

# 1 半导体中的电子状态

## 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

### 1.1.2 闪锌矿型结构和混合键

### 1.1.3 纤锌矿型结构

## 1.2 半导体的电子状态和能带

### 1.2.1 原子的能级和晶体的能带

**电子的共有化运动：**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。（只有最外层电子的共有化运动才显著）

**能级分裂：**当两个原子相互靠近时，每个原子中的电子除了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成两个彼此距离很近的能级；靠得越近，分裂越厉害。

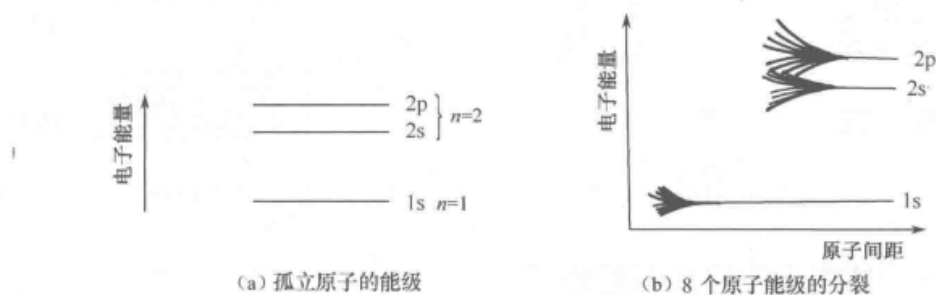


图 1: 能级分裂

**允带：**分裂的每一个能带。

**禁带：**允带之间因为没有能级被称为禁带。

**价带：**通常指被电子填满的能量较低的能带。

**导带：**通常指无电子填充的能量较高的能带。

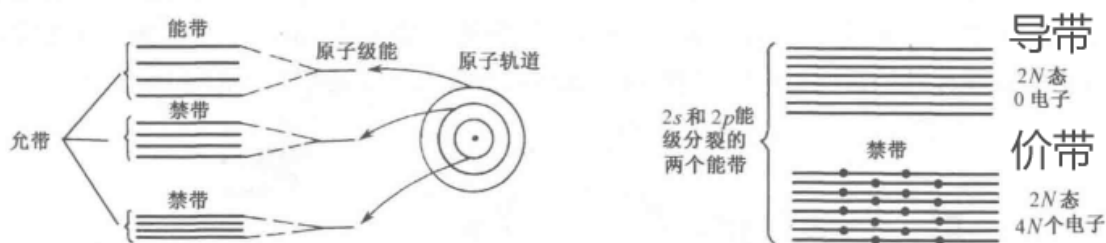


图 2: 能带

### 1.2.2 半导体中电子的状态和能带

**自由电子的常用性质：**

$$p = m_0 v = \hbar k$$

$$E = \hbar \omega = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0}$$

**布洛赫定理：**

**薛定谔方程及周期性条件：**

$$\begin{cases} -\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + V(x) \psi(x) = E \psi(x) \\ V(x) = V(x + a) \end{cases}$$

解：一个波长为  $2\pi/k$  而在  $k$  方向上传播的平面波，不过这个波的振幅受到  $u_k(x)$  的调制，作周期性变化。所以常说晶体中电子是以一个被调幅的平面波在晶体中运动。

$$\begin{cases} \psi_k(x) = u_k(x)e^{ikx} \\ u_k(x) = u_k(x + na) \end{cases}$$

布里渊区与能带：

倒矢量：

$$\begin{cases} k_x = 2\pi \frac{a_2 \times a_3}{a_1 \cdot (a_2 \times a_3)} \\ k_y = 2\pi \frac{a_3 \times a_1}{a_1 \cdot (a_2 \times a_3)} \\ k_z = 2\pi \frac{a_1 \times a_2}{a_1 \cdot (a_2 \times a_3)} \end{cases}$$

一维布里渊区及其能带：

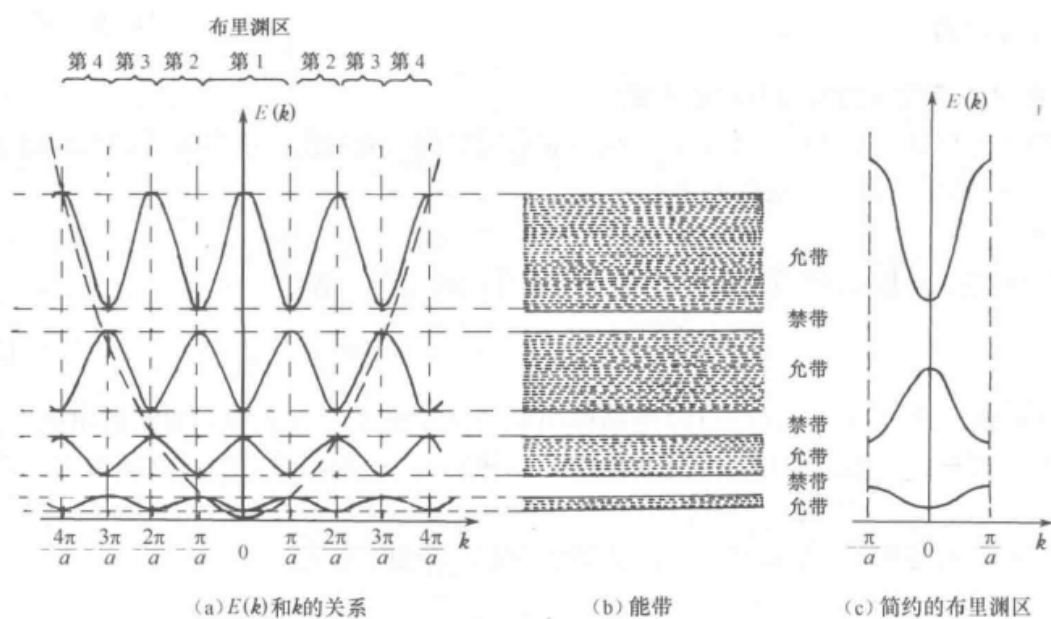


图 3: 一维晶体  $E(k)$  与  $k$  的关系

第一布里渊区：

$$-\frac{\pi}{a} < k < \frac{\pi}{a}$$

第二布里渊区：

$$-\frac{2\pi}{a} < k < -\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a} < k < \frac{2\pi}{a}$$

每一个布里渊区对应一个能带，还可以知道  $E(k)$  也是  $k$  的周期函数，周期为  $2\pi/a$ ，即

$$E(k) = E(k + n\frac{2\pi}{a})$$

但由于  $k$  和  $k + n\frac{2\pi}{a}$  表示相同的状态，所以在考虑能带结构的时候只需要考虑第一布里渊区即可。

**三维布里渊区：**

三维晶格布里渊区的做法：首先做出晶体的倒格子，任选一个倒格点作为原点，由原点到最近及次近的倒格点引倒格矢，然后做倒格矢的垂直平分面，这些面就是布里渊区的边界。

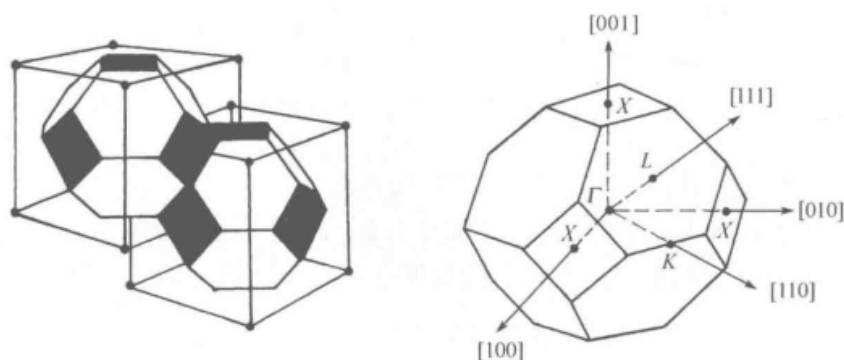


图 4: 面心立方晶体和金刚石型结构的第一布里渊区

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

$$L : \frac{2\pi}{a}(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}), \text{ 布里渊区边沿与 } \langle 111 \rangle \text{ 轴交点}$$

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

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

导体、半导体与绝缘体的能带：

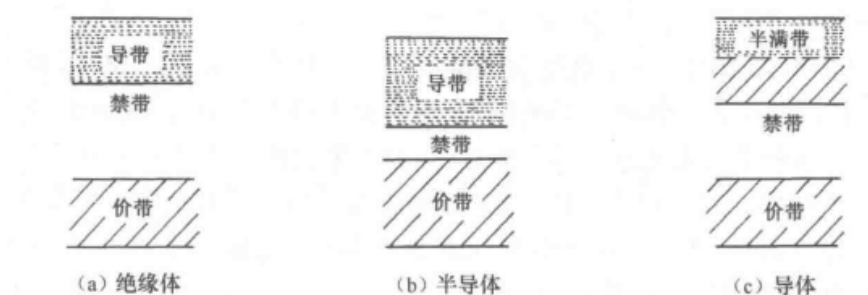


图 5: 导体、半导体与绝缘体的能带示意图

导体：价带全满/半满，导带半满/全空

半导体：价带全满，导带全空，禁带宽度很小，价带电子在一定条件下激发到导带中，从而导电

绝缘体：价带全满，导带全空/全满，禁带宽度很大

## 1.3 半导体中电子的运动 有效 (k) 质量

### 1.3.1 半导体中 $E$ 与 $k$ 的关系

对于半导体来说，起作用的常常是能带底部和能带顶部的电子，因此只要掌握能带底部和能带顶部（也即能带极值附近）的  $E$  与  $k$  的关系就足够了。

对极值附近的  $E(k)$  做泰勒展开：

$$\begin{aligned} E(k) &= E(0) + \left(\frac{dE}{dk}\right)_{k=0}k + \frac{1}{2}\left(\frac{d^2E}{dk^2}\right)_{k=0}k^2 + \dots \\ E(k) - E(0) &= \frac{1}{2}\left(\frac{d^2E}{dk^2}\right)_{k=0}k^2 \\ &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m_n^*} \end{aligned}$$

其中：  $\frac{1}{m_n^*} = \frac{1}{\hbar^2} \left(\frac{d^2E}{dk^2}\right)_{k=0}$   $m_n^*$  为能带底电子的有效质量

对于能带顶部，函数为凸函数，二次导数小于 0，有效质量为负数。

对于能带底部，函数为凹函数，二次导数大于 0，有效质量为正数。

### 1.3.2 半导体中电子的平均速度

红色的假设为自由电子的平面波，蓝色为调幅波包，绿色为调幅后的波形。

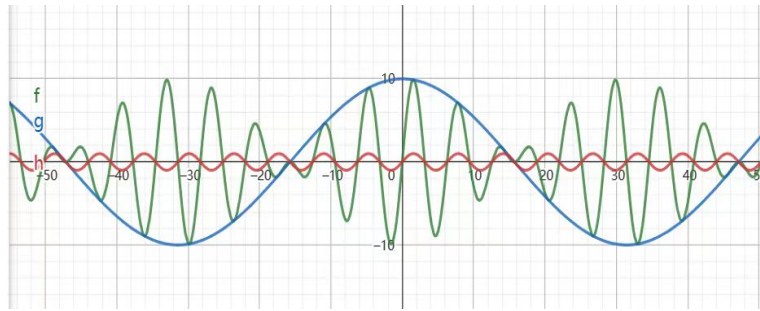


图 6: 如何理解波包

根据量子力学概念，电子的运动可以看作波包的运动，波包的群速度就是电子运动的平均速度。设波包由许多角频率  $\omega$  不同的波组成（对  $F(k)$  作傅里叶变换，得到  $f(x, \omega)$ ），则波包中心的运动速度为：

$$v = \frac{d\omega}{dk} = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk} = \frac{\hbar k}{m_n^*}$$

群速度公式的推导见：[群速度公式的推导](#)

### 1.3.3 半导体中电子的加速度

当有强度为  $\varepsilon$  的外电场时，电子受到  $f = -q\varepsilon$ ， $dt$  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换，即

$$\begin{aligned} dE &= f ds = f v dt = \frac{f}{\hbar} \frac{dE}{dk} dt \\ dE &= \frac{dE}{dk} dk \\ f &= \hbar \frac{dk}{dt} \\ a &= \frac{dv}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dt} \left( \frac{dE}{dk} \right) = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2 E}{dk^2} \frac{dk}{dt} = \frac{f}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dk^2} \text{ 又有 } a = \frac{f}{m_n^*} \\ \text{故 } m_n^* &= \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dk^2} \end{aligned}$$

### 1.3.4 有效质量的意义

引入有效质量，可以直接把外力  $f$  与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，因而可以很方便地解决电子的运动规律。

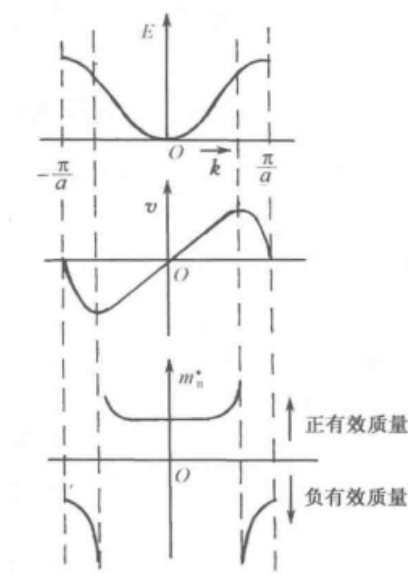


图 7: 能量、速度和有效质量与波矢的关系

## 1.4 本征半导体的导电机构 空穴

在热激发下，少量价带电子被激发到导带，使得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写。

空穴的速度与加速度与电子一致，但由于其受力与电子相反，但加速度却和电子一样，所以取空穴的有效质量为电子的相反数。

表 1: 电子和空穴的对比

名称	带电量	速度	加速度	有效质量	受力
电子	$-q$	$v = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk}$	$a = \frac{-Eq}{m_n^*}$	$m_n^*$	$-Eq$
空穴	$+q$	$v = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk}$	$a = \frac{-Eq}{m_n^*} = \frac{Eq}{m_p^*}$	$m_p^* = -m_n^*$	$Eq$

## 1.5 回旋共振

介绍测量有效质量的试验方法。

### 1.5.1 $k$ 空间等能面

由于晶体具有各向异性的性质,  $E(k)$  和  $k$  的关系沿着不同的波矢  $k$  方向不一定相同, 反映出不同的  $k$  方向, 电子的有效质量不一定相同, 而且能带极值不一定在波矢  $k=0$  处, 设导带底位  $k_0$ , 能量为  $E(k_0)$ , 在晶体中选择适当的  $k_x, k_y, k_z$  轴, 并令  $m_x^*, m_y^*, m_z^*$  分别表示沿三个轴方向的导带底电子的有效质量, 进行泰勒展开得:

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

等能面方程为:

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

### 1.5.2 回旋共振

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  $B$ , 如半导体中电子初速度为  $v$ ,  $v$  与  $B$  之间的夹角为  $\theta$ , 则电子受到的磁场力为:

$$f = -qv \times B = qvB \sin\theta = qv_{\perp} B$$

电子在垂直于  $B$  的方向做匀速圆周运动, 在磁场方向上做匀速运动。再以电磁波通过半导体样品, 当交变电磁场角频率  $\omega$  等于回旋频率  $\omega_c$  时, 就可以发生共振吸收。测出共振吸收时角频率  $\omega$  和磁感应强度  $B$ , 便可以得到有效质量  $m_n^*$

设沿着  $k_x, k_y, k_z$  轴方向分别为  $m_x^*, m_y^*, m_z^*$ , 设  $B$  沿  $k_x, k_y, k_z$  轴的方向余弦分别为  $\alpha, \beta, \gamma$ , 则:

$$\frac{1}{m_n^*} = \frac{\omega_c}{qB}$$
$$\frac{1}{m_n^*} = \sqrt{\frac{m_x^* \alpha^2 + m_y^* \beta^2 + m_z^* \gamma^2}{m_x^* m_y^* m_z^*}}$$



## 1.6 硅和锗的能带结构

### 1.6.1 硅和锗的导带结构

以  $[001]$  方向的旋转椭球面为例。设  $k_3$  轴沿  $[001]$  方向，即沿着  $k_z$  方向，则  $k_1, k_2$  轴位于  $(001)$  面内，并互相垂直，这时，沿  $k_1, k_2$  轴的有效质量相同。 $m_x^* = m_y^* = m_t, m_z^* = m_l$ ， $m_t, m_l$  分别称为横向有效质量和纵向有效质量。

如果  $k_1, k_2$  轴选取恰当，计算可简单。选取  $k_1$  使磁感应强度  $B$  位于  $k_1, k_3$  轴所组成的平面内，同  $k_3$  轴交  $\theta$  角，则在这个坐标系里， $B$  的方向余弦为  $\alpha, \beta, \gamma$  分别为：

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

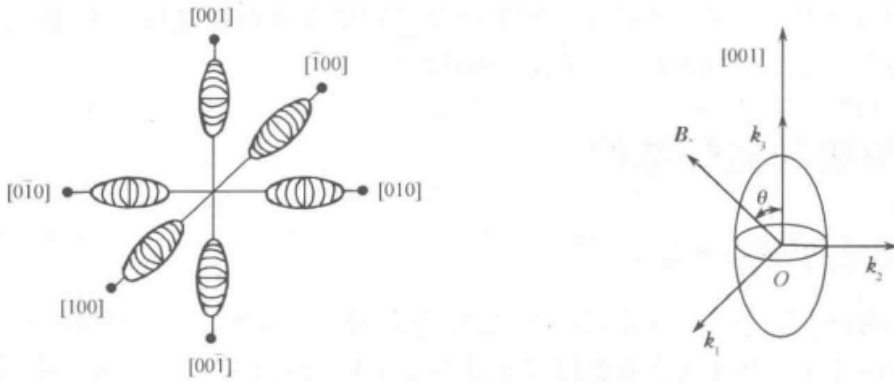


图 8:  $B$  对于  $k$  空间坐标轴的取向

$$m_n^* = m_t \sqrt{\frac{m_l}{m_t \sin^2\theta + m_l \cos^2\theta}}$$

(1) 磁感应强度沿  $[111]$  方向，则与上述 6 个  $\langle 100 \rangle$  方向的夹角均给出  $\cos^2\theta = \frac{1}{3}$

$$m_n^* = m_t \sqrt{\frac{3m_l}{2m_t + m_l}}$$

(2) 磁感应强度沿  $[110]$  方向，这时磁感应强度与  $[100], [\bar{1}00], [010], [0\bar{1}0]$  方向的夹角均给出  $\cos^2\theta = \frac{1}{2}$ ，而与  $[010], [0\bar{1}0]$  方向的夹角为  $\cos^2\theta = 0$

$$m_n^* = m_t \sqrt{\frac{2m_l}{m_t + m_l}}$$

$$m_n^* = m_t \sqrt{\frac{m_l}{m_t}}$$

(3) 磁感应方向沿  $[100]$  方向，这时磁感应强度与  $[100], [\bar{1}00]$  方向的夹角为  $\cos^2\theta = 1$   $[010], [0\bar{1}0], [010], [0\bar{1}0]$  方向的夹角为  $\cos^2\theta = 0$

$$m_n^* = m_t$$

$$m_n^* = m_t \sqrt{\frac{m_l}{m_t}}$$

(4) 磁感应方向沿任意方向时，与  $\langle 100 \rangle$  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。

实验结果如下：

表 2: 4K 时 n 型硅对 23GHz 微波吸收的结果

磁感应强度方向	[100]	[111]	[110]
$m_n^*/m_0$	$0.43 \pm 0.02$ $0.19 \pm 0.01$	$0.27 \pm 0.02$	$0.43 \pm 0.02$ $0.24 \pm 0.01$

根据实验数据得出硅的  $m_l = (0.98 \pm 0.04)m_0$ ,  $m_t = (0.19 \pm 0.01)m_0$ ，以后进一步低温回旋共振实验得出硅的  $m_l = (0.9163 \pm 0.0004)m_0$ ,  $m_t = (0.1905 \pm 0.0001)m_0$ 。通过施主电子自旋共振实验得出，硅的导带极值位于  $\langle 100 \rangle$  方向的布里渊区中心到布里渊区边界的 0.85 倍处。

n 型锗的实验结果指出，锗的导带极小值位于  $\langle 111 \rangle$  方向的简约布里渊区边界上，共有 8 个。每个椭球面有半个在布里渊区内，因此，在简约布里渊区内有 4 个椭球。实验测得锗的  $m_l = (1.64 \pm 0.03)m_0$ ,  $m_t = (0.0819 \pm 0.0003)m_0$ 。

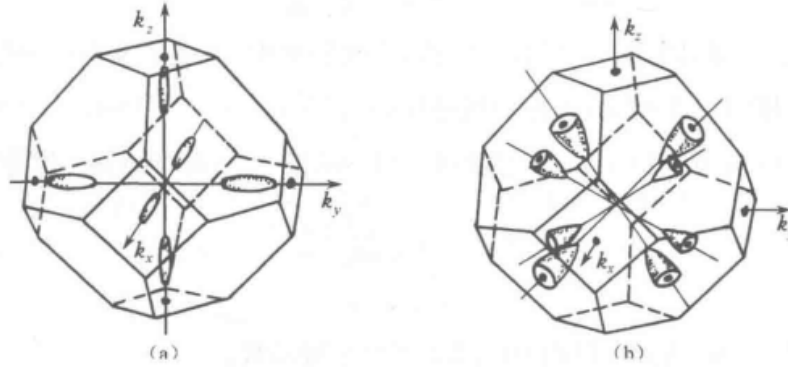


图 9: 硅和锗导带等能面的示意图

### 1.6.2 硅和锗的价带结构

下面对硅和锗的价带结构作简要介绍：

通过理论计算及 p 型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  $k = 0$ ，即在布里渊区的中心，能带是简并的。如果考虑自旋，硅和锗的能带是六度简并的。计算指出，如果考虑自旋——轨道耦合，可以取消部分简并，得到一组四度简并和一组二度简并的状态。

四度简并的能量表达式为：

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

二度简并的能量表达式为：

$$E(k) = -\Delta - \frac{\hbar^2}{2m_0} Ak^2 \quad \text{其中 } \Delta \text{ 为自旋-耦合轨道分裂能}$$

由四度简并的能量表达式可以看出，对于同一个波矢  $k$ ， $E(k)$  有两个值，在  $k = 0$  处，能量相重合，这对应与极大值相重合的两个能带，表明硅和锗有两种有效质量不同的空穴。取负号得到有效质量较大的空穴（凸的更明显，更窄），称为**重空穴**，有效质量用  $(m_p)_h$  表示；反之，如取正号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。

有二度简并的能量表达式可以看出，存在第三个能带，由于自旋-轨道耦合作用，能量降低了  $\Delta$ ，与上面两个能带分开，等能面接近于球面，称为**自旋轨道耦合空穴**，有效质量用  $(m_p)_3$  表示。由于这个能带离开价带顶，所以一般只对轻重空穴带感兴趣。

表 3 给出了各种空穴的有效质量，可以看出锗的轻空穴与重空穴的有效质量有较大的差异。

表 3: 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

由图可知，重空穴的各向异性比重空穴强。

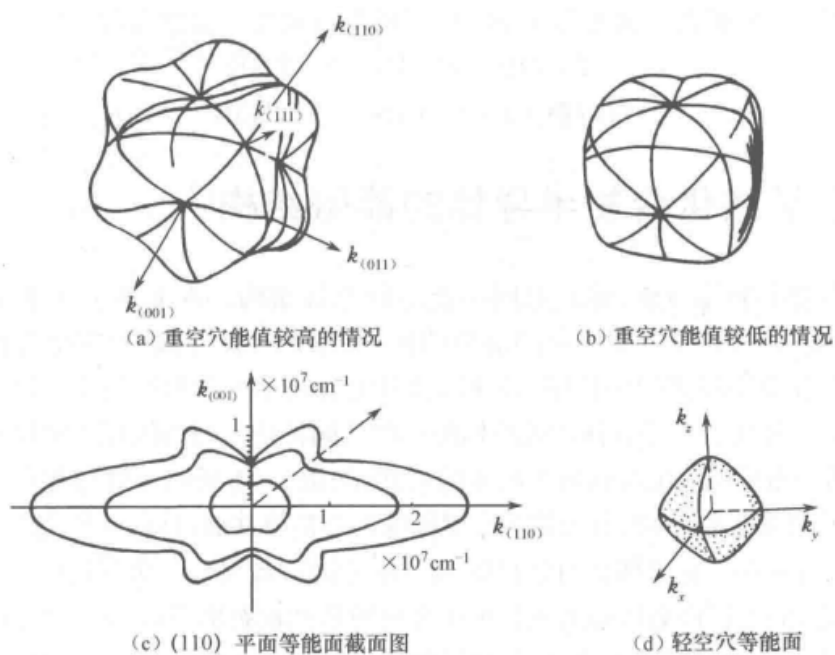


图 10: 重空穴和轻空穴等能面示意图

硅和锗的禁带宽度是随温度变化的。在  $T = 0K$  时，硅、锗的禁带宽度  $E_g$  分别趋近于  $1.170eV$  和  $0.7437eV$ 。对着温度升高， $E_g$  按如下规律减小

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

温度系数  $\alpha$   $\beta$  如下：

硅： $\alpha = 4.73 \times 10^{-4} eV/K$   $\beta = 636K$

锗： $\alpha = 4.774 \times 10^{-4} eV/K$   $\beta = 235K$

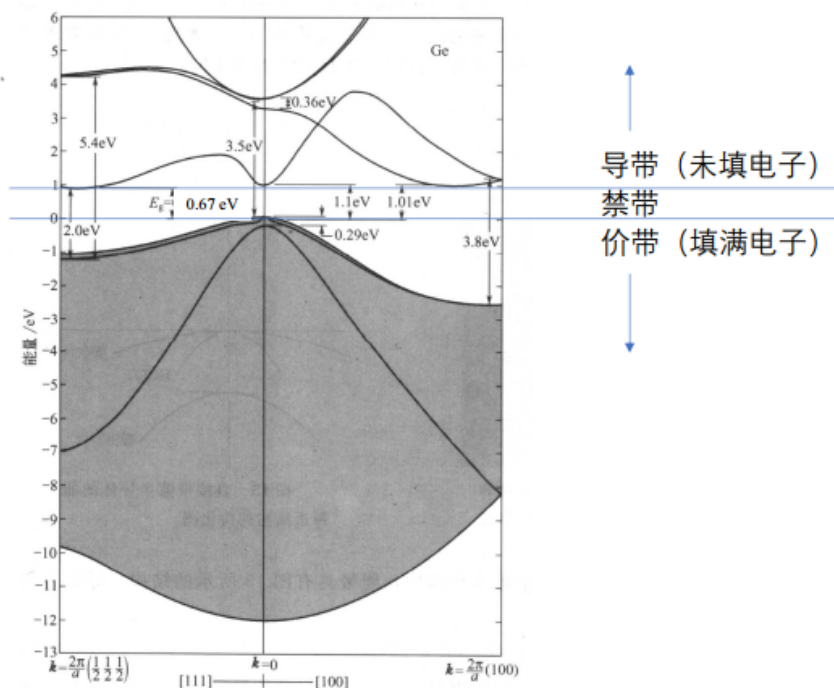


图 11: 硅、锗的能带示意图

## 1.7 3-5 族化合物半导体的能带结构

3-5 族化合物半导体与硅、锗有着同一类型的能带结构。这是因为闪锌矿的结构与金刚石结构类似，第一布里渊区也是截角八面体的形式。

价带位于布里渊区的中心，分为重空穴带、轻空穴带以及自旋轨道耦合带。但是价带的极大值不是恰好位于布里渊区的中心，而是有所偏离。

各种化合物的导带结构有所不同，它们在  $[100]$ 、 $[111]$  和布里渊中心都有导带极小值，但是最低的极小值在布里渊区中的位置不同。对于平均原子序数高的化合物，最低的极小值位于布里渊区的中心；而在平均原子序数低的化合物中，最低的极小值是在  $[100]$ 、 $[111]$  方向。

各种化合物的导带电子有效质量不同，平均原子序数高的化合物，有效质量较小。但各种化合物的重空穴有效质量却相差很少。平均原子序数高的化合物，禁带宽度较窄，在禁带宽度最窄的 3-5 族化合物中，由于价带和导带的相互作用，使得导带底不呈现抛物线的形状。

### 1.7.1 铟化镉的能带结构

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，因而导带底电子有效质量很小，室温下  $m_n^* = 0.0118m_0$ 。随着能量的增加，曲率迅速下降，能带是非抛物线型的。

价带包含三个能带，重空穴带  $V_1$ ，轻空穴带  $V_2$ ，自旋轨道耦合带  $V_3$ 。重空穴有效质量沿  $[111]$ 、 $[110]$ 、 $[100]$  方向分别为  $0.40m_0$ 、 $0.42m_0$ 、 $0.32m_0$ ，轻空穴有效质量为  $0.0160m_0$ 。重空穴带极大值偏离布里渊区中心，其能量比  $k = 0$  处高  $10^{-4}eV$ ，可以近似认为价带极大值位于  $k = 0$ 。有自旋耦合轨道引起的分裂能为  $0.9eV$ 。

室温下禁带宽度为  $0.18eV$ ， $0K$  时为  $0.235eV$ 。

## 1.8 砷化镓的能带结构

导带极小值位于  $k = 0$  处，等能面是球面，导带底电子有效质量为  $0.063m_0$ 。 $[111]$  方向边界  $L$  存在极小值，有效质量为  $0.55m_0$ ， $[110]$  方向边界  $X$  存在极小值，有效质量为  $0.85m_0$ 。三个极小值与价带顶

能量的差值为  $1.424\text{eV}$ ,  $1.708\text{eV}$ ,  $1.900\text{eV}$ 。

价带也是三个带，重空穴有效质量  $0.50m_0$ ，轻空穴有效质量  $0.076m_0$ ，分裂能  $0.34\text{eV}$ 。

室温下禁带宽度  $1.424\text{eV}$ ， $E_g(0) = 1.519\text{eV}$ ,  $\alpha = 5.405 \times 10^{-4}\text{eV/K}$ ,  $\beta = 204\text{K}$ 。

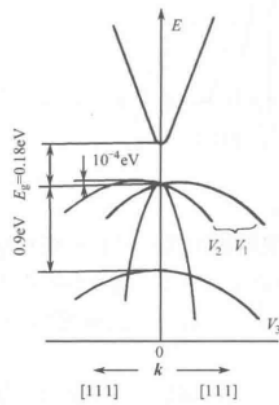
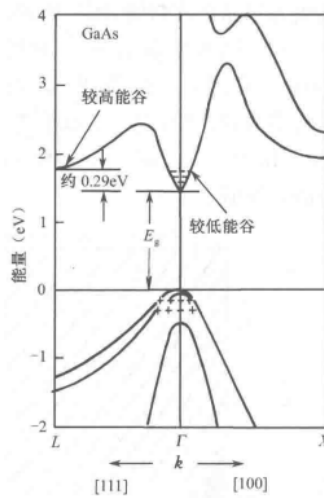


图 1-27 砷化镓能带结构示意图

(a) 砷化镓能带



(b) 砷化镓能带

图 12: 能带示意图