

第二章 半导体中的基本性质

了解掌握半导体一些基本的材料性质，主要包括：Si为代表的半导体的基本性质、概念、物理规律。包括：半导体的电学性质和晶体结构、结合性质、能带和量子力学基础、导电机制等

本章内容（安排4次课）

§ 2.1 半导体材料特征（一次课）

§ 2.2 半导体结合的性质（一次课）

§ 2.3 量子力学基础（一次课）

§ 2.4 半导体能带和导电机制（一次课）

第二章 半导体中的基本性质

§ 2.1 半导体材料特征

从基本的材料性质层面了解半导体的电学和结构特征

2.1.1 什么是半导体

2.1.2 晶体、多晶和非晶

2.1.3 晶体的特征和基本性质

2.1.4 晶体的晶向和晶面

2.1.5 元素半导体Si、Ge晶体的金刚石结构

2.1.6 化合物半导体GaAs的闪锌矿结构

第二章 半导体中的基本性质

§ 2.1 半导体材料特征

2.1.1 什么是半导体

了解：为什么称为半导体？与其他材料相比还有什么特点？如何区分半导体？

为了表征和研究不同的材料，通常需要对材料根据其不同的特征进行分类。半导体是固体材料的一种。按照材料的导电能力分类，固体材料可分：超导体、导体、半导体、绝缘体

导体： $\rho \sim 10^{-3} - 10^{-9} \Omega \cdot \text{cm}$

绝缘体： $\rho \sim 10^{20} \Omega \cdot \text{cm}$

半导体： $\rho \sim 10^6 - 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$

超导体：电阻率 ~ 0

半导体称谓源于其导电能力介于导体和绝缘体间。

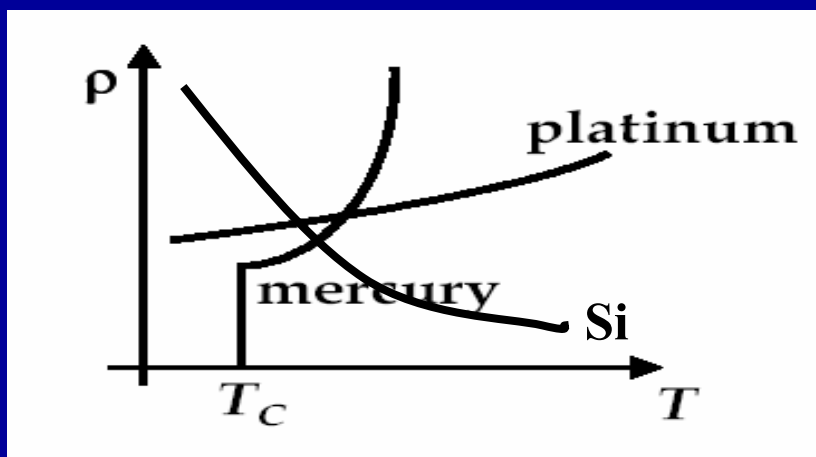
第二章 半导体中的基本性质

§ 2.1 半导体材料特征

2.1.1 什么是半导体

进一步的研究显示，可以根据导电能力的温度依赖特征更好地区分金属、半导体、超导体

不同的电阻温度特性，说明不同材料之间具有不同的导电机制



半导体与金属的电阻率独特的温度特性，常被用来鉴别半导体材料与金属。

• 真正了解半导体的性质和特征，需要从能带论出发

2.1.1 什么是半导体

- 半导体的导电能力可以通过掺杂，在很宽的范围内调制；
- 半导体可以通过的掺杂使其导电类型发生变化（可区分为N型和P型）；
- 通过掺杂实现导电能力和类型的可控调制 (**Engineering**)，是半导体材料不同于其他材料的最大特征之一。

半导体能够得到广泛应用的主要原因：

能够通过掺杂改变半导体的导电类型和导电能力；

不同类型半导体接触可形成具有单向导电性的pn结二极管；

半导体材料被提纯后，才能得到应用；

Ge首先被应用，但Si应用更为广泛；

Ge器件重新收到重视。

2.1.1 什么是半导体

Si是得到最广泛应用的半导体，其原因一是，Si器件性能优于Ge器件；更重要的是，Si与SiO₂构成非常理想的兼容材料体系；

但随着微电子技术的发展，SiO₂已逐渐不能满足微电子发展的需要，高K、低K介质需要得到应用；其次，Ge材料由于其高的迁移率，高K介质的应用使得Ge器件的弱点，变得弱化，重新受到重视。

Elemental and compound semiconductors

<u>Elemental</u>	<u>Binary IV compounds</u>	<u>Binary III-V compounds</u>	<u>Binary II-VI compounds</u>
Si	SiC	AlP	ZnS
Ge	SiGe	AlAs	ZnSe
		AlSb	ZnTe
		GaP	CdS
		GaAs	CdSe
		GaSb	CdTe
		InP	
		InAs	
		InSb	

各种半导体材料

第二章 半导体中的基本性质

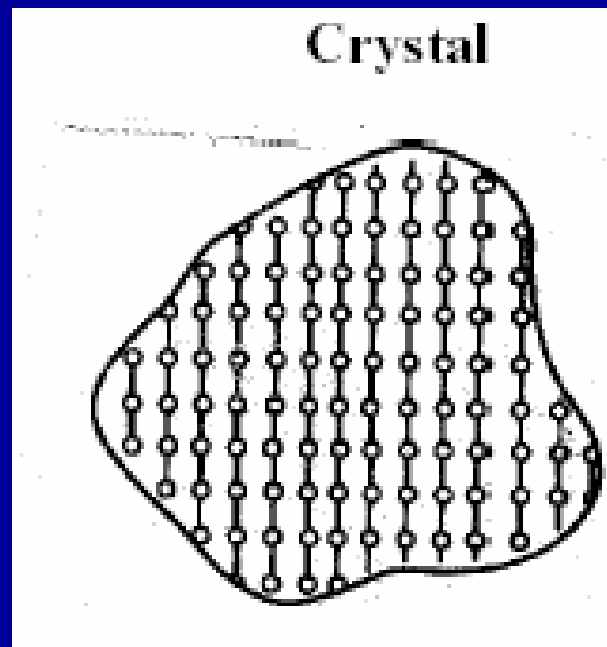
§ 2.1 半导体材料特征

2.1.2 单晶、多晶、非晶

材料形态：固体、液体、气体、液晶、等离子体

Si等半导体材料是固体材料的一种，是原子按一定的规律结合形成，固体材料按照结合排列的结构不同，可分为单晶、多晶、非晶三类。

单晶(Crystal)：原子的排列在很长的尺度下完全按规则排列，则称原子排列具有长程有序。原子排列具有三维长程有序，则构成的固体为单晶。单晶Si即是典型的单晶半导体材料，也是研究的主要内容。



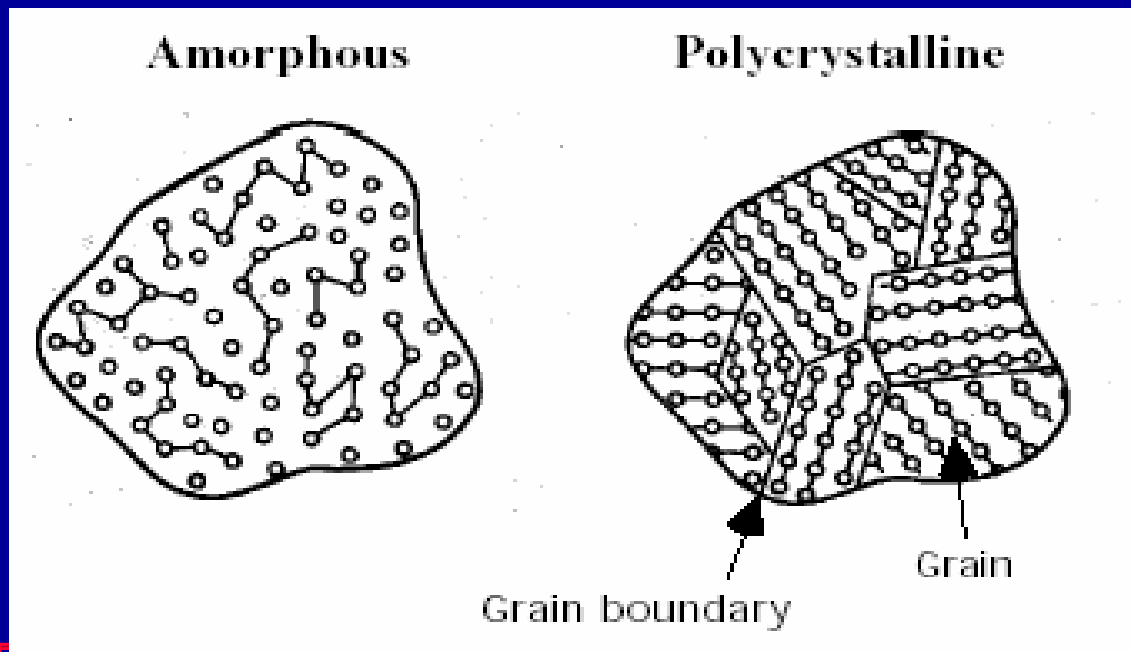
晶体大小

- Si晶片
- 钻石

2.1.2 单晶、多晶、非晶

多晶(Polycrystalline): 如果构成固体的原子在局域空间内为有序排列,但在不同区域(晶粒, **Grain**)间又无序排列,则构成的固体为多晶,典型材料如多晶硅等。在局域空间内类似单晶有序排列的部分,称为晶粒;不同的晶粒间的界面称为晶界(**Grain boundary**),

非晶(Amorphous): 原子排列完全无序,则为非晶,如 SiO_2 等



晶体的主要特征是：周期性、对称性和方向性；同时，具有固定的熔点。

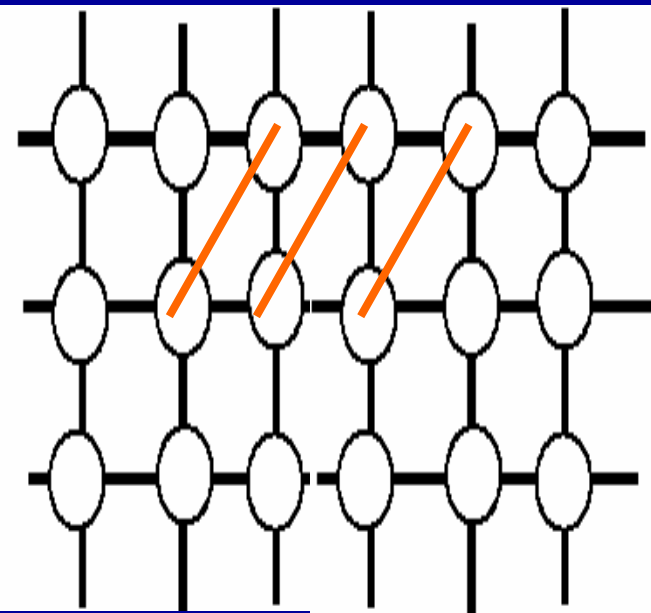
2.1.3 晶体周期性和对称性

1. 晶体的周期性

晶体中原子排列的有序性，可用周期性来描述。

1) 原胞和基矢：为了描述晶体的周期性，引入了原胞的概念。原胞 (**Primitive Cell**) 是构成晶体的最小重复单元。描述原胞空间特征的坐标矢量称为基矢。所谓晶格的基矢 (**Primitive Vector**) 是指原胞的基矢量。通常称基矢所在的坐标空间为实空间

1) 晶格：晶体的具体排列或构成形式可由一些基本单元如原子（离子或分子）重复排列而成。这些基本单元的具体排列形式可抽象表示为晶格。



2.1.3 晶体周期性和对称性

1. 晶体周期性的数学表征

假设原胞选定，其基矢表示为 \mathbf{a}_1 ， \mathbf{a}_2 ， \mathbf{a}_3 。

则

$$\vec{R}_n = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$$

称为位移矢量。晶体的周期性可以表示为：

$$f(\vec{x}) = f(\vec{x} + \vec{R}_n)$$

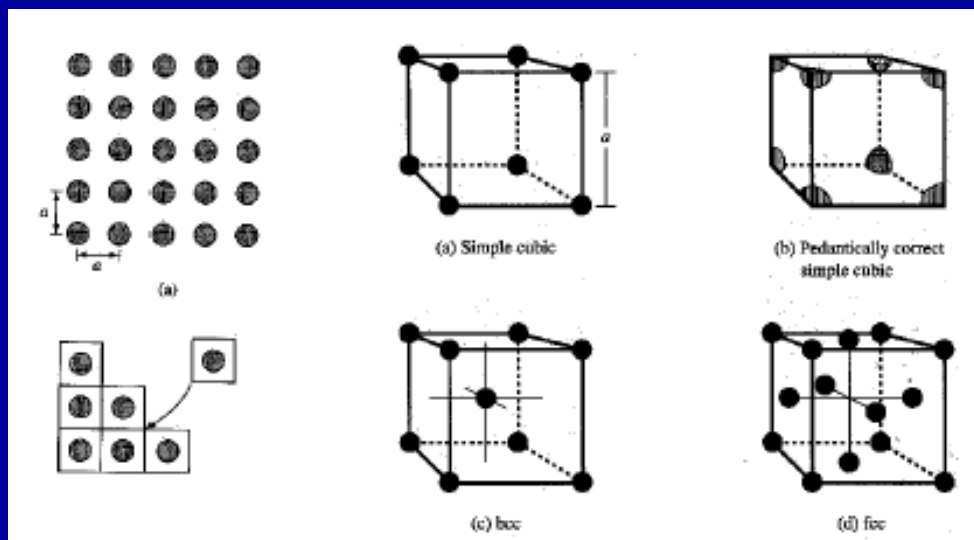
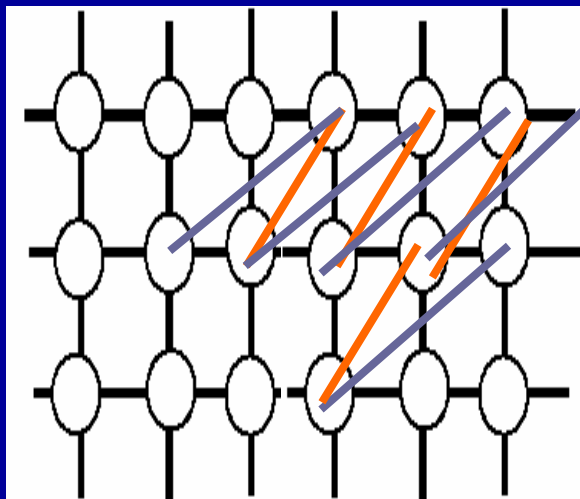
根据晶体具体排列形的不同，可抽象出14种不同的晶体格子（布拉伐格子）：

简单三斜、（简单单斜、底心单斜）、（简单正交、底心正交、提心正交、面心正交）、（简单四方、体心四方）、三角、六角、（简单立方、提心立方、面心立方）

2.1.3 晶体周期性和对称性（续）

2. 晶体对称性：除了周期性外，晶体的另一主要特征是对称性。不同的晶体可能具有不同的对称性。

晶胞：为了表征晶体的对称性，需要引入晶胞的概念。晶胞（Unit Cell）是能够反映晶格对称性的最小结构单元。根据晶胞对称性，晶体可划分为7个不同晶系（三斜、单斜、正交、四方、三角、六角、立方晶系）。



§ 2.1 半导体材料特征

2.1.4 晶体的晶向和晶面

3. 晶体的方向性：晶体性质的方向性也是晶体的基本特征之一。沿不同方向，晶体性质可能不同。通过引入晶向和晶面的概念表征晶体的方向性特征。通常用Miller指数来描述表征的晶列和晶面

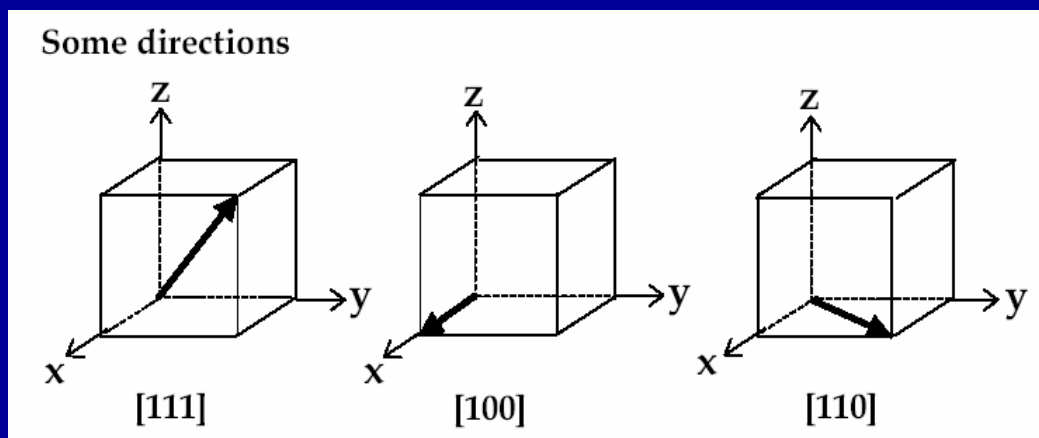
晶向和晶列的概念

表征晶体的晶格格点可以看成是分布在一系列相互平行等距的直线族上，称为晶列；晶列的方向通常用Miller指数表征

晶向Miller指数的定义：如果从一个原子沿晶向到最近的原子的位移矢量为

$$\vec{R} = h\vec{a}_1 + l\vec{a}_2 + k\vec{a}_3$$

则该晶向可用Miller指数 h, l, k 标志，写成 $[hlk]$



晶体的晶格可由一系列晶列构成的，晶列的方向，成为晶体的晶向，

2.1.4 晶体的晶向和晶面 (续)

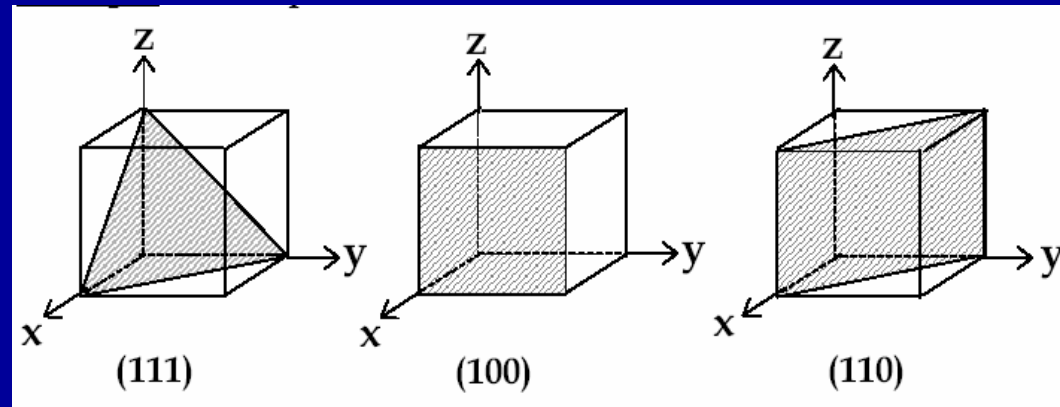
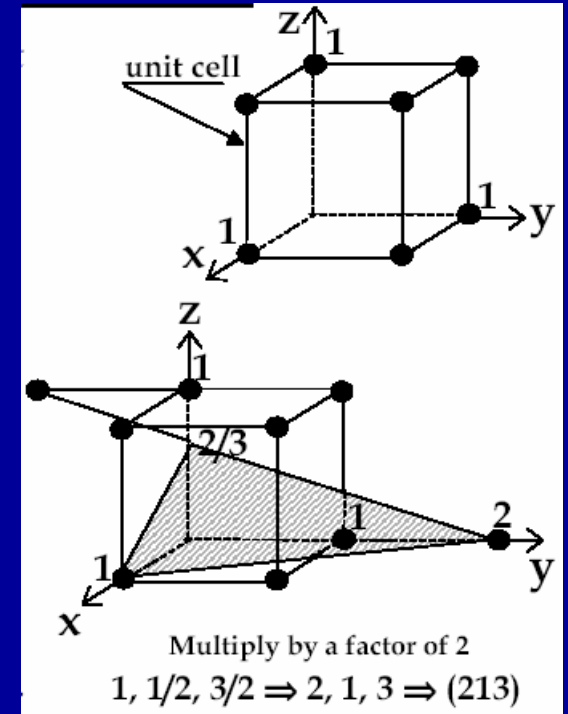
晶面的概念

晶体晶格的格点也可以看成是分布在一系列平行等距的平面内，这些平行等距的平面称为晶面；通常用Miller指数来表征晶面的方向。

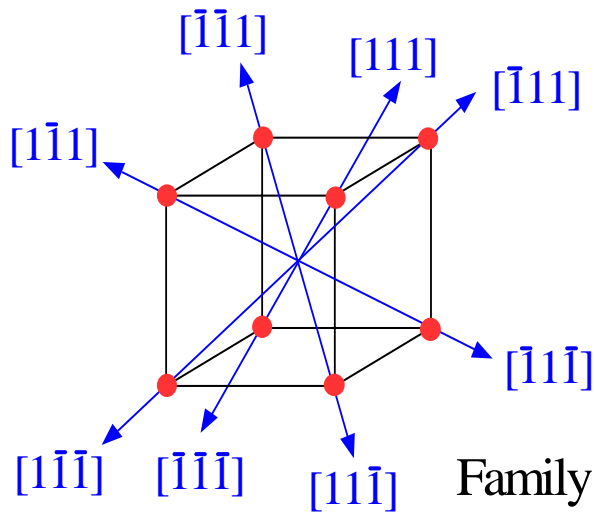
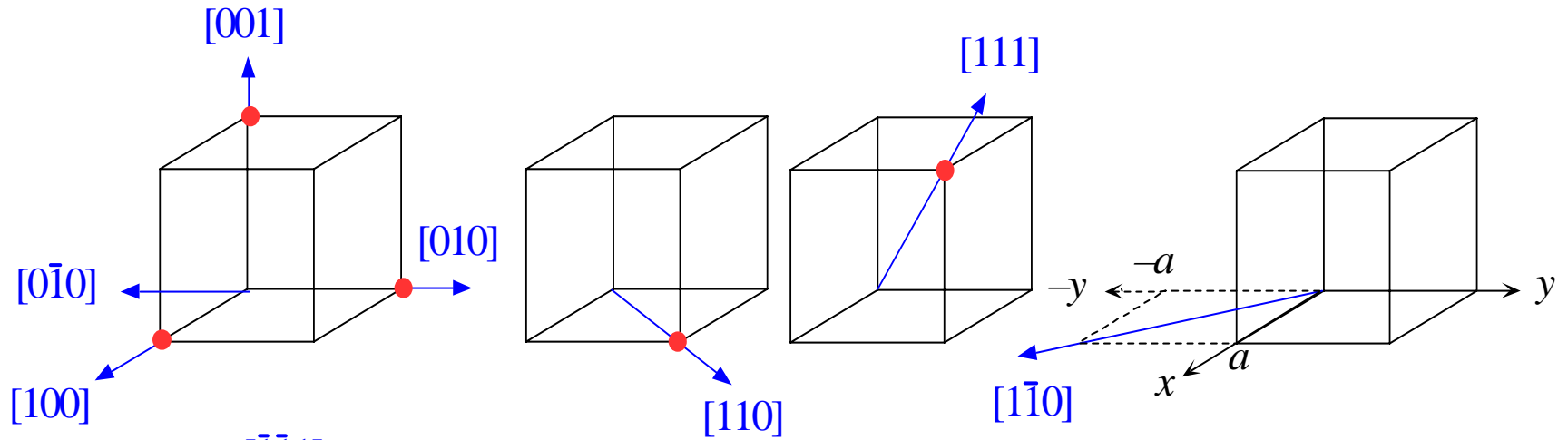
晶面Miller指数的定义：任意晶面都可以把基矢 $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ 等分，假设晶面将基矢

$\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ 分成 h, l, k 等分，则该表征该晶面晶向的Miller指数为： hlk

晶面： (hkl) 或晶面族 $\{hkl\}$



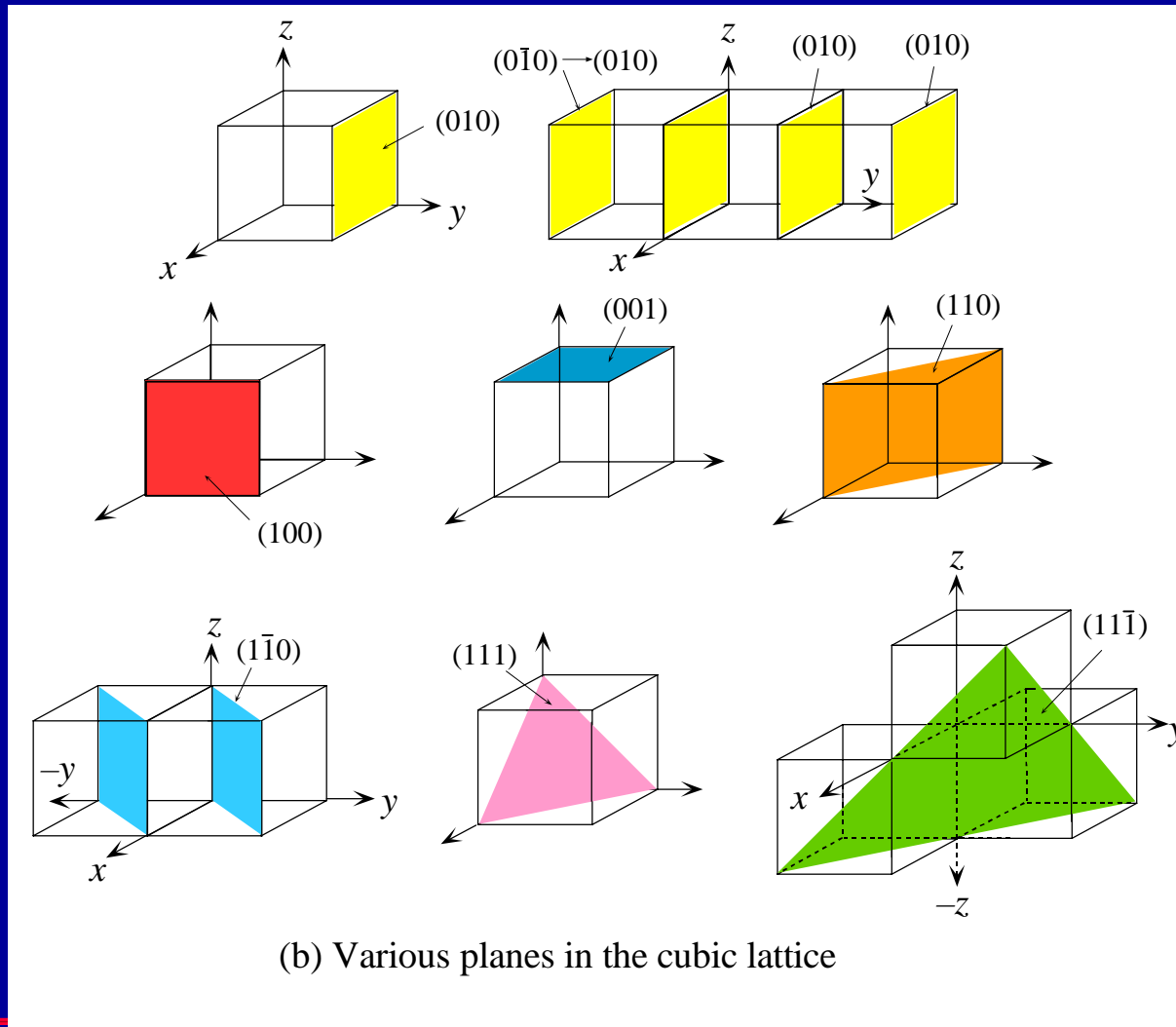
2.1.4 晶体的晶向 (实例)



Family of $\langle 111 \rangle$ directions

(c) Directions in cubic crystal system

2.1.4 晶体的晶面（实例）



§ 2.1 半导体材料特征

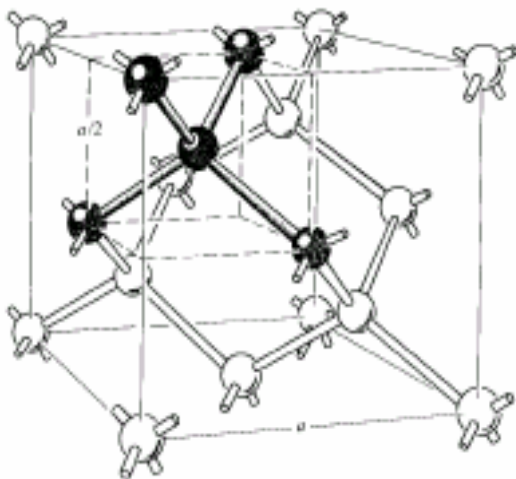
2.1.5 Si晶体的金刚石结构

核心：四面体结构

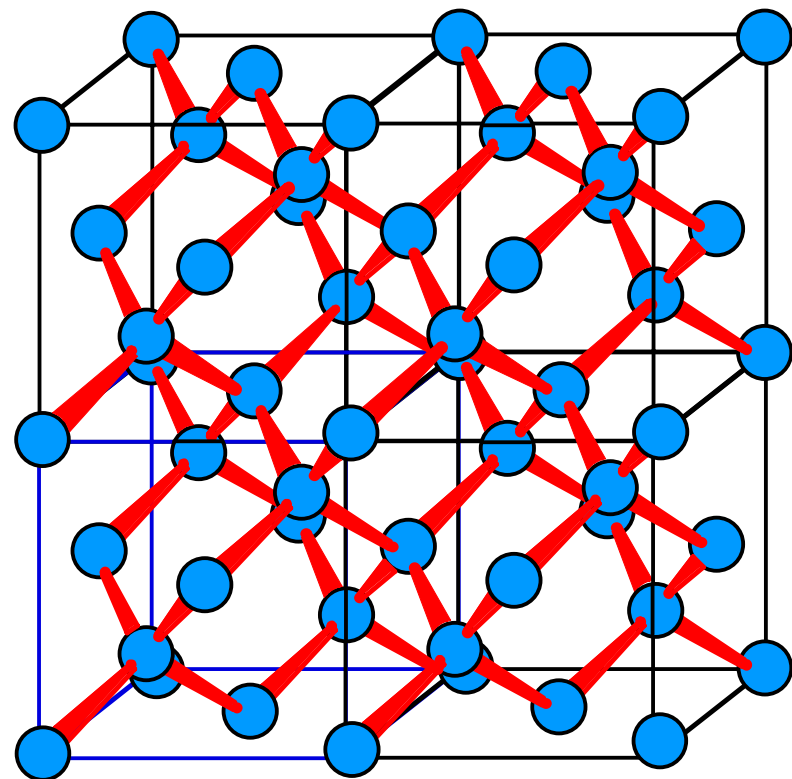
Si、Ge等元素半导体结合形成晶体时，具有金刚石结构形式，以四面体结构为基础构成。金刚石的晶格可看成由两个面心立方套构而成，位于不同面心立方中的**Si**原子的性质并不等价，因此，金刚石结构属复式格子。**Si、Ge**等半导体晶体的这种结构与其原子结合的方式（化学键）有关。

II. Si Crystal

Si has a diamond structure, which is two face centered cubic (FCC) unit cells offset by $1/4$ diagonal. Each Si atom has 4 nearest neighboring atoms.

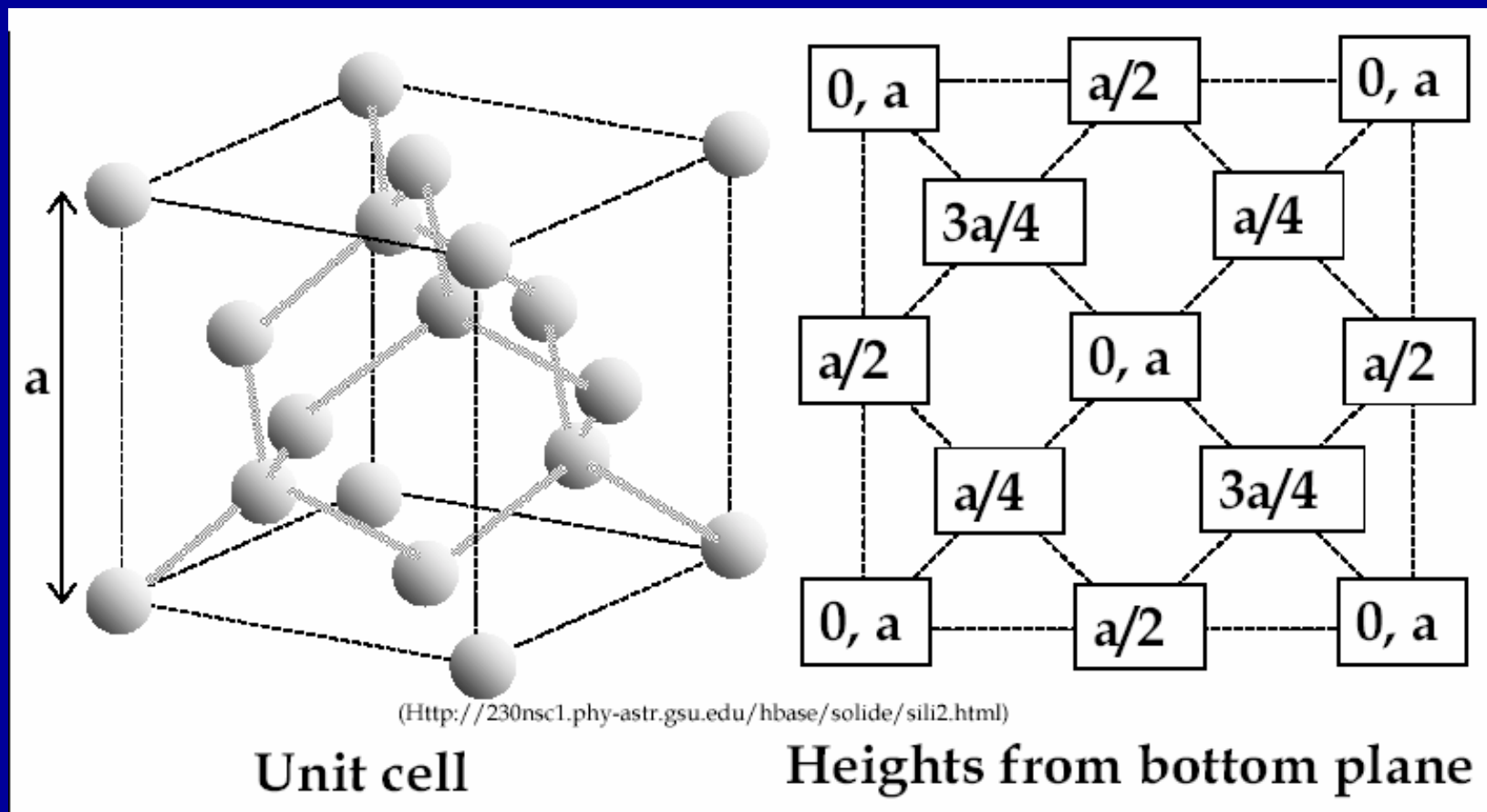


Si Crystal - Diamond lattice unit cell



§ 2.1 半导体材料特征

2.1.5 Si晶体的金刚石结构 (Diamond Structure)



§ 2.1 半导体材料特征

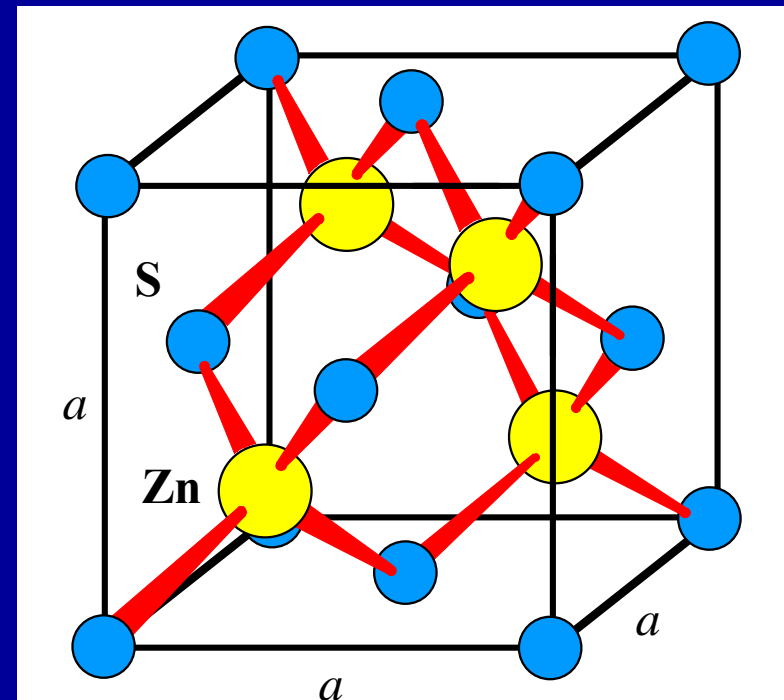
2.1.6 化合物半导体结构

化合物半导体的晶体结构通常形成闪锌矿（Zinc Blende Structure）和纤锌矿结构。闪锌矿和纤锌矿结构与金刚石结构类似，是以四面体结构为基础，每个原子以4个异类原子为最近邻。闪锌矿和纤锌矿结构的不同在于它们的对称性不同，其中，闪锌矿为立方（面心立方）对称，纤锌矿结构为六方对称。

核心：四面体结构

原子以密排形式排列

化合物半导体的闪锌矿晶体结构



第二章 半导体中的基本性质

半导体材料的结构和性质之间存在相似性（四面体结构），这种相似性与什么有关？答案是：与原子之间的相互作用有关。

§ 2.2 半导体的结合性质

晶体中的原子依靠原子之间的相互作用（称为化学键）结合在一起的，晶体的性质和结构往往与化学键的性质有关，本节将讨论固体结合形成晶体的结合方式（化学键）、半导体的化学键性质和特征及其与晶体结构的内部关联性。

2.2.1 固体的结合形式和化学键

2.2.2 Si原子结构和Si晶体的共价键结合

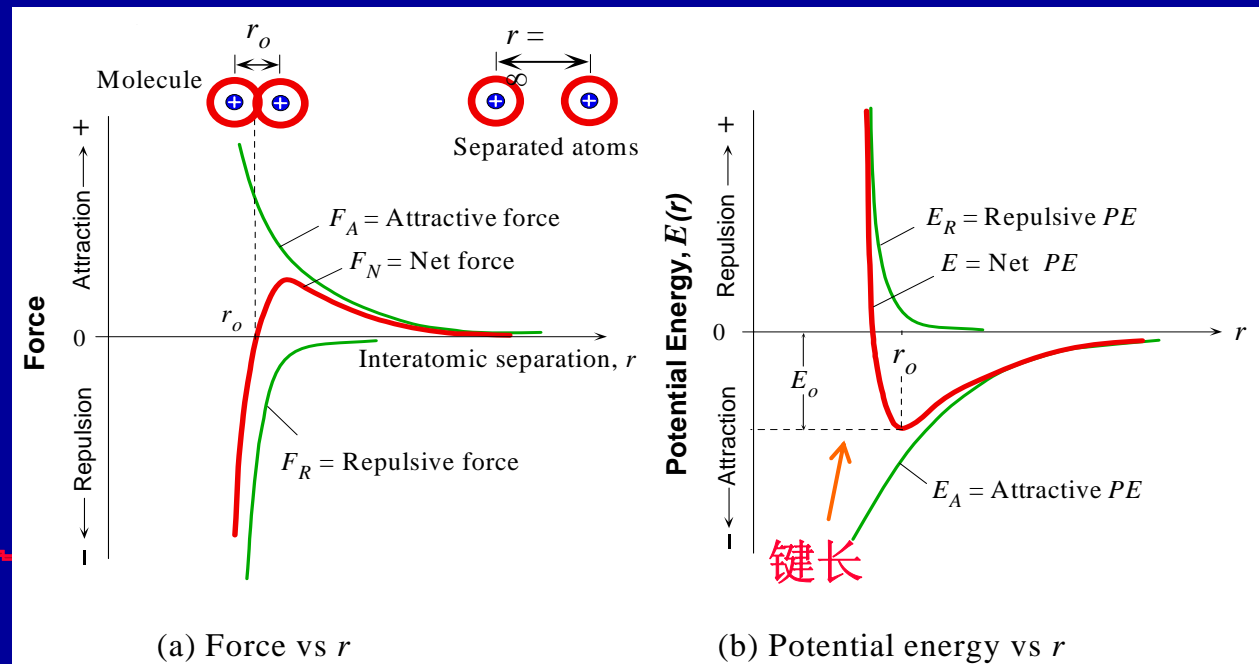
2.2.3 Si晶体的四面体结构

2.2.1 固体的结合形式和化学键

从力学观点：原子间通过相互作用结合形成形态一定的固体，则这种作用必然同时存在吸引和排斥两种作用，固体的形态由这两种作用的平衡点决定。

从能量观点：原子通过相互作用结合形成具有稳定结构的固体时，其相互作用能必然存在能量极小值。这种能够形成势能极小值的物理相互作用，被化学家形象地称之为化学键。

形成稳定结构时的原子之间的间距，称为化学键键长



§ 2.2 半导体的结合性质

2.2.1 固体的结合和化学键

固体结合的化学键包括：

离子键 (Ionic Bonding)

共价键 (Covalent Bonding)

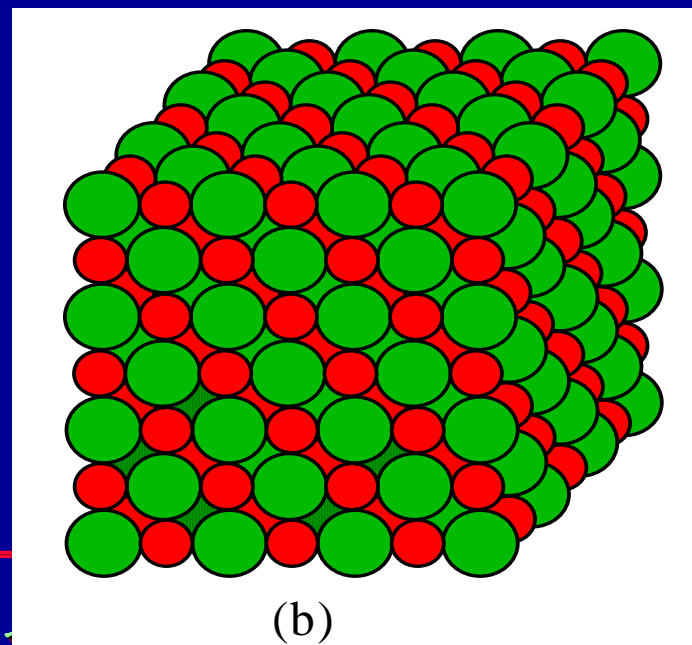
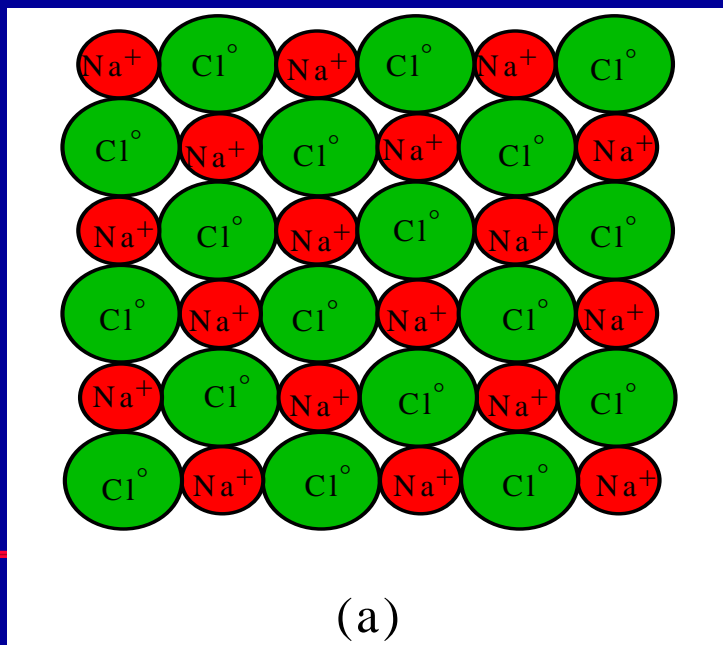
金属键 (Metallic Bonding)

范德瓦耳斯键 (van der Waals Bonding)

§ 2.2 半导体的结合性质

2.2.1 固体的结合和化学键：离子键 (Ionic Bonding)

靠正负离子间的库仑 (coulomb) 相互作用结合在一起。离子键结合形成的离子晶体，由于离子键中，电子的结合很强，原子之间结合很紧密，因此，形成密排结构。同时对电子的约束很强，不容易导电，通常为绝缘体。其典型代表是NaCl晶体。



§ 2.2 半导体的结合性质

2.2.1 固体的结合和化学键：共价键（Covalent Bonding）

共价键（Covalent Bonding）：靠共用电子对之间的相互作用结合在一起化学键。共价键结合强度比离子键要弱一些，但仍然也很强，因此，一部分共价晶体为绝缘体，一部分为半导体。

共价键的特征具有：

饱和性：源于Pauli不相容原理

方向性：波函数强度最大的方向

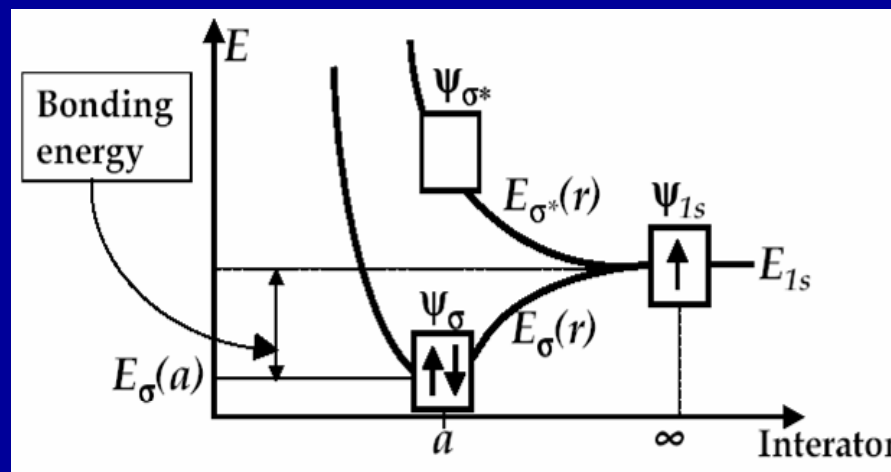
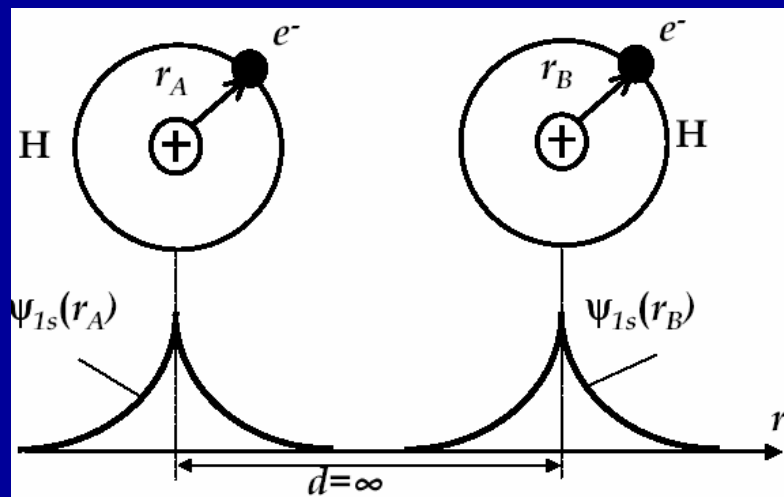
相对于离子键较弱的结合会使一些电子脱离价键结合，成为能够导电的自由电子

共价键 (Covalent Bonding) 特征

共价键结合的氢分子

求解氢分子满足的量子力学方程，可求得电子存在的本征态和本征能量值，如图所示。

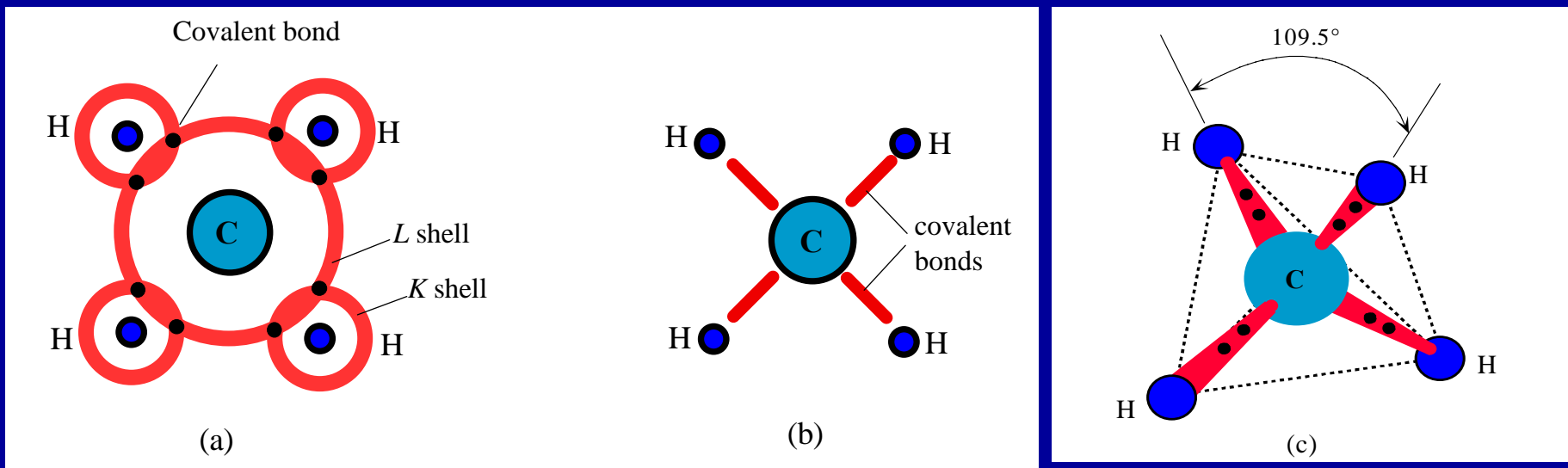
计算非常复杂，需要做相应的近似才能解析求解。



§ 2.2 半导体的结合性质

2.2.1 固体的结合和化学键：共价键（Covalent Bonding）

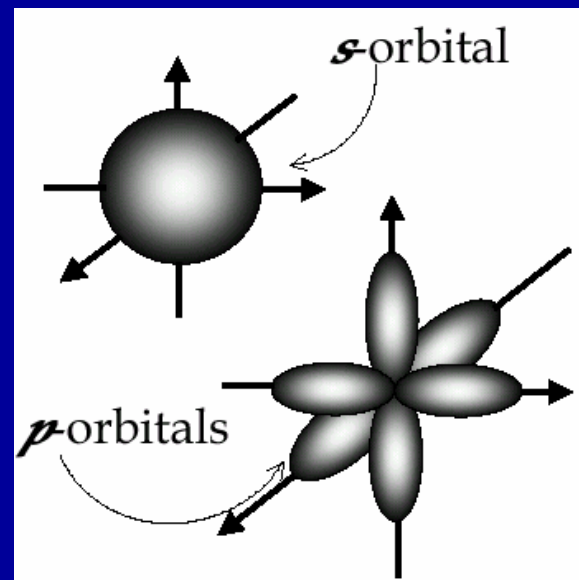
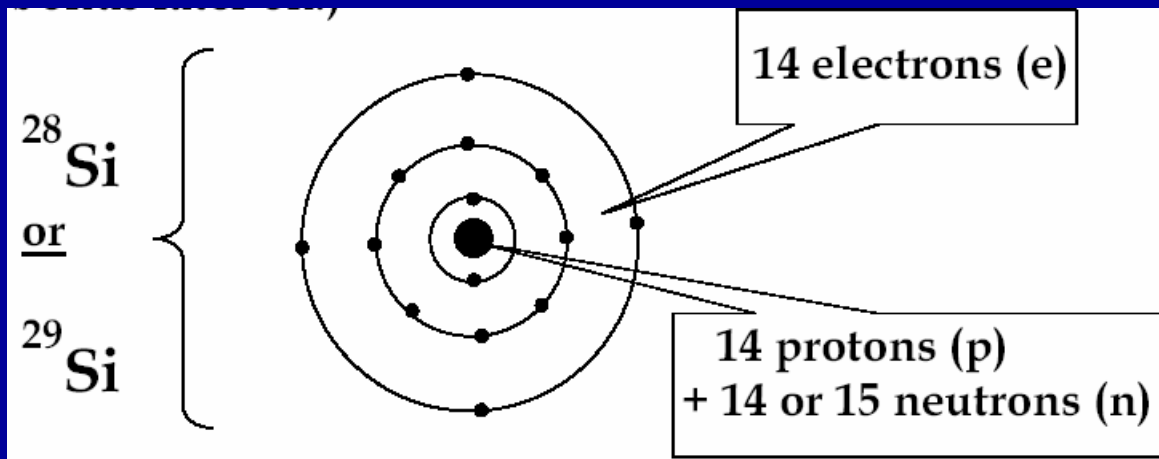
甲烷（ CH_4 ）分子和轨道杂化理论



按原子物理原理，C原子有6个电子，按一般的电子占据原则，C原子的电子组态为 $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$ ，似乎只有2个2p电子未配对，应该表现为金属性。但这显然与实际情形不相符的。在Si晶体中表现出类似的特征。为此，提出了轨道杂化的理论，计算的键角为 109.5° ，与实验结果完全吻合

§ 2.2 半导体的结合性质

2.2.2 Si原子结构和Si晶体的共价键结合

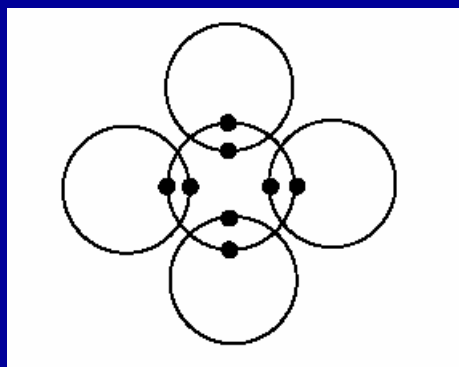
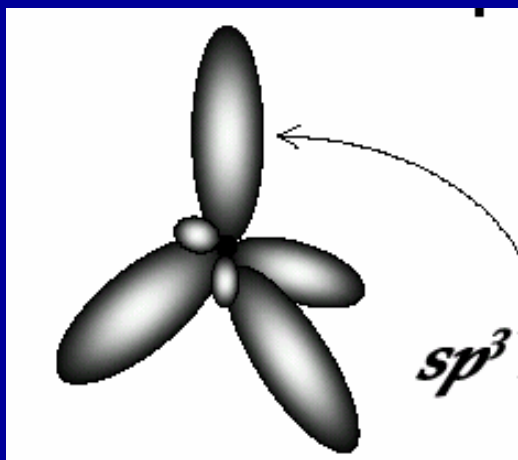


在 Si原子中表现出类似的特性。Si原子有14个电子，按一般的电子占据原则，Si原子的电子组态为 $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^2$ ，最外层2个3s电子中的一个跃迁到3p态，成为3p电子，因此1个未配对的3s电子和3个未配对的3p电子通过轨道杂化，形成了4个等价的未配对的电子。

§ 2.2 半导体的结合性质

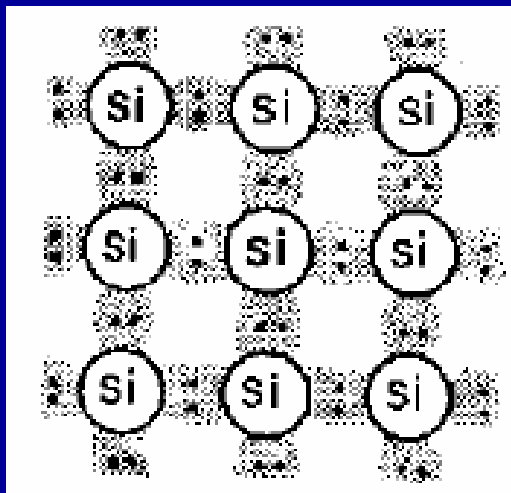
2.2.2 Si原子结构和Si晶体的共价键结合

为解决理论与实际情形的矛盾，人们提出了 sp （ sp^3 ）轨道杂化的理论。按照 sp^3 轨道杂化理论，Si原子实际电子组态为 $(1s)^2(2s)^2(2p)^63s^1 3p_x^1 3p_y^1 3p_z^1$ ，即其中1个 $3s$ 电子跃迁到 $3p$ 态，出现4个未配对的价电子进行 sp^3 轨道杂化，形成4个完全等价的价电子。量子力学计算表明，4个最外层电子通过 sp^3 轨道杂化形成的电子组态的能量是最低的，从而说明了 sp^3 轨道杂化理论的正确性。



利用 sp^3 轨道杂化理论和共价键理论很好地说明了Si的结构特征和半导体特性。

2.2.3 Si晶体结合的四面体结构（续）



1) Si半导体原子结合的形式：共价键

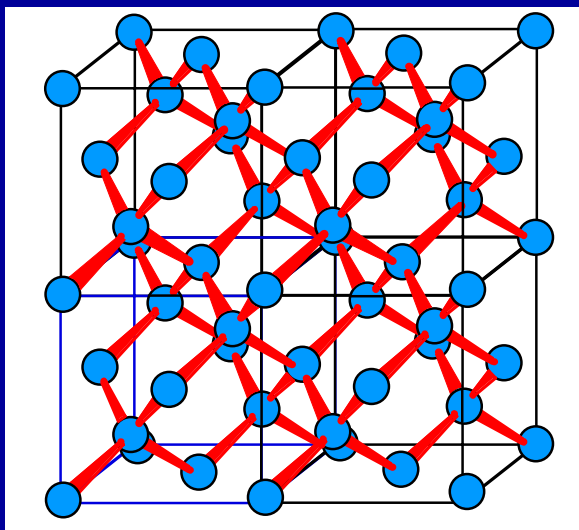
2) Si半导体的晶体结构

以正四面体为核心的金刚石结构是基于轨道杂化、共价键的饱和性和方向性共同作用的结果。

3) 化合物半导体结合形式和晶体结构：

- 共价键和离子键构成的混合键
- 具有闪锌矿和纤锌矿结构

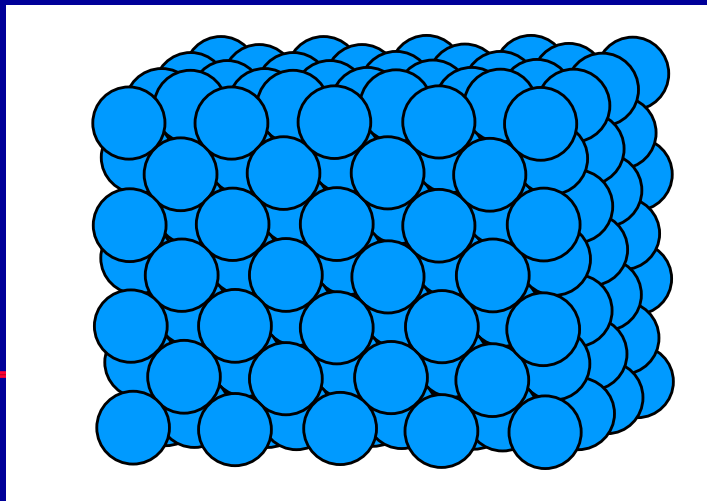
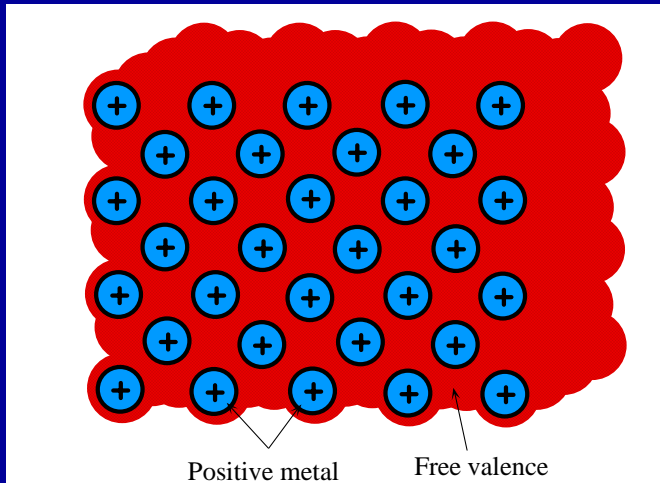
半导体具有导电性是由于构成共价键的某些少数电子在热能作用下，脱离共价键的束缚，成为在晶体中运动的导电电子。晶体中运动的电子具有共有化特征，即在整个晶体中运动??



2.2.1 固体的结合和化学键：金属键

金属键 (Metallic Bonding)

金属中的导电电子经常被处理成自由气体，称为Fermi气体



金属键结合的基本特点是电子具有“共有化”运动的导电特征。

组成晶体的各原子的价电子脱离原子的束缚，成为在整个晶体内运动的自由电子；

由每个原子贡献出的大量自由电子，在整个晶体内会形成所谓的“电子云”

失去价电子的原子成为带正电的离子，浸泡在电子云中的正电离子，由于电子云的作用，会产生吸引作用，从而使得金属原子（离子）结合形成晶体；

靠电子云产生的带正电离子间的相互吸引作用力往往会比较弱，因此，金属通常具有较好的延展性。

金属键是金属材料结合的主要形式。

§ 2.2 半导体的结合性质

2.2.1 固体的结合和化学键：范德瓦耳斯键

范德瓦耳斯键（van de Waals bonding）

范德瓦耳斯键的结合主要源于具有稳定电子结构之间一种瞬时的电偶极矩的感应作用。范德瓦耳斯键的结合形成的晶体原子或分子之间的相互作用很弱。通常惰性气体元素构成的晶体是靠范德瓦耳斯键结合形成的，往往在低温下形成。

第二章 半导体中的基本性质

§ 2.3 量子力学基础

现代固体理论的基础是量子力学。

量子力学的理论基础：

- 薛定谔提出的波动力学方程（Schrodinger Equation）
- 海森堡提出的矩阵力学方程

利用表象理论可以证明二者实际是等价的。

相对于矩阵力学方程，薛定谔方程是在坐标空间描述量子的运动状态和行为，所以更为直观、方便。因此，人们往往通过求解薛定谔方程了解原子、固体中电子的运动状态。

第二章 半导体中的基本性质

§ 2.3 量子力学基础

- 按照量子力学，微观粒子的运动状态如能量、动量状态等状态（称为量子态）可由波函数完全描述，波函数可通过具体求解薛定谔方程获得。
- 力学量算符化是量子力学基本原理之一，是量子力学中表征力学量的数学手段。力学量对量子状态的影响可通过求解算符化的力学量对波函数的作用获得。
- 力学量算符在特定的表象中有不同的形式，不同表象间可以按照一定的规律变换。
- 概率波概念：**Born**提出了概率波的概念，对波动方程中的波函数给出了物理解释，概率波将微观粒子的波动性和粒子性统一起来。

第二章 半导体中的基本性质

§ 2.3 量子力学基础

- 概率波的波幅所描述的是微观粒子在某量子态出现的概率。
- 量子态叠加原理也是量子力学的基本原理之一，与物理量（力学量）的测量密切相关。
- 按照态叠加原理，如果描述量子体系的波函数是由一系列不同的量子态所对应的波函数线性组合而成，则该量子体系可分别以一定的概率处于这些量子态下。
- 量子力学的核心问题是解决波函数随时间演化和在各种具体情况下找出描述量子体系各种可能状态对应的波函数。这个问题可通过求解薛定谔方程圆满得到解决。

第二章 半导体中的基本性质

§ 2.3 量子力学基础

正确写出并求解量子体系的薛定谔方程，是量子力学的主要任务之一；

针对具体微观系统，正确写出薛定谔方程是研究该系统状态及其变化的基础；

正确写出薛定谔方程的基础是找到能够正确描述系统的哈密顿量并在特定的表象中将其算符化；

在正确写出薛定谔方程的基础上，正确求解满足薛定谔方程的波函数和对应的物理量如能量的本征值；

在此基础上，利用态叠加原理可以获得各种状态的波函数。

核心：写出哈密顿量，求解薛定谔方程；了解波函数的意义和满足的规律

2.3.1. 薛定谔方程

Schrodinger方程由描述量子体系能量特征的哈密顿量及其算符和描述量子态的波函数构成。其一般表达式为：

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = \hat{H} \psi(\vec{r}, t)$$

其中， \hat{H} 为哈密顿算符

定态方程

如果量子体系的势能不显含时间变量t，则Schrodinger方程的求解转化为不含时Schrodinger方程（定态Schrodinger方程）的求解问题，该体系可处于定态状态，定态的波函数满足定态方程：

$$\hat{H} \psi = E \psi$$

2.3.1. 薛定谔方程

从实际应用来说，利用量子力学研究量子体系如原子、固体中电子的运动状态，可以归结为两个主要任务：

- 1) 写出哈密顿量和哈密顿算符的表达式；
- 2) 求解薛定谔方程

原子、固体中电子的薛定谔方程通常可写为：

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

其中， $V(r)$ 是势能函数或算符， E 是能量

2.3.2. 原子的能级

• 求解薛定谔方程

求解原子中电子态满足的薛定谔方程，可以求得一系列的特定的波函数（本征波函数，Eigen Wave Function）和特定能量值（能量 E 的本征值 Energy Eigen）。

获得所有的本征波函数和本征能量，即可获得所有的状态波函数和能量。

求解结果显示，原子中的电子只能在一些特定的分离能级上运动，这些特定能级称为原子的能级。

§ 2.3 量子力学基础

2.3.3. 类氢原子的能级

一个能级可能对应一个量子态，也可能对应多个量子态。如果同一能级对应多种不同的量子状态，则称为该能级态为能量简并态。具体状态数与相关的量子数有关，如角动量、自旋等。

对于类氢原子：

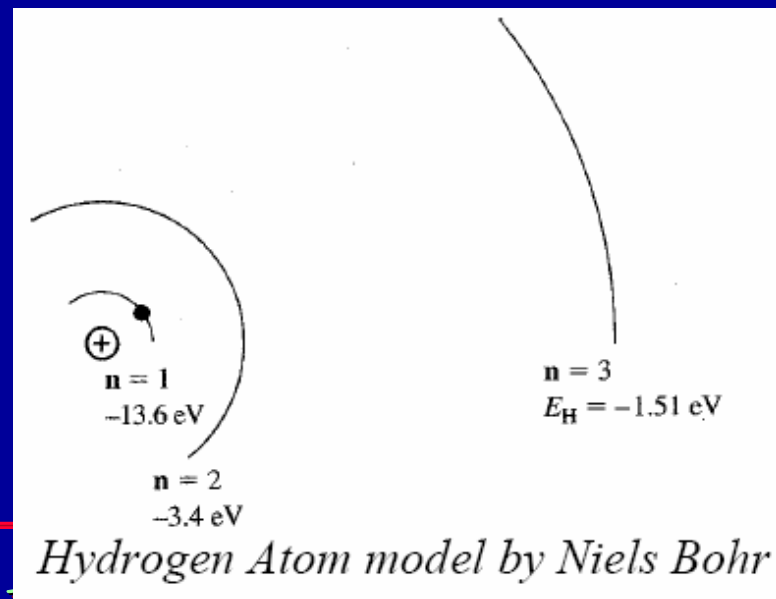
$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r}$$

求解薛定谔方程：

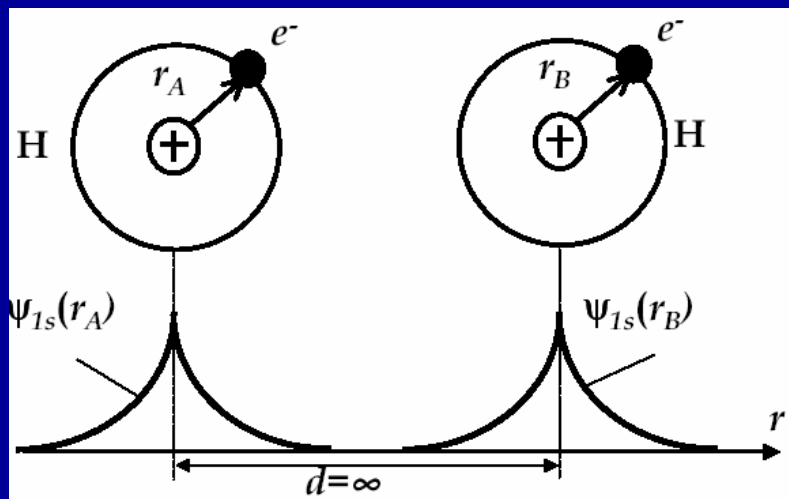
$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right] \psi = E \psi$$

求得其能量本证值：

$$E_H = -\frac{m_0 q^4}{2(4\pi B_0 \hbar n)^2} = -\frac{13.6}{n^2} \text{ eV}, n = 1, 2, 3, \dots$$

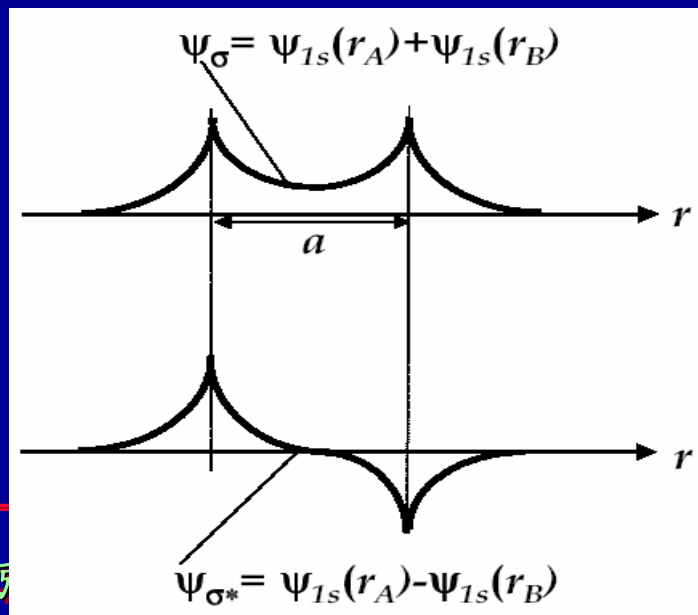
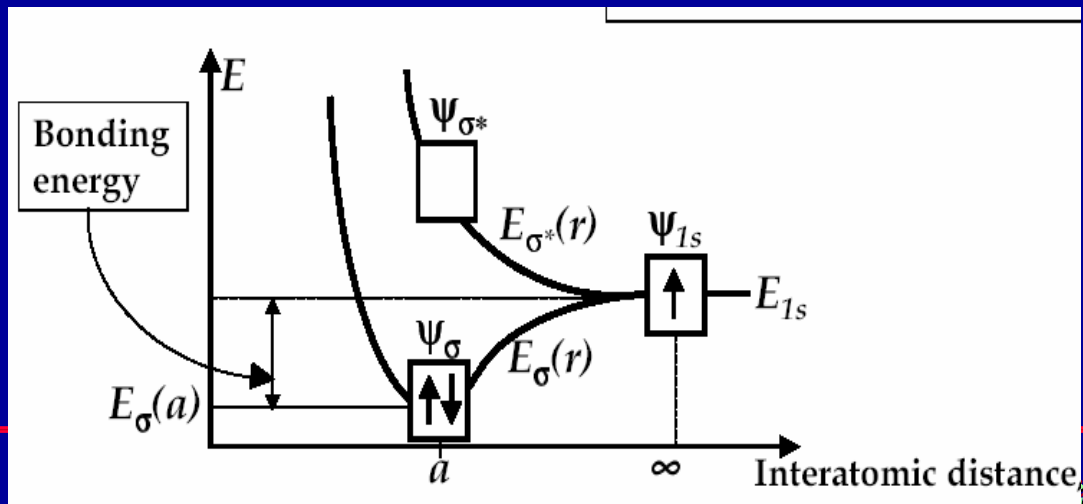


2.3.4. H₂分子的能级

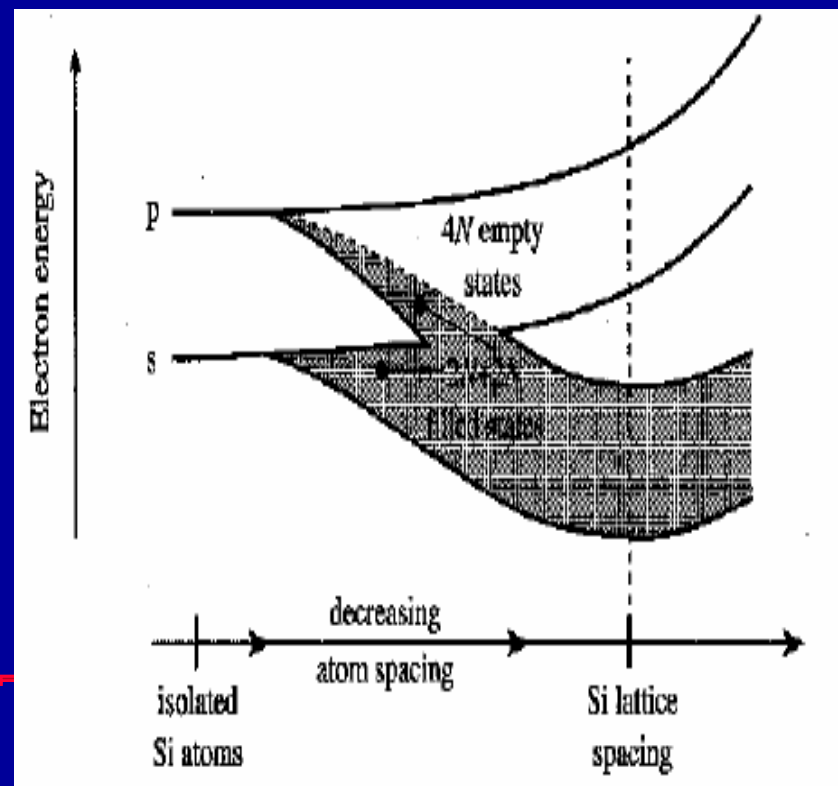
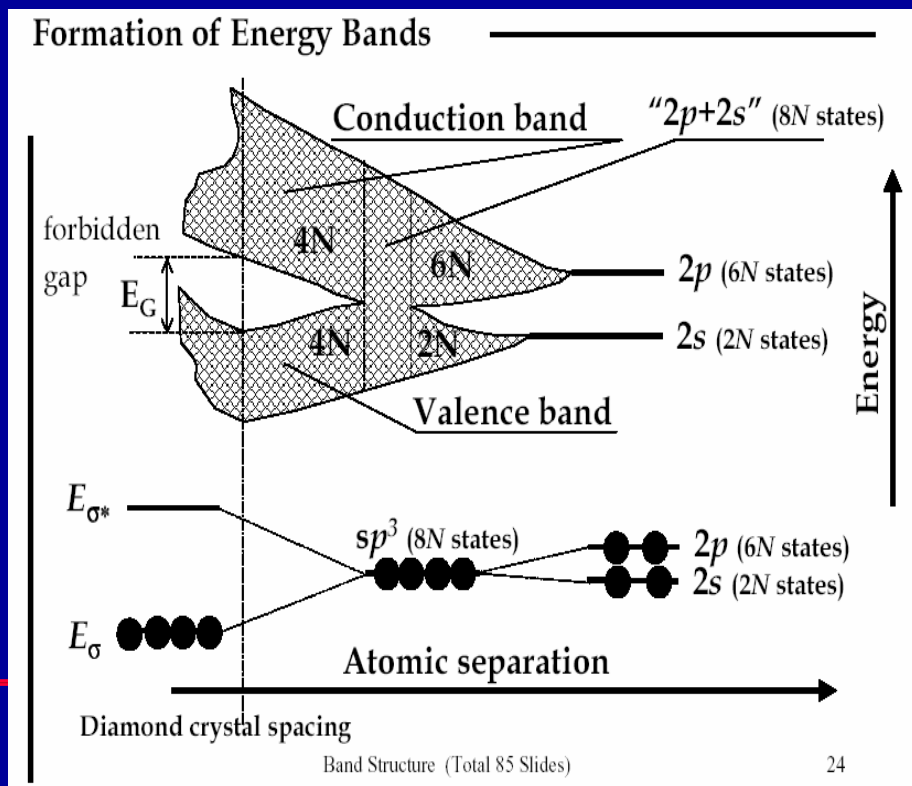


求解H₂分子的薛定谔方程，可以了解共价键结合的特征和以共价键晶体中电子能量态的一些基本特征：

- 1) 以共价键结合的分子中电子的能级态状态，分裂形成成键态和反成键态
- 2) 共价键晶体的电子能量态将呈能带状态



根据量子力学对原子中电子能级的分析结果，结合微扰论，可以推断，当大量原子结合在一起形成晶体时，由于这些原子之间的相互作用，将使得具有定态的原子能级态展宽成能量近似连续分布的能带状态。



第二章 半导体中的基本性质

§ 2.4 半导体的能带

原则说来，三体以上关联系统的薛定谔方程实际是无法解析求解的，因此，对包括大量相互关联的电子的半导体晶体系统来说，其薛定谔方程显然是无法解析求解的，为此，发展了能带论方法求解固体体系的量子力学问题。基于能带论，同时发展了各种近似求解晶体的能量状态（能带）的方法和理论。

能带论的基础是单电子近似和布洛赫定理。

2.4.1 能带论和晶体的能带

2.4.2 能带和K空间及其E-K关系

2.4.3 半导体能带结构

§ 2.4 半导体的能带

2.4.1. 能带论和晶体的能带

能带论是研究固体中电子运动的主要理论基础。能带论是一个近似理论，它的建立，为研究固体（晶体）中电子运动状态奠定了基础。按照能带论计算结果，具有周期性结构的晶体的电子允许能级呈能带结构。

能带论的基础包括：1、单电子近似；2、布洛赫定理

1、单电子近似

基于固体的单电子近似，晶体（如半导体）中电子满足薛定谔波动方程：

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

$$\text{其中 } V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n)$$

晶格具有周期性，因此，等效势场 $V(\mathbf{r})$ 也具有周期性

§ 2.4 半导体的能带

2.4.1. 能带论和晶体的能带

2、布洛赫定理

布洛赫定理指出：当势场具有晶格周期性时，波动方程的解（波函数）具有如下性质：

$$\psi(r + R_n) = e^{ik \cdot R_n} \psi(r)$$

其中 k 为一矢量， R_n 为平移的晶格矢量，则

$$\psi(r) = e^{ik \cdot r} u(r)$$

其中

$$u(r + R_n) = u(r)$$

波矢 k 的取值为分立值

$$\bar{k} = \frac{l_1}{N_1} \bar{b}_1 + \frac{l_2}{N_2} \bar{b}_2 + \frac{l_3}{N_3} \bar{b}_3$$

2.4.1. 布洛赫定理和晶体的能带

由于晶体性质的平移对称性，可以证明哈密顿算符和平移算符是对易的，按照量子力学对易性原理，二者存在共同的本征波函数。可以求解共同的本征波函数，和所对应的能量和平移对称算符的本征值 (λ)。

求解本征波函数和本征值 λ ，需要引入边条件。利用周期性边界条件：

$$\psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r} + N_1 \vec{a}_1)$$

$$\psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r} + N_2 \vec{a}_2)$$

$$\psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r} + N_3 \vec{a}_3)$$

其中 $N = N_1 N_2 N_3$

N_1, N_2, N_3 ，分别是晶体沿基矢方向的原胞数， N 是晶体总的原胞数

$$\psi(\vec{r} + N_1 \vec{a}_1) = \hat{T}_1^{N_1} \psi(\vec{r}) = \lambda_1^{N_1} \psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r})$$

$$\lambda_1 = e^{2\pi i l_1 / N_1}$$

l_1 为整数

2.4.1. 布洛赫定理和晶体的能带

同理 $\lambda_2 = e^{2\pi i l_2 / N_2}$ $\lambda_3 = e^{2\pi i l_3 / N_3}$

引入矢量 $\bar{k} = \frac{l_1}{N_1} \bar{b}_1 + \frac{l_2}{N_2} \bar{b}_2 + \frac{l_3}{N_3} \bar{b}_3$

其中 b_1, b_2, b_3 为倒格子矢量，或倒矢量，满足

$$\bar{a}_i \cdot \bar{b}_j = 2\pi \delta_{ij}$$

可证明 $\psi(r) = e^{ik \cdot r} u(r)$ 其中 $u(r + R_n) = u(r)$

其中 k 改变 $K_n = n_1 \bar{b}_1 + n_2 \bar{b}_2 + n_3 \bar{b}_3$ 不影响波函数

即 k 在倒格子空间也满足周期性

2.4.2 固体的能带和K空间

在单电子近似下，利用布洛赫定理，求解晶体周期性势场中电子薛定谔方程（具体可参照韩汝琦《固体物理学》），可获得如下一些结论：

- 晶体中电子的波函数：具有平面波形式 $\psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u(\mathbf{r})$

称为格波，其中 \mathbf{k} 为波矢， $u(\mathbf{r})$ 为周期函数；

- \mathbf{k} 坐标所在空间称为 \mathbf{K} 空间，实际上与电子的动量空间对应；在 \mathbf{K} 空间描述的电子能量（能带）形式简单，便于进一步的分析 and 讨论

- 能量本征值 E ：在 \mathbf{K} 空间，能量可简单表示为 \mathbf{k} 的周期函数，呈带状分布，称为能带，其中 \mathbf{k} 只能取一系列的特定值

- 禁带：不同能带间存在能量不允许的禁带，其宽度称为禁带宽度

- E - \mathbf{K} 关系：能量 E 随 \mathbf{k} 变化的关系，是描述晶体中电子能态的基本关系。

2.4.2 固体的能带和K空间

- 布里渊区：由于E-K关系的周期性，为保证E-K关系的一一对应性，通常将 k 值限定在某一区间范围，称为布里渊区。在K空间，存在多个布里渊区，在每个布里渊区，E-K关系具有一一对应关系

E-K关系表征的晶体中电子运动具有如下特征：

- 电子运动的共有化：晶体中电子的运动不是局域在某个原子周围，而是在整个晶体运动，即具有共有化特征
- 具有共有化运动特征电子，其本征态具有确定的动量和能量，因此常用能量和动量来共同描述电子的运动状态
- 动量和能量守恒仍是固体中电子运动遵守的基本物理规律

§ 2.4 半导体的能带

2.4.2 固体的能带和K空间

抛物线近似的 E - K 关系:

在零级近似下, 能带论求得的半导体中电子可被看成自由电子, 能量本征值与 k 的关系近似为抛物线关系。

对半导体晶体来说, 在绝对零度下, 电子在能带中的占据情况是, 在某一能带以下电子能级是全满的, 而在该能带以上能级则是全空的。全面能带最高的称为价带, 全空能带最低的称为导带。

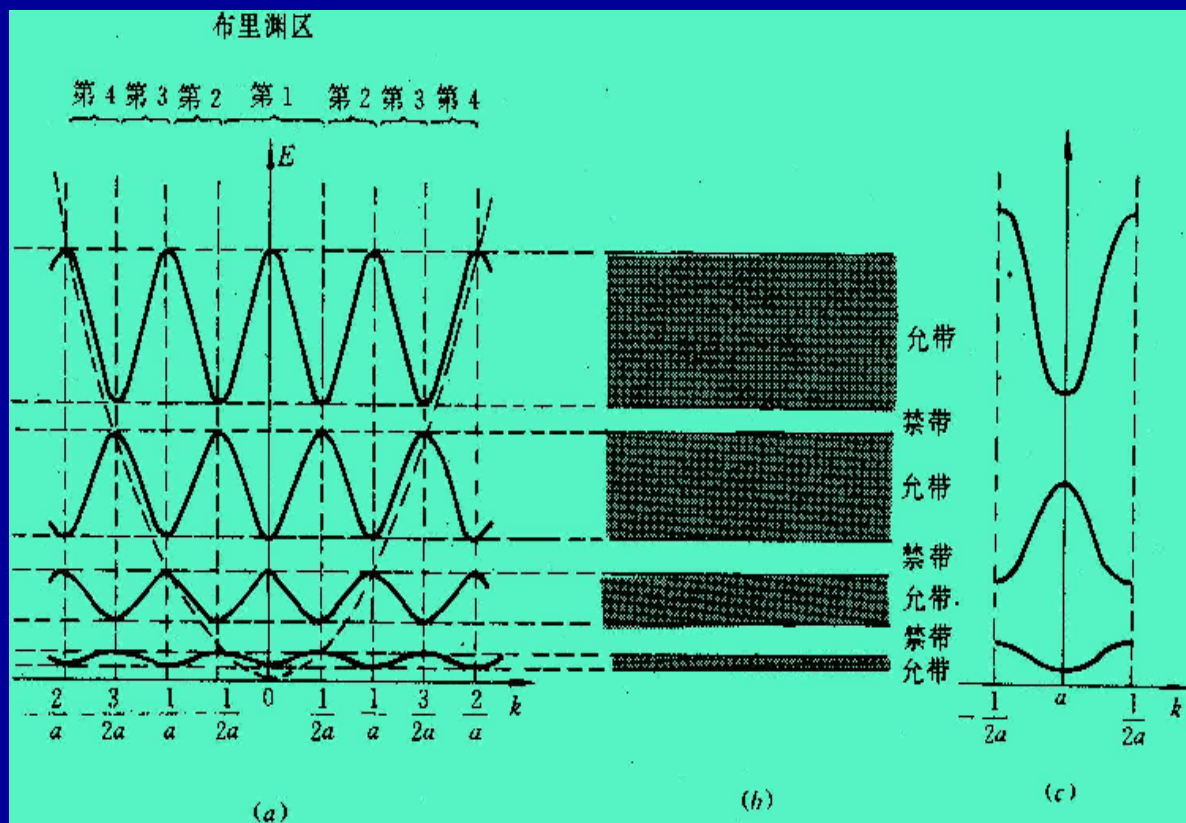
$$k = \frac{l}{Na} (2\pi)$$

当 N 很大时, k 则近似为准连续的

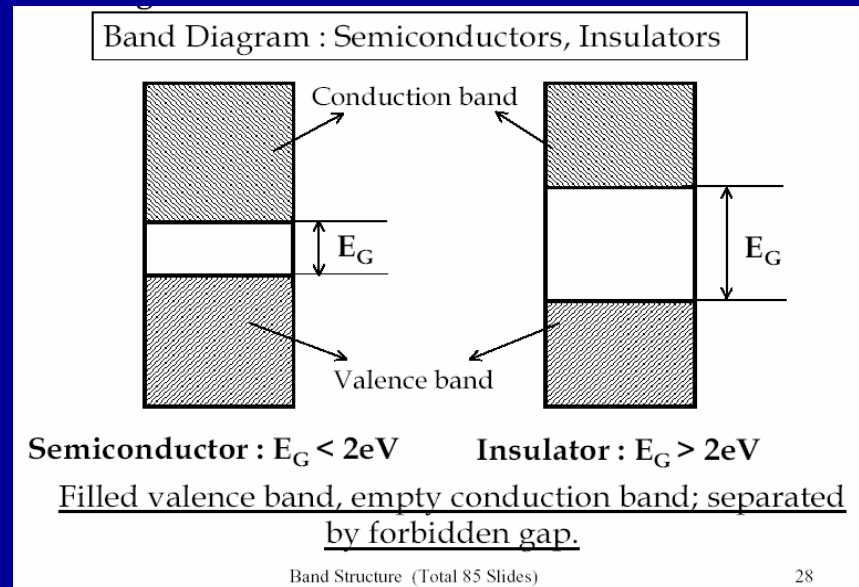
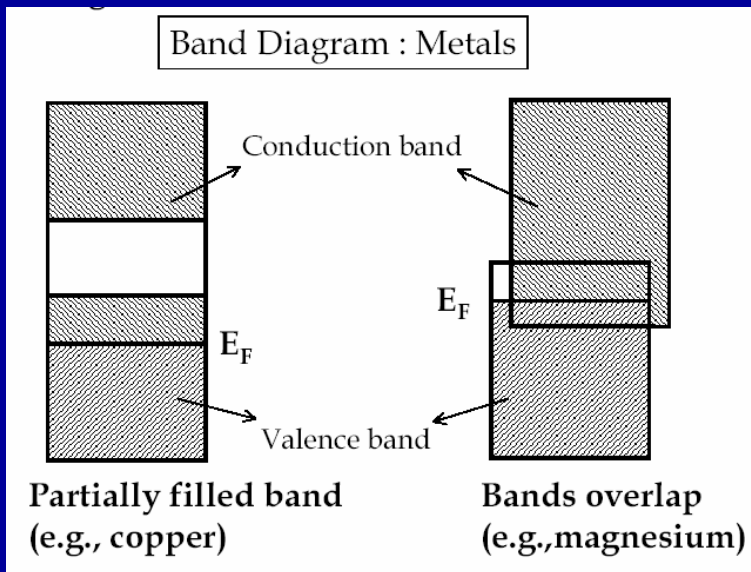
§ 2.4 半导体的能带

2.4.2 固体的能带和K空间

基于能带论，在零级近似下周期势等效为平均场。利用微扰理论求解电子能量本征值时，微扰项具有周期势形式。在周期性微扰势作用下k状态只与 $k + \frac{2\pi}{a}n$ 状态发生作用。由此可获得E-K函数关系在k为 $\frac{n\pi}{a}$ 处断开，能量发生突变。



求解可获得：金属、半导体、绝缘体的能带及其电子占据情形如下



无论是金属、半导体、绝缘体晶体，由于其势场具有周期性，其能级态分布均具有准连续的能带特征，由于构成这些晶体的原子价电子数目不同，晶体在能带中的填充状况由于原子价电子数不同而不同。按照固体理论的结论，全空和全满的能带不导电。

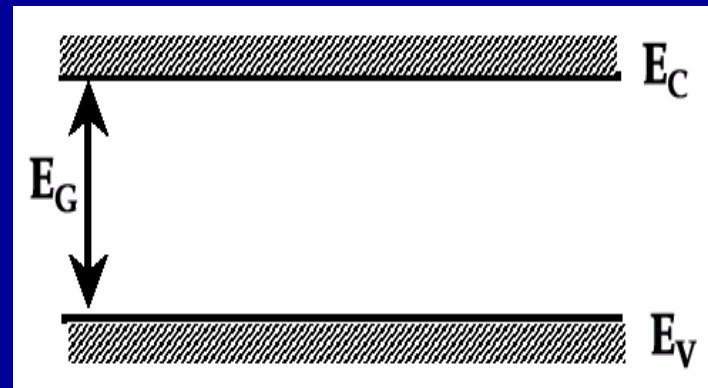
通常，电子在能级态中的填充，遵循由低能向高能态依次填充的原则（在绝对零度严格遵循该法则，但在非绝对零度，有小的偏差）。由此，电子在能态中的填充水平将存在一个特定的能量值作为参照点，在此水平以下是电子填充的，以上则没有填充，称此能量参考点为费米能级，是半导体中最重要的物理量之一。

§ 2.4 半导体的能带

2.4.2 固体的能带和K空间

对于半导体晶体，在绝对零度，存在一个电子完全填充能量最高的能带，和完全没有填充的能量最低的空带，分别称为半导体的价带和导带。导带能量最低的称为导带底，价带能量最高的称为价带顶。半导体的性质主要由导带（或导带底）和价带（或价带顶）决定，为此，半导体的能带图通常只画出其导带和价带。

在零级近似下，半导体 E - K 关系在能带底 $E(0)$ 附近可近似表示为二次方关系，即具有抛物线近似的 E - K 关系：

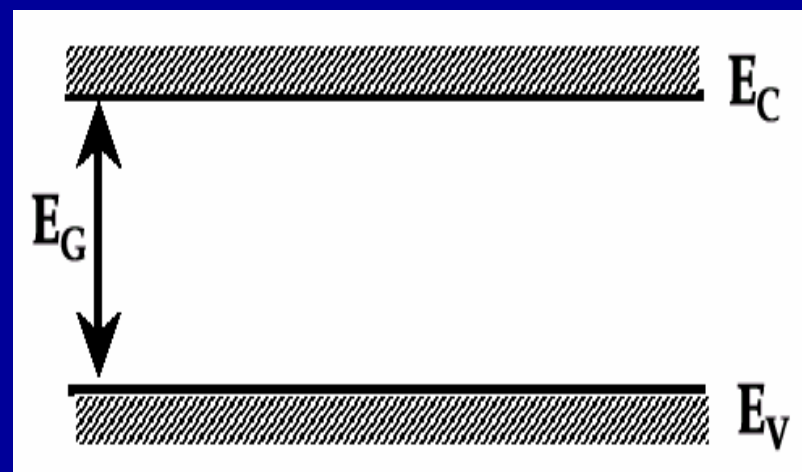


$$E = E(0) - \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$$

§ 2.4 半导体的能带

2.4.2. 半导体的能带结构

实际半导体中，抛物线近似的 $E-K$ 关系经常能够较好描述其低能情形下的能带结构特征。但在高能情况下，则不能很好描述，高能情形下的 $E-K$ 关系可能是比较复杂的。



价带和价带顶 (E_C)：0K条件下被电子填充的能量最高的能带和能量点

导带和导带底 (E_V)：0K条件下未被填充的能量最低的能带和能量点

禁带和禁带宽度或带隙：导带底与价带顶之间的能量差

能带中电子能级实际上非常密集，呈准连续分布，但具体分布情况并不同，因此需要引入能态密度表征能级分布的密集度。

§ 2.4 半导体的能带

2.3.4. 半导体的能带结构

实际能带中，其能级分布是不同的。由于半导体的性质主要由导带底和价带顶附近的电子分布相关，因此，了解半导体在导带底和价带顶的状态密度 $g(E)$ 非常重要，表达式通常根据其 E - K 关系求得。

$$E(k) = E_C + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_n^*}$$

$$dZ = 2V \times 4\pi k^2 dk$$

，由 E - k 关系，可得

$$k = \frac{(2m_n^*)^{1/2} (E - E_C)^{1/2}}{\hbar}$$

$$kdk = \frac{m_n^* dE}{\hbar^2}$$



$$g(E) = 4\pi V \frac{(2m_n^*)^{3/2} (E - E_C)^{1/2}}{\hbar^3}$$

在 K 空间，晶体的能级状态是均匀分布的，因此，在 K 空间表征状态密度的表达式比较简单。

第二章 半导体中的基本性质

§ 2.5 半导体中电子的输运及其导电机制

2.5.1 半导体中电子的状态及输运

2.5.2 有效质量近似

2.5.3 半导体导电的能带论解释

2.5.4 半导体中的导电载流子

§ 2.5 半导体的输运和导电机制

2.5.1. 半导体中电子的状态及输运

1) 电子的准动量

电子在周期场中的运动：可看成准自由电子，具有布洛赫波形式
准电子的动量（准动量）表示为： $P = \hbar k$

2) K空间的周期性

电子运动满足E-k关系：该关系满足周期性的平移对称性，但不唯一，
如 $E(k) = E(k + K_n)$ ，其中 $K_n = n_1 \vec{b}_1 + n_2 \vec{b}_2 + n_3 \vec{b}_3$ 是倒格矢，其中 $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$
是K空间基矢。

3) 布里渊区与倒格子

布里渊区内满足唯一的E-k关系，

倒格子是描述动量空间（k空间）周期性的重复单元

§ 2.5 半导体的输运和导电机制

2.5.1. 半导体中电子的状态

半导体晶体中电子运动的速度

按照能带论，半导体晶体中的电子可以近似处理为在周期性势场作用下的单电子。如果进一步假设具有导电能力的电子是准自由电子，需要了解和讨论该自由粒子具有什么特征？

按照准经典理论，波数为 k 的自由电子的运动可看成是波包的运动，则其平均速度 v ：

$$\vec{v} = \frac{1}{\hbar} \nabla_k E$$

2.5.1. 半导体中电子的状态（续）

以波包方式表述的准自由电子在外场作用下的状态变化，在准经典理论框架下，满足牛顿定律：

等效的牛顿第二定律

$$\hbar \frac{dk}{dt} = \frac{dP}{dt} = F = m \frac{d\vec{v}}{dt}$$

$$\frac{dv(k)}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dt} (\nabla_k E)$$

$$\frac{dv}{dt} = \left(\frac{1}{m} \right) F$$



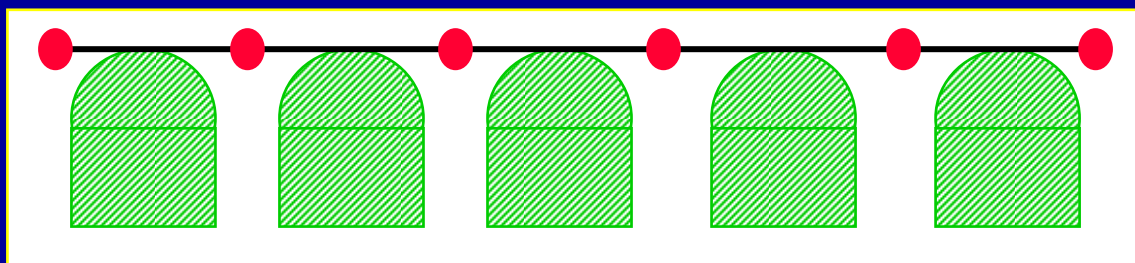
$$\left(\frac{1}{m} \right) = \frac{1}{\hbar^2} \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial k_x^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_z} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial k_y \partial k_x} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_y^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_y \partial k_z} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial k_z \partial k_x} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_z \partial k_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_z^2} \end{pmatrix}$$

$$\left(\frac{1}{m} \right)$$

称为倒有效质量

§ 2.5 半导体的输运和导电机制

有效质量近似及其意义



以上的讨论把在晶体的周期势场中运动的电子，等效看成一个可以自由运动的准粒子，则该准粒子的质量将与电子的质量完全不同，称为载流子有效质量，一般可由 $E-k$ 关系求出，可正、可负。

有效质量是描述半导体中周期势场中运动的导电电子等效为自由运动的准粒子时，准粒子拥有的质量：电子和空穴的特征量，实际概括了晶体势场及其他电子对导电载流子的作用

第二章 半导体中的基本性质

§ 2.5 半导体载流子的输运和导电机制

2.5.3 半导体导电的能带论解释

按照能带论，固体的导电行为是由电子的定向运动引起的。

因此，无论是电子全空能带还是电子全满能带，都没有导电能力，即不具有导电性。

这是因为无论是在满带情形下还是空能带情形，都不可能形成电子的定向运动。

因此，只有非满能带中的电子具有导电性。

§ 2.5 半导体的输运和导电机制

2.5.1. 半导体中的导电载流子

晶体中的电子是共有化的，可在整个晶体中运动，但晶体的导电性取决于电子在能带中的填充情况：**满带不导电，只有半满带才导电**（因为导电是电子的定向运动引起的）按照能带论的结果，纯净半导体在0K条件下，能带或者是完全被占据或者是完全不被占据，因此，半导体不导电。

半导体能带、导带和价带

在绝对零度下，半导体中被电子完全占据的全满能带中，能量最高的称为导带；而在全空的能带中，能量最低的能带称为价带。导带与价带间的能量间隔称为带隙，带隙的大小称为禁带宽度。禁带宽度是价带中的电子能够跃迁进入导带所需要的最低能量。禁带宽度是温度的函数。

§ 2.5 半导体的输运和导电机制

2.5.1. 半导体中的导电载流子

在 $T > 0\text{K}$ 的条件下，由于价带中有电子受到热激发跃迁到导带中，使得价带不全满和导带有电子（非全空），从而使得半导体拥有了导电能力。半导体中导电载流子有两种：电子和空穴

半导体的导带和导电电子

当半导体的导带中有电子占据时，导带成为非全空的能带，将具有导电性。称这种处于半导体导带中、具有导电能力的电子称为半导体的导电电子，简称“电子”。该电子实际上是等效的“准粒子”，可在半导体中自由运动、带负电，其有效质量与导带的能带结构相关。

§ 2.5 半导体的输运和导电机制

2.5.4. 半导体中的导电载流子

半导体的价带和导电空穴

当价带中部分电子由于热激发等因素跃迁到导带或其它高能级态，使得在价带中出现未被电子占据的空位态。此时，由于价带不再是满带，因而具有导电性。这种由价带中电子空位态产生导电机制，称为空穴导电。在半导体中，为了便于理论处理，通常将这种在半导体中具有导电能力的价带电子空位，等效为可以导电的自由运动“准粒子”，称为空穴

空穴是半导体的导电载流子的一种，是一种带正电的准粒子，对应于价带中的电子空位态，其有效质量与价带的能带结构有关

2.5.1. 半导体中的导电载流子

半导体的导电电子的基本特征：

- 是半导体载流子之一；
- 带负电；
- 对应于半导体导带中的电子；
- 其有效质量由导带的 $E-K$ 关系确定

半导体的导电空穴的基本特征：

- 是半导体载流子之一；
- 带正电；
- 对应于半导体价带中的电子空位
- 其有效质量由价带的 $E-K$ 关系确定

§ 2.5 半导体的输运和导电机制

半导体导电机制的两种物理图像

