

半导体物理学

果玉忱 编

国防工业出版社



半 导 体 物 理 学

果 玉 忱 编

· 中 国 ·

科 学 出 版 社

科 学 出 版 社

内 容 简 介

本书内容包括：半导体中的电子运动状态，热平衡载流子的统计分布规律，在电磁场的作用下半导体中的电荷输运现象，非平衡载流子的运动规律，P-n 结和高低结，金属半导体接触和异质结，半导体表面现象和 MIS 结构。

本书作为高等院校光电技术专业教学用书，也可作为有关专业的参考书，并可供从事光电技术和半导体技术工作的科学技术人员参考。

半 导 体 物 理 学

果 玉 忱 编

国防工业出版社出版

(北京市车公庄西路老虎庙七号)

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经营

国防工业出版社印刷厂印刷

787×1092 1/16 印张17 1/2 405千字

1988年12月第一版 1988年12月第一次印刷 印数：0,001—1,180册

ISBN 7-118-00363-0/D·23 定价：4.50元

前 言

本书系由兵器工业部第一教材编审委员会光电技术编审小组评定，并推荐出版。编者是根据光电技术编审小组审定的编写大纲进行编写的。

本书供光电技术专业本科学生使用，教学时数为72学时(含6学时实验)，主要介绍半导体物理的基础知识。内容共分七章：第一章半导体中的电子状态，它是建立半导体理论的基础，除概述能带论的一些基本概念和结论外，着重介绍常用半导体的能带结构；第二章热平衡载流子的统计分布规律，介绍分布函数的意义和性质，状态密度以及计算各类半导体热平衡载流子浓度的方法；第三章半导体在电场中的电荷输运现象，主要介绍电导和霍尔效应；第四章非平衡载流子，介绍其运动规律；第五章P-n结，除介绍P-n结的电流-电压特性、电容效应和击穿特性外，还简要介绍高低结的特性；第六章金属-半导体接触和异质结，重点介绍能带模型和肖特基势垒的整流理论；第七章半导体表面，介绍表面现象和半导体-绝缘体的界面性质。半导体的光学性质和光电效应划定为另一本部编教材——光电器件的内容，故未编入本书。

本书采用国际单位制，但保留了习惯使用单位。

编者在本书的编写中注重基本概念和原理的阐述，尽可能避免繁琐的数学推导，并考虑到便于自学阅读。

吉林大学刘文明教授担任本书的主审，进行了认真负责和深入细致的审阅，提出了许多宝贵意见。

在编写过程中得到了部编审室杨实诚主任、责任编辑长春光机学院陈玻若副教授以及华东工学院固体光电技术教研室的领导和同志的大力支持和帮助，并提出不少宝贵意见。连日新同志协助抄写了大部分书稿并绘制了一部分底图，伍来定同志也协助抄写了部分书稿。华东工学院教学服务中心描图室同志描绘了全书的图稿。

编者对上述各位同志表示诚挚的感谢。

由于编者水平所限，书中错误和不妥之处在所难免，切望得到有关专家和读者的批评指正。

编者 1987年6月

目 录

第一章 半导体中的电子状态	1
§ 1-1 电子的运动状态和能级	1
§ 1-2 在外力作用下晶体中电子的运动	10
§ 1-3 晶体的导电性	16
§ 1-4 能带结构与回旋共振	19
§ 1-5 半导体的种类及其应用	24
§ 1-6 常见半导体的能带结构	25
§ 1-7 本征半导体和杂质半导体	35
§ 1-8 缺陷能级	43
参考文献	44
第二章 热平衡载流子的统计分布规律	45
§ 2-1 状态密度	45
§ 2-2 载流子的统计分布	48
§ 2-3 电子和空穴浓度的统一表示式	52
§ 2-4 本征半导体的载流子浓度	58
§ 2-5 掺一种杂质的半导体	62
§ 2-6 同时掺有施主和受主的半导体——杂质补偿半导体	71
§ 2-7 简并半导体	76
参考文献	82
第三章 半导体在电磁场中的电荷输运现象	82
§ 3-1 载流子的散射	83
§ 3-2 电导现象	93
§ 3-3 迁移率和电导率	97
§ 3-4 电导率的统计理论	102
§ 3-5 霍尔效应	110
§ 3-6 磁阻效应简介	117
参考文献	118
第四章 非平衡载流子	119
§ 4-1 非平衡载流子的注入、寿命和准费米能级	119
§ 4-2 复合过程的性质和直接复合的理论	125
§ 4-3 间接复合——复合中心理论	131
§ 4-4 陷阱效应	139
§ 4-5 非平衡载流子的扩散运动	142
§ 4-6 非平衡载流子的漂移和扩散运动、爱因斯坦关系式	147

§ 4-7	连续性方程式.....	149
§ 4-8	双极扩散和双极漂移.....	157
	参考文献	159
第五章	p-n 结	160
§ 5-1	p-n 结及其能带图	160
§ 5-2	p-n 结电流电压特性	165
§ 5-3	p-n 结电容	183
§ 5-4	p-n 结击穿	197
§ 5-5	$n^+ - n$ 结和 $p^+ - p$ 结.....	207
	参考文献	208
第六章	金属-半导体接触和异质结	209
§ 6-1	$M-S$ 接触的势垒模型	210
§ 6-2	肖特基势垒的整流理论.....	220
§ 6-3	欧姆接触: 非整流的 $M-S$ 结	226
§ 6-4	异质结.....	228
	参考文献	235
第七章	半导体表面	236
§ 7-1	半导体表面(面界)结构.....	236
§ 7-2	外电场(电荷)和表面感生电荷层.....	239
§ 7-3	MIS结构的电容-电压特性	251
	参考文献	264
附录 1	费米-狄拉克积分	265
附录 2	爱因斯坦的一般关系式	270
附录 3	常用的物理常数	272
附录 4	室温(300K)下硅、锗、砷化镓及二氧化硅的某些重要性质	273

第一章 半导体中的电子状态

半导体材料的各种效应或性质以及依此制成的各种半导体器件的工作特性，都与半导体中的电子状态有关，因此要了解半导体材料的基本特性和半导体器件的工作机理，就应熟悉电子在半导体中的状态——一个电子可以处于怎样的状态，能以什么方式运动。固体的能带理论就是关于在完整晶体中的单电子运动状态的理论。由于相应单电子状态的一些能量谱值彼此相距很近，构成一些准连续能带，因此人们常把这一理论称为能带论。根据能带论，能够阐明绝大多数有关半导体中电子运动的现象。但由于它毕竟是近似理论，尚有待于进一步改进和发展。

在固体物理学中，在量子力学的基础上对能带论已作了比较深入地研讨，但因它是建立半导体理论的基础，因此在这里仍有必要对能带论的一些基本概念和重要结论作一概述。本章先定性地叙述能带论以及能带结构，然后介绍本征半导体和杂质半导体的导电机构。

§ 1-1 电子的运动状态和能级

首先回忆一下原子中的电子状态和自由空间中的电子状态，其目的不仅是为了便于用定性的方法来说明半导体中电子的状态，而且通过比较，也有助于了解它们之间的有机联系。

一、原子中电子的状态和能级

经典和半经典的原子理论认为，原子中的电子围绕着带正电的原子核而运动。它们分布在内外许多层轨道上，每层的轨道对应于确定的能量。

电子的运动服从量子力学的规律，而不能用经典力学中的轨道来描述。按照量子理论，电子应处于一系列特定的运动状态——量子态中。在每个量子态中，电子的能量是确定的，通常称为能级。它们在空间有一定的几率分布。现在在讨论电子的运动时，有时仍采用“轨道”这个术语，不过这时所指的量子化轨道实际上只是说电子是以一定的几率出现在空间各处。

要完全描述原子中一个电子的状态，必须指出此状态下电子的能量、角动量、“轨道”平面在外场中的取向以及电子自旋的方向。而表征电子状态的物理量又都是量子化的，它们分别满足一定的量子化条件，并相应的引出了四个量子数： n 、 l 、 m 和 s 。主量子数 n 的可取值为1、2、3…等，它决定电子的能量；角量子数 l ，它决定电子运动的角动量的大小并决定其轨道的形状，对同一个主量子数 n ， l 的可取值为0、1、2、…($n-1$)；磁量子数 m ，它决定轨道角动量在空间的方位，对同一个角量子数 l ， m 的可取值为0、 ± 1 、 $\pm 2 \cdots \pm l$ ，共有 $2l+1$ 个不同的取值；自旋量子数 s ，它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 s 只能有两个取值，分别为 $+1/2$ 和 $-1/2$ 。若计入自旋，则上述的每一种可能的状态数均应增加一倍。由

此可见,若 n 、 l 、 m 、 s 这四个量子数确定了,则表征电子状态的四个物理量就完全确定了,也就是说,电子的运动状态完全确定了。而四个量子数中只要有一个量子数不同,那么,它们所描述的电子状态就不同。所以可以用一组 (n, l, m, s) ,即四个量子数来表示原子中一个可能的电子状态。

在每个确定的量子态中,其相应的能量也是确定的。为形象化起见,人们往往按某一比例以一定高度的水平线代表一定的能量,并把这些状态的能量按大小排列,犹如台阶,故常称其为能级。它在物理学中应用非常普遍。图1.1-1为氢原子的能级图。

另一种形象化描述原子内部电子分布状态的方法是用电子壳层来描述。原子中各个电子都处于各自的一定能量状态中,能量越大的电子,离核的平均距离越远。原子中的各电子,按其能量的大小分布在不同距离的几个“壳层”中。同一壳层中的电子具有相同的主量子数,各层由核向外排列,依次称为 K 、 L 、 M 、 N …壳层,分别对应于 $n = 1, 2, 3, 4$ …的状态。又由于具有同一主量子数的各电子可有不同的轨道角动量,所以每一壳层又可分为几个支壳层。对应于

表征角动量的量子数 l 的可取值为 $0, 1, 2, \dots, n-1$ 的支壳层,分别称为 s, p, d, f …支壳层,例如在 M ($n = 3$)壳层中,就有 s, p, d 三个支壳层。各个支壳层常用 n 和 l 两个量子数表示, n 用 $1, 2, 3, \dots, l$ 用 s, p, d, f …表示。于是第三壳层中的三个支壳层可表示为 $3s, 3p$ 和 $3d$;余此类推。一般地说,如 n 相同,则 l 越大,能量越高;如 l 相同,则 n 愈大,能量越高;如 n 和 l 同时变更,情况就不那么简单了,有人从光谱实验数据的归纳中得到了近似的规律,在这就不作介绍了。

上面回顾了原子中的各种可能的电子状态和它们的能级高低。现在要问:原子核外电子是怎样分布在这些可能的状态呢?或者说,哪些量子态是被电子所占据,哪些量子态是空着的呢?根据大量实验事实归结,原子中核外电子在壳层上的分布必须遵从两个原理:①泡利不相容原理,即原子中的每一个量子态最多只能容纳一个电子。显而易见,各个电子壳层和支壳层中量子态数目,也就是最多可容纳的电子数目,分别为 $2n^2$ 和 $2(2l+1)$ 。如在 K, L, M …壳层中最多只能有 $2, 8, 18$ …个电子; s, p, d …支壳层中最多只能有 $2, 6, 10$ …个电子。②能量最低原理,即原子中的电子在不违背泡利原理的原则下,总是先占据能量最低的量子态。这样原子体系的能量是最小的,其状态也是最稳定的。

电子在原子中的状态及其填充情况常用电子组态表示,其方法是在各支壳层(s, p, d …)电子状态的右上角标出相应支壳层中实有的电子数。例如硅原子基态电子共14个,其电子组态为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ 。完全填满壳层的电子,由于它们与原子核结合得特别牢固,不参与原子间化学键的形成,常称其为内电子。处于未被填满的外壳层中的电子,由于它们决定元素的原子价,故称其为价电子。

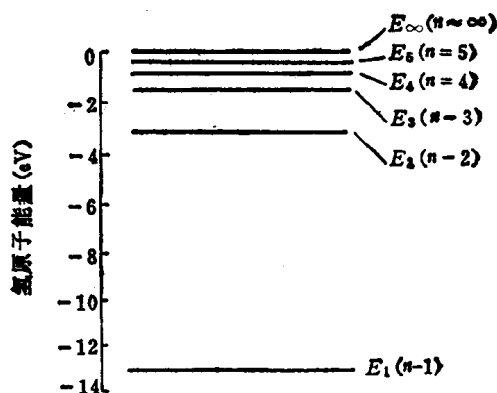


图1.1-1 氢原子能级图

总之，在单个的原子中，电子运动的特点是，它们的运动状态是一些局限在原子核周围的局部化量子态，其能级取一系列分离值。

二、自由空间中的电子运动状态

在不随位置而变化的恒定势场（如设其为零）的自由空间中，电子的运动状态满足薛定谔方程

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}) \quad (1.1-1)$$

式中 $\hbar = h/2\pi$ ， h 为普朗克常数， m_0 为电子的惯性质量， \vec{r} 为位矢， $\psi(\vec{r})$ 为本征函数， E 为能量本征值。

薛定谔方程 (1.1-1) 的解为一平面波

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = A e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (1.1-2)$$

式中 A 是一常数，代表振幅， \vec{k} 为平面波的波矢量， \vec{k} 的方向是波的传播方向， \vec{k} 的大小（波数）是平面波波长的倒数，即 $k = |\vec{k}| = 1/\lambda$ （应当注意到，如果波函数用 $\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = A e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$ 表示，则有 $k = 2\pi/\lambda$ ）。波矢 \vec{k} 起着量子数的作用，可用来描述自由电子的运动状态。

根据波函数的意义，电子在空间某一点出现的几率与波函数在该点的强度（即 $|\psi|^2 = \psi\psi^*$ ）成正比。对于自由空间中的电子， $\psi\psi^* = A^2$ ，即在空间各点波函数的强度相等，这也就是说，电子在空间各点出现的几率相同，这反映了电子在自由空间中的自由运动。

对于波矢为 \vec{k} 的电子状态，电子有确定的能量 E ，动量 \vec{p} 和速度 \vec{v} ，它们与波矢 \vec{k} 分别有如下关系

$$\vec{p} = m_0 \vec{v} = \hbar \vec{k} \quad (1.1-3)$$

$$\vec{v} = \hbar \vec{k} / m_0 \quad (1.1-4)$$

$$E = p^2 / 2m_0 = \hbar^2 k^2 / 2m_0 \quad (1.1-5)$$

利用 (1.1-5) 式，也可把速度的公式改写为

$$\vec{v} = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} E(\vec{k}) \quad (1.1-6)$$

图 1.1-2 是自由电子的 E 与 k 的关系曲线，呈抛物线形状。由于波矢 \vec{k} 可连续变化，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。

若自由空间是有限的区域，则需考虑其边界条件，如要求电子的波函数 (1.1-2) 式满足周期性边界条件，则 \vec{k} 的取值是不连续的，即 \vec{k} 只能取彼此靠得很近的分立值，相应的能级也彼此靠得很近，仍可近似地认为形成连续能谱。

研究比较复杂的问题，常需要把问题进行简化，既体现由简入繁的研究方法。因此对于自由空间中的电子运动状态，为了简化，对于一维情况，电子运动遵守的薛定谔方程为

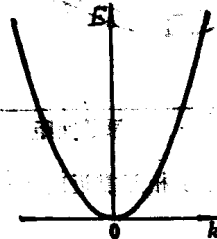


图 1.1-2 自由电子的能量曲线

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = E\psi(x) \quad (1.1-7)$$

其解为

$$\psi(x) = Ae^{i2\pi kx} \quad (1.1-8)$$

三、原子中的能级和固体中的能带

虽然固体中的电子状态不同于原子中的电子状态，但固体却由大量的分立的原子凝聚而成，因此两者的电子状态必定存在着某种联系。通过对它们电子状态之间的相互联系进行定性的分析，可以获得固体中能带形成的初步了解。如需深入的定量分析研究，则只有依靠量子力学去进行了。

现假设固体是由 N 个相同的原子聚集而成。当 N 个原子彼此相距很远时，它们之间的相互作用可以忽略，其能级就等于孤立原子的能级，并且是 N 重简并的。如果 N 个原子逐渐靠近，它们之间的相互作用就会逐渐增强。显然，首先是最外层电子波函数或“轨道”发生重叠，这时相应于孤立原子的电子能级，由于原子之间的相互作用，简并将被解除。原来具有相同能值的 N 个能级便分裂成具有不同能值的 N 个能级。原子间距越小，它们的相互作用越大，波函数的交叠也越大，则分裂出来的能级的能量间距也越大。图1.1-3表示由原子相互靠近时形成能带的示意图。由于固体中包含的原子数 N 很大，分裂出来的能级将是十分密集的。它们形成一个能量上准连续的能带，称为允许能带。由不同的原子能级所形成的允许能带之间一般隔着禁止能带，简称禁带。

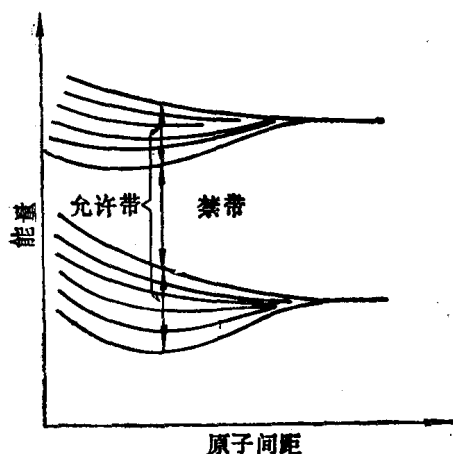


图1.1-3 原子相互靠近时形成能带的示意图

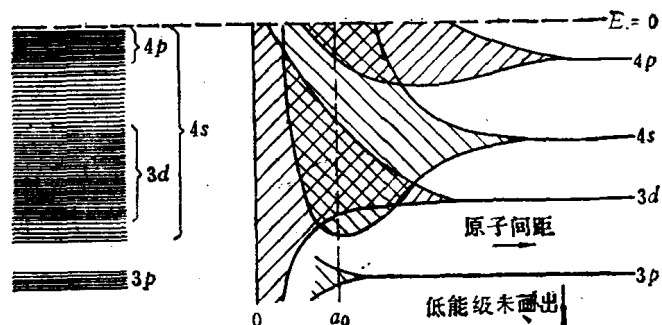


图1.1-4 铜的能带示意图

当 N 个原子结合成固体时，内外各层电子波函数或轨道都有不同程度的交叠，电子则不再完全局限于一定的原子，而可以由一个原子转移到相邻的原子上去，这样电子将可以在整个晶体中运动。人们常把电子在固体中这种运动特性称为电子的共有化运动。

如上所述，形成固体以后，孤立原子每一能级将形成一个能带。如果有关原子能级是非简并的，那么由它形成的能带将包含 N 个能级。根据泡利不相容原理，每个电子能级最多只能容纳自旋相反的两个电子。即该能带只能容纳 $2N$ 个电子。由 s 能级形成的

能带就属于这种情况。在碱金属（如钠、钾）中每个原子只有一个价电子，因此在该种金属中，相应的能带只被 N 个电子所占据，即为半满，由于不满能带才具有导电性，因此该种金属表现出良好的导电性质。

但实际情况要比上面所说的固体能带与原子能级之间的简单的对应关系更为复杂。例如，对于碱土金属钙、镁等，存在两个 s 电子。这些电子按理说正好填满相应的能带，由于满带电子不参与导电，它们似乎应为绝缘体，但实际上在这些金属中，该能带和较高的带在能量上发生了交叠，在这些带中电子仍是部分填充的。因此仍表现出金属的导电性。图1.1-4是铜的能带示意图。

由图可见，这里还发生了多能带的交叠问题。在金刚石和半导体Ge、Si中情形就更为复杂一些。这些原子都有四个价电子。在原子状态中2个处于 s 态，2个处于 p 态。在形成晶体后似应形成两个与 s 态和 p 态相对应的带，一个包含 N 个状态，另一个和三重 p 态对应的带则包含 $3N$ 个态，该带应只是部分被电子占据的，似应为导体，但实际上金刚石是绝缘体，Ge、Si则是典型的半导体。这是因为发生了轨道杂化之故。图1.1-5是金刚石结构的能带示意图。在由于轨道杂化重新组合成的两个能带中各包含 $2N$ 个状态，较低的一个能带正好容纳 $4N$ 个价电子，它们相应于共价键中的电子。这个带通常称为价带，与成键态相对应。而上面的能带则是个空带，通常称为导带，相应于反成键态。在金刚石中这样两个带之间的间距（禁带宽度）很大，导带中基本上没有电子，因此表现出绝缘性。而在Si、Ge中禁带较窄，在较高温度下可以有少量的电子从价带激发到导带，因而表现出半导体性。

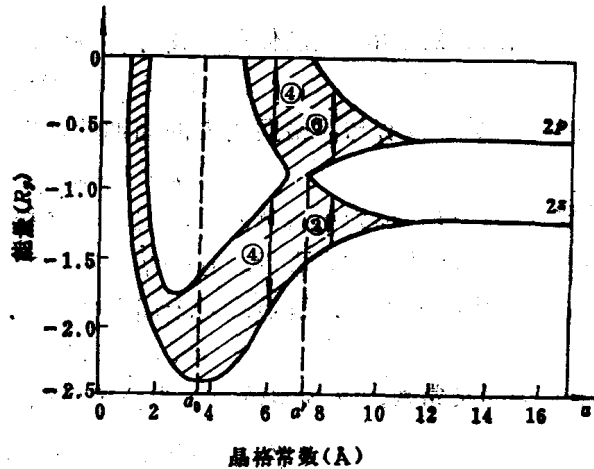


图1.1-5 金刚石结构中 s 态和 p 态的重新组合能带
(图中, $R_0 = 13.6\text{eV}$, 称里德伯能量)

四、晶体中的电子状态

要想具体了解晶体中的电子状态，即这些状态取什么样的能值，取不同能值的电子如何运动（电子波函数）等，也就是说，要从理论上认识晶体中的电子状态，就必须依靠具体的量子力学的计算，并且还需与科学实验相结合。由于研究晶体中电子状态是一多体问题，故对晶体系统要严格求解量子力学方程是完全不可能的。不过对这样系统作某种近似描述却是完全可能的，关于晶体的能带论就是这种近似理论，它建立在单电子近似的基础上。这种近似把其它电子对某一电子的相互作用，看成是叠加在原子实的周期势场上的等效平均场。这就是说，把电子的运动看作是相互独立的，所有其它电子对某一电子的作用只归结为产生一个固定的电荷分布和与之相联系的附加平均势场。这样便把一个多电子问题简化为单电子问题，关于能带论问题在固体物理中已作过比较深入地研讨。但因半导体中的电子状态，是半导体物理学的基本知识，因此这里只着重就带论的一些基本概念和主要结论作一概述。

1. 布洛赫波

晶体中作共有化运动的电子，要受到周期性势场 $V(\vec{r})$ 的作用，它们的势能 $V(\vec{r})$ 具有晶格的周期性，即

$$V(\vec{r} + \vec{R}_m) = V(\vec{r}) \quad (1.1-9)$$

式中 \vec{r} 为位矢， \vec{R}_m 为任意一个晶格矢量。

为了计算具体晶体中的本征态和相应的能量本征值，必须对单个电子求解薛定谔方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}) \quad (1.1-10)$$

布洛赫已经证明，在晶体的周期性势场中，电子的波函数具有如下形式

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i2\pi\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (1.1-11)$$

式中 $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ 是一具有与晶格同周期的周期性函数，即

$$u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}_m) = u_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (1.1-12)$$

波函数 (1.1-11) 称为布洛赫函数，也称布洛赫波。这也就是说，薛定谔方程 (1.1-10) 的解可以用布洛赫函数来表示。这一结论称为布洛赫定理。

为了简化，考虑一维情形，对于周期性势场与上述各关系相应地分别有如下关系：

$$V(x) = V(x + na) \quad (1.1-13)$$

(式中 a 为晶格常数， n 为常数， x 为位置坐标。)

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x) \right] \psi(x) = E \psi(x) \quad (1.1-14)$$

$$\psi_k(x) = e^{i2\pi kx} u_k(x) \quad (1.1-15)$$

$$u_k(x + na) = u_k(x) \quad (1.1-16)$$

由上可见，式 (1.1-11) 或 (1.1-15) 的布洛赫函数与自由电子波函数 $A \exp(i2\pi kx)$ 相比，只差一个周期性因子 $u_k(x)$ 。自由电子的波函数代表平面波。因此布洛赫波为一被周期函数 $u_k(x)$ 所调制的平面波。 $u_k(x)$ 反映了晶体周期性势场对电子运动的影响，自由电子在空间各点出现的几率相等。但布洛赫的因子 $u_k(x)$ 说明，晶体中的电子在原胞中不同位置上出现的几率不同 ($|\psi\psi^*| = |u_k(x)u_k^*(x)|$)，正像在单个原子中原子实的势场对电子波函数的影响一样。因此 $u_k(x)$ 反映电子在每个原子附近运动的情况。另一方面由于 \hbar 是实数，因子 $\exp(i2\pi kx)$ 表明，在晶体中电子不再是局域化的，而是扩展于整个晶体之中。事实上在晶体中不同原胞的各等价位置上电子出现的几率相同，即有 $|\psi(x)|^2 = |\psi(x+a)|^2$ 。因此，因子 $\exp(i2\pi kx)$ 反映了晶体中电子的共有化，与自由电子的运动有某些相似之处。

和自由电子不同的是，对于自由电子，波矢为 \vec{k} 的状态具有确定的动量。但对于晶体中的电子，布洛赫波的形式说明，波矢为 \vec{k} 的状态并不具有确定的动量。因此 $\hbar\vec{k}$ 或 $\hbar k$ 不再具有严格意义下的动量的含义。但以后可以看到，它仍具有类似于动量的性质。通常把

$$\vec{p} = \hbar\vec{k} \quad (1.1-17)$$

称为晶体动量或准动量。

2. 能带 ($E-k$ 关系)

可以证明，对于无限晶体，波矢 \vec{k} 可以连续取值；对于某一确定的 \vec{k} 值，方程 (1.1-10)

存在一系列分立的能量本征值 $E_{n\vec{k}}$ 和相应的本征函数 $\psi_{n\vec{k}}(\vec{r})$ 。能量本征值 E_n 随波矢 \vec{k} 是连续变化的，可以写作 $E_n(\vec{k})$ 。可以用 \vec{k} 和 n 来表征电子状态。

但在晶体中，由于存在平移对称性，可以用来表征某一确定电子状态的 \vec{k} 并不是唯一的。也已证明，由下式给出的波矢 \vec{k}'

$$\vec{k}' = \vec{k} + \vec{K}_n \quad (1.1-18)$$

同样可以用来表征由 \vec{k} 所表征的电子状态。上式中的 \vec{K}_n 为倒格矢

$$\vec{K}_n = n_1 \vec{b}_1 + n_2 \vec{b}_2 + n_3 \vec{b}_3 \quad (1.1-19)$$

式中 n_1, n_2, n_3 为整数， $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ 为倒格子基矢。

为了简单起见，如仍考虑一维情形，这时式 (1.1-18) 可以写作

$$k' = k + n/a \quad (1.1-20)$$

事实上，总可以把式 (1.1-15) 的布洛赫波函数写作

$$\psi(x) = e^{i2\pi(k + \frac{n}{a})x} \left[u_n(x) e^{-\frac{i2\pi nx}{a}} \right] \quad (1.1-21)$$

上式中方括号中的函数仍是以晶格常数 a 为周期的函数。只要以 $x+la$ (l 为整数) 代替其中的 x 就可以证明这一点。(对于三维情形可得到同样的结论。)

这样，在晶体中 $E(k)$ 也是 k 的周期性函数，周期为 $1/a$ ，即

$$E_n(k) = E_n\left(k + \frac{n}{a}\right) \quad (1.1-22)$$

k 与 $k + (n/a)$ 表示相同的状态。 $E_n(k)$ 与 k 的关系曲线如图 1.1-6 所示。图中横坐标表示波矢 k ，虚线表示自由电子的 $E(k)$ 和 k 的抛物线关系曲线，实线表示周期性势场中电子的 $E(k)$ 和 k 的关系曲线。

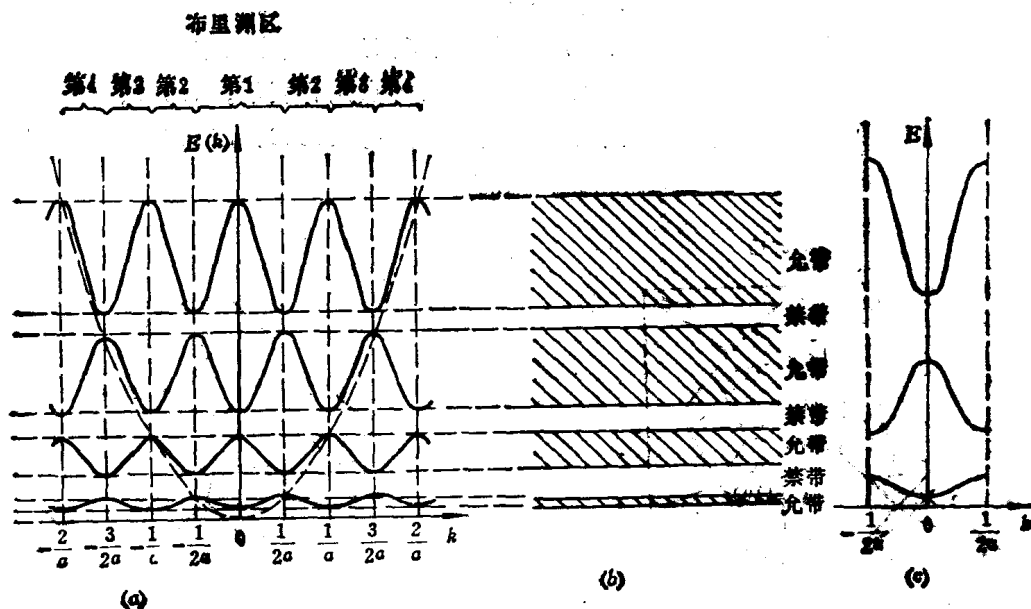


图1.1-6 $E(k)$ 和 k 的关系

由图 1.1-6 可见，对应于不同的 n ，电子状态分别被限制在一定能量间隔内，分别属于不同的能带。当

$$k = \frac{n}{2a} \quad (n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \quad (1.1-23)$$

时, 能量出现不连续, 相邻的能带之间存在一定的能量间隙, 在其中不存在电子状态, 为禁带。图 1.1-6 给出的是一种简单的 $E-k$ 关系, 具体的 $E-k$ 关系取决于实际晶体中的周期性势场。

应该指出 $E-\vec{k}$ 关系总是中心对称的, 即对每一个能带应有

$$E_n(\vec{k}) = E_n(-\vec{k}) \quad (1.1-24)$$

3. 布里渊区

如前所述, 由式 (1.1-18) 和 (1.1-20) 所给出的波矢 \vec{k} 可用来表征同一电子状态。显然, 这些 \vec{k} 值分别处于倒格子的不同原胞的等价点上。因此, 为了表征晶体中不同的电子状态, 只需把 \vec{k} 值限制在 \vec{k} 空间一个倒格子原胞的范围内。这时, 对于某一确定的电子状态, \vec{k} 值将是唯一的。例如, 对于一维情形, 可把 k 值限制在 $-1/2a \sim 1/2a$ 范围内 (对于一维情形, 倒格子原胞的“体积”为 $1/a$), 称为简约布里渊区(第一布里渊区), 如图 1.1-6 (c) 所示。而将其它区域移动 n/a 合并到第一区。在考虑能带结构时, 只需考虑简约布里渊区就够了。在简约布里渊区内 $E-k$ 关系是多值函数, 仍记为 $E_n(\vec{k})$, n 是能带的编号。

关于三维晶格的布里渊区, Ge、Si 等半导体都属于金刚石型结构, 金刚石结构(晶格)是个复式格子, 可认为是由两个面心立方的布拉伐格子沿立方单胞的空间对角线位移 $1/4$ 的长度套构而成。金刚石结构的原胞的取法同面心立方格子的原胞的取法相同, 原胞中包含两个不等价的原子。面心立方格子的倒格子是体心立方格子, 根据确定三维晶格的布里渊区的方法可以得到金刚石结构的简约布里渊区, 如图 1.1-7 所示。它是选取体心作为原点 ($\vec{k} = 0$) 的对称多面体, 它由一截角八面体所构成。原来的八个面呈六边形, 截角面形成六个正方形的面。图 1.1-7 中还标出了简约布里渊区中对称性较高的某些对称点和若干对称轴的常用符号或名称。例如 $\vec{k} = 0$ 的点用 Γ 表示。 $\langle 100 \rangle$ 、 $\langle 110 \rangle$ 和 $\langle 111 \rangle$ 方向布里渊区的边界点则分别用 X 、 K 和 L 表示等等。 $[100]$ 、 $[110]$ 和 $[111]$ 各轴分别是 Δ 轴、 Σ 轴和 Λ 轴。

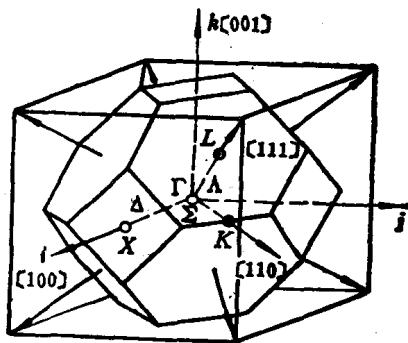


图1.1-7 金刚石结构的简约布里渊区

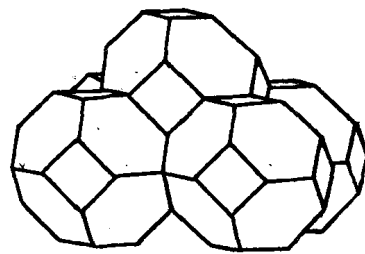


图1.1-8 维格纳-赛兹原胞的堆砌

Ⅱ-V 族化合物半导体大多是属于闪锌矿型结构, 它们的布里渊区也和上述的相同。

金刚石型结构依靠共价键结合起来, 例如 Si 原子有四个价电子, 它们分别和周围的四个 Si 原子组成共价键, 结合成晶体。金刚石型结构的结晶学原胞如图 1.1-9 (a) 所

示, 其 $\{100\}$ 面上的投影如图 1.1-9 (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”表示沿晶格对角线位移 1/4 的另一面心立方晶格上的原子, “•”表示共价键上的电子。

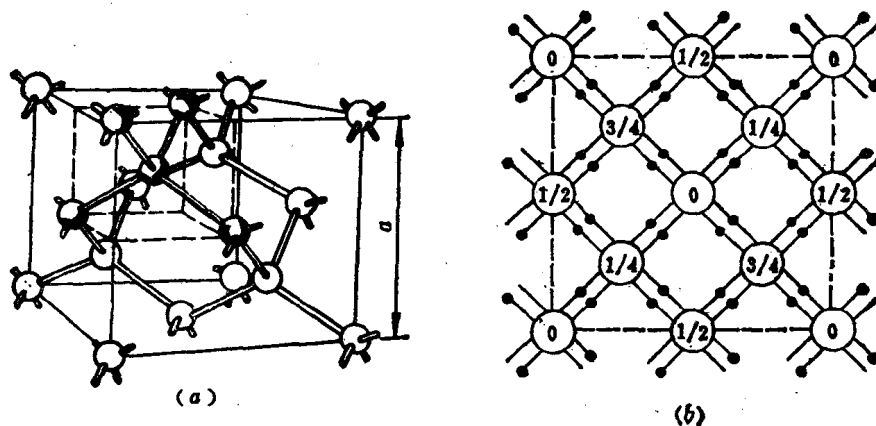


图1.1-9 金刚石型结构

4. 边界条件和 \vec{k} 的取值

实际晶体的体积 (因而所包含的原子数) 都是有限的。因此每个能带所包含的状态数是有限的。求解有限晶体内的电子状态 [或薛定谔方程 (1.1-10) 的解] 必须考虑边界条件的限制。根据周期性边界条件, 可以得出波矢 \vec{k} 只能取分立的数值。对边长为 L 的立方晶体, 波矢 \vec{k} 的三个分量 k_x 、 k_y 、 k_z 分别为

$$\left. \begin{aligned} k_x &= \frac{n_x}{L} \\ k_y &= \frac{n_y}{L} \\ k_z &= \frac{n_z}{L} \end{aligned} \right\} (n_x, n_y, n_z = 0, \pm 1, \pm 2 \dots) \quad (1.1-25)$$

因而可以证明, 每一个布里渊区中有 N 个 \vec{k} 状态, 而每一个 \vec{k} 状态对应有一个能量状态或能级, 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。即每一个能带包含的状态数正好等于原胞数 N 。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。

人们常用几何方法来标志电子的运动状态。以波矢 \vec{k} 的三个互相正交的分量 k_x 、 k_y 、 k_z 为坐标轴的直角坐标系所描写的空间为 \vec{k} 空间或波矢空间, 如图 1.1-10 所示。

由 (1.1-25) 式可知, 每一组 (n_x, n_y, n_z) 对应于 \vec{k} 空间的一点, 即可用来表示一个确定的 \vec{k} 值, 即一个确定的电子状态。取不同的 (n_x, n_y, n_z) 值, 可在 \vec{k} 空间

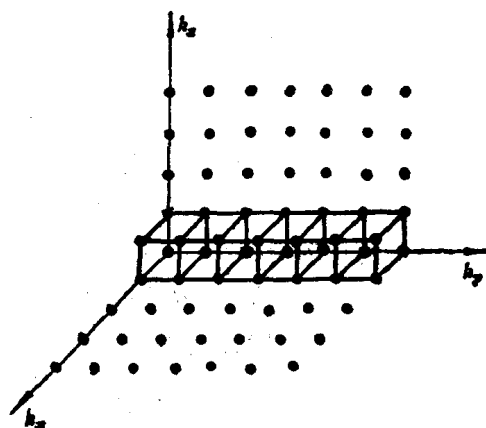


图1.1-10 \vec{k} 空间中的状态分布

中得到许多点, 它们代表许多不同的电子状态。因此 \vec{k} 空间点的密度就代表电子的状态密度, 由式 (1.1-25) 可见, 在 k_x 、 k_y 、 k_z 轴上的各取值间隔为

$$\Delta k_x, \Delta k_y, \Delta k_z = 1/L \quad (1.1-26)$$

可见, 在各轴上均为一系列等间距的点。因而在 \vec{k} 空间中每个状态的代表点占有的体积为 $1/L^3$ 或 $1/V$ 。由于在 \vec{k} 空间中状态的代表点是均匀的, 故其状态密度 g_k 为

$$g_k = V \quad (1.1-27)$$

若波函数表示为 $\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r})$ 时, 电子的状态密度 g_k 为

$$g_k = \left(\frac{L}{2\pi} \right)^3 = \frac{V}{(2\pi)^3} \quad (1.1-28)$$

于是, 在 \vec{k} 到 $\vec{k} + d\vec{k}$ 的体积元 $d\vec{k}$ 内的电子状态数 $dg(k)$ 为

$$dg(k) = V d\vec{k} = V dk_x \cdot dk_y \cdot dk_z \quad (1.1-29)$$

而在 k 到 $k + dk$ 的球壳中的电子状态数 $dg(k)$ 为

$$dg(k) = V 4\pi k^2 dk \quad (1.1-30)$$

§ 1-2 在外力作用下晶体中电子的运动

一、电子的平均速度

对于波矢为 \vec{k} 的自由电子, 其平均速度 \vec{v} 可表示为

$$\vec{v} = (1/\hbar) \nabla_{\vec{k}} E \quad (1.2-1)$$

量子力学表明, 电子的运动可以看作由一些波长和传播方向都彼此相差很少的波的叠加而组成的波包的运动, 波包中心 (波包振幅具有最大值的坐标点) 移动的速度——群速度, 等于电子处于波包中心那个状态所具有的平均速度, 就是电子运动的平均速度。

晶体中电子在周期性势场中运动, 电子运动的平均速度与能量之间有什么样的关系呢? 与自由电子类似, 电子的运动可以看做由一些波长和传播方向都彼此非常靠近的布洛赫波组成的波包的运动, 波包的群速度就是晶体中电子运动的平均速度。可以证明, 对于晶体中电子, 关系式 (1.2-1) 仍然成立^[10]。

二、电子的加速度

半导体器件多在一定的外加电压下工作, 半导体内部随产生外加电场, 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。现就一般情况讨论, 在外力作用下, 晶体中电子的运动规律。

在外力 \vec{F} 作用下, 在 dt 时间内, 电子的位移 $d\vec{s} = \vec{v} dt$, 外力对电子所做的功等于电子在同时间内能量的变化; 即

$$dE = \vec{F} \cdot d\vec{s} = \vec{F} \cdot \vec{v} dt = \vec{F} \cdot \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} E dt \quad (1.2-2)$$

既然外力使电子的能量发生变化, 其 \vec{k} 值必发生相应的变化

$$dE = \nabla_{\vec{k}} E \cdot d\vec{k} = \nabla_{\vec{k}} E \cdot \frac{d\vec{k}}{dt} \cdot dt \quad (1.2-3)$$

由 (1.2-2) 和 (1.2-3) 两式可得

$$h \frac{d\vec{k}}{dt} = \frac{d\vec{P}}{dt} = \vec{F} \quad (1.2-4)$$

式中 $\vec{P} = h\vec{k}$, 为准动量。正是 (1.2-4) 式说明 $\vec{P} = h\vec{k}$ 具有类似于自由电子动量的性质。该式还说明, 在外力作用下, 电子的波矢 \vec{k} 不断改变, 其变化率与外力成正比。如为外电场力, 电子受力 $\vec{F} = -q\vec{E}$, \vec{E} 为电场强度, q 为电子电荷。

因为电子的速度 \vec{v} 与波矢 \vec{k} 有关, 既然 \vec{k} 状态随时间不断变化, 则电子的速度必然不断变化, 于是由式 (1.2-1) 和 (1.2-4) 可以导出晶体中电子的加速度

$$a = \frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{1}{h} \frac{d}{dt} (\nabla_{\vec{k}} E) = \frac{1}{h} \left(\frac{d\vec{k}}{dt} \cdot \nabla_{\vec{k}} \right) \nabla_{\vec{k}} E = \frac{1}{h^2} (\vec{F} \cdot \nabla_{\vec{k}}) \nabla_{\vec{k}} E \quad (1.2-5)$$

可把上式写成张量的形式

$$\frac{d\vec{v}}{dt} = \left(\frac{1}{m_{\alpha\beta}} \right) \vec{F} \quad (1.2-6)$$

式中 $m_{\alpha\beta}$ 为有效质量, $1/m_{\alpha\beta}$ 为一张量, 称为倒有效质量张量, 它由下式给出

$$\left(\frac{1}{m_{\alpha\beta}} \right) = \frac{1}{h^2} \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial k_x^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_z} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial k_y \partial k_x} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_y^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_y \partial k_z} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial k_z \partial k_x} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_z \partial k_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_z^2} \end{pmatrix} \quad (1.2-7)$$

其中 α 和 β 可以取做 x 、 y 、 z 。

由式 (1.2-6) 可见, 引进电子有效质量 ($1/m_{\alpha\beta}$) 后, 晶体中所受的外力与加速度的关系和牛顿第二定律类似, 只是用电子有效质量 ($1/m_{\alpha\beta}$) 代替了电子的惯性质量 ($1/m_0$)。一般来说, 该张量是 \vec{k} 的函数。

式 (1.2-6) 的分量形式可写成下面形式

$$\frac{dv_x}{dt} = \frac{1}{h^2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial k_x^2} F_x + \frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_y} F_y + \frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_z} F_z \right) \text{ 等等} \quad (1.2-8)$$

由式 (1.2-7) 给出的张量为一对称张量, 因此总可以选择适当的坐标系, 使该张量在 \vec{k} 空间给定的点对角化, 使非对角线元素为零, 而且把对角线元素写成 $1/m_x$ 、 $1/m_y$ 、 $1/m_z$ 时, 方程 (1.2-8) 简化成简单的形式

$$\left. \begin{aligned} m_x \frac{dv_x}{dt} &= F_x \\ m_y \frac{dv_y}{dt} &= F_y \\ m_z \frac{dv_z}{dt} &= F_z \end{aligned} \right\} \quad (1.2-9)$$

若 $m_x = m_y = m_z = m_x^*$ 时, 可进一步简化为

$$m_x^* \frac{d\vec{v}}{dt} = \vec{F} \quad (1.2-10)$$