0$ 区域, $V = V_0$, 令

$$\beta^2 = \frac{2m_0}{\hbar^2} (V_0 - E) \quad (1-31)$$

得到

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} - \beta^2\psi(x) = 0 \quad (1-32)$$

由式 (1-14) 有

$$\psi(x) = e^{i2\pi kx} u_k(x)$$

其中

$$u_k(x) = u_k(x + b + c) = u_k(x + a) \quad (1-33)$$

令

$$k' = 2\pi k \quad (1-34)$$

代入式 (1-30) 和 (1-32), 得到

$$\frac{d^2 u(x)}{dx^2} + 2ik' \frac{du(x)}{dx} + (\alpha^2 - k'^2) u(x) = 0 \quad (1-35)$$

和

$$\frac{d^2 u(x)}{dx^2} + 2ik' \frac{du(x)}{dx} - (\beta^2 + k'^2) u(x) = 0 \quad (1-36)$$

式 (1-35) 和 (1-36) 的解分别为

$$u_1(x) = Ae^{i(\alpha - k')x} + Be^{-i(\alpha + k')x} \quad (1-37)$$

$$u_2(x) = Ce^{(\beta - ik')x} + De^{-(\beta + ik')x} \quad (1-38)$$

在 $x = 0$ 处两个区域的 u 和 du/dx 应连续, 即

$$u_1(0) = u_2(0) \quad (1-39)$$

$$\left. \frac{du_1(x)}{dx} \right|_{x=0} = \left. \frac{du_2(x)}{dx} \right|_{x=0} \quad (1-40)$$

因为 $u(x)$ 是以 $a = b + c$ 为周期的周期性函数, 所以, $u_1(b) = u_1(-c)$; 在 $x = -c$ 处, u 应连续, 所以, $u_1(-c) = u_2(-c)$, 因而

$$u_1(b) = u_2(-c) \quad (1-41)$$

同理可得

$$\left. \frac{du_1(x)}{dx} \right|_{x=b} = \left. \frac{du_2(x)}{dx} \right|_{x=-c} \quad (1-42)$$

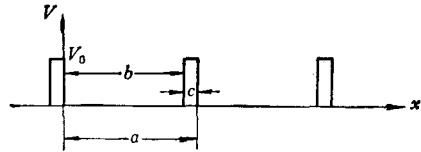


图1-11 一维克龙尼克-潘纳势场

将式 (1-37) 和 (1-38) 代入式 (1-39)~(1-42), 得到,

$$A + B = C + D \tag{1-43}$$

$$i(\alpha - k')A - i(\alpha + k')B = (\beta - ik')C - (\beta + ik')D \tag{1-44}$$

$$e^{i(\alpha - k')b} \cdot A + e^{-i(\alpha + k')b} \cdot B = e^{-(\beta - ik')c} \cdot C + e^{(\beta + ik')c} \cdot D \tag{1-45}$$

$$\begin{aligned} i(\alpha - k')e^{i(\alpha - k')b} \cdot A - i(\alpha + k')e^{-i(\alpha + k')b} \cdot B \\ = (\beta - ik')e^{-(\beta - ik')c} \cdot C - (\beta + ik')e^{(\beta + ik')c} \cdot D \end{aligned} \tag{1-46}$$

式 (1-43)~(1-46) 为决定 A 、 B 、 C 、 D 的齐次联立方程。要它们有不为零的解, 系数所决定的行列式必须等于零, 由该条件可以得到

$$\frac{\beta^2 - \alpha^2}{2\alpha\beta} \sinh(\beta c) \sin(\alpha b) + \cosh(\beta c) \cos(\alpha b) = \cos k'(b+c) = \cos 2\pi ka \tag{1-47}$$

由式 (1-29) 和 (1-31) 看到 α 和 β 是能量 E 的函数。对给定的势场即 b 和 c , V_0 为已知时, 式 (1-47) 左边只是 E 的函数, 写为 $F(E)$:

$$F(E) = \frac{\beta^2 - \alpha^2}{2\alpha\beta} \sinh(\beta c) \sin(\alpha b) + \cosh(\beta c) \cos(\alpha b) \tag{1-48}$$

则式 (1-47) 为

$$F(E) = \cos 2\pi ka \tag{1-49}$$

因为 k 是实数, 所以

$$-1 \leq \cos 2\pi ka \leq 1 \tag{1-50}$$

即

$$-1 \leq F(E) \leq 1 \tag{1-51}$$

对给定的 a 、 b 、 V_0 和 m_0 , 式 (1-51) 表示出电子可能具有的能量所必须满足的条件。

例如, 设 $(2m_0V_0/\hbar^2)(b/2)^2 = 36$, $c/b = 1/24$, 则 $\alpha b = 12\sqrt{E/V_0}$, $\beta c = \sqrt{1 - E/V_0}/2$, 代入式 (1-48) 可以得到如图 1-12(a) 所示的 $E-F(E)$ 关系曲线。根据条件式 (1-51), 允许的能值如图中斜线部分, 其范围为

$$0.03V_0 \leq E \leq 0.06V_0$$

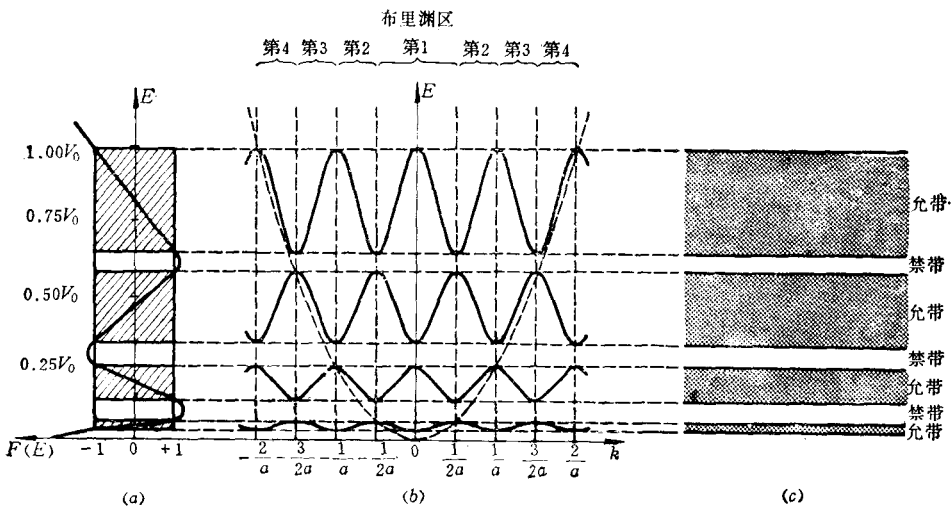


图1-12 E 和 $F(E)$ 及 E 和 k 的关系

(a) E 和 $F(E)$ 的关系; (b) E 和 k 的关系; (c) 能带。