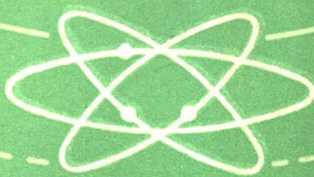


高等学校教材

半导体物理学

刘恩科 朱秉升等编



上海科学技术出版社

高等学校教材

半导体物理学

刘恩科 朱秉升 等编

上海科学技术出版社

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教材，亦可供从事半导体方面工作的有关人员阅读参考。

高等学校教材

半 导 体 物 理 学

刘恩科 朱秉升 等编

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 19 字数 452,000

1984 年 5 月第 1 版 1984 年 5 月第 1 次印刷

印数: 1-7,200

统一书号: 15119·2331 定价: 2.55 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

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。

按照《半导体物理与器件》编审小组的意见,对前版(国防工业出版社出版)主要进行了以下修改:第一,删去了原书第一章中与固体物理学重复的内容;第二,将原书第十三章的压阻效应并入第十二章,删去声电效应,使本书由原来的十三章改为现在的十二章;第三,简化了第六章 p-n 结击穿一节的内容,只作定性描述,详细的数学处理及其与实际的关系、应用留待《晶体管原理》课程中讲授;第四,删去了原书的附录一,书中涉及附录一的内容作了适当的文字修改,并增加了若干条参考资料;第五,补充了部分习题。

本课程的参考教学时数为 120 学时(不包括实验课学时),除进行课堂讲授外,可辅必要的习题课及课堂讨论。教学的主要内容为半导体中的电子态,杂质和缺陷能级,载流子的统计分布及其运动规律, p-n 结,异质结,金属与半导体接触,半导体表面及半导体的光、热、磁、压阻等各种物理现象。目录中带 * 号的节,不作为基本要求。

前版由刘恩科主编(第 1, 4, 11, 12 章由刘恩科编写;第 2, 3, 6, 9 章由朱秉升编写;第 5, 7 章由亢润民编写;第 8 章由罗晋生编写;第 10 章由屠善洁编写;附录 2 由刘恩科、亢润民整理),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。

这次修订工作,主要由刘恩科,朱秉升进行,罗晋生,屠善洁参加了部分修订工作。经西北电讯工程学院阎西林,张德胜,王云芝,张文敏同志审阅,提出了许多宝贵意见。对此表示诚挚的感谢。由于编者水平有限,书中难免还存在一些缺点和错误,殷切希望广大读者指正。

编 者

目 录

出版说明

前言

主要参数符号表

第1章 半导体中的电子状态1

§ 1-1 半导体中的电子状态和能带1

§ 1-2 半导体中电子的运动 有效质量
.....8

§ 1-3 本征半导体的导电机构 空穴11

§ 1-4 回旋共振13

§ 1-5 硅和锗的能带结构16

§ 1-6 III-V 族化合物半导体的能带结
构21

习题23

参考资料24

第2章 半导体中杂质和缺陷能级25

§ 2-1 硅、锗晶体中的杂质能级25

§ 2-2 III-V 族化合物中的杂质能级32

§ 2-3 缺陷 位错能级36

参考资料39

第3章 半导体中载流子的统计分布
.....40

§ 3-1 状态密度40

§ 3-2 费米能级和载流子的统计分布43

§ 3-3 本征半导体的载流子浓度48

§ 3-4 杂质半导体的载流子浓度51

*§ 3-5 一般情况下的载流子统计分布59

§ 3-6 简并半导体62

*补充材料 电子占据杂质能级的几率66

习题68

参考资料69

第4章 半导体的导电性71

§ 4-1 载流子的漂移运动 迁移率71

§ 4-2 载流子的散射73

§ 4-3 迁移率与杂质浓度和温度的关系
.....80

§ 4-4 电阻率及其与杂质浓度和温度的
关系85

*§ 4-5 玻耳兹曼方程 电导率的统计理
论86

§ 4-6 强电场下的效应 热载流子90

*§ 4-7 多能谷散射 耿氏效应95
习题98

参考资料99

第5章 非平衡载流子100

§ 5-1 非平衡载流子的注入与复合100

§ 5-2 非平衡载流子的寿命101

§ 5-3 准费米能级103

§ 5-4 复合理论104

*§ 5-5 陷阱效应113

§ 5-6 载流子的扩散运动114

§ 5-7 载流子的漂移运动 爱因斯坦关
系式118

§ 5-8 连续性方程式120

习题124

参考资料125

第6章 p-n 结126

§ 6-1 p-n 结及其能带图126

§ 6-2 p-n 结电流电压特性131

§ 6-3 p-n 结电容141

§ 6-4 p-n 结击穿149

§ 6-5 p-n 结隧道效应152

习题154

参考资料155

第7章 金属和半导体的接触156

§ 7-1 金属半导体接触及其能级图156

*§ 7-2 金属半导体接触整流理论160

§ 7-3 少数载流子的注入和欧姆接触166

习题168

参考资料169

第8章 半导体表面理论170

*§ 8-1 表面态170

§ 8-2 表面电场效应172

§ 8-3 MIS 结构的电容-电压特性179

§ 8-4 硅-二氧化硅系统的性质185

*§ 8-5 表面电导及迁移率191

§ 8-6 表面电场对 p-n 结特性的影响	192	§ 11-3 半导体的珀耳帖效应	257
习题	197	§ 11-4 半导体的汤姆孙效应	258
参考资料	198	§ 11-5 半导体的热导率	258
第 9 章 异质结	199	§ 11-6 半导体热电效应的应用	261
§ 9-1 异质结及其能带图	199	习题	262
§ 9-2 异质结的电流输运机构	208	参考资料	262
§ 9-3 异质结在器件中的应用	215	第 12 章 半导体磁电和压阻效应	263
参考资料	217	§ 12-1 霍耳效应	263
第 10 章 半导体的光学性质和光电效应	218	§ 12-2 磁阻效应	268
§ 10-1 半导体的光学常数	218	§ 12-3 热磁效应	272
§ 10-2 半导体的光吸收	221	§ 12-4 光磁电效应	274
§ 10-3 半导体的光电导	228	§ 12-5 压阻效应	277
§ 10-4 半导体的光生伏特效应	234	习题	284
§ 10-5 半导体发光	236	参考资料	285
§ 10-6 半导体激光	241	附录	287
习题	247	附录 1 常用物理常数和能量表达变换表	287
参考资料	248	附录 2 半导体材料物理性质表	287
第 11 章 半导体的热电性质	249	参考资料	292
§ 11-1 热电效应的一般描述	249		
§ 11-2 半导体的温差电动势率	252		

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它固态晶体一样,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它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 半导体中的电子状态和能带

为便于了解半导体中的电子状态,先回顾一下孤立原子中的电子状态及自由运动的电子状态。

1. 原子中的电子状态 众所周知,最简单的氢原子,由一个质子(原子核)和一个电子组成,电子在原子核势场作用下运动。量子力学证明,这样的电子只能处于一系列特定的运动状态,每一运动状态称为一个量子状态(简称为量子态),可用主量子数 n , 角量子数 l , 磁量子数 m_l , 自旋量子数 m_s 这四个量子数标志。

主量子数为 n 的量子状态具有确定的能量,其值为

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

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, … 等。由式(1-1)看到,电子的能量是不连续的,其值主要由 n 决定,每一个确定的能量值称为一个能级。图 1-1 即为原子中的能级图。

含有多个电子的原子,理论和实验均指出,原子中的电子能量也是不连续的,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 $n=1, 2, 3, 4, \dots$ 状态的电子,分别属于第一,二,三,四, … 电子壳层,依次称为 $K, L,$

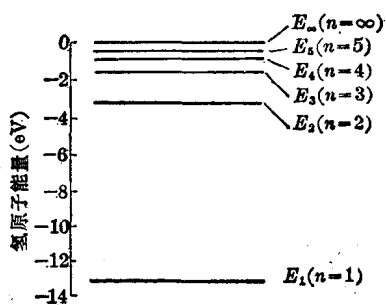


图 1-1 氢原子能级图

M, N, \dots 壳层。所以,主量子数 n 是决定电子能量的主要因素。

对于某个主量子数 n , 角量子数 l 的可能值为 $0, 1, 2, \dots, (n-1)$ 。 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, 对于 $l=0, 1, 2, 3, \dots$ 的支壳层, 依次用符号 s, p, d, f, \dots 表示。 对于某一个角量子数 l , 磁量子数 m_l 的可能值为 $0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$, 共有 $2l+1$ 个不同的值, 由此就可以知道每个支壳层的量子状态数。

不同的量子状态, 一般用符号来表示, 例如 $n=1, l$ 只能为 0 , 即只有一个状态, 用 $1s$ 表示; 当 $n=2$ 时, 有一个 $2s$ 及三个 $2p$ 状态, 共可能有 $2^2=4$ 个状态; 当 $n=3$ 时, 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。 处于上述不同状态的电子, 分别称为 $1s$ 电子, $2s$ 电子, $2p$ 电子等。

电子还具有自旋运动, 用自旋量子数 m_s 标志。 m_s 只能有 $+\frac{1}{2}$ 和 $-\frac{1}{2}$ 两个值。 计入自旋后, 上述的每一种可能的电子状态均应乘以 2 。

在不计入自旋时, 对于一个确定的 n 值, 由式(1-1)所规定的每个能级, 有 n^2 个量子状态与之对应。 因此, 每个能级的简并度为 n^2 ; 计入自旋后, 简并度为 $2n^2$ 。

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个量子状态, 最多只能容纳一个电子。 原子中的电子, 首先填充最低能量状态, 然后填充较高能量状态, 组成壳层结构, 电子分列在一系列壳层上。 K, L, M, N 壳层最多可容纳的电子数也就是各壳层中的量子态数, 如表 1-1 所示。 不难看出, 由于每一电子壳层中可有 $2n^2$ 个量子状态, 所以每一电子壳层最多可容纳 $2n^2$ 个电子。

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。 常用 $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^2$ 表示硅原子中的电子状态。

2. 自由电子的状态 一个质量为 m_0 的电子, 在具有恒定势场(设为零)的自由空间中

运动。对于一维情况,电子运动遵守的薛定谔方程为

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

式中 $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, h 为普朗克常数, E 为电子的能量。这个方程的解为

$$\psi(x) = Ae^{i2\pi kx}. \quad (1-3)$$

式中 A 是一常数,代表振幅; $\psi(x)$ 是自由电子的波函数,代表一个沿 x 轴传播的平面波; k 是平面波的波数,为能同时描述平面波的传播方向,通常规定 k 为矢量,称为波数矢量,简称波矢,记为 \mathbf{k} , 其大小为

$$k = |\mathbf{k}| = \frac{1}{\lambda}, \quad (1-4)$$

其方向与波面法线平行,为波的传播方向。波矢 \mathbf{k} 具有量子数的作用,它描述自由电子运动的量子状态,不同的 \mathbf{k} , 标志自由电子的不同状态。

含时间的波函数为

$$\Phi(x, t) = \psi(x)e^{-i2\pi\nu t} = Ae^{i2\pi(kx - \nu t)}, \quad (1-5)$$

式中 ν 为平面波的频率。

以速度 \mathbf{v} 作自由运动的电子,其动量 \mathbf{p} 和能量 E 为^[1]

$$\mathbf{p} = m_0\mathbf{v}, \quad (1-6)$$

$$E = \frac{1}{2} \frac{p^2}{m_0}. \quad (1-7)$$

而 \mathbf{p} 和 E 与平面波的波矢 \mathbf{k} 和频率 ν 之间的关系为

$$\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}, \quad (1-8)$$

$$E = \hbar\nu. \quad (1-9)$$

将式(1-8)分别代入式(1-6)和(1-7)得

$$\mathbf{v} = \frac{\hbar\mathbf{k}}{m_0}, \quad (1-10)$$

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

因此,对于波矢量为 \mathbf{k} 的量子状态,自由电子的能量 E , 动量 \mathbf{p} , 速度 \mathbf{v} 均有确定的数值。图 1-2 是自由电子的 E 与 k 的关系曲线,呈抛物线形状。由于波矢 \mathbf{k} 的连续变化,自由电子的能量是连续能谱,从零到无穷大的所有能量值都是允许的。

3. 半导体中的电子状态和能带 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该原子的核和其它电子的势场中运动,自由电子是在一恒定的势场中运动,而晶体中的电子是在严格周期性重复排列的原子间运动。

(1) 晶体中薛定谔方程及其解的形式^[2] 单电子近似认为,晶体中某个电子是在周期性排列且固定不动的原子核的势场以及其它大量电子的平均势场中运动,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。例如,对于一维晶格,表示晶格中位置为 x 处的势能为

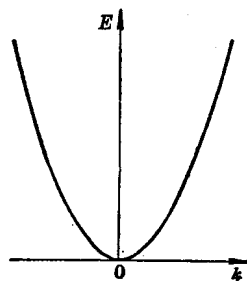


图 1-2 E 与 k 的关系

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

式中 s 为整数, a 为晶格常数. 晶体中电子所遵守的薛定谔方程为

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

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式, 如能解出这个方程, 便能得出电子的波函数及能量. 但是找出实际晶体的 $V(x)$ 很困难, 因而只能采用一些近似方法来求解.

布洛赫曾经证明, 满足式(1-13)的波函数一定具有如下形式:

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

式中 k 为波矢, $u_k(x)$ 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 为整数. 式(1-13)具有式(1-14)形式的解, 这一结论称为布洛赫定理. 具有式(1-14)形式的波函数称为布洛赫波函数.

首先, 从式(1-14)与式(1-3)的比较可知, 晶体中的电子在周期性势场中运动的波函数与自由电子的波函数形式相似, 代表一个波长为 $1/k$ 而在 k 方向上传播的平面波, 不过这个波的振幅 $u_k(x)$ 随 x 作周期性变化, 其变化周期与晶格周期相同. 所以常说晶体中的电子是以一个被调幅的平面波在晶体中传播. 显然, 若令式(1-14)中的 $u_k(x)$ 为常数, 则在周期性势场中运动的电子的波函数就完全变为自由电子的波函数了. 其次, 根据波函数的意义, 在空间某一点找到电子的几率与波函数在该点的强度(即 $|\psi|^2 = \psi\psi^*$)成比例. 对于自由电子, $|\psi\psi^*| = A^2$, 即在空间各点波函数的强度相等, 故在空间各点找到电子的几率相同, 这反映了电子在空间中的自由运动. 而对于晶体中的电子, $|\psi_k\psi_k^*| = |u_k(x)u_k^*(x)|$, 但 $u_k(x)$ 是与晶格同周期的函数, 在晶体中波函数的强度也随晶格周期性变化, 所以在晶体中各点找到该电子的几率也具有周期性变化性质. 这反映了电子不再完全局限在某一个原子上, 而是可以从晶胞中某一点自由地运动到其它晶胞内的对应点, 因而电子可以在整个晶体中运动, 这种运动称为电子在晶体内的共有化运动. 组成晶体的原子的外层电子共有化运动较强, 其行为与自由电子相似, 常称为准自由电子. 而内层电子的共有化运动较弱, 其行为与孤立原子中的电子相似. 最后, 布洛赫波函数中的波矢 k 与自由电子波函数中的一样, 也是一个量子数, 它描述晶体中电子的共有化运动状态, 不同的 k 标志着不同的共有化运动状态.

(2) 布里渊区^[3]与能带 晶体中电子处在不同的 k 状态, 具有不同的能量 $E(k)$, 求解式(1-13)可得出如图 1-3(a)所示的 $E(k)$ 和 k 的关系曲线. 图中横坐标表示波矢 k , 虚线表示自由电子的 $E(k)$ 和 k 的抛物线关系, 实线表示周期性势场中电子的 $E(k)$ 和 k 的关系曲线. 可以看到, 当

$$k = \frac{n}{2a} \quad (n=0, \pm 1, \pm 2, \dots) \quad (1-16)$$

时, 能量出现不连续, 形成一系列允带和禁带.

允带出现在以下几个区(称为布里渊区)中:

$$\text{第一布里渊区} \quad -\frac{1}{2a} < k < \frac{1}{2a};$$

第二布里渊区 $-\frac{1}{a} < k < -\frac{1}{2a}, \frac{1}{2a} < k < \frac{1}{a}$;

第三布里渊区 $-\frac{3}{2a} < k < -\frac{1}{a}, \frac{1}{a} < k < \frac{3}{2a}$.

禁带出现在 $k = n/2a$ 处, 即出现在布里渊区边界上.

每一个布里渊区对应于一个能带, 得到如图 1-3(b) 所示的能带图.

从图 1-3(a) 还可以看到 $E(k)$ 也是 k 的周期性函数, 周期为 $1/a$, 即

$$E(k) = E\left(k + \frac{n}{a}\right). \quad (1-17)$$

k 和 $k + \frac{n}{a}$ 表示相同的状态, 所以可以只取 $-1/2a < k < 1/2a$ 中的 k 值来描述电子的能量状态, 而将其它区域移动 n/a 合并到第一区. 在考虑能带结构时, 只需考虑 $-1/2a < k < 1/2a$ 的区域就够了, 就是说只需考虑第一布里渊区, 得到如图 1-3(c) 的曲线. 在这个区域内, E 为 k 的多值函数. 因此, 在说明 $E(k)$ 和 k 的关系时, 必须用 $E_n(k)$ 标明是第 n 个能带, 常称这一区域为简约的布里渊区, 这一区域内的波矢为简约波矢.

根据周期性边界条件, 可以得出波矢 k 只能取分立的数值. 对边长为 L 的立方晶体, 波矢 k 的三个分量 k_x, k_y, k_z 分别为

$$\left. \begin{aligned} k_x &= \frac{n_x}{L} \quad (n_x = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \\ k_y &= \frac{n_y}{L} \quad (n_y = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \\ k_z &= \frac{n_z}{L} \quad (n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \end{aligned} \right\}, \quad (1-18)$$

因而可以证明, 每一个布里渊区中有 N 个 k 状态以及与每一个 k 状态对应有一个能量状

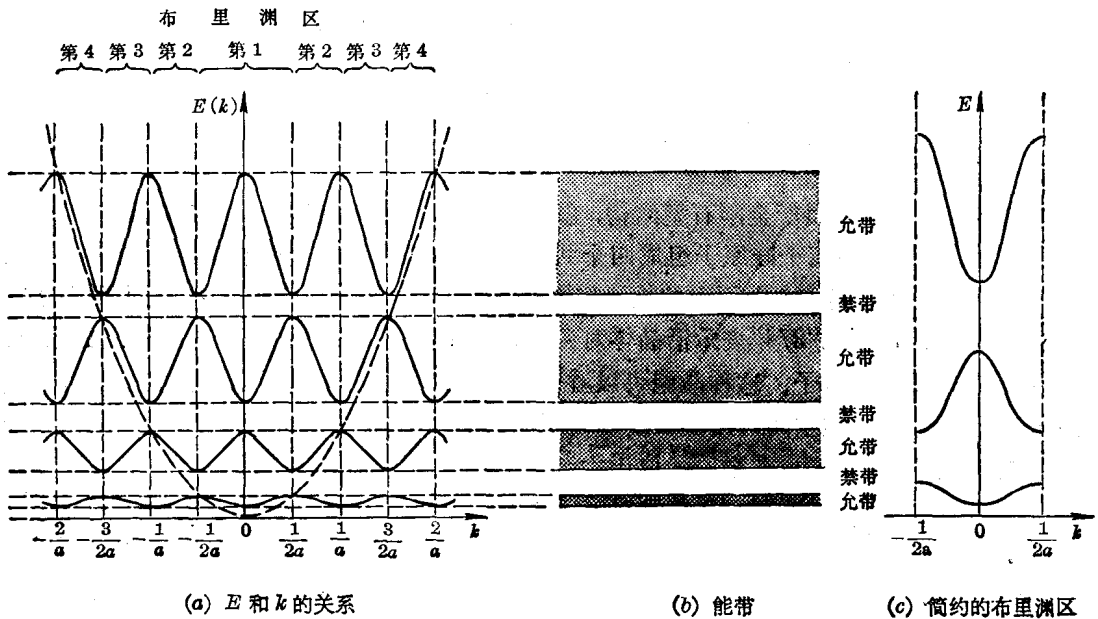


图 1-3 $E(k)$ 和 k 的关系

态(能级),于是每一个能带中有 N 个能级, N 为晶体的固体物理学原胞数。因为每个能级可以容纳自旋相反的两个电子,所以每个能带可以容纳 $2N$ 个电子。

可以用下述的方法作出三维晶格的布里渊区。首先作出晶体的倒格子,任选一倒格点为原点,由原点到最近及次近的倒格点引倒格矢,然后作倒格矢的垂直平分面,这些面就是布里渊区的边界,在这些边界上能量发生不连续,这些面所围成的最小多面体就是第一布里渊区。

例如,可以证明面心立方晶体的倒格子是体心立方的。如选体心作为原点,则由体心向角顶八个倒格点引倒格矢,再作倒格矢的垂直平分面,构成一个八面体。再由体心向周围六个次近的倒格点引倒格矢,作它们的垂直平分面,将该八面体截去六个角,构成一个十四面体。原来的八个面呈六边形,截去角的结果又形成六个正方形的面,这个十四面体就是面心立方晶体的第一布里渊区,如图 1-4 所示。面心立方晶体的第二布里渊区形状更复杂,不详细讨论了。

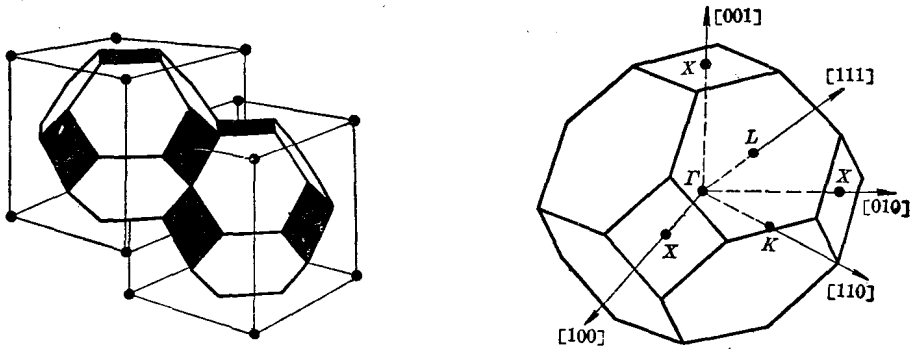


图 1-4 面心立方晶格和金刚石型结构的第一布里渊区

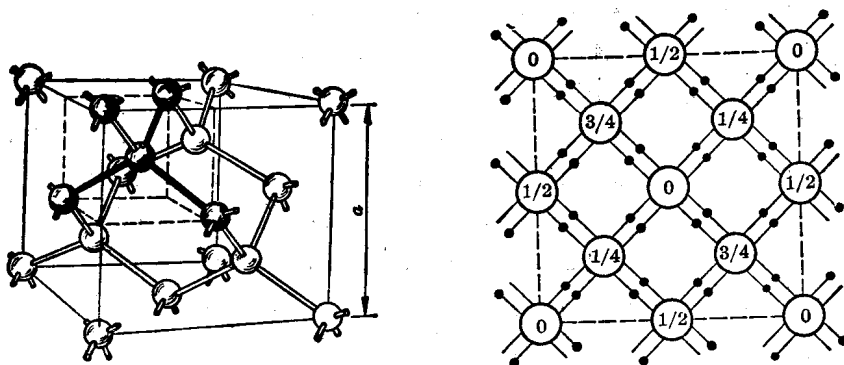
Γ — $\frac{1}{a}(0, 0, 0)$, 布里渊区中心;

L — $\frac{1}{a}(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, 布里渊区边沿与 $\langle 111 \rangle$ 轴的交点;

X — $\frac{1}{a}(0, 0, 1)$, 布里渊区边沿与 $\langle 100 \rangle$ 轴的交点;

K — $\frac{1}{a}(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, 0)$, 布里渊区边沿与 $\langle 110 \rangle$ 轴的交点

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。金刚石型结构的结晶学原胞如图 1-5(a)所示,其 $\{100\}$ 面上的投影如图 1-5(b)所示,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。这种晶胞可以看作是二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。它的固体物理学原胞和面心立方晶体的相同,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。两者有相同的基矢,所以它们有相同的倒格子和布里渊区,它们的第一布里渊区都如图 1-4 所示。III—V 族化合物大多是属于闪锌矿型结构(见 § 1-6),它们的布里渊区也和上述的相同。



(a) 金刚石型结构的晶胞

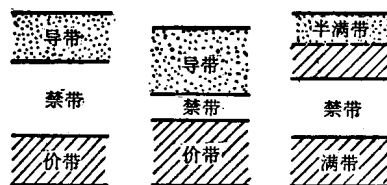
(b) {100} 面上的投影

图 1-5 金刚石型结构

4. 导体、半导体、绝缘体的能带 固体按其导电性分为导体、半导体、绝缘体的机理,可以根据电子填充能带的情况来说明。

固体能够导电,是固体中的电子在外电场作用下作定向运动的结果。由于电场力对电子的加速作用,使电子的运动速度和能量都发生了变化。换言之,即电子与外电场间发生能量交换。从能带论来看,电子的能量变化,就是电子从一个能级跃迁到另一个能级上去。对于满带,其中的能级已为电子所占满,在外电场作用下,满带中的电子并不形成电流,对导电没有贡献,通常原子中的内层电子都是占据满带中的能级,因而内层电子对导电没有贡献。对于被电子部分占满的能带,在外电场作用下,电子可从外电场中吸收能量跃迁到未被电子占据的能级去,形成了电流,起导电作用,常称这种能带为导带。它是原子中的价电子所占据的能带,因而价电子对导电作出了贡献。金属中,由组成金属的原子中的价电子占据的能带是部分占满的,如图 1-6(c)所示,这就说明了金属是导体的原因。

绝缘体和半导体的能带类似,如图 1-6(a)、(b)所示。即下面是已被价电子占满的满带(其下面还有为内层电子占满的若干满带未画出),中间为禁带,上面是空带。因此,在外电场作用下并不导电,但是,这只是绝对温度为零时的情况。当外界条件发生变化时,例如温度升高或有光照时,满带中有少量电子可能被激发到上面的空带中去,使能带底部附近有了少量电子,因而在外电场作用下,这些电子将参与导电;同时,满带中由于少了一些电子,在满带顶部附近出现了一些空的量子状态,满带变成了部分占满的能带,在外电场的作用下,仍留在满带中的电子也能够起导电作用,满带电子的这种导电作用等效于把这些空的量子状态看作带正电荷的准粒子的导电作用,常称这些空的量子状态为空穴。所以在半导体中,导带的电子和价带的空穴均参与导电,这是与金属导体的最大差别。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



(a) 绝缘体 (b) 半导体 (c) 导体

图 1-6 绝缘体、半导体和导体的能带示意图

绝缘体和半导体的能带类似,如图 1-6(a)、(b)所示。即下面是已被价电子占满的满带(其下面还有为内层电子占满的若干满带未画出),中间为禁带,上面是空带。因此,在外电场作用下并不导电,但是,这只是绝对温度为零时的情况。当外界条件发生变化时,例如温度升高或有光照时,满带中有少量电子可能被激发到上面的空带中去,使能带底部附近有了少量电子,因而在外电场作用下,这些电子将参与导电;同时,满带中由于少了一些电子,在满带顶部附近出现了一些空的量子状态,满带变成了部分占满的能带,在外电场的作用下,仍留在满带中的电子也能够起导电作用,满带电子的这种导电作用等效于把这些空的量子状态看作带正电荷的准粒子的导电作用,常称这些空的量子状态为空穴。所以在半导体中,导带的电子和价带的空穴均参与导电,这是与金属导体的最大差别。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

6~7eV, 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), 图中“●”表示价带内的电子, 与图 1-5(b)所示的共价键上电子相对应, 它们在绝对温度 $T=0\text{K}$ 时填满价带中所有能级. 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.

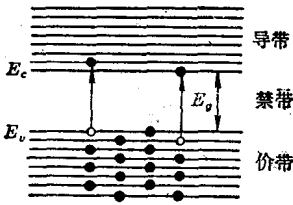


图 1-7 一定温度下
半导体的能带

§ 1-2 半导体中电子的运动 有效质量

1. 半导体中 $E(k)$ 与 k 的关系^[4] 晶体中电子的能量形成能带, $E(k)$ 与 k 的关系如图 1-3 所示, 但它只给出定性的关系, 必须找出 $E(k)$ 函数, 才能得出定量关系. 尽管采用了单电子近似, 在求 $E(k)$ 时还是十分繁难的, 它是能带理论所要专门解决的问题.

但是, 对于半导体来说, 起作用的常常是接近于能带底部或能带顶部的电子, 因此, 只要掌握其能带底部或顶部附近(也即能带极值附近)的 $E(k)$ 与 k 的关系就足够了.

用泰勒级数展开可以近似求出极值附近的 $E(k)$ 与 k 的关系. 仍以一维情况为例, 设能带底部位于 $k=0$, 能带底部附近的 k 值必然很小. 将 $E(k)$ 在 $k=0$ 附近按泰勒级数展开, 取至 k^2 项, 得到

$$E(k) = E(0) + \left(\frac{dE}{dk}\right)_{k=0} k + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2E}{dk^2}\right)_{k=0} k^2 + \dots \quad (1-19)$$

因为, $k=0$ 时能量极小, 所以 $(dE/dk)_{k=0}=0$, 因而

$$E(k) - E(0) = \frac{1}{2} \left(\frac{d^2E}{dk^2}\right)_{k=0} k^2, \quad (1-20)$$

$E(0)$ 为导带底能量. 对给定的半导体, $(d^2E/dk^2)_{k=0}$ 应该是一个定值, 令

$$\frac{1}{\hbar^2} \left(\frac{d^2E}{dk^2}\right)_{k=0} = \frac{1}{m_n^*}, \quad (1-21)$$

将式(1-21)代入式(1-20)得到能带底部附近 $E(k)$ 为

$$E(k) - E(0) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_n^*}. \quad (1-22)$$

式(1-22)与式(1-11)有类似之处, 不同的是式(1-11)中的 m_0 是电子的惯性质量, 而式(1-22)中出现的是 m_n^* , 常称 m_n^* 为能带底电子的有效质量. 因为 $E(k) > E(0)$, 所以能带底电子的有效质量是正值.

同样, 设能带顶也位于 $k=0$ 处, 则在能带顶部附近也可以得到

$$E(k) - E(0) = \frac{1}{2} \left(\frac{d^2E}{dk^2}\right)_{k=0} k^2. \quad (1-23)$$

因为能带顶部附近 $E(k) < E(0)$, 所以 $(d^2E/dk^2)_{k=0} < 0$. 若也令

$$\frac{1}{\hbar^2} \left(\frac{d^2E}{dk^2}\right)_{k=0} = \frac{1}{m_p^*},$$

则能带顶部附近 $E(k)$ 为

$$E(k) - E(0) = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_n^*}, \quad (1-24)$$

m_n^* 称为能带顶电子有效质量, 它是负值。

由式(1-22)和(1-24)看到, 引进有效质量后, 如果能定出其大小, 则能带极值附近 $E(k)$ 与 k 的关系便确定了。

2. 半导体中电子的平均速度 自由电子速度由式(1-10)决定, 根据式(1-11), 可以求得 $dE/dk = \hbar^2 k/m_0$, 代入式(1-10), 得到自由电子速度 $v = (1/\hbar)dE/dk$ 。

半导体中的电子在周期性势场中运动, 电子的平均速度与能量之间有什么样的关系呢? 通过量子力学的严格计算, 可以证明它们之间也存在着与自由电子类似的关系。由于运算复杂不予证明^[2], 仅作一简单的说明。

根据量子力学概念, 电子的运动可以看作波包的运动, 波包的群速就是电子运动的平均速度。设波包由许多频率 ν 相差不多的波组成, 则波包中心的运动速度(即群速)为

$$v = \frac{d\nu}{dk}, \quad (1-25)$$

k 为对应的波矢。由波粒二象性, 频率为 ν 的波, 其粒子的能量为 $h\nu$, 代入上式, 得到半导体中电子的速度与能量关系为

$$v = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk}. \quad (1-26)$$

将式(1-22)代入式(1-26), 得到能带极值附近电子的速度为

$$v = \frac{\hbar k}{m_n^*}. \quad (1-27)$$

上式与式(1-10)类似, 也是以电子的有效质量 m_n^* 代换电子的惯性质量 m_0 。必须注意, 能带底 $m_n^* > 0$, 能带底附近, k 为正值时, v 也为正值; 能带顶 $m_n^* < 0$, 能带顶附近, k 为正值时, v 是负值。

3. 半导体中电子的加速度 实际中, 许多半导体器件都在一定的外加电压下工作, 半导体内部就产生外加电场, 这时电子除受到周期性势场作用外, 还要受到外加电场的作用。在这种情况下, 半导体中电子运动规律又是怎样的呢? 下面讨论这个问题。

当有强度为 $|E|$ 的外电场时, 电子受到 $f = -q|E|$ 的力, dt 时间内, 电子位移了一段 ds , 外力对电子作的功等于能量的变化, 即

$$dE = f ds = f v dt. \quad (1-28)$$

将式(1-26)代入式(1-28), 得

$$dE = \frac{f}{\hbar} \frac{dE}{dk} dt; \quad (1-29)$$

而

$$dE = \frac{dE}{dk} dk, \quad (1-30)$$

代入式(1-29), 得

$$f = \hbar \frac{dk}{dt}. \quad (1-31)$$

式(1-31)说明, 在外力 f 作用下, 电子的波矢 k 不断改变, 其变化率与外力成正比。

因为电子的速度与 k 有关, 既然 k 状态不断变化, 则电子的速度必然不断变化, 其加速度为

$$a = \frac{dv}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dt} \left(\frac{dE}{dk} \right) = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2E}{dk^2} \frac{dk}{dt} = \frac{f}{\hbar^2} \frac{d^2E}{dk^2}, \quad (1-32)$$

其中利用了式(1-26)和(1-31)。若令

$$\frac{1}{m_n^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2E}{dk^2},$$

即

$$m_n^* = \frac{\hbar^2}{\frac{d^2E}{dk^2}}, \quad (1-33)$$

则式(1-32)为

$$a = \frac{f}{m_n^*}, \quad (1-34)$$

m_n^* 就是电子的有效质量。由式(1-34)看到, 引进电子有效质量 m_n^* 后, 半导体中电子所受的外力与加速度的关系和牛顿第二运动定律类似, 即以有效质量 m_n^* 代换电子惯性质量 m_0 。

4. 有效质量的意义 由式(1-34)看到, 半导体中的电子在外力作用下, 描述电子运动规律的方程中出现的是有效质量 m_n^* , 而不是电子的惯性质量 m_0 。这是因为式(1-34)中的外力 f 并不是电子受力的总和, 半导体中的电子即使在没有外加电场作用时, 它也要受到半导体内部原子及其它电子的势场作用。当电子在外力作用下运动时, 它一方面受到外电场力 f 的作用, 同时还和半导体内部原子、电子相互作用着, 电子的加速度应该是半导体内部势场和外电场作用的综合效果。但是, 要找出内部势场的具体形式并且求得加速度遇到一定的困难, 引进有效质量后可使问题变得简单, 直接把外力 f 和电子的加速度联系起来, 而内部势场的作用则由有效质量加以概括。因此, 引进有效质量的意义在于它概括了半导体内部势场的作用, 使得在解决半导体中电子在外力作用下的运动规律时, 可以不涉及到半导体内部势场的作用。特别是 m_n^* 可以直接由实验测定, 因而可以很方便地解决电子的运动规律。

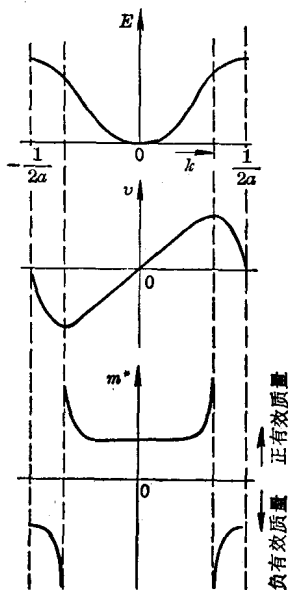


图 1-8 能量、速度和有效质量与波矢的关系

图 1-8 分别示意地画出了能量、速度和有效质量随 k 的变化曲线。可以看到, 在能带底部附近, $d^2E/dk^2 > 0$, 电子的有效质量是正值; 在能带顶部附近, $d^2E/dk^2 < 0$, 电子的有效质量是负值, 这是因为 m_n^* 概括了半导体内部的势场作用。

由式(1-33)还可以看到, 有效质量与能量函数对于 k 的二次微商成反比, 对宽窄不同的各个能带, $E(k)$ 随 k 的变化情况不同, 能带越窄, 二次微商越小, 有效质量越大。内层电子的能带窄, 有效质量大; 外层电子的能带宽, 有效质量小。因而, 外层电子, 在外力作用下可以获得较大的加速度。