

半导体物理学

刘恩科 朱秉升 罗晋生 等

JY11/115/08

国防工业出版社

内 容 简 介

本书全面地论述了半导体物理的基础知识,内容包括单晶半导体的晶格结构、半导体中的电子状态、杂质和缺陷能级、载流子的统计分布、非平衡载流子及载流子的运动规律;讨论了P-n结、异质结、金属半导体接触,表面及MIS结构等半导体表面与界面问题;介绍了半导体的光、热、磁、压阻等物理现象;最后较全面地介绍了非晶态半导体的基本特性。

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技术人员阅读参考。

半 导 体 物 理 学

刘恩科 朱秉升 罗晋生 等

责任编辑: 程其眉

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 各地新华书店经售

国防工业出版社印刷厂印刷

787×1092 1/16 印张24 553千字

1989年5月第一版 1989年5月第一次印刷 印数: 0,001—2,000册

ISBN 7-118-00491-X/TN·94 定价: 4.75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、中等专业学校工科电子类专业教材的编审、出版的组织工作。由于各有关院校及参与编审工作的广大教师共同努力，有关出版社的紧密配合，从1978年至1985年，已编审、出版了两轮教材，正在陆续供给高等学校和中等专业学校教学使用。

为了使工科电子类专业教材能更好地适应“三个面向”的需要，贯彻“努力提高教材质量，逐步实现教材多样化，增加不同品种、不同层次、不同学术观点、不同风格、不同改革试验的教材”的精神，我部所属的七个高等学校教材编审委员会和两个中等专业学校教材编审委员会，在总结前两轮教材工作的基础上，结合教育形势的发展和教学改革的需要，制订了1986~1990年的“七五”（第三轮）教材编审出版规划。列入规划的教材、实验教材、教学参考书等近400种选题。这批教材的评选推荐和编写工作由各编委会直接组织进行。

这批教材的书稿，是从通过教学实践、师生反映较好的讲义中经院校推荐，由编审委员会（小组）评选择优产生出来的。广大编审者、各编审委员会和有关出版社为保证教材的出版和提高教材的质量，作出了不懈的努力。

限于水平和经验，这批教材的编审、出版工作还会有缺点和不足之处，希望使用教材的单位，广大教师和同学积极提出批评建议，共同为不断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

本教材按照电子工业部的工科电子类专业教材 1986~1990 年编审出版规划, 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”编审小组征稿, 推荐出版, 责任编辑李卫。

本书第一版于 1979 年 12 月由国防工业出版社出版。第二版于 1984 年 5 月由上海科学技术出版社出版。本教材于 1987 年 12 月获电子工业部 1977~1985 年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。

按编审小组意见, 这次再次修订出版后的参考学时数为 120 学时。全书共十三章, 第一、二章讨论完整的与含有杂质、缺陷的半导体中电子状态, 适当增加了一些四元化合物的能带; 第三章讨论平衡载流子的统计分布; 第四章在定性介绍散射概念的基础上讨论电导问题, 并介绍了热载流子和耿氏效应; 第五章讨论非平衡载流子的产生、复合及其运动规律; 第六、七、八、九章讨论半导体表面和界面问题, 包括 p-n 结、金属半导体接触、表面及 MIS 结构及异质结, 补充介绍了半导体超晶格; 第十、十一、十二章分别介绍了半导体的光、热、磁、压阻等物理现象, 补充了磁光、声电及量子化霍尔效应; 最后, 补充了第十三章, 较全面地介绍了非晶态半导体的基本性质和理论。

本书由刘恩科主编。其中第一、四、十一、十二章由刘恩科编写; 第二、三、六、九章由朱乘升编写; 第八、十三章由罗晋生编写; 第五、七章由亢润民编写; 第十章由屠善洁编写, 附录由刘恩科、亢润民整理。

这次由刘恩科修订第一、四、七、十、十一、十二章和第九章部分内容; 朱乘升修订第二、三、五、六、九章; 罗晋生修订第八章。本书经西安电子科技大学周南生同志主审, 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

主要参数符号表	1
第一章 半导体中的电子状态	5
§ 1.1 半导体的晶格结构和结合性质	5
§ 1.2 半导体中的电子状态和能带	7
§ 1.3 半导体中电子的运动 有效质量	15
§ 1.4 本征半导体的导电机构 空穴	18
§ 1.5 回旋共振	20
§ 1.6 硅和锗的能带结构	23
§ 1.7 III-V族化合物半导体的能带结构	28
习题	31
参考资料	31
第二章 半导体中杂质和缺陷能级	33
§ 2.1 硅、锗晶体中的杂质能级	33
§ 2.2 III-V族化合物中的杂质能级	41
§ 2.3 缺陷 位错能级	45
参考资料	48
第三章 半导体中载流子的统计分布	50
§ 3.1 状态密度	50
§ 3.2 费米能级和载流子的统计分布	53
§ 3.3 本征半导体的载流子浓度	58
§ 3.4 杂质半导体的载流子浓度	61
§ 3.5 一般情况下的载流子统计分布	71
§ 3.6 简并半导体	75
补充材料: 电子占据杂质能级的几率	80
习题	83
参考资料	84
第四章 半导体的导电性	86
§ 4.1 载流子的漂移运动 迁移率	86
§ 4.2 载流子的散射	88
§ 4.3 迁移率与杂质浓度和温度的关系	96
§ 4.4 电阻率及其与杂质浓度和温度的关系	101
§ 4.5 玻耳兹曼方程 电导率的统计理论	103
§ 4.6 强电场下的效应 热载流子	107
§ 4.7 多能谷散射 耿氏效应	113
习题	117
参考资料	118

第五章 非平衡载流子	119
§ 5.1 非平衡载流子的注入与复合	119
§ 5.2 非平衡载流子的寿命	120
§ 5.3 准费米能级	122
§ 5.4 复合理论	123
§ 5.5 陷阱效应	132
§ 5.6 载流子的扩散运动	135
§ 5.7 载流子的漂移运动 爱因斯坦关系式	138
§ 5.8 连续性方程式	140
习题	145
参考资料	146
第六章 p-n 结	147
§ 6.1 p-n 结及其能带图	147
§ 6.2 p-n 结电流电压特性	153
§ 6.3 p-n 结电容	163
§ 6.4 p-n 结击穿	173
§ 6.5 p-n 结隧道效应	176
习题	178
参考资料	179
第七章 金属和半导体的接触	180
§ 7.1 金属半导体接触及其能级图	180
§ 7.2 金属半导体接触整流理论	185
§ 7.3 少数载流子的注入和欧姆接触	194
习题	197
参考资料	197
第八章 半导体表面与 MIS 结构	198
§ 8.1 表面态	198
§ 8.2 表面电场效应	201
§ 8.3 MIS 结构的电容-电压特性	209
§ 8.4 硅-二氧化硅系统的性质	216
§ 8.5 表面电导及迁移率	221
§ 8.6 表面电场对 p-n 结特性的影响	223
习题	229
参考资料	230
第九章 异质结	231
§ 9.1 异质结及其能带图	231
§ 9.2 异质结的电流运输机构	241
§ 9.3 异质结在器件中的应用	248
§ 9.4 半导体超晶格	250
参考资料	253

第十章 半导体的光学性质和光电与发光现象	256
§ 10.1 半导体的光学常数	255
§ 10.2 半导体的光吸收	258
§ 10.3 半导体的光电导	266
§ 10.4 半导体的光生伏特效应	273
§ 10.5 半导体发光	276
§ 10.6 半导体激光	279
习题	285
参考资料	286
第十一章 半导体的热电性质	287
§ 11.1 热电效应的一般描述	287
§ 11.2 半导体的温差电动势率	290
§ 11.3 半导体的珀耳帖效应	295
§ 11.4 半导体的汤姆孙效应	296
§ 11.5 半导体的热导率	297
§ 11.6 半导体热电效应的应用	300
习题	301
参考资料	301
第十二章 半导体磁和压阻效应	302
§ 12.1 霍尔效应	302
§ 12.2 磁阻效应	310
§ 12.3 磁光效应	314
§ 12.4 量子化霍尔效应	317
§ 12.5 热磁效应	319
§ 12.6 光磁电效应	322
§ 12.7 压阻效应	326
§ 12.8 声波和载流子的相互作用	333
习题	341
参考资料	341
第十三章 非晶态半导体	343
§ 13.1 非晶态半导体的结构	343
§ 13.2 非晶态半导体中的电子态	346
§ 13.3 非晶态半导体中的缺陷、隙态与掺杂效应	351
§ 13.4 非晶态半导体中的电学性质	357
§ 13.5 非晶态半导体中的光学性质	363
§ 13.6 α -Si:H的P-n结与金-半接触特性	367
参考资料	368
附录	369
附录1 常用物理常数和能量表达变换表	369
附表1-1 常用物理常数表	369
附表1-2 能量表达变换表	369

附录2 半导体材料物理性质表	369
附表2-1 IV族半导体材料的性质	369
附表2-2 III-V族半导体材料的性质	370
附表2-3 I-III族半导体材料的性质	371
附表2-4 IV-V族半导体材料的性质	371
附表2-5 III-V族三元化合物半导体材料的性质	372
参考资料	373

主要参数符号表

A	p-n 结面积	E_i	(1) 本征费米能级 (2) 禁带中部位置
A^*	有效里查逊常数	E_{iA}	受主界面态
A_{Mj}	冶金结面积	E_{iD}	施主界面态
A_s	栅极下面面积	E_c	复合中心能级
a	(1) 晶格常数 (2) 加速度	E_v	(1) 价带顶能量 (2) 非晶半导体价带顶迁移率边
B	磁感应强度	E_0	真空电子静止能量
b	(1) 宽度 (2) 电子与空穴迁移率之比	E_{op}	光学能隙
C	微分电容	E	电场强度
C_D	扩散电容	E_s	霍耳电场强度
C_{FB}	表面平带电容	\mathcal{E}_c	(1) 临界电场强度 (2) 导带形变势常数
C_0	氧化层电容	\mathcal{E}_v	价带形变势常数
C_s	表面微分电容	F	(1) 自由能 (2) 力
C_T	势垒电容	f	力
c	(1) 弹性模量 (2) 真空中光速	$f(E)$	费米分布函数
c_l	纵向弹性模量	$f_B(E)$	玻耳兹曼分布函数
c_t	横向弹性模量	$f_0(E)$	平衡态分布函数
D	(1) 电位移 (2) 双极扩散系数	f_{iA}	受主界面态分布函数
D_n	电子扩散系数	f_{iD}	施主界面态分布函数
D_0	杂质在 SiO ₂ 中扩散系数	G	(1) 载流子净产生率 (2) 光电导增益因子 (3) 应变计灵敏度
D_p	空穴扩散系数	G_{Fj}	场感应结耗尽层单位体积载流子产生率
d	厚度	G_{Mj}	冶金结耗尽层单位体积载流子产生率
E	电子能量	G_s	氧化层与硅界面完全耗尽时单位面积载流子的产生率
E_A	受主能级	g	(1) 激光增益系数 (2) 基态简并度
E_s	SiO ₂ 中扩散杂质激活能	$g(E)$	状态密度
E_c	(1) 导带底能量 (2) 非晶半导体导带底迁移率边	$g_v(E)$	导带底附近状态密度
E_D	施主能级		
E_F	费米能级		
E_F^e	电子准费米能级		
E_F^h	空穴准费米能级		
E_g	禁带宽度		

g_t	阈值增益	m_s	电导有效质量
$g_v(E)$	价带顶附近状态密度	m_{s0}	电子态密度有效质量
H	磁场强度	m_{sp}	空穴态密度有效质量
h	普朗克常数	m_l	纵向有效质量
\hbar	$h/2\pi$	m_n^*	电子有效质量
I	(1) 电流强度 (2) 光强度	m_p^*	空穴有效质量
I_F	正向电流强度	$(m_p)_h$	重空穴有效质量
I_G	势垒区产生电流强度	$(m_p)_l$	轻空穴有效质量
I_{sp}	场感应结耗尽区产生电流强度	m_t	横向有效质量
I_{sm}	冶金结耗尽区产生电流强度	N	(1) 原胞数 (2) 复数折射率
I_L	光生电流强度	N_A	受主浓度
I_p	峰值电流强度	N_s	导带有效状态密度
I_r	正向复合电流强度	N_D	施主浓度
I_s	反向饱和电流强度	N_{fs}	单位面积固定电荷数
I_{ss}	短路电流强度	N_i	电离杂质浓度
I_v	谷值电流强度	N_L	发光中心浓度
J	电流密度	N_{Na}	单位面积钠离子数
J_F	正向电流密度	N_s	(1) 单位面积界面态数 (2)
J_{FD}	正向扩散电流密度		两种材料交界处键密度
J_G	势垒区产生电流密度	ΔN_s	两种材料交界处悬挂键密度
J_n	电子电流密度	N_{ss}	单位能量间隔界面态数
J_p	空穴电流密度	N_{si}	单位表面积复合中心数
J_{RD}	反向扩散电流密度	N_t	复合中心浓度
J_r	势垒区复合电流密度	N_v	价带有效状态密度
J_s	反向饱和电流密度	N_v	变价对浓度
J_{sm}	扩散理论饱和电流密度	N_t	亲价对浓度
J_{sT}	热电子发射理论饱和电流密度	n	(1) 电子浓度 (2) 折射率
J_t	阈值电流密度	n_0	平衡电子浓度
j	能流密度	Δn	非平衡电子浓度
k	(1) 波矢量 (2) 消光系数	n_D	中性施主浓度
k_0	玻耳兹曼常数	n_D^+	电离施主浓度
L	样品线度	n_i	本征载流子浓度
L_D	德拜长度	n_{n0}	n型平衡电子浓度
L_n	电子扩散长度	n_p	p型电子浓度
L_p	空穴扩散长度	n_{p0}	p型平衡电子浓度
$L_p(E)$	空穴牵引长度	\bar{n}_q	平均声子数
l	(1) 长度 (2) 平均自由程	n_s	表面载流子浓度
l_n	电子平均自由程	n_t	复合中心能级上电子浓度
l_0	光学声子平均自由程	n_{t0}	n_t 的平衡值
m_0	电子惯性质量	n_l	E_F 与 E_t 重合时导带平衡电子

	浓度	r	(1) 复合几率 (2) 俘获系数
P	(1) 散射几率 (2) 隧道几率 (3) 爱廷豪森系数	r_n	电子俘获系数
P_a	吸收声子散射几率	r_p	空穴俘获系数
P_e	发射声子散射几率	S	里纪-勒杜克系数
P_i	电离杂质散射几率	S_n	电子扩散流密度
P_0	光学波散射几率	S_p	空穴扩散流密度
P_r	晶格散射几率	s	(1) 截面积 (2) 表面复合速度
p	(1) 空穴浓度 (2) 动量	$s_.$	电子激发几率
p_0	平衡空穴浓度	s_+	空穴激发几率
Δp	非平衡空穴浓度	T	(1) 透射系数 (2) 应力 (3) 温度
p_A	中性受主浓度	T_e	热电子温度
p_A^-	电离受主浓度	t	时间
p_{no}	n 型平衡空穴浓度	U	非平衡载流子复合率
p_p	p 型空穴浓度	U_d	直接净复合率
p_{p0}	p 型平衡空穴浓度	U_s	表面复合率
p_i	E_p 与 E_i 重合时价带平衡空穴浓度	u_{eff}	有效相关能
Q	(1) 光生载流子产生率 (2) 吸收热量 (3) 电荷面密度	u_s	声速
Q_B	强反型时电离受主负电荷面密度	V	(1) 电压 (2) 电势 (3) 体积
Q_{fs}	固定电荷面密度	V_B	$(E_i - E_F)/q$
Q_M	表面金属栅电荷面密度	V_{BR}	p-n 结击穿电压
Q_n	反型层中电子积累的电荷面密度	$V_{(BR)FJ}$	场感应结击穿电压
Q_{Na}	单位面积钠离子电荷	$V_{(BR)MJ}$	冶金结击穿电压
Q_s	表面电荷面密度	V_D	p-n 结接触电势差 (内建电势差)
q	(1) 电子电荷 (2) 格波波矢	V_F	正向偏压
qV_D	势垒高度	$V_{F\#}$	平带电压
$q\phi_{ns}$	金属与 n 型半导体接触时金属势垒高度	V_G	MOS 栅压
R	(1) 电阻 (2) 反射系数 (3) 复合率	V_H	霍耳电压
R_H	霍耳系数	V_J	势垒区压降
R_{H0}	弱场霍耳系数	V_m	金属表面处电势
$R_{\rightarrow\leftarrow}$	} 非平衡转移率	$V_{m'}$	金属-半导体接触电势差
$R_{\leftarrow\rightarrow}$		V_p	扩散区压降
		V_s	表面势
		V_T	开启电压
		V_w	热击穿电压
		\bar{v}_d	平均漂移速度
		v_T	热运动速度
		W	功函数

W_m	金属功函数	μ_H	霍耳迁移率
W_s	半导体功函数	μ_n	电子迁移率
X_c	临界势垒宽度	μ_{ns}	表面电子迁移率
X_D	p-n 结耗尽层宽度	μ_p	空穴迁移率
x_d	表面耗尽层宽度	μ_{ps}	表面空穴迁移率
x_{dm}	表面耗尽层宽度极大值	μ_r	相对导磁率
x_j	p-n 结结深	ν	频率
Y	杨氏模量	Ξ	形变势
\bar{Z}	平均配位数	ξ	横向磁阻系数
Z_c	临界配位数	π	(1) 压阻系数 (2) 珀耳帖系数
α	(1) 吸收系数 (2) 衰减系数 (3) 弥散系数	ρ	(1) 电阻率 (2) 体密度 (3) 空间电荷密度
α_j	杂质浓度梯度	ρ_i	本征电阻率
α_{sb}	塞贝克系数	ρ_n	n 型电阻率
α_s	(1) 电子电离率 (2) n 型材料塞贝克系数	ρ_p	p 型电阻率
α_p	(1) 空穴电离率 (2) p 型材料塞贝克系数	ρ_{xy}	(1) 霍耳电阻率 (2) 霍耳电阻
β	(1) 压缩系数 (2) 量子产额	ρ_H	霍耳电阻
γ	(1) 少子注入比 (2) 泊松比 (3) $\tau \sim E^r$	σ	(1) 电导率 (2) 俘获截面
δ (或 E_n)	$E_c - E_F$ 或 $E_F - E_v$	σ_e	电子俘获截面
ϵ	介电常数	σ_h	空穴俘获截面
ϵ_a	吸收一个声子的能量	σ_i	本征电导率
ϵ_e	发射一个声子的能量	σ_n	n 型材料电导率
ϵ_r	相对介电常数	σ_p	p 型材料电导率
ϵ_{r0}	氧化层相对介电常数	σ^T	汤姆孙系数
ϵ_{rs}	半导体的相对介电常数	σ_{\square}	表面电导率
ϵ_0	真空介电常数	σ_{min}	最小金属化电导率
η	(1) 能斯脱系数 (2) 压电系数 (3) 效率	σ_{xy}	(1) 霍耳电导率 (2) 霍耳电导
Θ	塞贝克电动势	τ	(1) 平均自由时间 (2) 寿命
θ	霍耳角	τ_n	电子寿命
κ	热导率	τ_p	空穴寿命
λ	(1) 波长 (2) 弹性系数	τ_R	弛豫时间
μ	(1) 迁移率 (2) 化学势 (3) 导磁率	τ_s	表面复合寿命
μ_0	(1) 弱场迁移率 (2) 真空导磁率	τ_V	体内复合寿命
		ϕ	声电势
		χ	(1) 电子亲和能 (2) 压缩系数
		ω	圆频率
		ω_D	扩散频率

第一章 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 半导体的晶格结构和结合性质

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四个价电子。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一样都属于金刚石型结构。这种结构的特点是：每个原子周围都有四个最近邻的原子，组成一个如图 1-1(a) 所示的正四面体结构。这四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，每个原子和周围四个原子组成四个共价键。上述四面体四个顶角原子又可以各通过四个共价键组成四个正四面体。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二个或三个共价键），它的配位数是 4。

在四面体结构的共价晶体中，四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 1 个 s 态和 3 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。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。

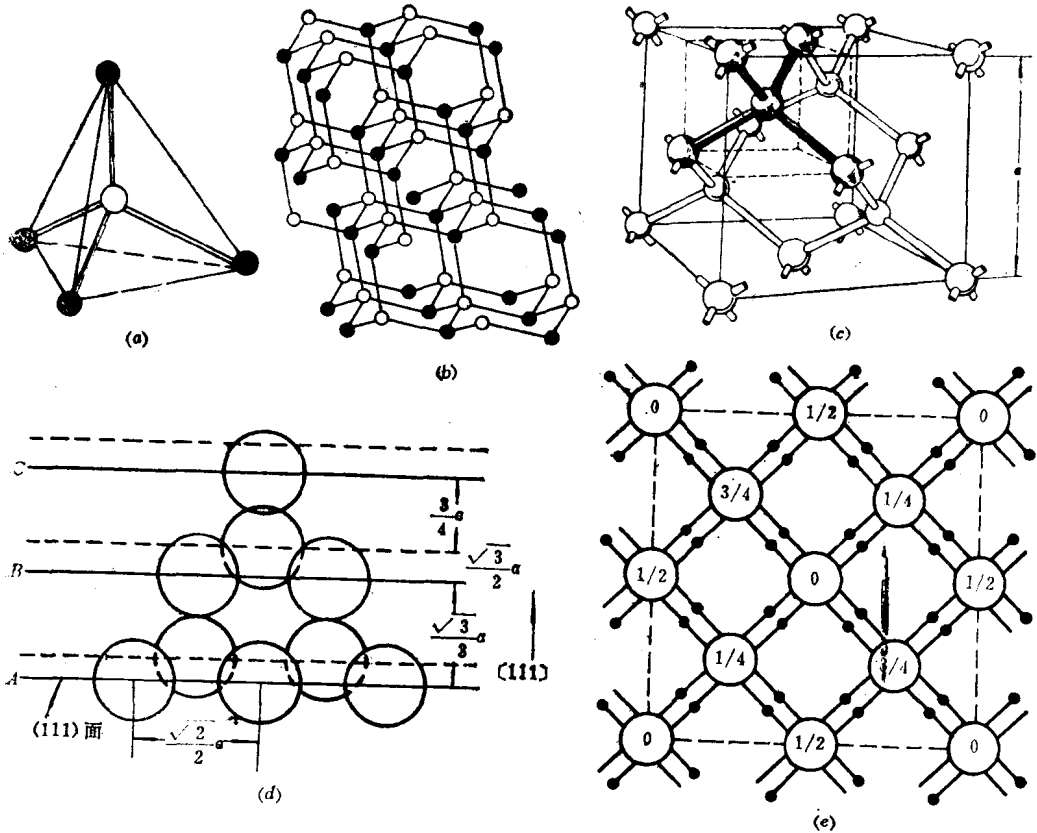


图1-1 硅、锗的金刚石型结构

(a) 正四面体结构；(b) 金刚石型结构；(c) 金刚石型结构的晶胞；
(d) (111) 面的堆积；(e) {100} 面上的投影。

沿立方晶胞的(111)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 5.43089 \AA 和 5.65754 \AA ，从而求得硅每立方厘米体积内有 5.00×10^{20} 个原子，锗有 4.42×10^{20} 个原子，两原子间最短距离硅为 2.35 \AA ，锗为 2.45 \AA ，因而它们的共价半径分别为 1.17 \AA 和 1.22 \AA 。

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，所区别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。每个原子被四个异族原子所包围，例如，如果角顶上和面心上的原子是Ⅲ族原子，

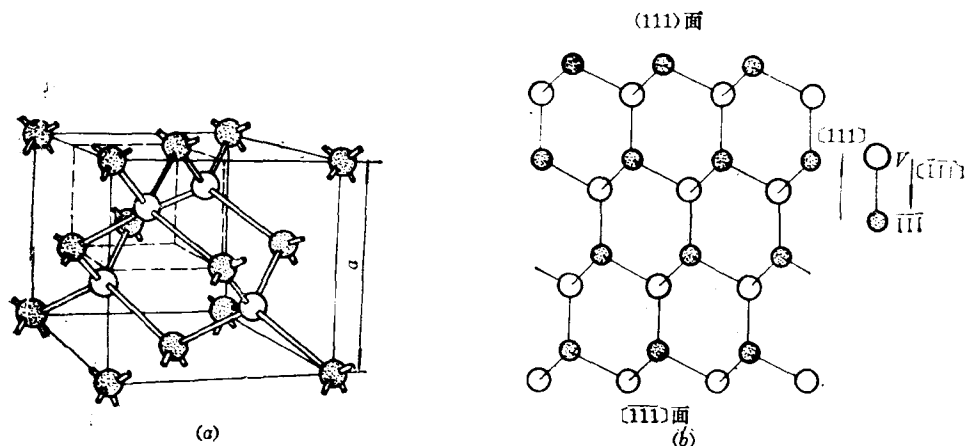


图1-2 闪锌矿型结构

(a) 晶胞；(b) (111)面的堆积〔在(110)面上的投影〕。

则晶胞内部四个原子就是V族原子，反之亦然。角顶上八个原子和面心上六个原子可以认为共有四个原子属于某个晶胞，因而每一晶胞中有四个Ⅲ族原子和四个V族原子，共有八个原子。它们也是依靠共价键结合，但有一定的离子键成分。

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晶体中，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结构。

在垂直于 $[111]$ 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 (111) 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 $[111]$ 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（见图1-2(b)），并且规定Ⅲ族原子层为 (111) 面，V族原子层为 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 面。因而，Ⅲ-V族化合物的 (111) 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，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。

§1.2 半导体中的电子状态和能带

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，相邻原子间距只有几个Å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，而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它电子的作用下，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 1-3 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。

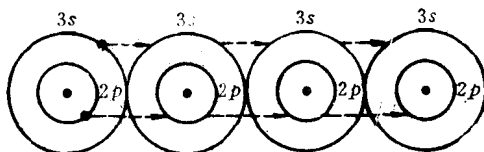


图1-3 电子共有化运动示意图

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 1-4(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，分裂得越厉害。图 1-4(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。

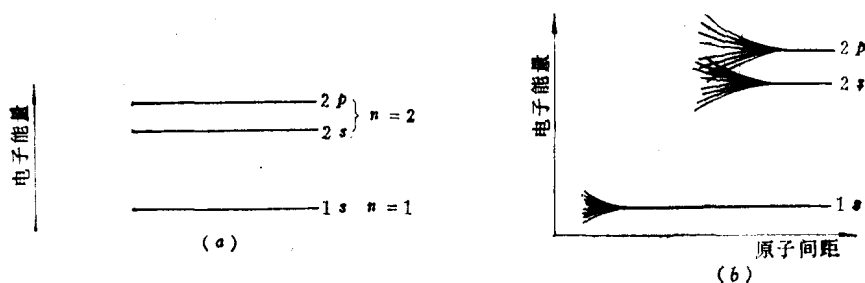


图1-4 能级分裂示意图

(a) 孤立原子的能级；(b) 八个原子能级的分裂。

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 1-5 示意地画出了原子能级分裂为能带的情况。

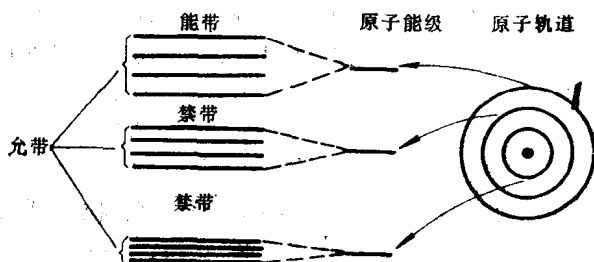


图 1-5 原子能级分裂为能带的示意图

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 1-5 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”。

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，金刚石和半导体硅、锗，它们的原子都有四个价电子，二个 s 电子，二个 p 电子，组成晶体后，由于轨道杂化的结果，其价电子形成的能带如图 1-6 所示，上下有两个能带，中间隔以禁带。两个能带并不分别和 s 和 p 能级相对应，而是上下两个能带中都分别包含 $2N$ 个状态，根据泡里不相容原理，各可容纳 $4N$ 个电子。 N 个原子结合成的晶体，共有 $4N$ 个电子，根据电子先填充低能这一原理，下面一个能带填满了电子，它们相应于共价键中的电子，这个带通常称为满带或价带；上面一个能带是空的，没有电子，通常称为导带；中间隔以禁带。

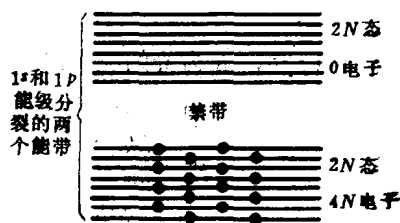


图 1-6 金刚石型结构价电子能带示意图

2. 半导体中电子的状态和能带

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为零的势场中运动，而晶体中的电子是在严格周期性重复排列的原子间运动。单电子近似认为，晶体中的某一