

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的,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。用单电子近似来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有比较完整的介绍,这里仅简要回顾,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 4 个共价键。上述正四面体的 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。

在正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,构成了所谓的“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。这种晶胞可以视为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 个顶角上,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固体物理学原胞相同,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。

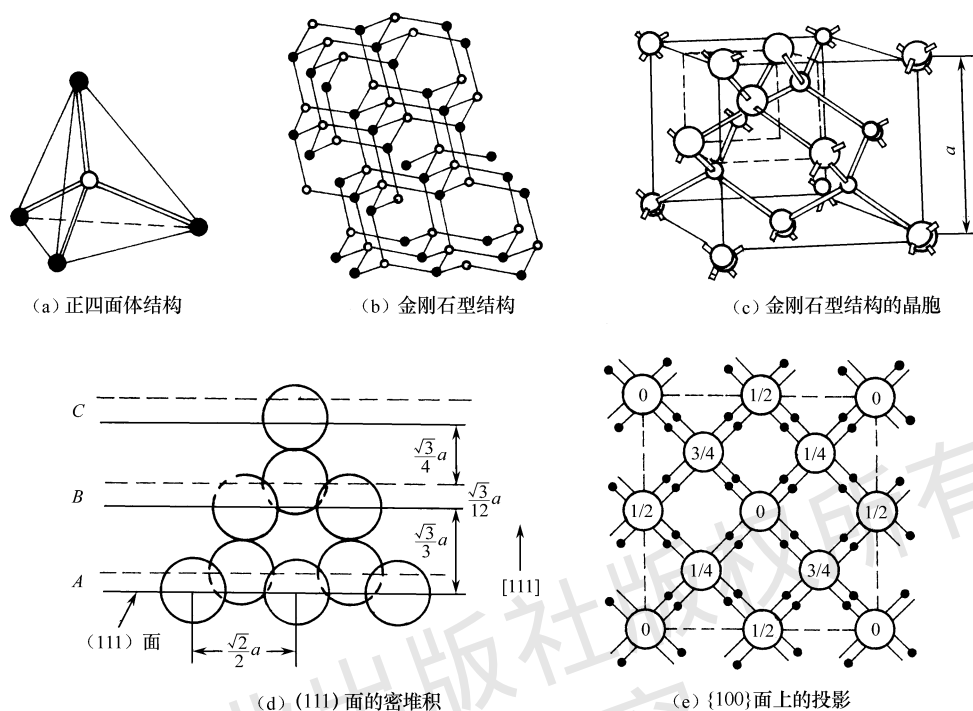


图 1-1 硅、锗的金刚石结构

沿立方晶胞的 $[111]$ 方向看,它的结构和图 1-1(b)完全相同。金刚石型结构(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,而金刚石型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 ABCBCA...的顺序堆积起来的。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 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,对于两原子间的最短距离,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,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的。每个原子被 4 个异族原子包围,例如,如果顶角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。顶角上 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的,但有一定的离子键成分。

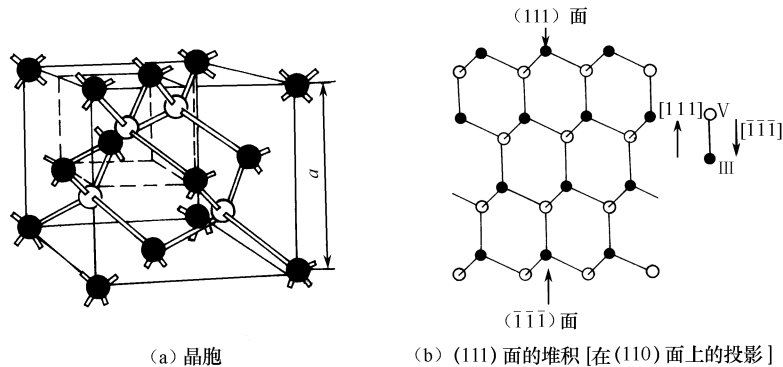


图 1-2 闪锌矿型结构

与Ⅳ族元素半导体的情况类似,在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点重要区别,就是在共价化合物半导体中,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,因此在共价化合物中,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,因此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,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,其他都是半导体材料,它们大部分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似,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,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的,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…的顺序堆积,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,则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。

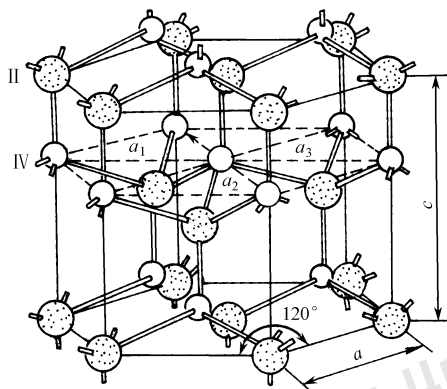


图 1-3 纤锌矿型结构

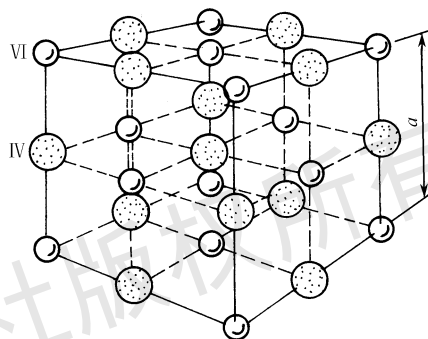


图 1-4 氯化钠型结构

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。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的,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,分列在不同的能级上,形成所谓的电子壳层,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因为不同原子的相似壳层间的交叠,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。由于内外壳层的交叠程度很不相同,因此只有最外层



电子的共有化运动才显著。

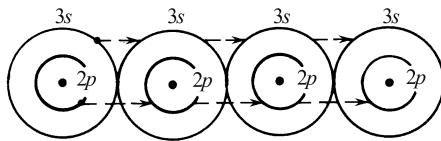


图 1-5 电子共有化运动示意图

晶体中电子做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 1-6(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，其结果是每个二度简并的能级都分裂为两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 1-6(b)示意性地画出了 8 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 8 个相距很近的能级。

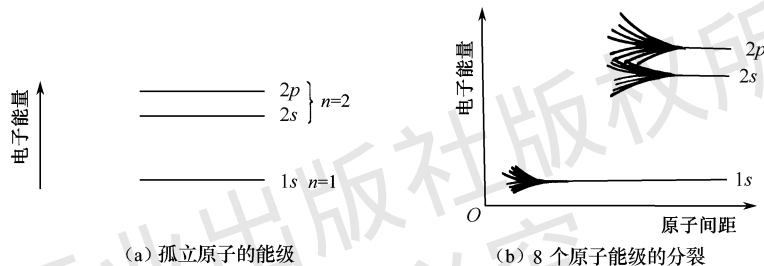


图 1-6 能级分裂示意图

当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两个能级上，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， $2s$ 能级分裂为两个能级； $2p$ 能级本身是三度简并的，分裂为 6 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，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）。在 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做共有化运动。分裂的每个能带都称为允带，允带之间因没有能级故称为禁带。图 1-7 示意性地画出了原子能级分裂成能带的情况。

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 1-7 也示意性地画出了内、外层电子的这种差别。

每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。对于实际的晶体，由于 N 是一个十分大的数值，能级又靠得很近，因此每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像上述的那样简单,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 4 个价电子、两个 s 电子、两个 p 电子,组成晶体后,由于轨道杂化,其价电子形成的能带如图 1-8 所示,上、下有两个能带,中间隔以禁带。两个能带并不分别与 s 能级和 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级这一原理,下面一个能带填满了电子,它们对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。

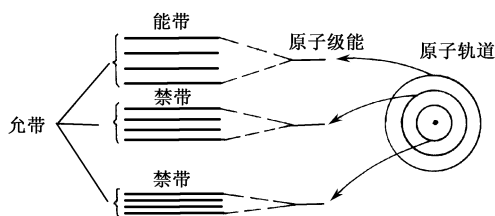


图 1-7 原子能级分裂为能带的情况示意图

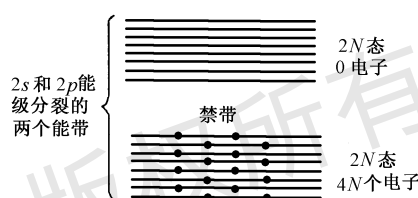


图 1-8 金刚石型结构价电子能带示意图

1.2.2 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,也与自由运动的电子不同。孤立原子中的电子在该原子的核和其他电子的势场中运动,自由电子在一恒定为零的势场中运动,而晶体中的电子在严格周期性重复排列的原子间运动。单电子近似认为,晶体中的某一个电子在周期性排列且固定不动的原子核的势场,以及其他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。

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特点十分相似。下面先简单介绍自由电子的运动。

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]

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

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

式中, $p^2 = |\mathbf{p}|^2$ 。德布罗意(de Broglie)指出,这一自由粒子可以用频率为 ν 、角频率为 $\omega = 2\pi\nu$ 、波长为 λ 的平面波表示为

$$\Phi(\mathbf{r}, t) = A e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \quad (1-3)$$

式中, A 为常数; $\mathbf{r}$ 是空间某点的矢径; $\mathbf{k}$ 是平面波的波数,等于波长 λ 倒数的 2π 倍。为能同时描述平面波的传播方向,通常规定 $\mathbf{k}$ 为矢量,称为波数矢量,简称波矢,记为 $\mathbf{k}$,其大小为

$$k = |\mathbf{k}| = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (1-4)$$

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角频率和波矢之间的关系分别为

$$E = h\nu = \hbar\omega \quad (1-5)$$

$$p = \hbar k \quad (1-6)$$

式中, $\hbar = h/2\pi$, h 为普朗克(Planck)常数。

为简单计, 考虑一维情况, 即选择 Ox 轴方向与波的传播方向一致, 则式(1-3)为

$$\Phi(x, t) = A e^{ikx} e^{-i\omega t} = \Psi(x) e^{-i\omega t} \quad (1-7)$$

式中

$$\Psi(x) = A e^{ikx} \quad (1-8)$$

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(Schrödinger)方程

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{d^2 \Psi(x)}{dx^2} = E \Psi(x) \quad (1-9)$$

式中, E 为电子的能量。

将式(1-6)分别代入式(1-1)和式(1-2), 得

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

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

可以看到, 对于波矢为 k 的运动状态, 自由电子的能量 E 、动量 p 、速度 v 均有确定的数值。因此, 波矢 k 可用来描述自由电子的运动状态, 不同的 k 值标志着自由电子的不同状态。图 1-9 是一维情况下自由电子的 E 与 k 的关系曲线, 呈抛物线形状。由于波矢 k 的值连续变化, 因此自由电子的能量是连续能谱, 从零到无限大的所有能量值都是允许的。

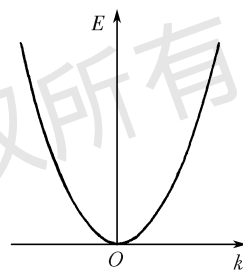


图 1-9 自由电子的 E 与 k 的关系曲线

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与晶格同周期的周期性势场中运动的, 例如, 对于一维晶格, 晶格中位置为 x 处的电势为

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

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, 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

$$\Psi_k(x) = u_k(x) e^{ikx} \quad (1-14)$$

式中, k 为波数, $u_k(x)$ 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(1-8)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 $2\pi/k$ 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 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的。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概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概率也相同, 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概率也具有周期性变化的性质。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他晶胞内的对应点, 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, 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^[2]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 1-10(a)所示的 $E(k)$ 和 k 的关系曲线。图中横坐标表示波数 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

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

时, 能量出现不连续, 形成一系列允带和禁带。

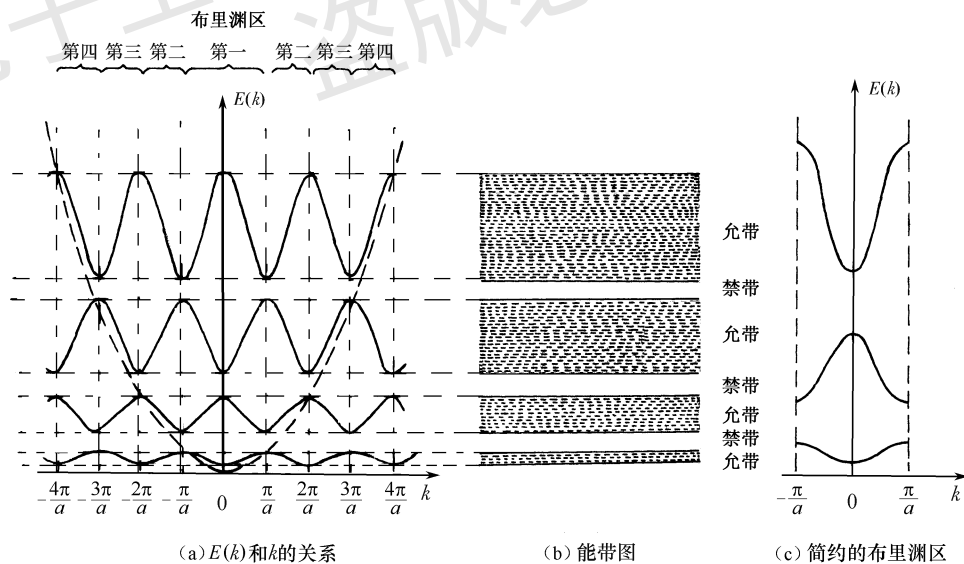


图 1-10 $E(k)$ 和 k 的关系

允带出现在以下几个区(称为布里渊区)中:

第一布里渊区 $-\frac{\pi}{a} < k < \frac{\pi}{a}$

$$\text{第二布里渊区} \quad -\frac{2\pi}{a} < k < -\frac{\pi}{a}, \quad \frac{\pi}{a} < k < \frac{2\pi}{a}$$

$$\text{第三布里渊区} \quad -\frac{3\pi}{a} < k < -\frac{2\pi}{a}, \quad \frac{2\pi}{a} < k < \frac{3\pi}{a}$$

禁带出现在 $k=n\pi/a$ 处,即出现在布里渊区边界上。

每个布里渊区都对应于一个能带,得到如图 1-10(b)所示的能带图。

从图 1-10(a)还可以看到 $E(k)$ 也是 k 的周期性函数,周期为 $2\pi/a$,即

$$E(k) = E\left(k + n \frac{2\pi}{a}\right) \quad (1-17)$$

k 和 $k + n \frac{2\pi}{a}$ 表示相同的状态,所以可以只取 $-\frac{\pi}{a} < k < \frac{\pi}{a}$ 中的 k 值来描述电子的能量状态,

而将其他区域移动 $n \frac{2\pi}{a}$ 合并到第一区。在考虑能带结构时,只需考虑 $-\frac{\pi}{a} < k < \frac{\pi}{a}$ 的区域就够了,就是说只需考虑第一布里渊区,得到如图 1-10(c)所示的曲线。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,称这一区域内的波矢为简约波矢。

对于有限的晶体,尚需考虑一定的边界条件。根据周期性边界条件,可以得出波矢 $\mathbf{k}$ 只能取分立的数值。对边长为 L 的立方晶体,波矢 $\mathbf{k}$ 的三个分量 k_x, k_y, k_z 分别为

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

因此,波矢 $\mathbf{k}$ 具有量子数的作用,它可以用来描述晶体中电子共有化运动的量子状态。

由式(1-18)可以证明每个布里渊区中都有 N 个 $\mathbf{k}$ 状态。与每个 k 值都相应有一个能量状态(能级),因为 k 值是分立的,所以布里渊区中的能级是准连续的,每个能带中有 N 个能级, N 为晶体的固体物理学原胞数。因为每个能级都可以容纳自旋相反的两个电子,所以每个能带都可以容纳 $2N$ 个电子。

可以用下述的方法做出三维晶格的布里渊区。首先做出晶体的倒格子,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,则由体心向顶角 8 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 6 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 6 个角,构成一个十四面体。原来的 8 个面呈六边形,截去角又形成 6 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 1-11 所示。面心立方晶体的第二布里渊区的形状更复杂,不详细讨论了。

硅、锗等半导体都属于金刚石型结构,它们的固体物理学原胞和面心立方晶体的固体物理学原胞相同,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 1-11 所示。Ⅲ-V 族化合物大多属于闪锌矿型结构,它们的布里渊区也和上述的相同。

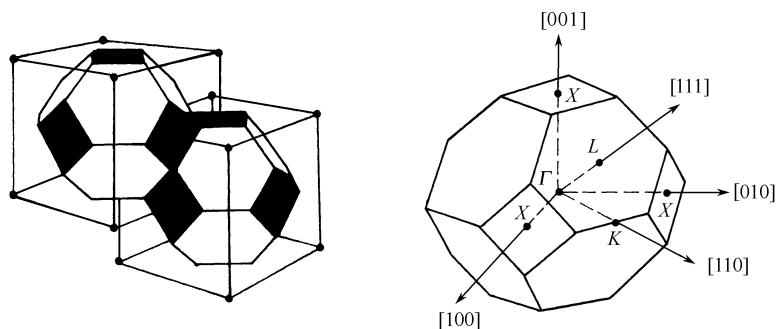


图 1-11 面心立方晶格和金刚石型结构的第一布里渊区

$\Gamma: \frac{2\pi}{a}(0,0,0)$, 布里渊区中心;

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

$X: \frac{2\pi}{a}(0,0,1)$, 布里渊区边沿与 $\langle 100 \rangle$ 轴的交点;

$K: \frac{2\pi}{a}\left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, 0\right)$, 布里渊区边沿与 $\langle 110 \rangle$ 轴的交点

1.2.3 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做定向运动的结果。由于电场力对电子具有加速作用,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。对于满带,其中的能级已为电子所占满,在外电场的作用下,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,在外电场的作用下,电子可从外电场中吸收能量跃迁到未被电子占据的能级,形成电流并起导电作用,常称这种能带为导带。金属中,由于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 1-12(c)所示,所以金属是良好的导体。

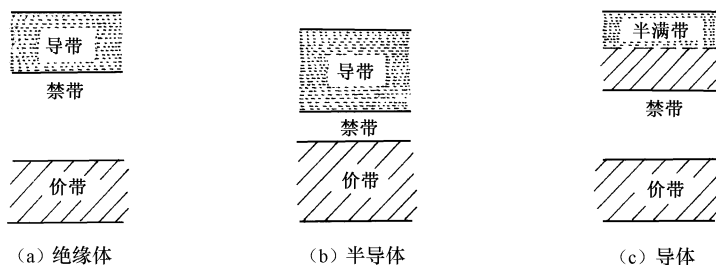


图 1-12 绝缘体、半导体和导体的能带示意图

绝缘体和半导体的能带类似,如图 1-12(a)、(b)所示,即下面是已被价电子占满的满带(其下面还有被内层电子占满的若干满带未画出),也称价带,中间为禁带,上面为导带。因此,在外电场的作用下并不导电,但是,这只是热力学温度为零时的情况。当外界条件发生变化,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导带中去,使能带底部附近有了少量电子,因而在外电场的作用下,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,激发电子需要很大的能量,在通常温度下能激发到导带的电子很少,所以导电性很差。半导体的禁带宽度比较小,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,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 1-13 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 1-1(e)所示的共价键上的电子相对应,它们在热力学温度 $T=0\text{K}$ 时填满价带中的所有能级。 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。价带上的电子被激发成为准自由电子,即价带电子激发成为导带电子的过程称为本征激发。

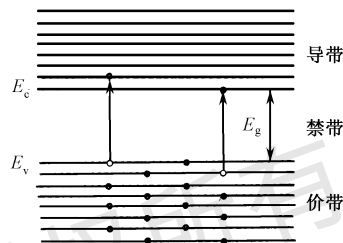


图 1-13 一定温度下半导体的能带图

1.3 半导体中电子的运动——有效质量

1.3.1 半导体中 $E(k)$ 与 k 的关系^[3]

晶体中电子的能量形成能带,一维情形中 $E(k)$ 与 k 的关系如图 1-10 所示,但它只给出定性关系,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,但在求 $E(k)$ 时仍是十分烦琐的,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(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能带极值附近的 $E(k)$ 与 k 的关系。仍以一维情况为例,设能带底部位于波数 $k=0$,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

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

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

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

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

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

将式(1-21)代入式(1-20),得到能带底部附近的 $E(k)$ 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

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

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

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

则能带顶部附近的 $E(k)$ 为

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

m_n^* 称为能带顶电子的有效质量,它是负值。

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

1.3.2 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),可得到自由电子速度 $v = (1/\hbar) dE/dk$ 。

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,因此不予证明^[2],仅进行简单的说明。

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

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

式中, k 为对应的波矢的值。由波粒二象性,角频率为 ω 的波,其粒子的能量为 $\hbar\omega$,代入上式,得到半导体中电子的速度与能量的关系为

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

将式(1-22)代入式(1-26),得到能带极值附近电子的速度为

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

式(1-27)与式(1-10)类似,均以电子的有效质量 m_n^* 代换电子的惯性质量 m_0 。必须注意,能带底 $m_n^* > 0$,在能带底部附近当 k 为正值时, v 也为正值;能带顶 $m_n^* < 0$,在能带顶部附近当 k 为正值时, v 是负值。

1.3.3 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,半导体内部会产生外加电场,这时

电子除受到周期性势场的作用外,还要受到外加电场的作用。在这种情况下,半导体中电子运动的规律又是怎样的呢?下面讨论这个问题。

当有强度为 $\mathcal{E}$ 的外电场时,电子受到 $f=-q\mathcal{E}$ 的力, dt 时间内电子有一段位移 ds ,外力对电子做的功等于能量的变化,即

$$dE=fds=fvdt \quad (1-28)$$

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 的作用下,电子的波矢 k 的值不断改变,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,电子的速度就必然不断变化,其加速度为

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

其中利用了式(1-26)和式(1-31)。若令

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

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)可看到,引入电子的有效质量 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^* 代换电子的惯性质量 m_0 。

1.3.4 有效质量的意义

由式(1-34)看到,半导体中的电子在外力的作用下,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的作用时,也要受到半导体内部原子及其他电子的势场作用。当电子在外力作用下运动时,它一方面受到外力 f 的作用,另一方面还和半导体内部的原子、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会遇到一定的困难,引入有效质量可使问题变得简单,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,引入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,因而可以很方便地找到电子的运动规律。

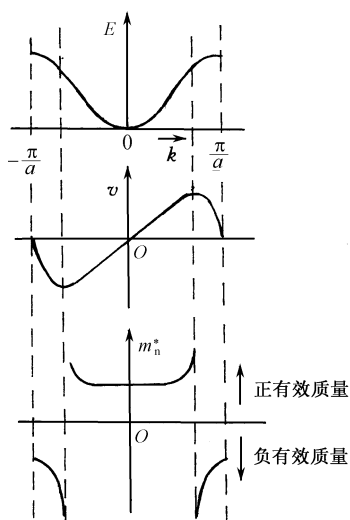


图 1-14 能量、速度和有效质量随 k 的变化曲线

图 1-14 示意性地画出了能量、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与 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,外层电子在外力的作用下可以获得较大的加速度。

最后需说明,由式(1-27)知, $\hbar k = m_n^* v$, 它并不代表半导体中电子的动量,但是在外力的作用下,由于它的变化规律[见式(1-31)]和自由电子的动量变化规律相似,因此有时称 $\hbar k$ 为半导体中电子的准动量。

1.4 本征半导体的导电机构——空穴^[3]



根据以上的讨论,电子可以在晶体中做共有化运动,但是,这些电子能否导电,还必须考虑电子填充能带的情况,不能只看单个电子的运动。研究发现,如果一个能带中的所有状态都被电子占满,那么,即使有外加电场,晶体中也没有电流,即满带电子不导电。只有虽包含电子但并未填满的能带才有一定的导电性,即不满的能带中的电子才可以导电。

在热力学温度为零时,纯净半导体的价带被价电子填满,导带是空的。在一定温度下,价带顶部附近有少量电子被激发到导带底部附近,在外电场的作用下,导带中的电子便参与导电。因为这些电子在导带底部附近,所以它们的有效质量是正的。同时,价带缺少了一些电子后也呈不满的状态,因而价带电子也表现出具有导电的特性,它们的导电作用常用空穴导电来描述。

在价带顶部附近一些电子被激发到导带后,价带中就留下了一些空状态。图 1-15 为硅共价键平面示意图。假定价带中激发一个电子到导带,价带顶出现了一个空状态,这相当于共价键上缺少一个电子而出现一个空位置,在晶格间隙出现一个导电电子。首先,可以认为这个空状态带有正电荷。这是因为半导体由大量带正电的原子核和带负电的电子组成,这些正、负电荷数量相等,整个半导体是电中性的,而且价键完整的原子附近也呈电中性。但是,空状态所在处由于失去了一个价键上的电子,因而破坏了局部电中性,出现了一个未被抵消的正电荷,这个正电荷为空状态所具有,它带的电荷是 $+q$,如图 1-15 所示。

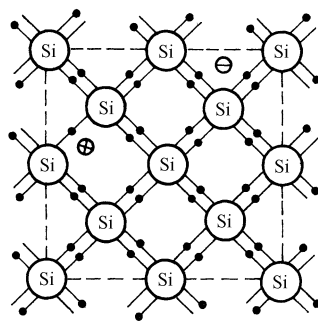


图 1-15 硅共价键平面示意图

再从图 1-16 所示的布里渊区的 E 与 k 的关系来看,设空状态出现在能带顶部 A 点。由于 k 状态在布里渊区内均匀分布,这时除 A 点外,所有 k 状态均被电子占据。图 1-16 示意性

地画出了这一情况下布里渊区中的电子分布,图中以“•”代表电子,它们均匀分布在布里渊区(除A点外)。

当有如图1-16所示的外电场 $\mathcal{E}$ 作用时,所有电子均受到力 $f=-q\mathcal{E}$ 的作用,由式(1-31)知 $f=-q\mathcal{E}=\hbar dk/dt$,可以看到,电子的 k 状态不断随时间变化,变化率为 $-q\mathcal{E}/\hbar$ 。就是说,在电场 $\mathcal{E}$ 的作用下,所有代表点都以相同的速率向左(反电场方向)运动,B电子移动到C的位置,C电子移动到D的位置,Z $\rightarrow$ Y,Y $\rightarrow$ X。X电子位于布里渊区的边界,X点的状态和A点的状态完全相同,就是说,电子从左端离开布里渊区,同时从右端填补进来,所以X电子移动到A的位置,电子的分布情况如图1-16(b)所示。经过一段时间,形成如图1-16(c)所示的情况,和图1-16(a)相比,B电子位于最初D的位置……相应地,Z电子位于最初X的位置,Y到了A,X到了B。特别值得注意,在这个过程中,空状态A也是从位置A移动到最初B位置再到C位置,和电子 k 状态的变化相同。

因为价带有一个空状态,所以在这一过程中就有电流,设电流密度为 J ,则

$$J = \text{价带}(k \text{ 状态空出}) \text{电子总电流}$$

可以用下述方法计算 J 的值。设想以一个电子填充到空的 K 状态,这个电子的电流等于电子电荷 $-q$ 乘以 k 状态电子的速度 $v(k)$,即

$$k \text{ 状态电子的电流} = (-q)v(k)$$

填入这个电子后,价带又被填满,总电流应为零,即

$$J + (-q)v(k) = 0$$

因而得到

$$J = (+q)v(k) \quad (1-35)$$

这就是说,当价带 k 状态空出时,价带电子的总电流就如同一个带正电荷的粒子以 k 状态电子速度 $v(k)$ 运动时所产生的电流。因此,通常把价带中空着的状态看成带正电的粒子,称为空穴。引入这样一个假想的粒子——空穴后,便可以很简便地描述价带(未填满)的电流。

空穴不仅带有正电荷 $+q$,而且具有正的有效质量。

如图1-16所示,在外电场 $\mathcal{E}$ 的作用下,所有电子的 k 状态都按 $dk/dt = -q\mathcal{E}/\hbar$ 变化,就是说,在 k 空间,所有电子均以相同的速率 $-q\mathcal{E}/\hbar$ 向左运动。可以看到,在所有电子向左运动的同时,空穴也以相同的速率沿同一方向运动,即空穴 k 状态的变化规律和电子的相同,也为 $dk/dt = -q\mathcal{E}/\hbar$ 。

空穴自 $A \rightarrow B \rightarrow C$,运动速度不断改变,因空穴位于价带顶部附近,当 k 状态自 $A \rightarrow B \rightarrow C$ 变化时, $E(k)$ 曲线的斜率不断增大,因而空穴速率不断增大(参见图1-14),空穴加速度是正值。

但是,式(1-34)表明,价带顶部附近电子的加速度为

$$a = \frac{dv(k)}{dt} = \frac{f}{m_n^*} = -\frac{q\mathcal{E}}{m_n^*} \quad (1-36)$$

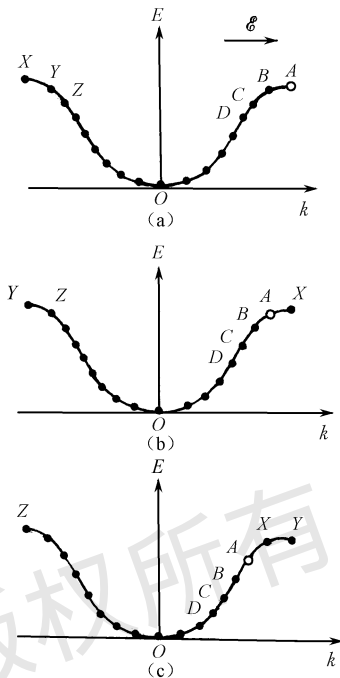


图1-16 k 空间空穴运动示意图

式中, m_n^* 为价带顶部附近电子的有效质量。从式(1-36)看, 如果以 $\mathbf{k}$ 状态电子的速度来表示空穴运动速度, 因为空穴带正电, 在电场中受力应当是 $+q\mathcal{E}$, 所以加速度 a 似乎是负值, 这样描述上述假想的以 $v(k)$ 运动的、带正电粒子的加速度就有困难。但是, 这个困难很容易克服, 因为价带中的空状态一般都出现在价带顶部附近, 而价带顶部附近电子的有效质量是负值, 如果引入 m_p^* 表示空穴的有效质量, 且令

$$m_p^* = -m_n^* \quad (1-37)$$

代入式(1-36), 得到空穴运动的加速度为

$$a = \frac{dv(k)}{dt} = \frac{q\mathcal{E}}{m_p^*} \quad (1-38)$$

这正是一个带正电荷、具有正有效质量的粒子在外电场作用下的加速度, 它的确是正值, 因而空穴具有正有效质量。

以上讨论表明, 当价带中缺少一些电子而空出一些 $\mathbf{k}$ 状态时, 可以认为这些 $\mathbf{k}$ 状态为空穴所占据。空穴可以被看作一个具有正电荷 q 和正有效质量 m_p^* 的粒子。在 $\mathbf{k}$ 状态的空穴速度就等于该状态的电子速度 $v(k)$ 。引入空穴概念后, 就可以把价带中大量电子对电流的贡献用少量的空穴表达出来, 实践证明, 这样做不仅方便, 而且具有实际的意义。

所以, 半导体中除有导带上电子的导电作用外, 价带中还有空穴的导电作用。对本征半导体而言, 导带中出现多少电子, 价带中相应地就出现多少空穴, 导带上的电子参与导电, 价带上的空穴也参与导电, 这就是本征半导体的导电机理。这一点是半导体与导体的最大差异, 导体中只有电子一种荷载电流的粒子(称为载流子), 而半导体中有电子和空穴两种载流子, 正是这两种载流子的作用使半导体表现出许多奇异的特性, 可用来制造形形色色的器件。

1.5 回旋共振^[4]



以上讨论了半导体能带结构的一些共同的基本特点。不同的半导体材料, 其能带结构不同, 而且往往是各向异性的, 即沿不同的波矢 $\mathbf{k}$ 方向, $E(k)$ 与 k 的关系不同。由于问题复杂, 虽然理论上发展了多种计算的方法, 但还不能完全确定电子的全部能态, 尚需借助实验的帮助, 采用理论和实验相结合的方法来确定半导体中电子的能态。本节和 1.6 节将简单介绍最初测出载流子有效质量并据此推出半导体能带结构的回旋共振实验及硅、锗的能带结构, 1.7 节和 1.8 节将简单介绍 III-V 族和 II-VI 族化合物半导体的能带结构。因为对大多数半导体, 起作用的往往是导带底部附近的电子和价带顶部附近的空穴, 所以着重介绍导带底和价带顶附近的能带结构。

1.5.1 k 空间等能面

要了解能带结构, 就要求出 $E(k)$ 与 k 的函数关系。1.3 节指出, 若设一维情况下能带极值在波数 $k=0$ 处, 则导带底部附近

$$E(k) - E(0) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_n^*} \quad (1-39)$$

价带顶部附近

$$E(k) - E(0) = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_p^*} \quad (1-40)$$

$E(0)$ 分别为导带底能量和价带顶能量。图1-17画出了极值附近 $E(k)$ 与 k 的关系曲线,如果知道 m_n^* 和 m_p^* ,则极值附近的能带结构便掌握了。

对实际的三维晶体,以 k_x, k_y, k_z 为坐标轴构成 $\mathbf{k}$ 空间, $\mathbf{k}$ 空间任一矢量代表波矢 $\mathbf{k}$,如图1-18所示,其中

$$k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 \quad (1-41)$$

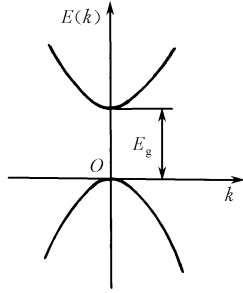


图1-17 极值附近 $E(k)$ 与 k 的关系示意图

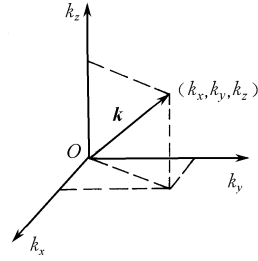


图1-18 $\mathbf{k}$ 空间

设导带底位于波矢 $\mathbf{k}=\mathbf{0}$, 其能值为 $E(0)$, 导带底部附近

$$E(k) - E(0) = \frac{\hbar^2}{2m_n^*} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \quad (1-42)$$

当 $E(k)$ 为某一定值时,对应于许多组不同的 (k_x, k_y, k_z) , 将这些组不同的 (k_x, k_y, k_z) 连接起来构成一个封闭面,在这个面上的能值均等值,这个面称为等能量面,简称等能面。容易看出,式(1-42)表示的等能面是一系列半径为 $\sqrt{(2m_n^*/\hbar^2)[E(k) - E(0)]}$ 的球面,图1-19表示的是等能面在 $k_y O k_z$ 平面上的截面图,它是一系列环绕坐标原点的圆。

但是晶体具有各向异性的性质, $E(k)$ 与 k 的关系沿不同的波矢 $\mathbf{k}$ 方向不一定相同,反映出沿不同的 $\mathbf{k}$ 方向,电子的有效质量不一定相同,而且能带极值不一定位于波矢 $\mathbf{k}=\mathbf{0}$ 处。设导带底位于 $\mathbf{k}_0$, 能量为 $E(k_0)$, 在晶体中选择适当的坐标轴 k_x, k_y, k_z , 并令 m_x^*, m_y^*, m_z^* 分别表示沿 k_x, k_y, k_z 三个轴方向的导带底电子的有效质量,用泰勒级数在极值 k_0 附近展开,略去高次项,得

$$E(k) = E(k_0) + \frac{\hbar^2}{2} \left[\frac{(k_x - k_{0x})^2}{m_x^*} + \frac{(k_y - k_{0y})^2}{m_y^*} + \frac{(k_z - k_{0z})^2}{m_z^*} \right] \quad (1-43)$$

式中

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{m_x^*} &= \frac{1}{\hbar^2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial k_x^2} \right)_{k_0} \\ \frac{1}{m_y^*} &= \frac{1}{\hbar^2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial k_y^2} \right)_{k_0} \\ \frac{1}{m_z^*} &= \frac{1}{\hbar^2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial k_z^2} \right)_{k_0} \end{aligned} \right\} \quad (1-44)$$

也可将式(1-43)写成如下形式

$$\frac{(k_x - k_{0x})^2}{\frac{2m_x^* (E - E_c)}{\hbar^2}} + \frac{(k_y - k_{0y})^2}{\frac{2m_y^* (E - E_c)}{\hbar^2}} + \frac{(k_z - k_{0z})^2}{\frac{2m_z^* (E - E_c)}{\hbar^2}} = 1 \quad (1-45)$$

式中, E_c 表示 $E(k_0)$ 。式(1-45)是一个椭球方程,各项的分母等于椭球各半轴长的平方,这种情况下的等能面是环绕 $\mathbf{k}_0$ 的一系列椭球面。图1-20为等能面在 $k_y O k_z$ 平面上的截面图,它

是一系列椭圆。

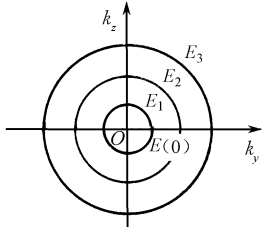


图 1-19 k 空间球形等能面平面示意图

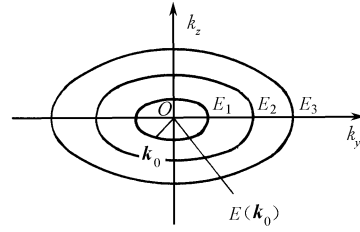


图 1-20 k 空间椭球等能面平面示意图

但是要具体了解这些球面或椭球面的方程,最终得出能带结构,还必须知道有效质量的值。测量有效质量的方法有很多,但第一次直接测出有效质量的是回旋共振的实验。

1.5.2 回旋共振描述

将一块半导体样品置于均匀恒定的磁场中,设磁感应强度为 $\mathbf{B}$,如半导体中电子初速度为 $\mathbf{v}$, $\mathbf{v}$ 与 $\mathbf{B}$ 间的夹角为 θ ,则电子受到的磁场力 $\mathbf{f}$ 为

$$\mathbf{f} = -q\mathbf{v} \times \mathbf{B} \quad (1-46)$$

$$\text{力的大小为} \quad f = qvB\sin\theta = qv_{\perp}B \quad (1-47)$$

式中的 $v_{\perp} = v\sin\theta$,为 $\mathbf{v}$ 在垂直于 $\mathbf{B}$ 的平面内的投影(见图 1-21),力的方向垂直于 $\mathbf{v}$ 与 $\mathbf{B}$ 所组成的平面。因此,电子沿磁场方向以速度 $v_{\parallel} = v\cos\theta$ 做匀速运动,在垂直于 $\mathbf{B}$ 的平面内做匀速圆周运动,运动轨迹是一螺旋线。设圆周的半径为 r ,回旋频率为 ω_c ,则 $v_{\perp} = r\omega_c$,向心加速度 $a = v_{\perp}^2/r$,根据式(1-34),如果等能面为球面,则可以得到 ω_c 为

$$\omega_c = \frac{qB}{m_n^*} \quad (1-48)$$

图 1-21 电子在恒定
磁场中的运动

再以电磁波通过半导体样品,当交变电磁场的角频率 ω 等于回旋频率 ω_c 时,就可以发生共振吸收。测出共振吸收时电磁波的角

频率 ω 和磁感应强度 B ,便可以由式(1-48)算出有效质量 m_n^* 。

如果等能面不是球面,而是如式(1-45)所示的椭球面,则有效质量是各向异性的,沿 k_x , k_y , k_z 轴方向分别为 m_x^* , m_y^* , m_z^* 。设 $\mathbf{B}$ 沿 k_x , k_y , k_z 轴的方向余弦分别为 α , β , γ ,则电子所受的力为

$$\left. \begin{aligned} f_x &= -qB(v_y\gamma - v_z\beta) \\ f_y &= -qB(v_z\alpha - v_x\gamma) \\ f_z &= -qB(v_x\beta - v_y\alpha) \end{aligned} \right\} \quad (1-49)$$

电子的运动方程为

$$\left. \begin{aligned} m_x^* \frac{dv_x}{dt} + qB(v_y\gamma - v_z\beta) &= 0 \\ m_y^* \frac{dv_y}{dt} + qB(v_z\alpha - v_x\gamma) &= 0 \\ m_z^* \frac{dv_z}{dt} + qB(v_x\beta - v_y\alpha) &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (1-50)$$

电子应做周期性运动,取试解

$$\left. \begin{aligned} v_x &= v'_x e^{i\omega_c t} \\ v_y &= v'_y e^{i\omega_c t} \\ v_z &= v'_z e^{i\omega_c t} \end{aligned} \right\} \quad (1-51)$$

代入式(1-50),得

$$\left. \begin{aligned} i\omega_c v'_x + \frac{qB}{m_x^*} \gamma v'_y - \frac{qB}{m_x^*} \beta v'_z &= 0 \\ -\frac{qB}{m_y^*} \gamma v'_x + i\omega_c v'_y + \frac{qB}{m_y^*} \alpha v'_z &= 0 \\ \frac{qB}{m_z^*} \beta v'_x - \frac{qB}{m_z^*} \alpha v'_y + i\omega_c v'_z &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (1-52)$$

要使 v'_x, v'_y, v'_z 有异于零的解,系数行列式应为零,即

$$\begin{vmatrix} i\omega_c & \frac{qB}{m_x^*} \gamma & -\frac{qB}{m_x^*} \beta \\ -\frac{qB}{m_y^*} \gamma & i\omega_c & \frac{qB}{m_y^*} \alpha \\ \frac{qB}{m_z^*} \beta & -\frac{qB}{m_z^*} \alpha & i\omega_c \end{vmatrix} = 0 \quad (1-53)$$

由此可解得电子的回旋频率 ω_c 为

$$\omega_c = \frac{qB}{m_n^*} \quad (1-54)$$

式中, m_n^* 为

$$\frac{1}{m_n^*} = \sqrt{\frac{m_x^* \alpha^2 + m_y^* \beta^2 + m_z^* \gamma^2}{m_x^* m_y^* m_z^*}} \quad (1-55)$$

当交变电磁场的频率 ω 与 ω_c 相同时,就得到共振吸收。

为能观测出明显的共振吸收峰,要求样品纯度较高,而且实验一般在低温下进行,交变电磁场的频率在微波甚至在红外线的范围。实验中常固定交变电磁场的频率,改变磁感应强度以观测吸收现象,磁感应强度约为零点几特斯拉(T)^①。

1.6 硅和锗的能带结构



1.6.1 硅和锗的导带结构

如果等能面是球面,由式(1-48)看到,改变磁场方向时只能观察到一个吸收峰。但是 n 型^②硅、锗的实验结果指出,当磁感应强度相对于晶轴有不同取向时,可以得到为数不等的吸收峰。例如,对硅来说:

- (1) 若 $\mathbf{B}$ 沿 $[1\ 1\ 1]$ 晶轴方向,则只能观察到一个吸收峰;
- (2) 若 $\mathbf{B}$ 沿 $[1\ 1\ 0]$ 晶轴方向,则可以观察到两个吸收峰;
- (3) 若 $\mathbf{B}$ 沿 $[1\ 0\ 0]$ 晶轴方向,则也能观察到两个吸收峰;

① 1T(特斯拉)=1Wb/m²(韦伯/平方米)=10⁴Gs(高斯)。

② 见第2章。

(4) 若 $\mathbf{B}$ 对晶轴任意取向,则可以观察到三个吸收峰。

显然,这些结果不能从等能面是各向同性的假设得到解释。如果认为硅导带底部附近等能面是沿 $[100]$ 方向的旋转椭球面,椭球长轴与该方向重合,就可以很好地解释上面的实验结果。这种模型的导带最小值不在 $\mathbf{k}$ 空间原点,而在 $[100]$ 方向上。根据硅晶体立方对称性的要求,也必有同样的能量在 $[\bar{1}00]$ 、 $[010]$ 、 $[0\bar{1}0]$ 、 $[001]$ 、 $[00\bar{1}]$ 的方向上,如图 1-22 所示,共有 6 个旋转椭球面,电子主要分布在这些极值附近。

设 $\mathbf{k}_0^s$ 表示第 s 个极值所对应的波矢, $s=1,2,3,4,5,6$, 极值处的能值为 E_c , $\mathbf{k}_0^s$ 沿 $\langle 100 \rangle$ 方向,共有 6 个。根据式(1-43),极值附近的能量 $E^s(\mathbf{k})$ 为

$$E^s(\mathbf{k}) = E_c + \frac{\hbar^2}{2} \left[\frac{(k_x - k_{0x}^s)^2}{m_x^*} + \frac{(k_y - k_{0y}^s)^2}{m_y^*} + \frac{(k_z - k_{0z}^s)^2}{m_z^*} \right] \quad (1-56)$$

式(1-56)表示 6 个椭球等能面的方程。

如选取 E_c 为能量零点,以 $\mathbf{k}_0^s$ 为坐标原点,取 k_1, k_2, k_3 为三个直角坐标轴,分别与椭球主轴重合,并使 k_3 轴沿椭球长轴方向(即 k_3 沿 $\langle 100 \rangle$ 方向),则等能面分别为绕 k_3 轴旋转的旋转椭球面。

以沿 $[001]$ 方向的旋转椭球面为例。设 k_3 轴沿 $[001]$ 方向,即沿 k_z 方向,则 k_1, k_2 轴位于 (001) 面内,并互相垂直(参见图 1-23),这时,沿 k_1, k_2 轴的有效质量相同。

现令 $m_x^* = m_y^* = m_t, m_z^* = m_l, m_t$ 和 m_l 分别称为横向有效质量和纵向有效质量,则等能面方程为

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{2} \left[\frac{k_1^2 + k_2^2}{m_t} + \frac{k_3^2}{m_l} \right] \quad (1-57)$$

对其他 5 个椭球面可以写出类似的方程。

如果 k_1, k_2 轴选取得恰当,计算可简化。选取 k_1 使磁感应强度 $\mathbf{B}$ 位于 k_1 轴和 k_3 轴所组成的平面内,且同 k_3 轴交 θ 角(参见图 1-23),则在这个坐标系里, $\mathbf{B}$ 的方向余弦 α, β, γ 分别为

$$\alpha = \sin\theta, \quad \beta = 0, \quad \gamma = \cos\theta$$

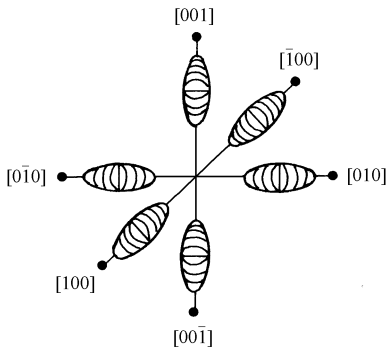


图 1-22 硅导带等能面示意图

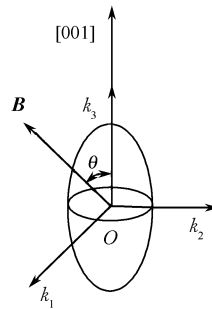


图 1-23 $\mathbf{B}$ 相对于 $\mathbf{k}$ 空间坐标轴的取向

代入式(1-55), 得

$$m_n^* = m_t \sqrt{\frac{m_l}{m_l \sin^2 \theta + m_l \cos^2 \theta}} \quad (1-58)$$

根据上面的讨论,可得如下结果:

(1) 磁感应强度沿 $[1\ 1\ 1]$ 方向,则与上述的6个 $\langle 1\ 0\ 0 \rangle$ 方向的夹角均给出 $\cos^2\theta=1/3$,因而 $\sin^2\theta=2/3$,于是

$$m_n^* = m_t \sqrt{\frac{3m_l}{2m_t + m_l}} \quad (1-59)$$

由 $\omega=\omega_c=qB/m_n^*$ 可知,因为 m_n^* 只有一个值,当改变 B 时,只能观察到一个吸收峰。

(2) 磁感应强度沿 $[1\ 1\ 0]$ 方向,这时磁感应强度与 $[1\ 0\ 0]$ 、 $[\bar{1}\ 0\ 0]$ 、 $[0\ 1\ 0]$ 、 $[0\ \bar{1}\ 0]$ 的夹角给出 $\cos^2\theta=1/2$,与 $[0\ 0\ 1]$ 、 $[0\ 0\ \bar{1}]$ 的夹角给出 $\cos^2\theta=0$ 。对应的 m_n^* 值分别为

$$m_n^* = m_t \sqrt{\frac{2m_l}{m_t + m_l}} \quad (1-60)$$

$$m_n^* = \sqrt{m_l m_t} \quad (1-61)$$

即能测得两个不同的 m_n^* 的值,因而可以观察到两个吸收峰。

(3) 磁感应强度沿 $[1\ 0\ 0]$ 方向,这时磁感应强度与 $[1\ 0\ 0]$ 、 $[\bar{1}\ 0\ 0]$ 的夹角给出 $\cos^2\theta=1$,与 $[0\ 1\ 0]$ 、 $[0\ \bar{1}\ 0]$ 、 $[0\ 0\ 1]$ 、 $[0\ 0\ \bar{1}]$ 的夹角给出 $\cos^2\theta=0$ 。对应的 m_n^* 值分别为

$$m_n^* = m_t \quad (1-62)$$

$$m_n^* = \sqrt{m_l m_t} \quad (1-63)$$

因而也可以观察到两个吸收峰。

(4) 磁感应强度沿任意方向时,与 $\langle 1\ 0\ 0 \rangle$ 夹角可以给出三种不同的 $\cos^2\theta$ 的值,因而可以有三种不同的 m_n^* ,可以观察到三个吸收峰。

这样,很好地解释了表1-1所示的实验结果。

表1-1 4K时n型硅对23GHz微波吸收的实验结果

磁感应强度方向	$[1\ 0\ 0]$	$[1\ 1\ 1]$	$[1\ 1\ 0]$
m_n^*/m_0	0.43 ± 0.02 0.19 ± 0.01	0.27 ± 0.02	0.43 ± 0.02 0.24 ± 0.01

根据实验数据得出硅的 $m_l = (0.98 \pm 0.04)m_0$, $m_t = (0.19 \pm 0.01)m_0$, m_0 为电子的惯性质量。以后进一步低温回旋共振实验得出硅的 $m_l = (0.9163 \pm 0.0004)m_0$, $m_t = (0.1905 \pm 0.0001)m_0$ ^[5]。

仅根据回旋共振的实验还不能决定导带极值(椭球中心)的确定位置。通过施主^①电子自旋共振实验得出,硅的导带极值位于 $\langle 1\ 0\ 0 \rangle$ 方向的布里渊区中心到布里渊区边界的0.85倍处^[6]。

n型锗的实验结果指出,锗的导带极小值位于 $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$ 方向的简约布里渊区的边界上,共有8个。极值附近等能面为沿 $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$ 方向旋转的8个旋转椭球面,每个椭球面都有半个在布里渊区内,因此,在简约布里渊区内共有4个椭球。实验测得锗的 $m_l = (1.64 \pm 0.03)m_0$, $m_t = (0.0819 \pm 0.0003)m_0$ 。图1-24给出硅和锗的布里渊区中 k 空间导带等能面示意图。

① 见第2章。

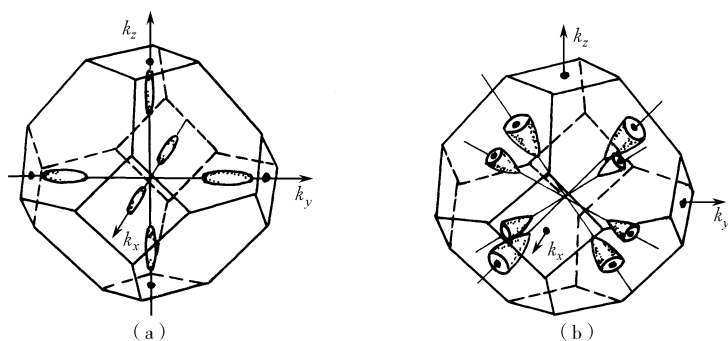


图 1-24 硅和锗导带等能面示意图

1.6.2 硅和锗的价带结构

硅和锗的价带结构也是一方面通过理论计算求出 $E(\mathbf{k})$ 与 $\mathbf{k}$ 的关系, 另一方面由回旋共振实验定出其系数, 从而算出空穴有效质量的。因计算复杂, 限于篇幅不做详细讨论, 仅对价带结构做简要介绍。

通过理论计算及 p 型^①样品的实验结果指出, 硅和锗的价带结构也是复杂的。价带顶位于波矢 $\mathbf{k}=\mathbf{0}$, 即在布里渊区的中心, 能带是简并的。如不考虑自旋, 硅和锗的价带都是三度简并的。计入自旋, 则成为六度简并的。计算指出, 如果考虑自旋—轨道耦合, 可以取消部分简并, 得到一组四度简并的状态和另一组二度简并的状态, 分为两支。四度简并的能量表示式为

$$E(\mathbf{k}) = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \{ Ak^2 \pm [B^2 k^4 + C^2 (k_x^2 k_y^2 + k_y^2 k_z^2 + k_z^2 k_x^2)]^{1/2} \} \quad (1-64)$$

二度简并的能量表示式为

$$E(\mathbf{k}) = -\Delta - \frac{\hbar^2}{2m_0} Ak^2 \quad (1-65)$$

式中, Δ 是自旋—轨道耦合的分裂能量, 常数 A 、 B 、 C 由计算不能准确求出, 需借助回旋共振实验定出。

由式(1-64)看到, 对于同一个波矢 $\mathbf{k}$, $E(\mathbf{k})$ 可以有两个值, 在 $\mathbf{k}=\mathbf{0}$ 处, 能量相重合, 这对应于极大值相重合的两个能带, 表明硅、锗有两种有效质量不同的空穴。根式前取负号, 得到有效质量较大的空穴, 称为重空穴, 有效质量用 $(m_p)_h$ 表示; 反之, 如取正号, 则得到有效质量较小的空穴, 称为轻空穴, 有效质量用 $(m_p)_l$ 表示。式(1-64)所代表的等能面具有扭曲的形状, 称为扭曲面。图 1-25 示意性地画出重空穴和轻空穴 $\mathbf{k}$ 空间等能面的形状。

式(1-65)表示的第三个能带, 自旋—轨道耦合作用使能量降低了 Δ , 与以上两个能带分开, 等能面接近于球面。对于硅, Δ 约为 0.04eV, 锗的 Δ 约为 0.29eV, 它给出第三种空穴有效质量 $(m_p)_3$ 。由于这个能带离开价带顶, 因此一般只对前述两个能带感兴趣。

表 1-2 给出了各种空穴的有效质量。

由表 1-2 可看到, 锗的轻空穴和重空穴的有效质量有较大的差异。由图 1-25 看到, 重空穴比轻空穴有更强的各向异性。

^① 见第 2 章。

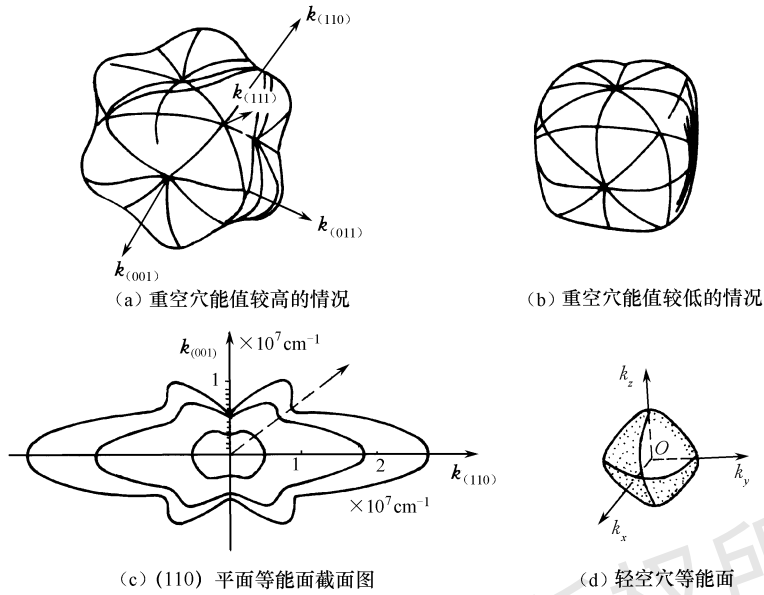
图 1-25 重空穴和轻空穴 k 空间等能面示意图

表 1-2 空穴的有效质量

材 料	$\frac{(m_p)_h}{m_0}$	$\frac{(m_p)_l}{m_0}$	$\frac{(m_p)_3}{m_0}$
硅	0.53	0.16	0.245
锗	0.28	0.044	0.077

理论上还对硅、锗的能带结构进行了各种计算,求出了布里渊区中某些具有较高对称性的点的解,但由于数学上过于繁杂,其他点的解需借助实验,才能对硅、锗的能带有较详细的了解。图 1-26 所示为将理论和实验相结合而得出的硅、锗沿 $[111]$ 和 $[100]$ 方向上的能带结构图(图中没画出价带的第三个能带)。

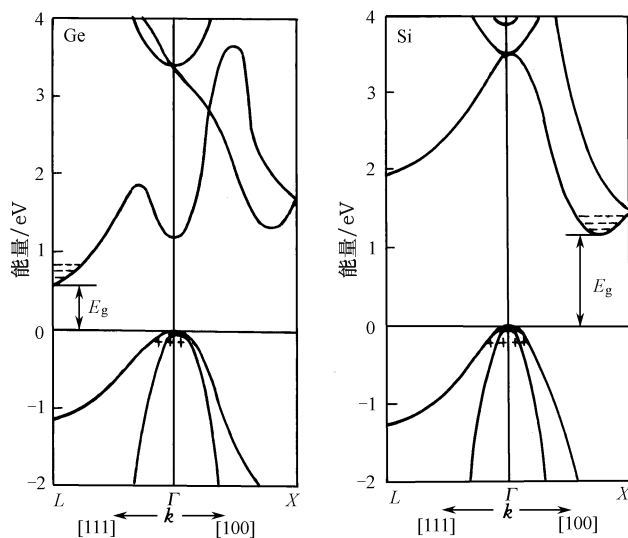


图 1-26 硅和锗的能带结构图

最后指出,硅、锗的禁带宽度是随温度变化的。在 $T=0\text{K}$ 时,硅、锗的禁带宽度 E_g 分别趋近于 1.170eV 和 0.7437eV 。随着温度的升高, E_g 按如下规律减小

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad (1-66)$$

式中, $E_g(T)$ 和 $E_g(0)$ 分别表示温度为 T 和 0K 时的禁带宽度。温度系数 α 和 β 分别如下。

$$\begin{aligned} \text{硅:} & \quad \alpha = 4.73 \times 10^{-4} \text{ eV/K}, \quad \beta = 636\text{K} \\ \text{锗:} & \quad \alpha = 4.774 \times 10^{-4} \text{ eV/K}, \quad \beta = 235\text{K} \end{aligned}$$

1.7 III-V族化合物半导体的能带结构^[7]

III-V族化合物半导体与硅、锗具有同一类型的能带结构。本节不去仔细探讨如何从理论和实验的结合上得出 III-V族化合物的能带结构,也不去对各种 III-V族化合物材料加以研究,仅就一些研究和应用得较多的锑化铟、砷化镓及其混合晶体的能带结构做简要的介绍。

首先,说明 III-V族化合物半导体能带结构的一些共同特征。因为闪锌矿型结构和金刚石型结构类似,所以第一布里渊区也是截角八面体的形式,如图 1-11 所示。这些化合物基本上都具有相似的价带结构,同硅、锗一样,其价带在布里渊区中心是简并的,具有一个重空穴带和一个轻空穴带,还有一个由自旋—轨道耦合而分裂出来的第三个能带。但是,价带的极大值并不恰好在布里渊区的中心,而是稍许有所偏离。各种化合物的导带结构有所不同,它们在 $[100]$ 、 $[111]$ 方向和布里渊区中心都有导带极小值,但是最低的极小值在布里渊区中所处的位置不完全相同,在平均原子序数高的化合物中,最低的极小值是在布里渊区的中心;而在平均原子序数较低的化合物中,最低的极小值是在 $[100]$ 或 $[111]$ 方向。各种化合物的导带电子的有效质量不同,平均原子序数高的化合物中,有效质量较小,然而,各种化合物的重空穴的有效质量相差很少。原子序数较高的化合物,禁带宽度较窄,在禁带宽度最窄的 III-V族化合物中,价带和导带的相互作用使得导带底不呈抛物线形状。

1.7.1 锑化铟的能带结构

锑化铟的导带极小值位于 $k=0$ 处,极小值附近的等能面是球形的。但是,极小值处 $E(k)$ 曲线的曲率很大,因而导带底电子的有效质量很小,室温下 $m_n^* = 0.0118m_0$ 。随着能量的增大,曲率迅速下降,因而能带是非抛物线形状的。

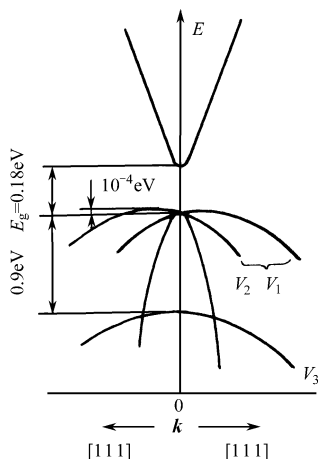


图 1-27 锑化铟能带结构图

锑化铟的价带包含三个能带,一个重空穴带 V_1 、一个轻空穴带 V_2 和由自旋—轨道耦合所分裂出来的第三个能带 V_3 。20K 时重空穴有效质量沿 $[111]$ 、 $[110]$ 、 $[100]$ 方向分别为 $0.44m_0$ 、 $0.42m_0$ 和 $0.32m_0$,轻空穴有效质量为 $0.0160m_0$ 。重空穴带的极大值偏离布里渊区中心,约为布里渊区中心至布里渊区边界距离的 0.3%,其能值比 $k=0$ 处的能量高 10^{-4}eV ,由于这两个值很小,因此可以认为价带极大值位于 $k=0$ 。价带的自旋—轨道裂距约为 0.9eV 。室温下禁带宽度为 0.18eV , 0K 时为 0.235eV 。可以看出,锑化铟的能带结构和最简单的能带模型很相似,能带极值都位于布里渊区中心。

图 1-27 示意性地画出锑化铟沿 $[1\ 1\ 1]$ 方向的能带结构图(图中纵坐标不按比例)。

1.7.2 砷化镓的能带结构^[8]

砷化镓导带极小值位于布里渊区中心 $k=0$ 的 Γ 处,等能面是球面,导带底电子的有效质量为 $0.063m_0$ 。在 $[1\ 1\ 1]$ 和 $[1\ 0\ 0]$ 方向布里渊区边界 L 和 X 处还各有一个极小值,电子的有效质量分别为 $0.55m_0$ 和 $0.85m_0$ 。室温下, Γ 、 L 、 X 三个极小值与价带顶部的能量差分别为 1.424eV 、 1.708eV 和 1.900eV 。 L 极小值的能量比布里渊区中心的极小值约高 0.29eV 。

砷化镓价带也具有一个重空穴带 V_1 、一个轻空穴带 V_2 和由于自旋-轨道耦合分裂出来的第三个能带 V_3 ,重空穴带极大值也稍许偏离布里渊区中心。重空穴有效质量为 $0.50m_0$,轻空穴有效质量为 $0.076m_0$,第三个能带的裂距为 0.34eV 。室温下禁带宽度为 1.424eV ,禁带宽度随温度也是按式(1-66)的规律变化的,砷化镓的 $E_g(0)$ 为 1.519eV , α 为 $5.405 \times 10^{-4}\text{eV/K}$, β 为 204K 。图 1-28 示意性地画出砷化镓沿 $[1\ 1\ 1]$ 和 $[1\ 0\ 0]$ 方向的能带结构图。

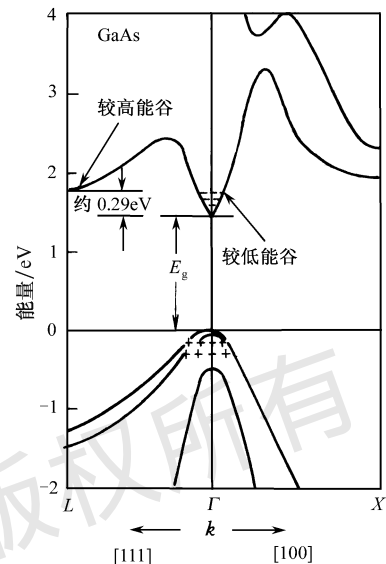


图 1-28 砷化镓的能带结构图

1.7.3 磷化镓和磷化铟的能带结构

磷化镓和磷化铟也都是具有闪锌矿型结构的 III-V 族化合物半导体,它们的价带极大值也位于 $k=0$ 处。磷化镓导带极小值不在布里渊区中心,而在 $[1\ 0\ 0]$ 方向,电子有效质量为 $m_l=0.91m_0$, $m_t=0.25m_0$,重空穴和轻空穴有效质量分别为 $0.67m_0$ 和 $0.17m_0$,室温下禁带宽度为 2.272eV 。磷化铟导带极小值位于 $k=0$ 处,电子有效质量为 $0.073m_0$,重空穴和轻空穴有效质量分别为 $0.45m_0$ 和 $0.12m_0$,室温下禁带宽度为 1.34eV 。

1.7.4 混合晶体的能带结构

III-V 族化合物之间也都能形成连续固熔体,构成混合晶体,它们的能带结构随合金成分的变化而连续变化,这一重要的性质在半导体技术上已获得广泛的应用。例如,砷化镓和磷化镓合成后可以制成磷砷化镓混合晶体,形成三元化合物半导体,其化学分子式可写成 $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ ($0 \leq x \leq 1$), x 称为混晶比。 $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ 的能带结构随组分 x 的不同而不同,实验发现,当 $0 \leq x \leq 0.53$ 时,其能带结构与砷化镓类似,当 $0.53 < x \leq 1$ 时,其能带结构与磷化镓类似,禁带宽度随组分的变化如图 1-29 所示。

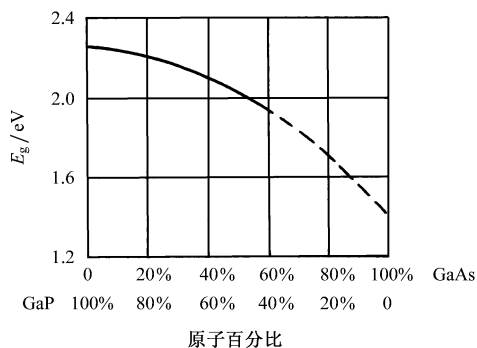


图 1-29 $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ 的 E_g 与组分的关系

除三元化合物外,近年来,人们更进一步制成由 III-V 族化合物构成的四元化合物混合晶

体。例如,在磷化铟衬底上可制备出 $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}_{1-y}\text{As}_y$ 四元化合物,在 GaAs 衬底上可制备出 $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{Sb}_y$ 四元化合物。图 1-30 和图 1-31 分别为 $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}_{1-y}\text{As}_y$ 和 $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{Sb}_y$ 的禁带宽度与晶格常数随组分 x, y 的变化关系^[9]。图中实线为等禁带宽度线,虚线为等晶格常数线,图中阴影部分表示在该组分内材料属于间接带隙半导体^①。

人们已利用混合晶体的禁带宽度随组分变化的特性制备出发光或激光器件。例如, $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ 发光二极管,当 $x=0.38\sim 0.40$ 时,室温下禁带宽度在 $1.84\sim 1.94\text{eV}$ 范围内,其能带结构类似于砷化镓;当导带电子与价带空穴复合时,可以发出波长为 $640\sim 680\text{nm}$ 的红外线。调节 $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}_{1-y}\text{As}_y$ 的 x, y 组分,以研制 $1.3\sim 1.6\mu\text{m}$ 红外线的所谓长波长激光器是当前很活跃的研究内容。

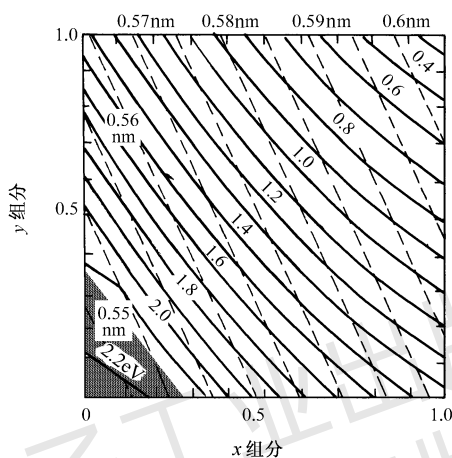


图 1-30 $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}_{1-y}\text{As}_y$ 的禁带宽度与晶格常数随 x, y 的变化(实线为等禁带宽度线,虚线为等晶格常数线)

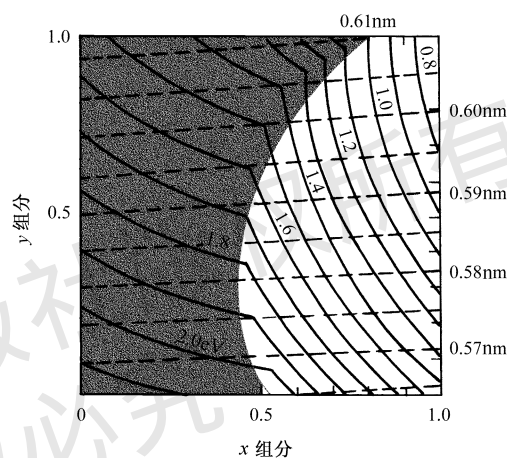


图 1-31 $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{Sb}_y$ 的禁带宽度与晶格常数随 x, y 的变化(实线为等禁带宽度线,虚线为等晶格常数线)

★1.8 II-VI族化合物半导体的能带结构

本节简单介绍某些 II-VI 族化合物半导体的能带结构。

★1.8.1 二元化合物的能带结构

具有闪锌矿型结构的硫化锌、硒化锌、碲化锌的导带极小值和价带极大值均位于 $k=0$ 处,价带也包含重空穴带、轻空穴带和自旋-轨道耦合分裂出来的第三个能带。禁带宽度较宽,分别为 3.68eV 、 2.70eV 和 2.28eV 。电子有效质量分别为 $0.34m_0$ 、 $0.17m_0$ 和 $0.13m_0$ 。

图 1-32(a)、(b)分别为碲化镉和碲化汞的能带结构图^[10]。图中可以看到导带极小值 Γ_6 和价带极大值 Γ_8 及分裂出的第三个能带极大值 Γ_7 均位于 $k=0$ 处,但是,碲化镉的导带极小值 Γ_6 位于价带极大值 Γ_8 之上,室温下禁带宽度为 1.49eV ;而碲化汞的导带极小值与价带极大值基本重叠,甚至导带极小值 Γ_6 位于价带极大值 Γ_8 之下,禁带宽度极小且为负值,室温时约为 -0.14eV ,常

① 参阅 10.2 节。

称碲化汞为半金属或零带隙材料。碲化镉的电子有效质量和空穴有效质量分别为 $0.07m_0$ 、 $0.72m_0$ (重空穴) 和 $0.12m_0$ (轻空穴); 碲化汞的电子有效质量和空穴有效质量分别为 $0.03m_0$ 和 $0.42m_0$ 。

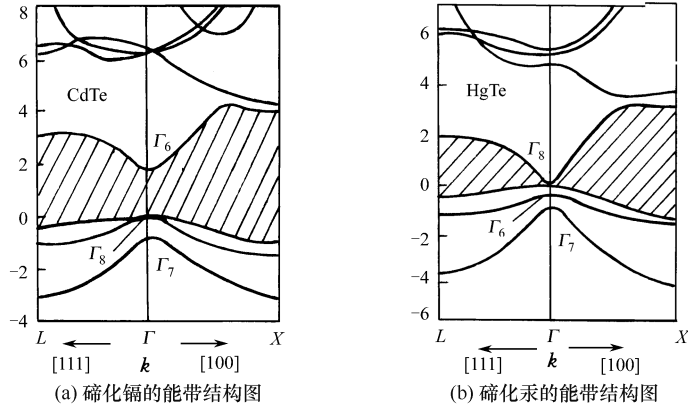


图 1-32 碲化镉和碲化汞的能带结构图

★1.8.2 混合晶体的能带结构

半导体和半金属之间也能形成混合晶体,例如,碲化镉和碲化汞可以制成碲化镉汞混合晶体,形成三元化合物,其化学分子式可写为 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($0 \leq x \leq 1$)。这种混合晶体随 x 的改变,它的能带结构可以由半金属向半导体过渡^[10],当 $x=0.14$ 时, $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 发生这种过渡,如图 1-33 所示。图 1-33(a) 为半金属 HgTe 或 $x < 0.14$ 的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 的能带示意图,导带极小值 Γ_6 位于价带极大值 Γ_8 之下, $E_g < 0$; 随 x 的逐渐增大,导带极小值 Γ_6 与价带极大值 Γ_8 逐渐接近直至 Γ_6 升高到价带顶 Γ_8 之上,图 1-33(b) 中 Γ_6 略高于 Γ_8 , 禁带宽度近于零或稍大于零; 当 x 再增大时,禁带宽度随之增大,其能带与 CdTe 的类似,如图 1-33(c) 所示。 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 的禁带宽度 E_g 随 x 的变化如图 1-34 所示。因此,在 $x > 0.14$ 的范围内改变 x 可以得到不同 E_g 的窄禁带半导体材料,利用这一性质可制作远红外探测器。

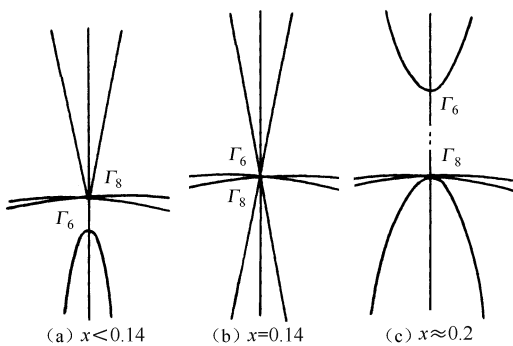


图 1-33 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 能带随 x 变化示意图

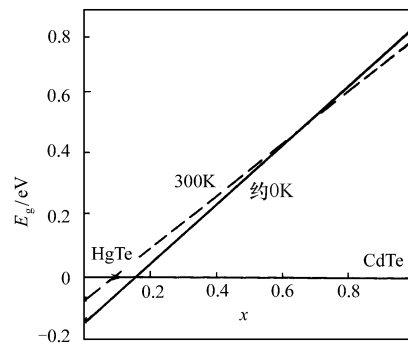


图 1-34 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 的 E_g 随 x 的变化

★1.9 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金的能带

IV 族元素硅、锗的晶体都具有金刚石型结构,它们能以任意比例互相熔合,形成 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$

合金材料。其晶格常数 $a(x)$ 遵守 Vegard 定律^[11], 即

$$a(x) = a_{\text{Si}} + (a_{\text{Ge}} - a_{\text{Si}})x \approx a_{\text{Si}} + 0.0227x \quad (1-67)$$

式中, x 为 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金中组元 Ge 的组分(或称为混晶比), $0 \leq x \leq 1$ 。在室温下, 硅的晶格常数 $a_{\text{Si}} = 0.357 \text{ nm}$, 而锗的晶格常数 $a_{\text{Ge}} = 0.357 \text{ nm}$ 。式(1-67)表明, $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金的晶格常数 $a(x)$ 与合金中组元 Ge 的组分 x 有关, 随着 Ge 组分 x 的增大, $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金的晶格常数 $a(x)$ 增大。

在研制半导体器件时, 经常需将一种半导体材料在另一种半导体材料(即衬底)上进行生长, 由于二者的晶格常数不同, 因此在两种材料间产生了晶格失配^①。其晶格失配可以通过计算得到, 例如硅与锗的晶格失配为 4.1%, 同样可以算出 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 与 Si 间的晶格失配为 $2(a_{\text{Ge}} - a_{\text{Si}})x / 2a_{\text{Si}} + (a_{\text{Ge}} - a_{\text{Si}})x$, 可以看出 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金与 Si 之间的晶格失配和合金中锗组分 x 的多少有关。

图 1-35 为计算得出的 $x=0.5$ 的 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金材料的能带结构图^[12]。图中的实线为不受压力作用时的能带曲线, 虚线为受到了压力 $P=5\text{GPa}$ 作用时的能带曲线。

从能带结构图看出, 一方面 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金像硅和锗一样, 呈现出间接带隙特点; 另一方面 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 又像锗那样, Γ_{1c} 比 Γ_{15c} 低, 这些与实验结果都是一致的。当 x 从 0.0 改变到 1.0 时, $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金的能带结构显示出从硅到锗的渐变过程。 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 和硅的能带间的主要差别是 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金在布里渊区的 X 点处能带分裂, 在硅中 X 点是二度简并的, 例如, 硅的 X_{1v} 在 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金中分裂为 X_{1v} 和 X_{3v} 。

大量研究证明, 用分子束外延法(MBE)在硅衬底上外延生长 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金层薄膜, 可以生长出与衬底硅晶格失配高达百分之几的 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 外延层, 当生长的外延层厚度在适当的范围内时, 晶格的失配可以通过 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金层的应变得得到补偿或调节, 仍可获得无界面失配位错的 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金层。这种生长模式称为赝晶生长(赝形生长或共格生长), 所生长的 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金层称为应变 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金。这种应变 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金是研制性能优良的半导体器件的重要材料, 受到了人们的广泛重视和研究。

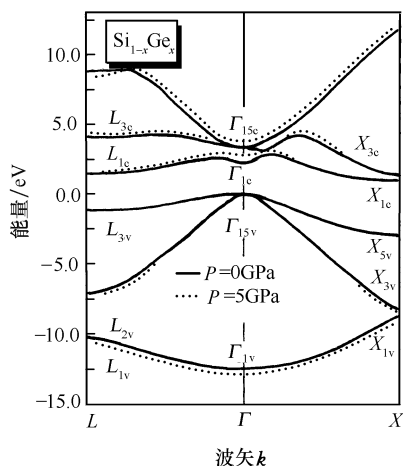


图 1-35 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金的能带结构图

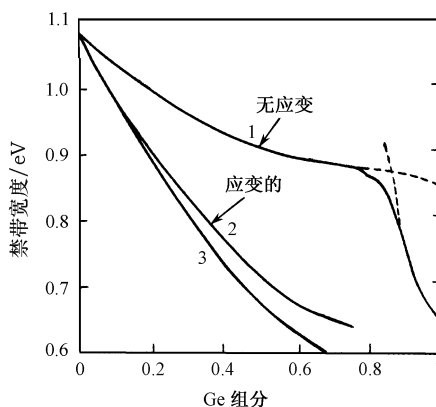


图 1-36 应变和无应变的 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 的禁带宽度与锗组分 x 的关系^[13]

① 参阅第 9 章 9.1 节。

图 1-36 中, 曲线 1 是无应变的体材料 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金的禁带宽度与锗组分的关系曲线。由曲线看到, 当锗组分 $x \leq 0.85$ 时, $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金的禁带宽度变化比 0.2eV 还小, 这时 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金的能带结构基本上与硅晶体的能带结构类似, 导带底仍在布里渊区的 X 点附近。当 $0.85 \leq x \leq 1$ 时, $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金的能带结构与锗晶体的能带结构类似。其原因是当锗含量很高时, $[111]$ 能谷为导带底, 合金的能带类似于锗的能带, 随着锗含量的减小, $[111]$ 导带极值和 $[100]$ 导带极值以不同的速率相对价带顶向上移动, $[111]$ 极值上升得较快, 在 $x=0.85$ 时, 两种能谷达到同一水平, 在锗组分小于 0.85 后, $[100]$ 能谷代替 $[111]$ 能谷为导带底, 能带成为类硅的了。

无应变的体材料 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金在 4.2K 低温下, 其禁带宽度 $E_g(x)$ 与锗组分 x 的关系为^[14]

$$E_g(x) = 1.115 - 0.43x + 0.0206x^2 (\text{eV}) \quad 0 < x < 0.85 \quad (1-68)$$

$$E_g(x) = 2.01 - 1.27x (\text{eV}) \quad 0.85 < x < 1 \quad (1-69)$$

图 1-36 中, 曲线 2、3 表示应变 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金的禁带宽度与锗组分 x 的关系。曲线 2 表示轻空穴带的 $E_g(x)$, 曲线 3 表示重空穴带的 $E_g(x)$ 。由这两条曲线可以看到, 应变 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金的禁带宽度随锗组分 x 的增大而变窄的趋势远远快于无应变的体材料 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金。因此, 可以利用不同大小的应变来调节应变 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金的禁带宽度。

理论计算和实验测量均表明, 硅(001)衬底上赝晶生长的应变 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金在所有锗组分范围内都具有类硅的能带结构, 但是应力的存在使导带和价带能谷的简并度均降低, 沿 $[001]$ 方向旋转的两个椭球向上平移, 而沿 $[010]$ 和 $[100]$ 方向旋转的四个椭球向下平移, 将六度简并的导带能谷分裂为一个降低了能量的四度简并导带和一个二度简并导带。同时使价带顶简并的轻空穴、重空穴能带发生分裂, 重空穴带相对轻空穴带上移。这时应变 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金层的禁带宽度将由上移的重空穴价带顶和下移的四度简并导带底决定, 因此, 应变 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 的禁带宽度远小于无应变的体材料 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金, 应变 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金的禁带宽度与锗组分 x 的关系为^[15]

$$E_g(x) = 1.12 - 0.96x + 0.43x^2 - 0.17x^3 \quad (1-70)$$

根据上述, 应变 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金的禁带宽度和应变大小及锗组分 x 都有关系, 如果改变锗组分 x 及应变大小, 就可以调整应变 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金的禁带宽度, 这在理论上及器件设计方面都具有重大意义。

$\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金的电子有效质量如下^[16]:

在锗组分 $x < 0.85$ 时, $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金为类硅材料, 其等能面是椭球面, 纵向有效质量 $m_l = 0.92m_0$, 横向有效质量 $m_t = 0.19m_0$ 。在锗组分 $0.85 < x < 1$ 时, $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金为类锗材料, 其等能面是椭球面, 纵向有效质量 $m_l = 1.59m_0$, 横向有效质量 $m_t = 0.08m_0$ 。

以上介绍了电子有效质量, 对于 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金的空穴有效质量问题, 由于受到组分、晶向、应变、自旋—轨道耦合作用的影响, 情况比较复杂, 有兴趣的读者请参阅参考资料^[16,17]。

★1.10 宽禁带半导体材料

一般把禁带宽度等于或大于 2.3eV 的半导体材料归类为宽禁带半导体材料, 主要包括 SiC 、金刚石、Ⅱ族氧化合物、Ⅱ族硫化合物、Ⅱ族硒化合物、Ⅲ族氮化合物及这些材料的合金。目前广泛研究、备受重视的是 SiC 、 GaN 及其Ⅲ族氮化合物, 这类材料具有禁带宽度大、热导率高、介电常数

低、电子漂移饱和速度高等特性,适用于制作高频、高功率、高温、抗辐射和高密度集成的电子器件,利用其宽禁带的特点,还可以制作蓝光、绿光、紫外线的发光器件和光探测器件。

下面重点对 GaN、AlN、SiC 的晶格结构及能带结构进行扼要的介绍。

★1.10.1 GaN、AlN 的晶格结构和能带^[18]

Ⅲ族氮化合物主要包括 GaN、AlN、InN、AlGaInN、GaInN、AlInN、AlGaInN 等,这些材料的禁带宽度覆盖了红、黄、绿、蓝和紫外光谱范围。通常条件下,它们呈现为稳定的纤锌矿(简记为 WZ)型结构,如图 1-3 所示。在高压下,它们发生相变成为氯化钠型结构,如图 1-4 所示。而在异质外延生长在衬底上时,也会呈现出闪锌矿(简记为 ZB)型结构,如图 1-2 所示。这是一种亚稳状态,其实闪锌矿型结构和纤锌矿型结构都是以正四面体为基础构成的,两种结构的主要差别在于原子层的堆积次序不同及对称性的不同。纤锌矿型结构具有六方对称性,而闪锌矿型结构具有立方对称性,因而二者的电学性质也有显著的不同。

闪锌矿型晶体结构类似于金刚石型结构,其第一布里渊区的形状与金刚石型晶体的第一布里渊区相似,是一个十四面体,如图 1-11 所示。下面简要介绍纤锌矿型晶体的第一布里渊区,纤锌矿型晶体属六方晶系,在波矢空间中作出的纤锌矿型晶体的第一布里渊区形状是正六角柱体,如图 1-37 所示^[19]。图中的符号表示某些高对称点及对称轴,在波矢量空间中,这些点的坐标如下。

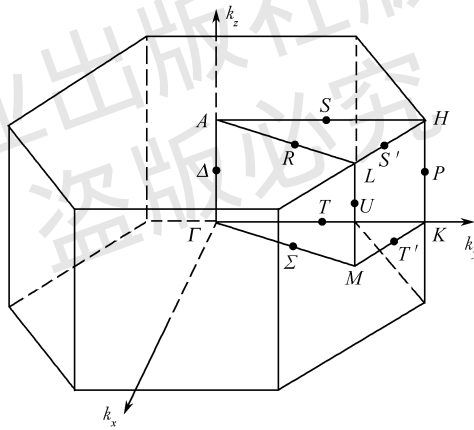


图 1-37 纤锌矿型晶体的第一布里渊区

Γ : $\frac{\sqrt{2}\pi}{a}(0,0,0)$, 是布里渊区的中心。

A : $\frac{\sqrt{2}\pi}{a}\left(0,0,\frac{\sqrt{3}}{4}\right)$, 是 $[0001]$ 轴与第一布里渊区边界的交点。

M : $\frac{\sqrt{2}\pi}{a}\left(\frac{1}{\sqrt{6}},\frac{1}{\sqrt{2}},0\right)$, 是 $[10\bar{1}0]$ 轴与第一布里渊区边界的交点。

K : $\frac{\sqrt{2}\pi}{a}\left(0,\sqrt{\frac{2}{3}},0\right)$, 是 $[11\bar{2}0]$ 轴与第一布里渊区边界的交点。

L : $\frac{\sqrt{2}\pi}{a}\left(\frac{1}{\sqrt{6}},\frac{1}{\sqrt{2}},\frac{\sqrt{3}}{4}\right)$, 是 $[10\bar{1}1]$ 轴与第一布里渊区边界的交点。

H : $\frac{\sqrt{2}\pi}{a}\left(0,\sqrt{\frac{2}{3}},\frac{\sqrt{3}}{4}\right)$, 是 $[11\bar{2}3]$ 轴与第一布里渊区边界的交点。

Δ : 表示 $[0001]$ 轴。 Σ : 表示 $[10\bar{1}0]$ 轴。 T : 表示 $[11\bar{2}0]$ 轴。

而 S, S', T', U, P, R 依次表示 $A-H, L-H, M-K, M-L, K-H, A-L$ 轴。

针对纤锌矿型及闪锌矿型的 GaN、AlN 的能带结构已经进行了许多研究工作,详细的理论计算可参阅参考资料[20,21,22]。下面简要介绍纤锌矿型结构的 GaN、AlN 和闪锌矿型结构的 GaN 的能带情况,闪锌矿型结构的 AlN 的能带结构也有理论计算的成果,但是缺乏实验测试数据的比较,故暂不做介绍。

图 1-38(a)、(b)和(c)分别是纤锌矿型及闪锌矿型结构的 GaN、AlN 的能带结构图^[18]。图中符号与 GaN、AlN 晶体的第一布里渊区中的符号意义相同。从图中可见,纤锌矿型结构的 GaN、AlN 都是直接带隙半导体材料,导带能量最小值与价带能量最大值均位于布里渊区的中心 $k=0$ 的 Γ 点。温度为 300K 时, GaN、AlN 的禁带宽度依次为 3.39eV、6.2eV。此外,在它们的导带中,还发现各有两个能量极小值。在 GaN 导带中的两个能量极小值分别位于 A

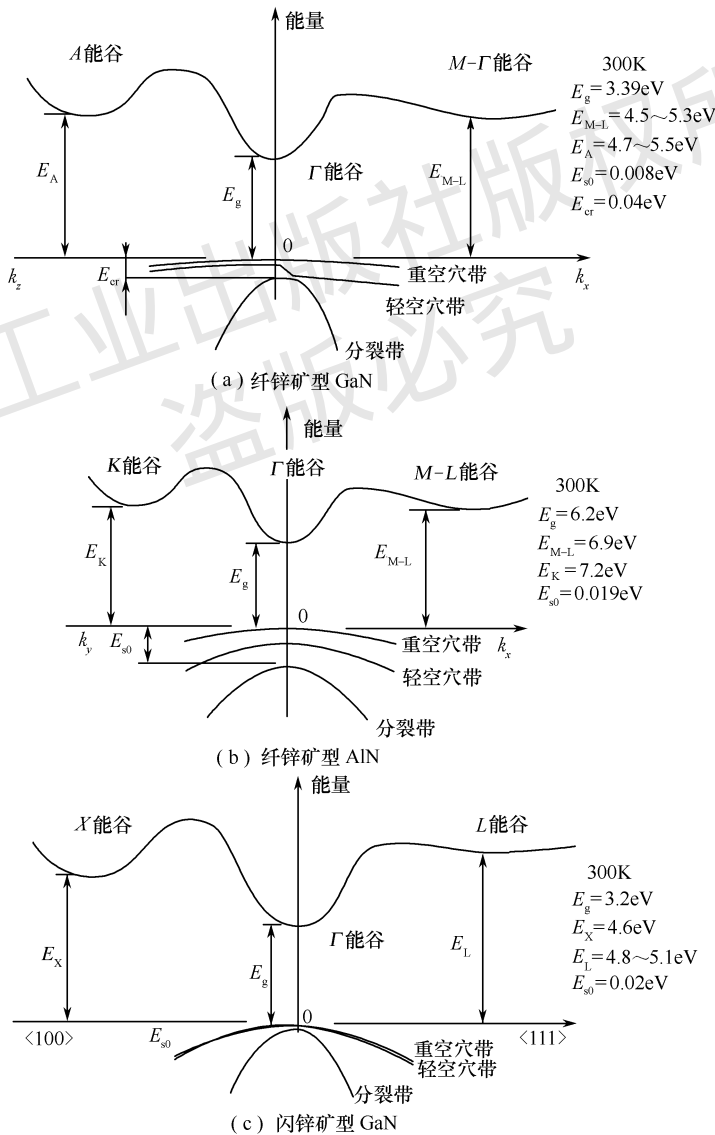


图 1-38 简化能带图

能谷及 $M-L$ 能谷处。 A 能谷在 k_z 方向,它比价带能量最大值高 $4.7\sim 5.5\text{eV}$,而 $M-L$ 能谷出现在 k_x 方向,是六度简并,它比价带最大值高 $4.5\sim 5.3\text{eV}$ 。在 AlN 导带中,另外两个能量极小值分别位于 K 能谷及 $M-L$ 能谷处, K 能谷在 k_y 方向,是二度简并的,它比价带能量最大值高约 7.2eV ,而 $M-L$ 能谷在 k_x 方向,是六度简并的,它比价带能量最大值高约 6.9eV 。对于 GaN 、 AlN 的价带,都分裂为三个带,即重空穴带、轻空穴带、自旋—轨道耦合分裂带,在 GaN 、 AlN 中自旋—轨道耦合分裂能量(或称裂距) E_{so} 分别为 0.008eV 、 0.019eV 。 $\text{GaN}(\text{WZ})$ 的价带还受晶体场作用而分裂,其分裂能量 E_{cr} 为 0.04eV 。

闪锌矿型结构的 GaN 的能带结构如图 1-38(c) 所示,导带能量最小值及价带能量最大值均位于布里渊区的中心 $k=0$ 的 Γ 点。可见它也是直接带隙半导体材料,禁带宽度 $E_{\text{g}}=3.2\text{eV}$ (室温 300K 时),此外,导带在 $\langle 111 \rangle$ 方向出现一个极小值,即 L 能谷,它比价带能量最大值高 $4.8\sim 5.1\text{eV}$,在 $\langle 100 \rangle$ 方向还出现一个极小值,即 X 能谷,它比价带能量最大值高约 4.6eV 。价带也分裂为重空穴带、轻空穴带、自旋—轨道耦合分裂带(其裂距为 0.02eV)。

在纤锌矿型结构的 GaN 、 AlN 中,电子及空穴的有效质量如表 1-3 所示。

表 1-3 $\text{GaN}(\text{WZ})$ 、 $\text{AlN}(\text{WZ})$ 的电子及空穴的有效质量

	GaN	AlN
电子有效质量	$0.20m_0$	$0.4m_0$
重空穴有效质量	$1.4m_0$	k_z 方向 $3.53m_0$ k_x 方向 $10.42m_0$
轻空穴有效质量	$0.3m_0$	k_z 方向 $3.53m_0$ k_x 方向 $0.24m_0$
自旋—轨道耦合分裂带空穴有效质量	$0.6m_0$	k_z 方向 $0.25m_0$ k_x 方向 $3.81m_0$

在闪锌矿型结构的 GaN 中,电子有效质量为 $0.13m_0$,重空穴有效质量为 $1.3m_0$,轻空穴有效质量为 $0.2m_0$,自旋—轨道耦合分裂带空穴有效质量为 $0.3m_0$ 。

★1.10.2 SiC 的晶格结构和能带

SiC 在不同的物理化学环境(指温度、压力、介质条件等)下,能够形成两种或两种以上的晶体,各自具有一定形态、一定构造及一定的物理性质,这种现象称为同质多象。这些成分相同,形态、构造和物理性质有差异的晶体称为同质多象变体(或同质多型体)。目前已经发现 SiC 的同质多象变体约有 200 多种,其中主要的有 3C、2H、4H、6H、8H、9R、10H、14H、15R、19R、20H、21H 及 24R 等。从结构角度看,变体间的区别在于立方结构的 $[111]$ 方向或六方及菱形结构的 $[0001]$ 方向上,由 $\text{Si}-\text{C}$ 原子密排层的堆积形成的 SiC 晶体中, $\text{Si}-\text{C}$ 原子密排层可以有各种堆积次序,因而构成了具有各种不同的 $\text{Si}-\text{C}$ 原子密排层排列周期的 SiC 变体。结构上的差异使 SiC 变体的禁带宽度也不相同^[23],例如, $E_{\text{g}}(4\text{H}-\text{SiC})=3.23\text{eV}$, $E_{\text{g}}(2\text{H}-\text{SiC})=3.3\text{eV}$, $E_{\text{g}}(15\text{R}-\text{SiC})=3.02\text{eV}$, $E_{\text{g}}(3\text{C}-\text{SiC})=2.36\text{eV}$, $E_{\text{g}}(6\text{H}-\text{SiC})=3.0\text{eV}$ 等,这些 SiC 多象变体的禁带宽度都大于 Si 、 GaAs 等材料的禁带宽度。

SiC 多象变体的符号由字母和数字组成,现在通用英文字母 C、H、R 分别代表 SiC 的立方、六方和菱形晶格结构,字母前面的数字代表堆积周期中 $\text{Si}-\text{C}$ 原子密排层的数目,因此,多象变体就用 3C、4H、15R 等符号表示。3C 代表这种 SiC 变体是由周期为 3 层 $\text{Si}-\text{C}$ 原子密排层堆

积形成的立方晶格结构,这种 3C—SiC 也称为 β —SiC; 4H 代表这种 SiC 变体是由周期为 4 层 Si—C 原子密排层堆积形成的六方晶格结构; 15R 代表这种 SiC 变体是由周期为 15 层 Si—C 原子密排层堆积形成的菱形晶格结构,六方晶格结构和菱形晶格结构的 SiC 变体也称为 α —SiC。把 Si—C 原子密排层排列的相应位置用 A、B、C 表示。对于较常见的、典型的 SiC 变体 3C—SiC、4H—SiC、6H—SiC、15R—SiC 中 Si—C 原子密排层,排列次序分别为: ABCABC..., ABCBABC..., ABCACBABC..., ABCACBCABACBC..., 如图 1-39 所示^[24]。

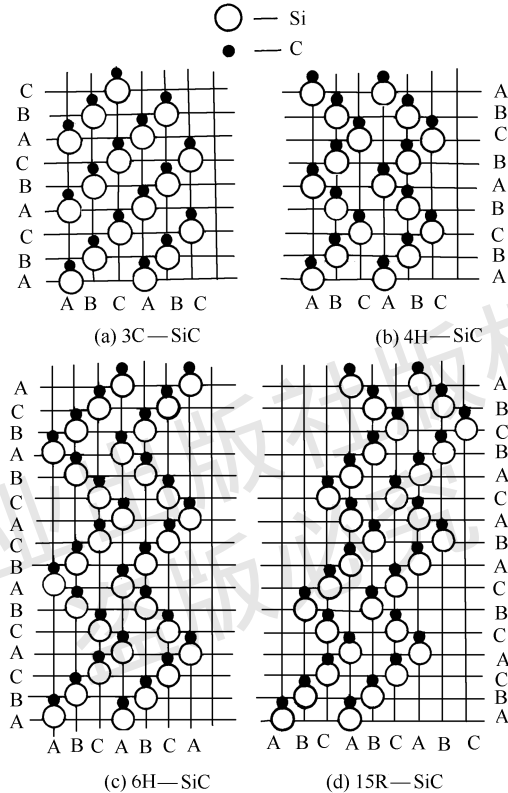


图 1-39 SiC 中 Si—C 原子密排层排列示意图

虽然已知 SiC 的同质多象变体多达 200 种以上,但在发表的文献中,主要涉及 3C、4H、6H 这三种材料,下面将简要介绍这三种材料的能带结构。

图 1-40(a)、(b)和(c)分别为 3C、4H、6H 的 SiC 的能带图^[18,25]。

从图中可以看到,3C—SiC、4H—SiC、6H—SiC 均为间接带隙半导体材料,这三种材料的价带能量极大值均位于布里渊区的中心波矢量 $k=0$ 的 Γ 点处。而 3C—SiC 的导带能量最小值出现在 $\langle 100 \rangle$ 方向的 X 点(X 能谷),其禁带宽度 $E_g = 2.36\text{eV}$ (温度 300K 时);4H—SiC 的导带能量最小值出现在 $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 方向的 M 点(M 能谷)处,其禁带宽度 $E_g = 3.23\text{eV}$ (温度 300K 时);6H—SiC 的导带能量最小值出现在 M — L 轴方向上的 M — L 能谷,其禁带宽度 $E_g = 3.0\text{eV}$ (温度 300K 时)。另外,在这三种材料的导带中还发现有其他的导带能量极小值,如在 3C—SiC 的导带中,有 Γ 能谷和 L 能谷两个极小值, Γ 能谷的能量 $E_r = 6.0\text{eV}$, L 能谷的能量 $E_L = 4.6\text{eV}$;在 4H—SiC 的导带中还出现 Γ 能谷和 L 能谷两个极小值, Γ 能谷的能量为 $5.0 \sim 6.0\text{eV}$, L 能谷的能量为 4.0eV ;在 6H—SiC 的导带中还出现 Γ 能谷,其能量为 $5.0 \sim$

6.0eV。这三种材料的价带均包含自旋—轨道耦合分裂带,其裂距(E_{s0})分别为 0.01eV(3C—SiC)、0.007eV(4H—SiC)、0.007eV(6H—SiC)。而 4H—SiC、6H—SiC 的价带还受晶体场的作用而分裂,其分裂能量(E_{cr})分别为 0.08eV、0.05eV。

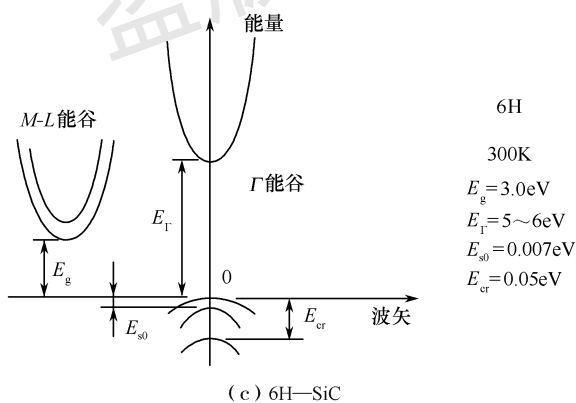
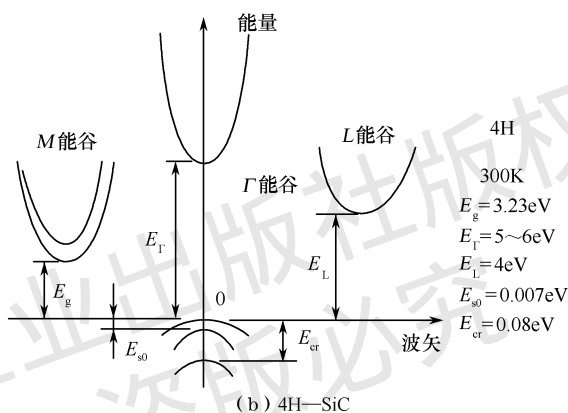
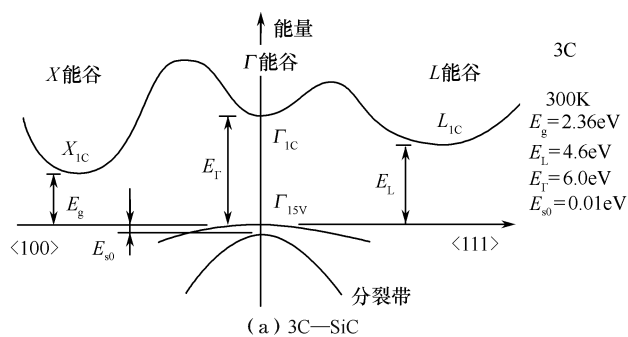


图 1-40 3C、4H、6H 的 SiC 的能带图

表 1-4 是 3C—SiC、4H—SiC、6H—SiC 中电子及空穴的有效质量。

表 1-4 3C—SiC、4H—SiC、6H—SiC 中电子及空穴的有效质量

	3C—SiC	4H—SiC	6H—SiC
等能面	椭球面	椭球面	椭球面
电子纵向有效质量 m_l	$0.68m_0$	$0.29m_0$	$2.0m_0$
电子横向有效质量 m_t	$0.25m_0$	$0.42m_0$	$0.42m_0$

习 题

1. 设晶格常数为 a 的一维晶格, 导带极小值附近能量 $E_c(k)$ 和价带极大值附近能量 $E_v(k)$ 分别为

$$E_c(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{3m_0} + \frac{\hbar^2 (k - k_1)^2}{m_0}, \quad E_v(k) = \frac{\hbar^2 k_1^2}{6m_0} - \frac{3\hbar^2 k^2}{m_0}$$

式中, m_0 为电子的惯性质量, $k_1 = \pi/a$, $a = 0.314 \text{ nm}$ 。试求:

- ① 禁带宽度;
- ② 导带底电子有效质量;
- ③ 价带顶电子有效质量;
- ④ 价带顶电子跃迁到导带底时准动量的变化。

2. 晶格常数为 0.25 nm 的一维晶格, 当外加 10^2 V/m 、 10^7 V/m 的电场时, 试分别计算电子自能带底运动到能带顶所需的时间。

3. 如果 n 型半导体导带的极值在 $[1\ 1\ 0]$ 轴上及相应的对称方向上, 回旋共振的实验结果应如何?
4. n 型 Ge 导带极值在 $[1\ 1\ 1]$ 轴上及相应的对称方向上, 回旋共振的实验结果应如何?

参 考 资 料

- [1] 周世勋. 量子力学. 上海: 上海科学技术出版社, 1961.
- [2] 谢希德, 方俊鑫. 固体物理学, 上册. 上海: 上海科学技术出版社, 1961.
- [3] 黄昆, 谢希德. 半导体物理学. 北京: 科学出版社, 1958.
- [4] 谢希德. 能带理论的进展. 物理学报, 1958, 14: 164.
- [5] Hensel J C, Hasegawa H, Nakayama M. Cyclotron Resonance in Uniaxially Stressed Silicon. II. Nature of the Covalent Bond. Phys. Rev., 1965, 138: A225.
- [6] Feher G. Electron Spin Resonance Experiments on Donor in Si. I. Electronic Structure of Donors by Electron Nuclear Double Resonance. Phys. Rev., 1959, 114: 1219.
- [7] Madelung O. Physics of III-V Compounds. Translated by Meyerhofer, D. New York: John Wiley and Sons, 1964.
- [8] Aspnes D E. GaAs Lower Conduction Band Minima: Ordering and Properties. Phys. Rev. B., 1976, 14: 5331.
- [9] Glisson T H, et al. Energy Bandgap and Lattice Constant Contours of III-V Quaternary Alloys. J. Electronic Materials, 1978, 7: 1.
- [10] Zanio K. Semiconductors and Semimetals. New York: Academic Press, 1978.
- [11] Iyer S S, et al. Heterojunction Bipolar Transistor using Si-Ge Alloys. IEEE Trans. Elec. Dev., 1989, ED-36(10): 2043-2064.
- [12] Bouhafs B, Aourag H, Ferhat M, et al. Pressure Dependence of Electronic Properties in Zinc-Blende-Like SiGe Compound. J. Phys. Chem. Solids, 1998, 59: 759.
- [13] People R. Physics and applications of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ strained-layer heterostructures. IEEE J. Quantum Electronics, 1986, QE-22(9): 1696.
- [14] 陈治明, 王建农. 半导体的材料物理学基础. 北京: 科学出版社, 1999.
- [15] Bean J C. Silicon-based semiconductor heterostructures; Column IV Bandgap Engineering. Proc. IEEE, 1992, 80: 571.
- [16] Rieger M M, Vogl P. Electronic-band parameters in strained $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ alloys on $\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y$ substrate.

- Phys. Rev. B, 1993, 48: 14276-14287.
- [17] Cheng J P, Kesan V P, et al. Cyclotron effective mass of holes in $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ quantum wells; strain and nonparabolicity effects. Appl. Phys. Lett., 1994, 64: 1681-1683.
- [18] Levinshtein M E, Rumyantsev S L, Shur M S. Properties of advanced semiconductor materials GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe. New York: John Wiley and Sons, 2001.
- [19] Morkoc H. Nitride semiconductors and devices. Berlin: Springer, 1999, 48.
- [20] Chen G D, Smith M, et al. Fundamental optical transitions in GaN. Appl. Phys. Lett., 1996, 68: 2784-2786.
- [21] Suzuki M, et al. First-principles calculations of effective mass parameters of AlN and GaN. Phys. Rev. B, 1995, 52: 8132-8139.
- [22] Rubio A, Corkill J L, et al. Quasiparticle band structure of AlN and GaN. Phys. Rev. B, 1993, 48: 11810-11816.
- [23] Yoo W S, Matsunami H. Polytype-controlled single-crystal growth of silicon carbide Using $3\text{C} \rightarrow 6\text{H}$ solid-state phase transformation. J. Appl. Phys., 1991, 70: 7124-7131.
- [24] Lebedev A A. Deep level centers in silicon carbide; A Review. Semiconductors, 1999, 33: 107-130.
- [25] Persson C, Lindefelt U. Relativistic band structure calculation of cubic and Hexagonal SiC polytypes. J. Appl. Phys., 1997, 82: 5496-5508.

电子工业出版社版权所有
盗版必究