

小结：常见半导体能带的规律

- 原子序数越大，化学键共价性越强，带隙越小
 - 此时，在相同波矢处有效质量越低
- 常见半导体的价带顶通常都位于 Γ 点附近，导带底则不确定
 - IV族半导体通常为间接带隙
 - III-V族半导体除AlX和GaP为间接带隙以外，其它通常为直接带隙
 - II-VI族半导体通常为直接带隙
- 常见半导体的价带顶通常包含重空穴带、轻空穴带、自旋-轨道耦合带，导带底通常只有一个带
 - 自旋-轨道耦合分裂能随原子序数增大而增大

半导体能带结构比较

纵向比较：从上到下原子序数增大，近邻原子波函数交叠更多，能带展宽更大

此时，带隙变小，相同k值附近有效质量降低 远离：价带顶

	导带底	价带顶	带隙	电子纵	电子横	重空穴	轻空穴	3号带
金刚石								
Si	Γ X某处	Γ	1.12	0.92	0.19	0.53	0.16	0.245
Ge	L	Γ	0.6	1.64	0.082	0.28	0.044	0.077
闪锌矿								
GaP	Γ X某处	Γ	2.27	0.91	0.25	0.67	0.17	远离
InP	Γ	Γ	1.34	0.073		0.45	0.12	远离
GaAs	Γ	Γ	1.42	0.063		0.50	0.076	远离
InSb	Γ	Γ	0.18	0.0118		~0.4	0.016	远离
纤锌矿								
AlN	Γ	Γ	6.2	0.4		3.5-10	0.2-3.5	0.2-3.8
GaN	Γ	Γ	3.39	0.20		1.4	0.3	0.6

半导体能带结构比较

横向比较：从上到下键的极性增大

远离：价带顶

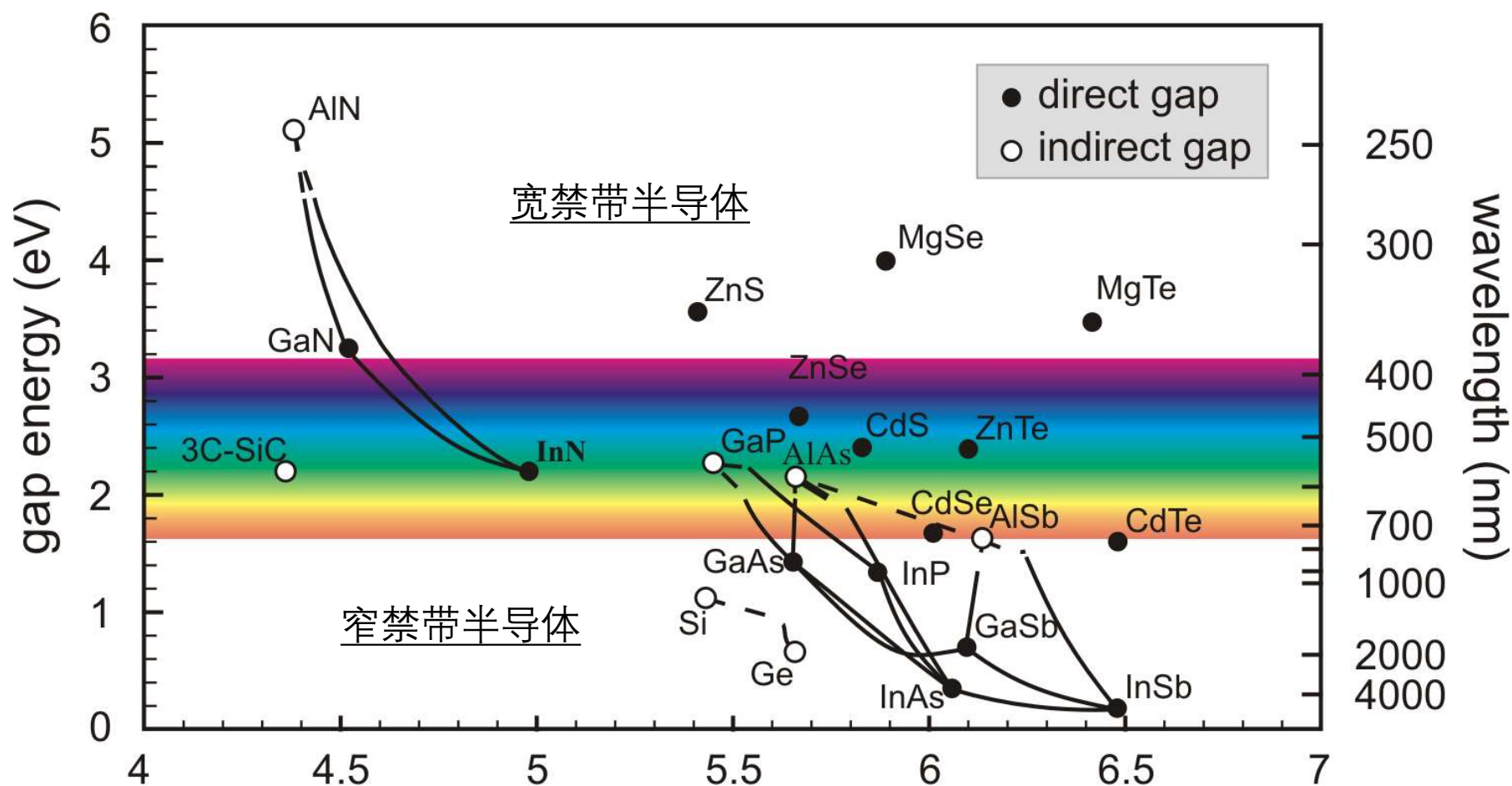
	导带底	价带顶	带隙	电子纵	电子横	重空穴	轻空穴	3号带
三周期								
Si	Γ X某处	Γ	1.12	0.92	0.19	0.53	0.16	0.245
AlP	Γ X某处	Γ	2.52	3.67	0.212	0.71	0.19	0.30
GaN	Γ	Γ	3.39	0.20		1.4	0.3	0.6
四周期								
Ge	L	Γ	0.6	1.64	0.082	0.28	0.044	0.077
GaAs	Γ	Γ	1.42	0.063		0.50	0.076	远离
ZnSe	Γ	Γ	2.60	0.2		>0.6	?	远离

J. Appl. Phys. **89**, 5815 (2001).

键的极性增大，近邻原子波函数交叠造成的能带展宽更小

此时，带隙变大，相同k值附近有效质量提高

小结：半导体能带参数



晶格常数 lattice constant (Å)

Simone Montanari PhD 2005.

基本上可理解为波函数重叠的程度，或原子序数

混合晶体：连续调节能带参量

- 混合晶体是单晶固溶体（固体溶液solid solution）
- 一种晶体中的原子被另一种随机取代（掺杂）
- 要求：掺杂和被掺杂原子价态（族）相同

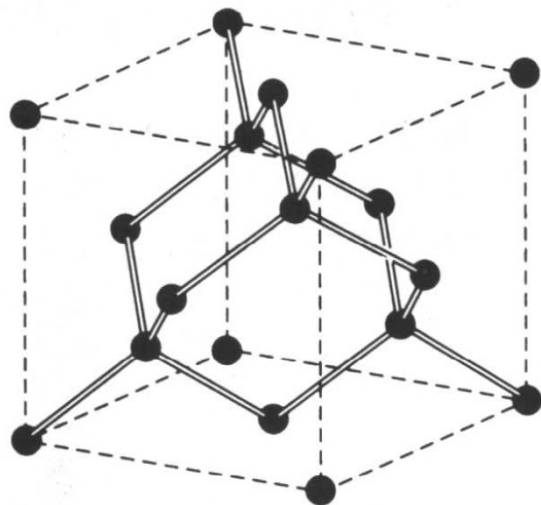


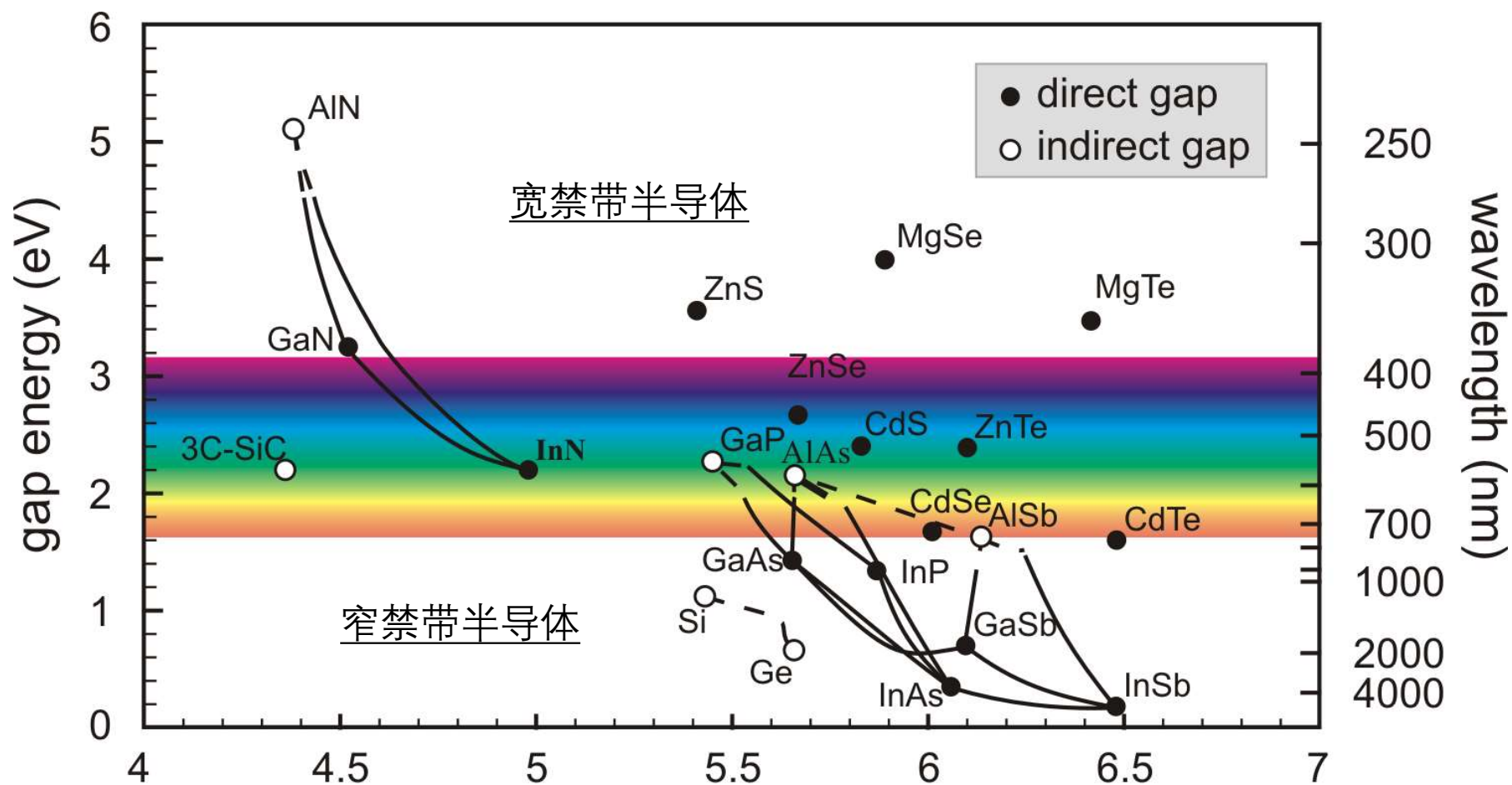
图 23 金刚石型晶体结构。图中显示了四面体键合的排列方式。

例如：Si晶体中的25%的硅原子随机被Ge取代，就构成了混合晶体 $\text{Si}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}$

溶解度？ $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x=0-1$)

制备方法？

混合晶体



晶格常数 lattice constant (Å)

Simone Montanari PhD 2005.

基本上可理解为波函数重叠的程度，或原子序数

Si_{1-x}Ge_x “锗硅”

• x称为混晶比

- $0.85 \leq x \leq 1$, 能带结构为类锗型 (导带底L) ;
- $0 \leq x \leq 0.85$, 能带结构为类硅型 (导带底 Γ) 。

能带结构也随应变变化 (略)
也随温度变化 (第三章)

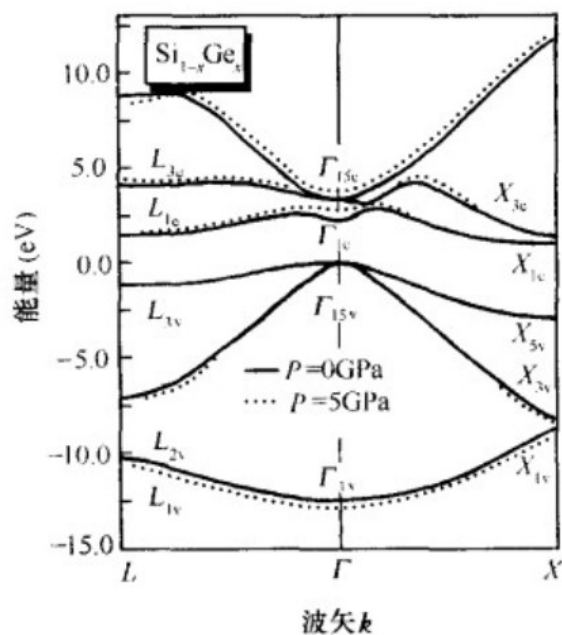


图 1-35 Si_{1-x}Ge_x 合金的能带结构

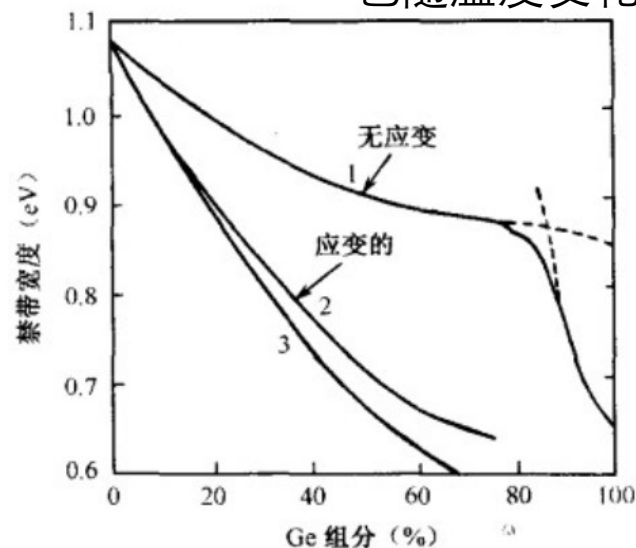
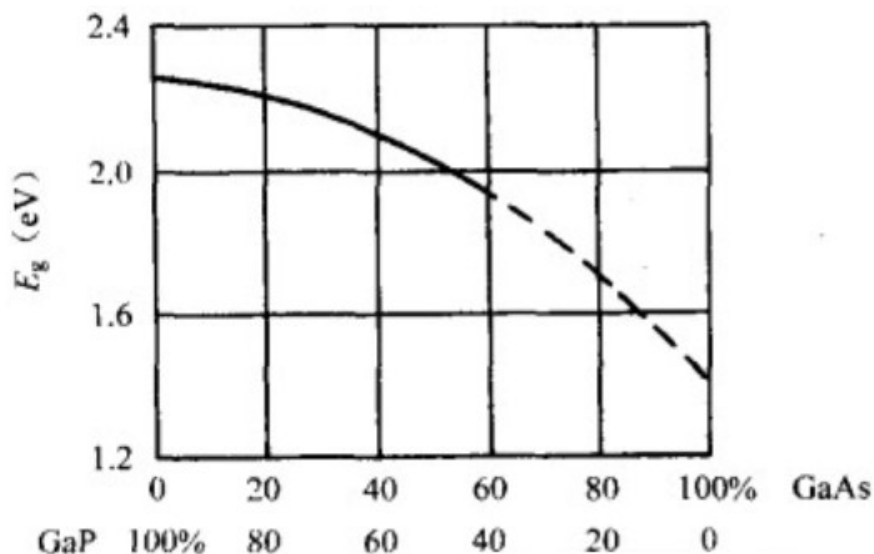


图 1-36 应变和无应变的 Si_{1-x}Ge_x 的
禁带宽度与锗组分 x 的关系^[13]

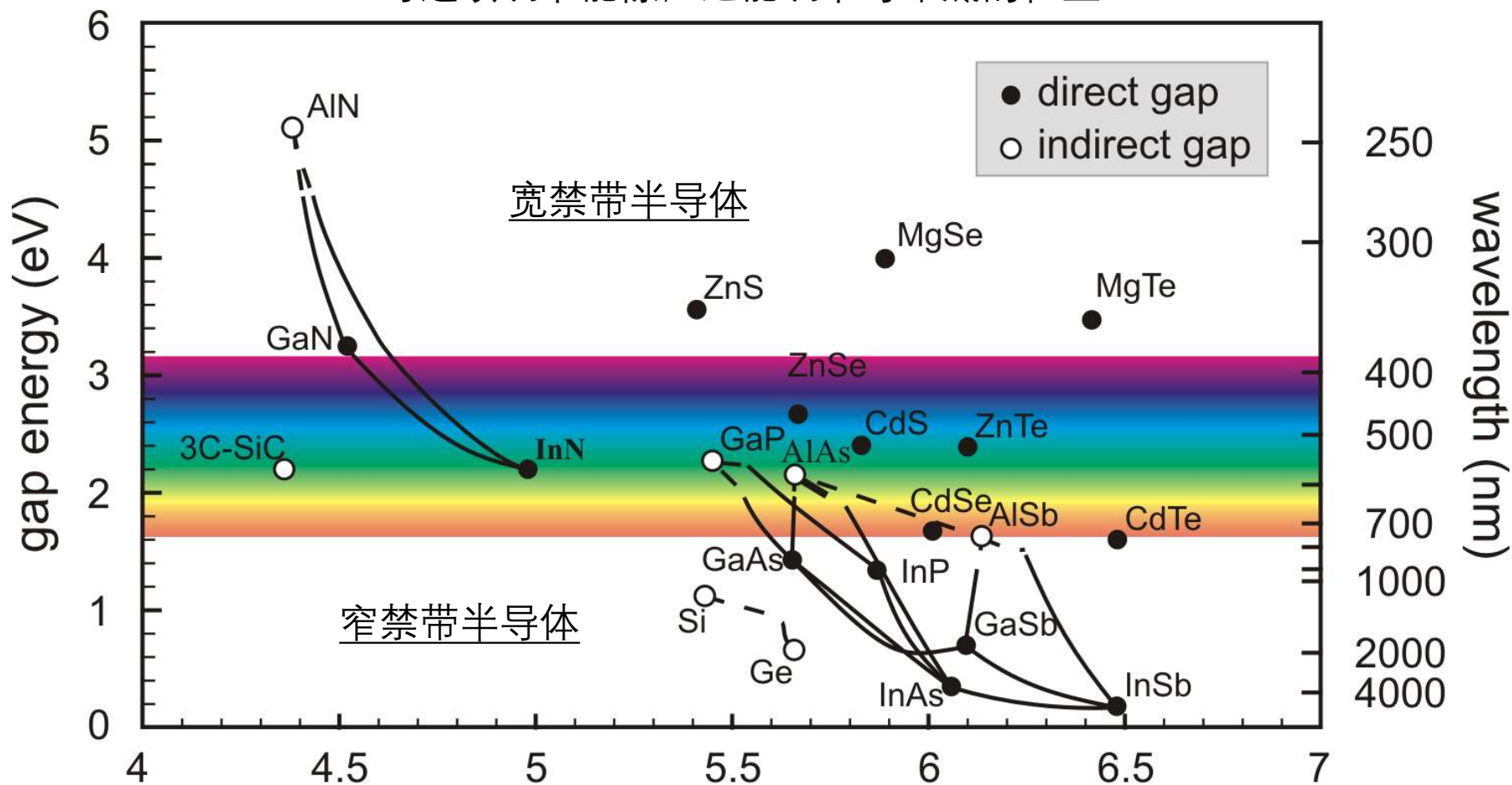
III-V族化合物构成的混合晶体

- 混合晶体的能带结构和晶格常数都随组分的变化而变化
 - 例如：三元化合物 $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$
- 四元化合物还可以调节其他材料性质（如热膨胀系数，机械性能等）
 - 例如： $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}_{1-y}\text{As}_y$



混合晶体

可连续调节能隙；还能调节导带底的位置



晶格常数 lattice constant (Å)

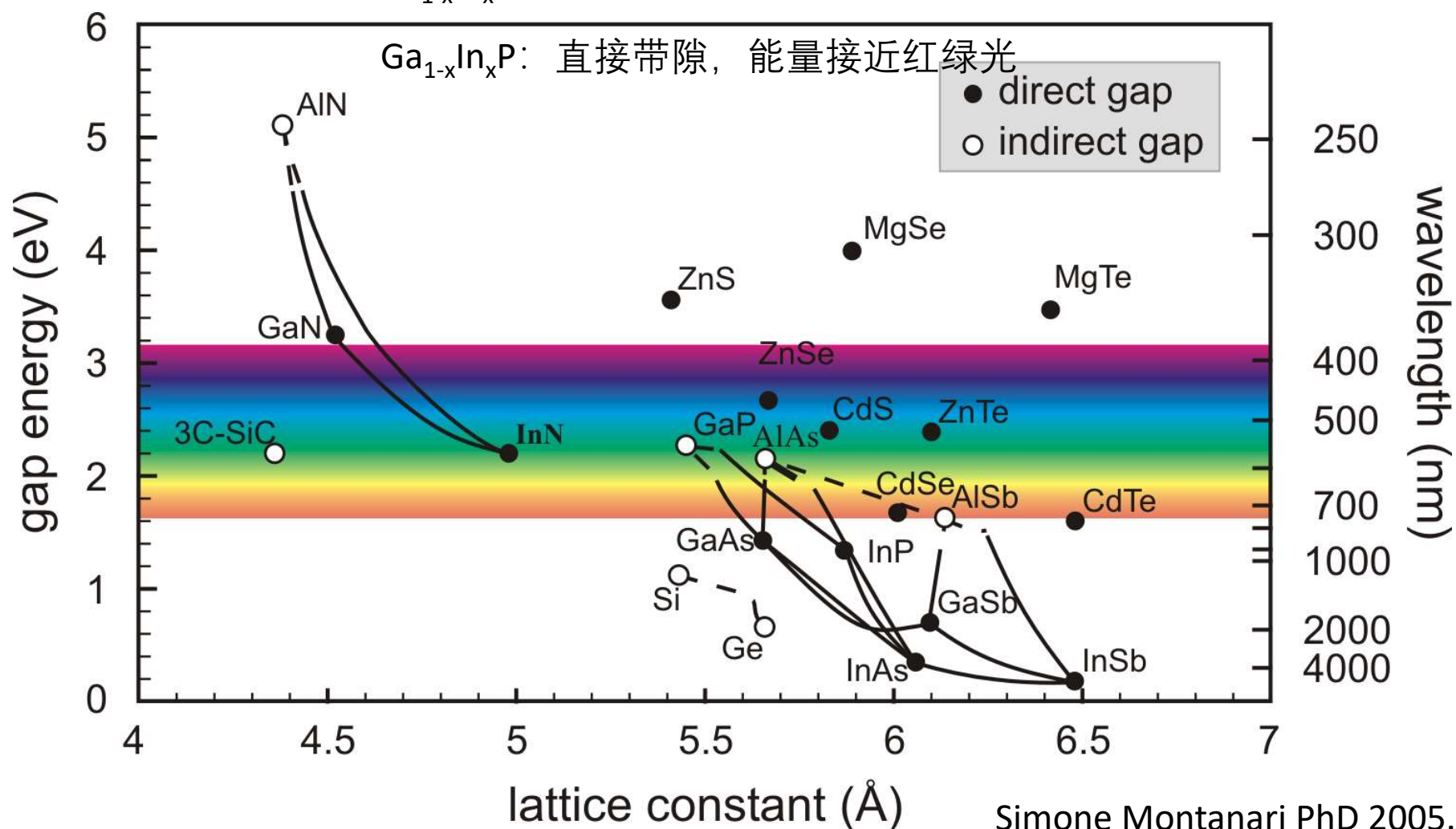
Simone Montanari PhD 2005.

基本上可理解为波函数重叠的程度，或原子序数

发光二极管的常用材料

$\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$: 直接带隙, 能量接近蓝紫光

$\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$: 直接带隙, 能量接近红绿光



第二部分：能带结构

- 晶体能带的严谨处理方法
- 实际半导体的能带结构
 - 硅的能带结构
 - 金刚石晶体的能带结构
 - 闪锌矿晶体的能带结构
 - 纤锌矿晶体的能带结构
- 实际半导体能带结构的规律

小结：常见半导体的能带结构

- 导带底、价带顶、能隙/带隙/禁带宽度
 - （平均）原子序数越大，带隙越小，有效质量越小
 - 化学键极性（离子性）越低，带隙越小，有效质量越小
- 直接带隙和间接带隙
 - IV族、III-V族、II-VI族的特征
- 导带底的位置和能谷的简并度
- 价带顶的结构：重空穴带、轻空穴带、第三个带
- 混合晶体

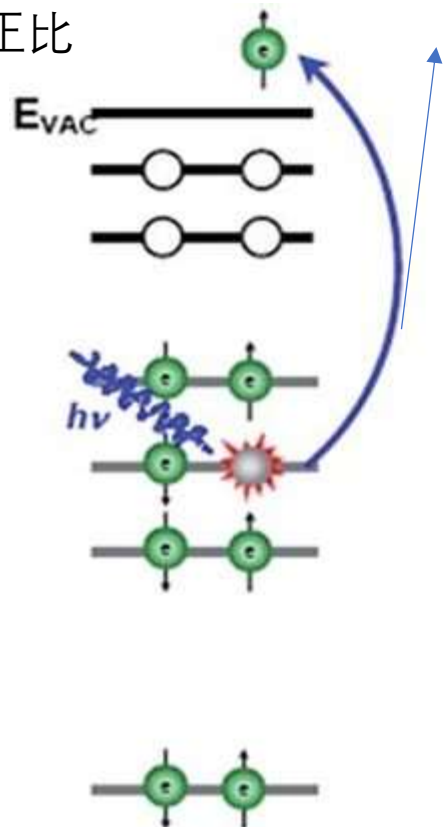
能带结构是真实存在的吗？

能带结构的测量方法

- 高能谱学手段
 - 紫外光电能谱 (UPS, ultraviolet photoemission spectroscopy)、X射线光电能谱 (XPS, X-ray photoemission spectroscopy)、X射线吸收谱 (XAS, X-ray absorption spectroscopy)
 - 角分辨光电能谱 (ARPES, angular-resolved photoemission spectroscopy)
 - 粗略、全面
- 回旋共振 (CR, cyclotron resonance)
 - 精确测定有效质量
- 紫外-可见-红外吸收光谱 (UV-Vis-IR absorption spectroscopy)
 - 精确测定带隙宽度和类型

高能谱学

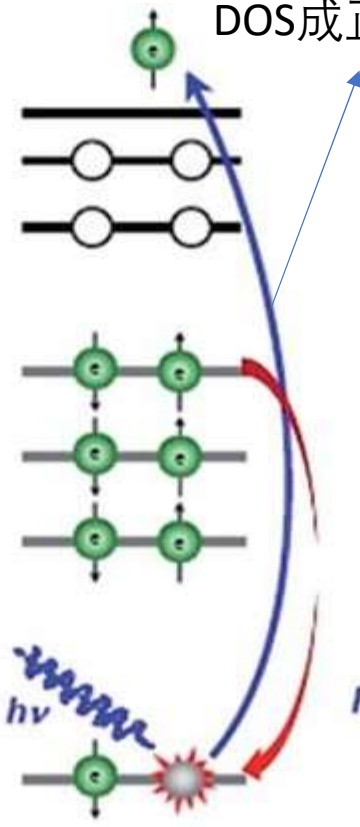
测量发射强度，与价带的DOS成正比



UPS

紫外光电能谱

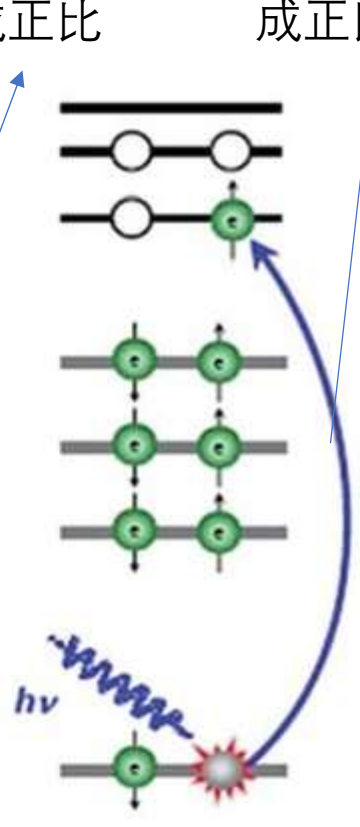
测量发射强度，与内层轨道的DOS成正比



XPS

X射线光电能谱

测量吸收强度，与导带的DOS成正比



XAS

X射线吸收谱

真空能级
导带

价带

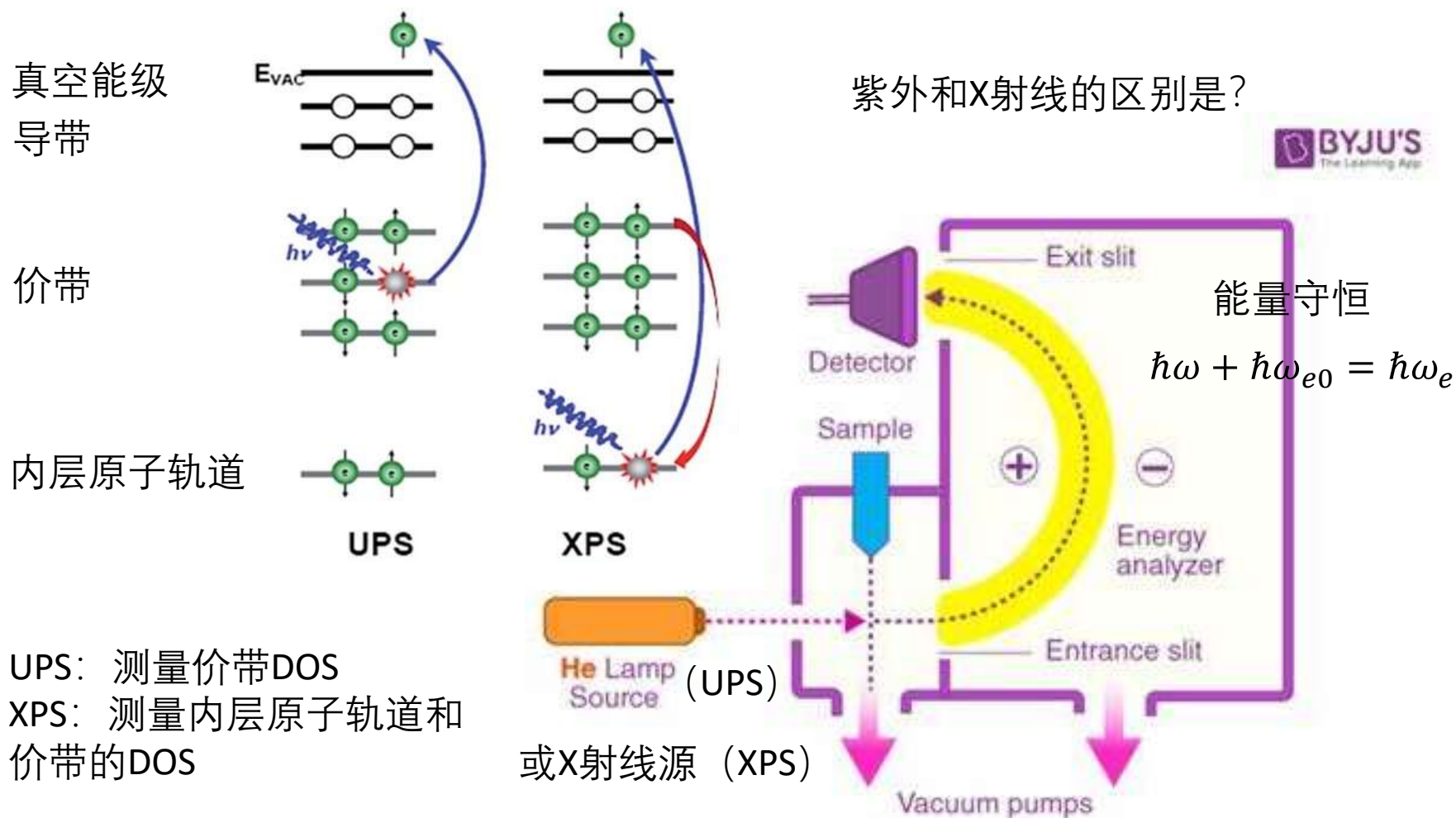
内层（紧束缚）
原子轨道

内层能级的展宽是？

M. Chergui, Faraday Discuss. 171, 11 (2014).

紫外/X射线光电能谱UPS/XPS

Ultraviolet/X-ray photoemission spectroscopy



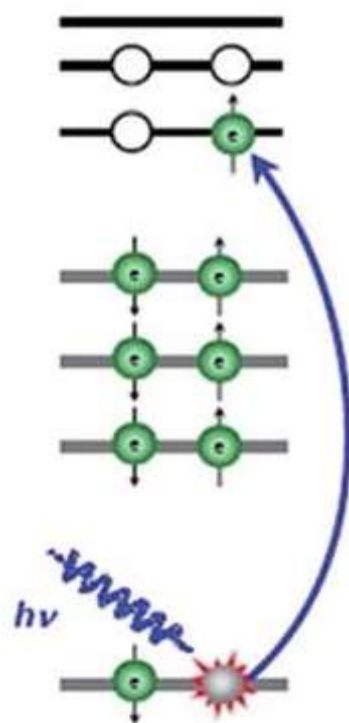
X射线吸收谱XAS

X-ray absorption spectroscopy

真空能级
导带

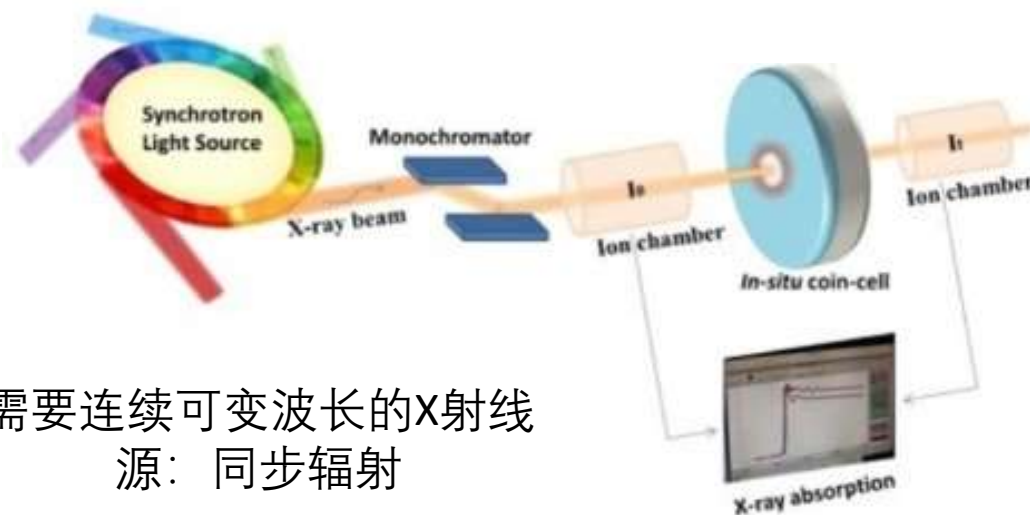
价带

内层原子轨道



XAS

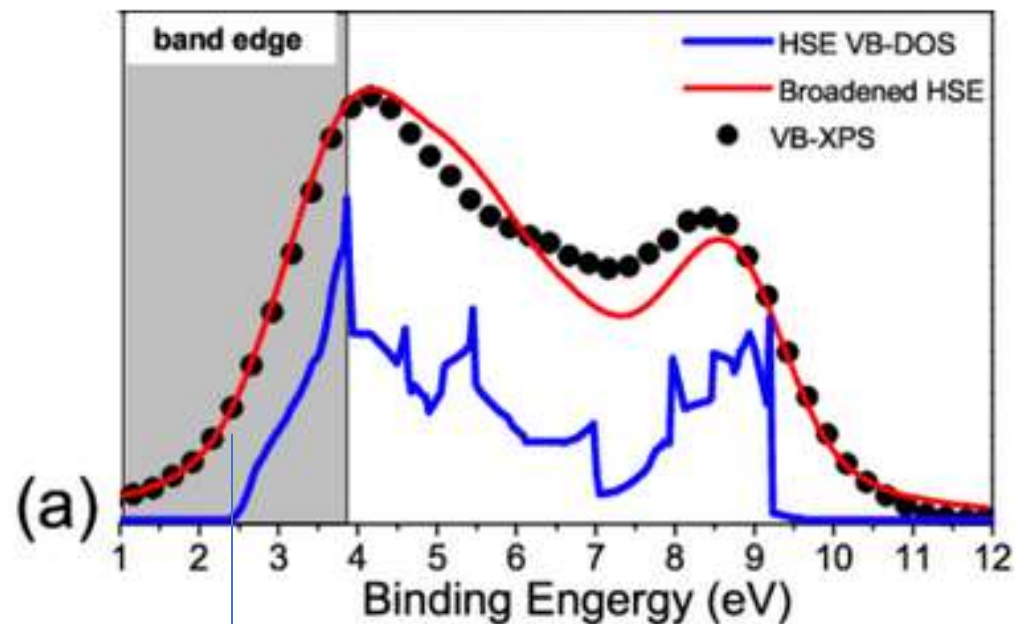
XAS: 测量导带DOS



需要连续可变波长的X射线
源: 同步辐射

例子：GaN的价带测量

测量的XPS强度和价带的DOS对比



价带顶→底

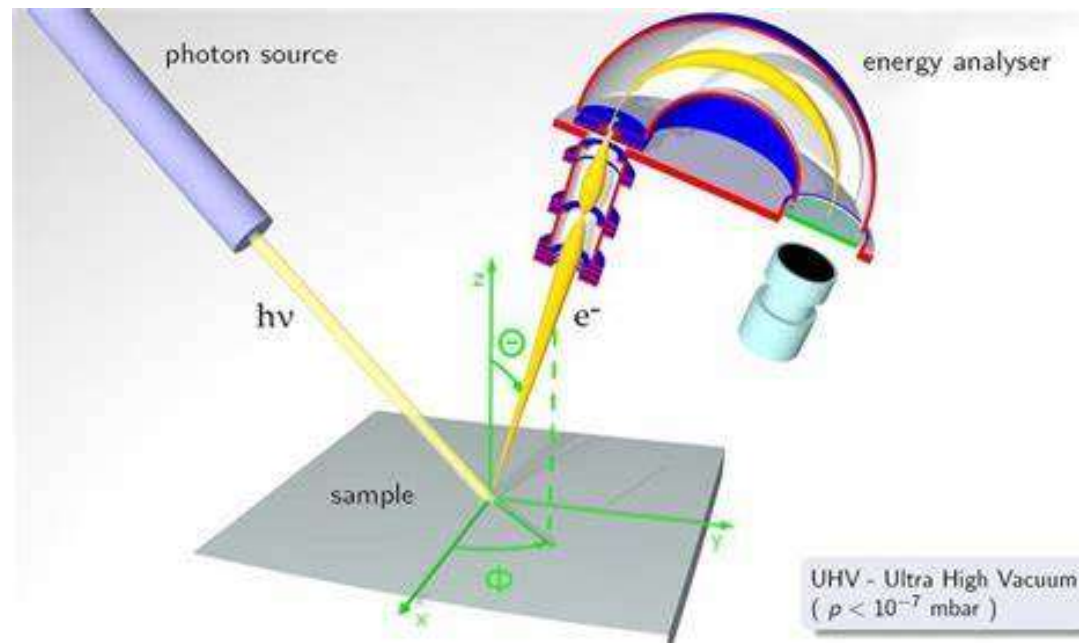
Z. Huang et al., AIP Adv 9, 115106 (2019).

X射线能量并不准确，存在增宽，只能测量大致的DOS

角分辨光电能谱 (ARPES)

是UPS/XPS的一种

入射光子→出射电子→分析角度、能量→反推能带



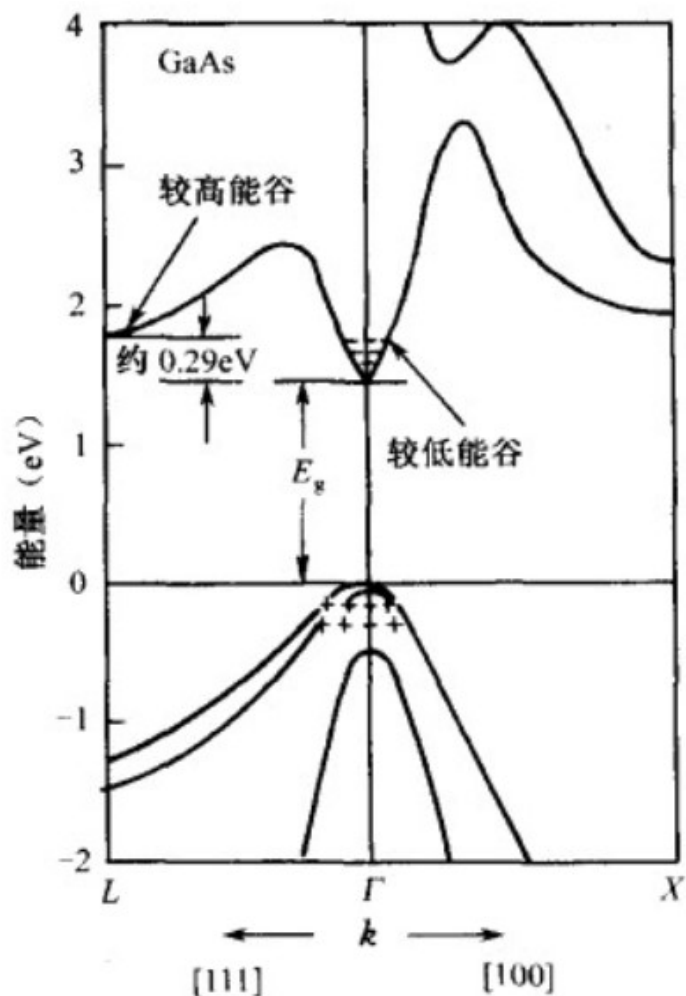
能量守恒

(准) 动量守恒

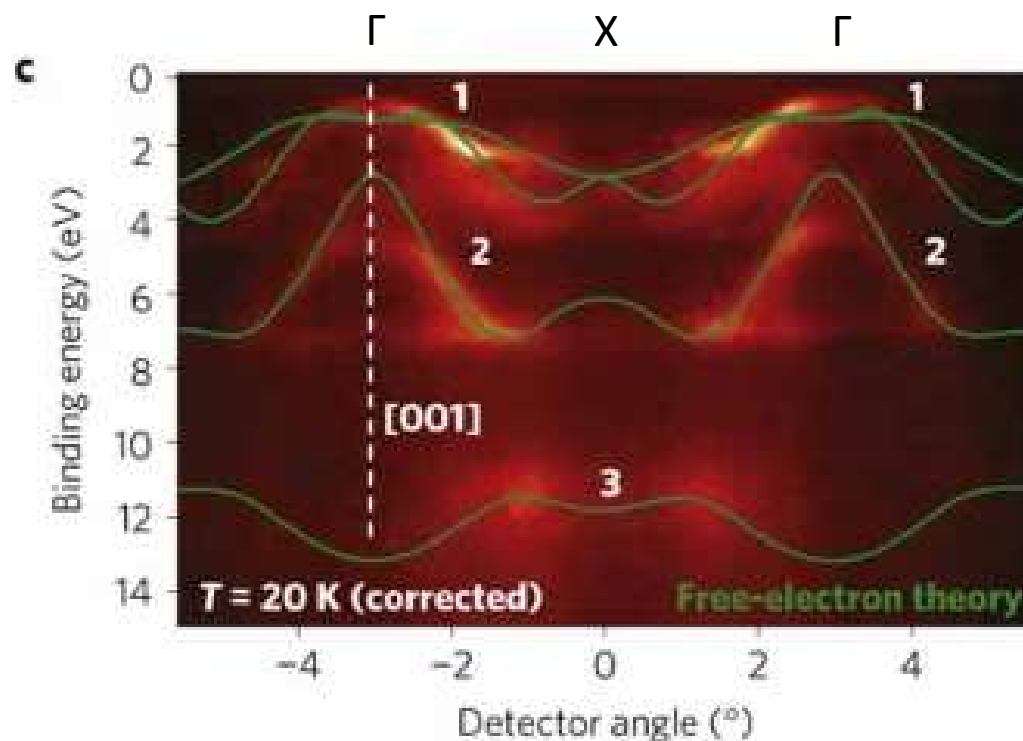
$$\hbar\omega + \hbar\omega_{e0} = \hbar\omega_e \quad \hbar\mathbf{k} + \hbar\mathbf{k}_{e0} = \hbar\mathbf{k}_e$$

ARPES测量砷化镓的能带

计算的砷化镓能带



测量的砷化镓能带 (价带)



A. X. Gray et al., Nat. Mater. **10**, 759 (2011).

能带结构能测量得很
精确吗？

能带结构的测量方法

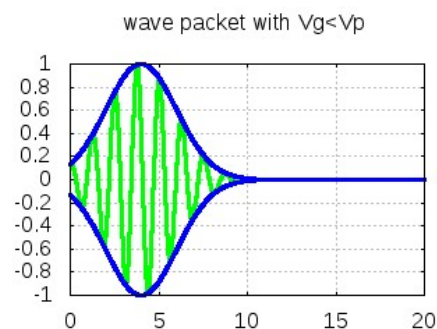
- 高能谱学手段
 - 紫外光电能谱 (UPS, ultraviolet photoemission spectroscopy)、X射线光电能谱 (XPS, X-ray photoemission spectroscopy)、X射线吸收谱 (XAS, X-ray absorption spectroscopy)
 - 角分辨光电能谱 (ARPES, angular-resolved photoemission spectroscopy)
 - 粗略、全面
- 回旋共振 (CR, cyclotron resonance)
 - 精确测定有效质量
- 紫外-可见-红外吸收光谱 (UV-Vis-IR absorption spectroscopy)
 - 精确测定带隙宽度和类型

电子在磁场中的运动

准经典近似

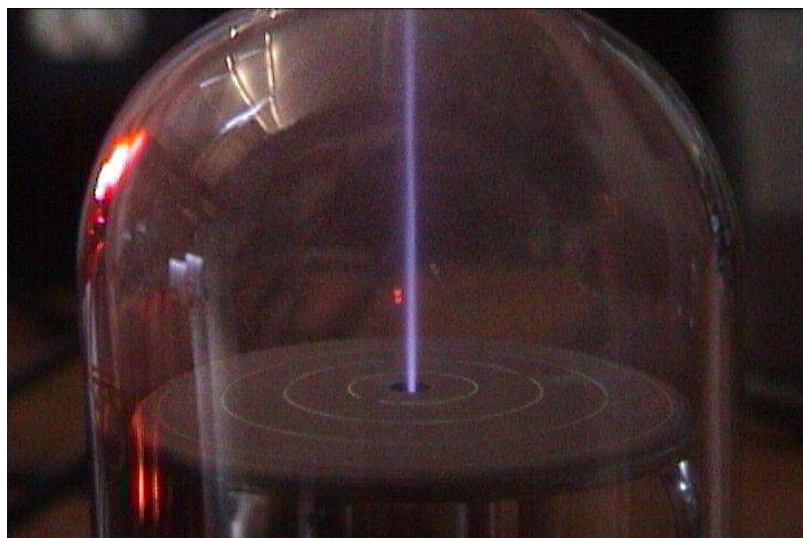
平面德布罗意波 $e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}-\omega t)}$

线性组合形成波包

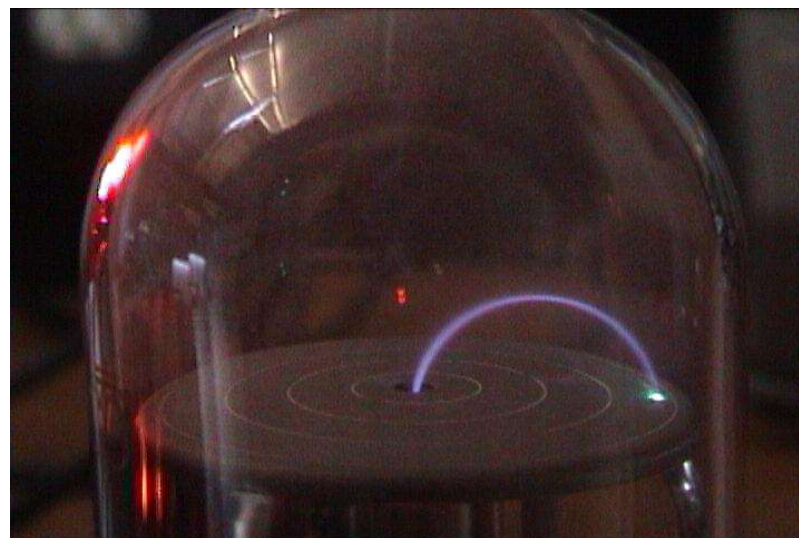


示例：自由电子在磁场中的运动

$B = 0$



$B > 0$, 圆周运动



回旋共振：准经典近似

- 回旋共振

- 电子在垂直于速度的匀强磁场中做圆周运动

牛顿第二定律

$$q\mathbf{v} \times \mathbf{B} = m\omega_c^2 \mathbf{R}$$

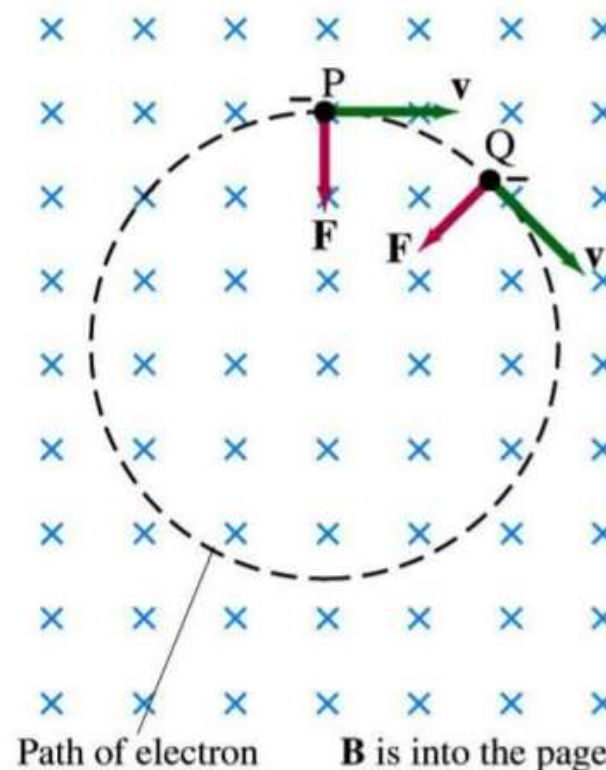
易得

$$qB = m\omega_c$$

即

$$\text{周期 } T_c = \frac{2\pi m}{qB}$$

- 当外加电磁波频率和固有频率一致时，电子会吸收该频率的波，提升速度/能量/动能



回旋共振：准经典近似

- 回旋共振

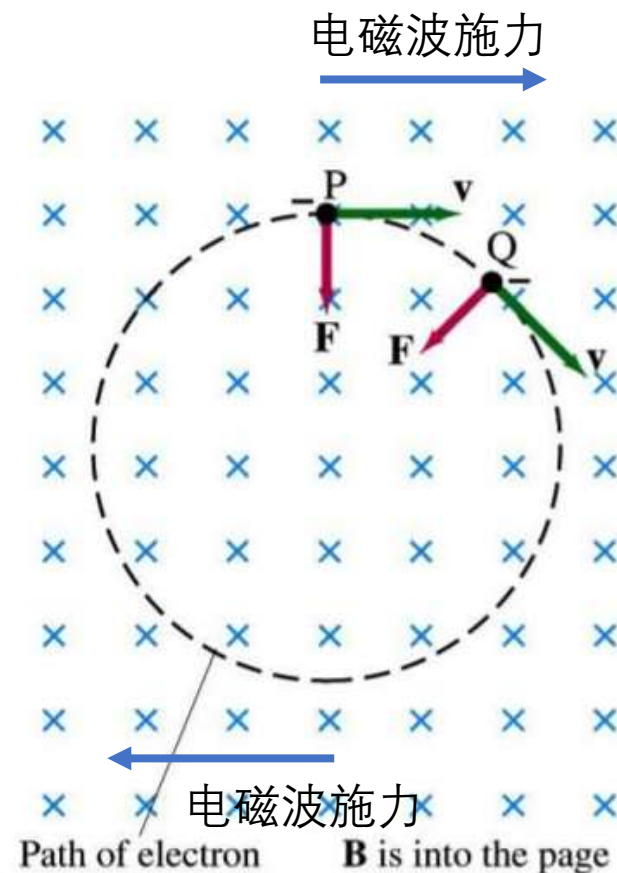
- 当外加电磁波频率和周期一致时，电子会吸收该频率的波，提升速度/能量/动能

$$\text{频率 } f_c = \frac{1}{T_c} = \frac{qB}{2\pi m}$$

- 测量电磁波吸收率即可在某频率得到一个吸收峰
- 可计算质量

$$m = \frac{qB}{2\pi c}$$

- 类似的，可以测有效质量（能带的二阶导数）→精确结构



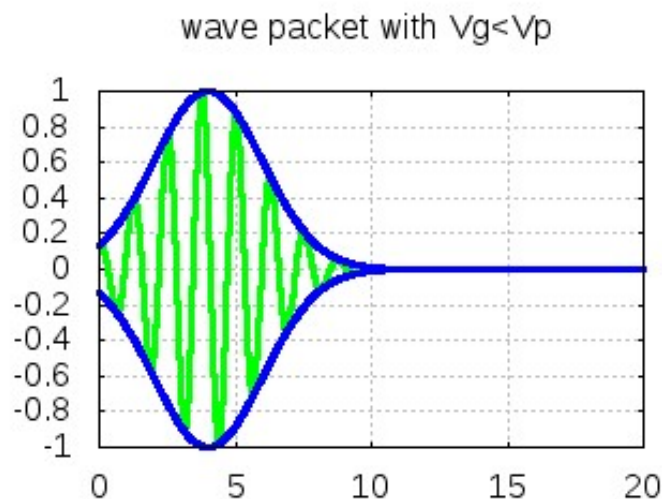
半导体中的回旋共振

准经典近似=波包近似

布洛赫波

$$e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t)} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})$$

线性组合形成波包



准经典近似下，量子态的电子也符合经典的“牛顿第二定律” $\mathbf{F} = q\mathbf{v} \times \mathbf{B} = \hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt}$

$$\text{在带边更有 } q\mathbf{v} \times \mathbf{B} = m_n^* \cdot \frac{d\mathbf{v}}{dt}$$

因此，半导体中的电子也做“圆周运动”

当然，对空穴也成立，只需注意电荷和有效质量的符号

实际情况更复杂一些，因为 m^* 是个矩阵

半导体中的回旋共振

运动方程 $q\mathbf{v} \times \mathbf{B} = m_n^* \cdot \frac{d\mathbf{v}}{dt}$

磁场改写成方向余弦的形式 $\mathbf{B} = B \begin{pmatrix} \cos \alpha \\ \cos \beta \\ \cos \gamma \end{pmatrix}$ 注意：教材上类似，但没有cos

大小 方向

$\alpha\beta\gamma$: \mathbf{B} 和xyz轴的夹角

代入 $m_n^* = \begin{pmatrix} m_{nx}^* & 0 & 0 \\ 0 & m_{ny}^* & 0 \\ 0 & 0 & m_{nz}^* \end{pmatrix}$ 可得共振频率 (计算方法见教材) $\omega_c = qB/m_{cn}^*$

其中 $\frac{1}{m_{cn}^*} = \sqrt{\frac{m_{nx}^* \cos^2 \alpha + m_{ny}^* \cos^2 \beta + m_{nz}^* \cos^2 \gamma}{m_{nx}^* m_{ny}^* m_{nz}^*}}$

称 m_{cn}^* 回旋共振有效质量。请注意，和态密度有效质量很不相同

回旋共振的另一种理解方式

电子在实空间中的运动比较复杂。它在倒空间里怎么运动？

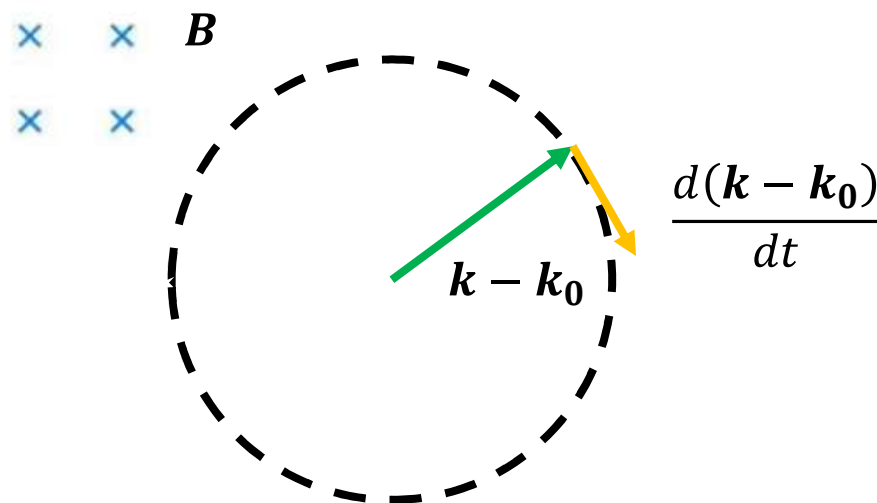
$$q\mathbf{v} \times \mathbf{B} = m^* \cdot \frac{d\mathbf{v}}{dt} \quad \longrightarrow \quad q(m_n^{*-1} \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)) \times \mathbf{B} = \frac{d(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)}{dt}$$

使用了
群速度
关系

有效质量为数的时候 $\frac{q}{m_n^*} (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \times \mathbf{B} = \frac{d(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)}{dt}$

$\mathbf{k} - \mathbf{k}_0$ 垂直于磁场 \mathbf{B} 方向上做圆周运动

可视为沿着等能面垂直于磁场 \mathbf{B} 方向上的截面边界做圆周运动



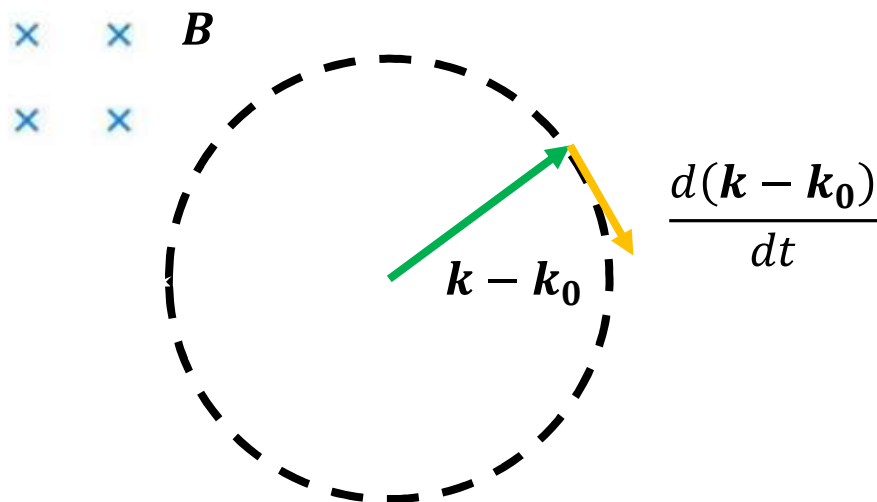
回旋共振的另一种理解方式

电子在实空间中的运动比较复杂。它在倒空间里怎么运动？

$$q\mathbf{v} \times \mathbf{B} = m^* \cdot \frac{d\mathbf{v}}{dt} \quad \longrightarrow \quad q(m_n^{*-1} \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)) \times \mathbf{B} = \frac{d\mathbf{k}}{dt}$$

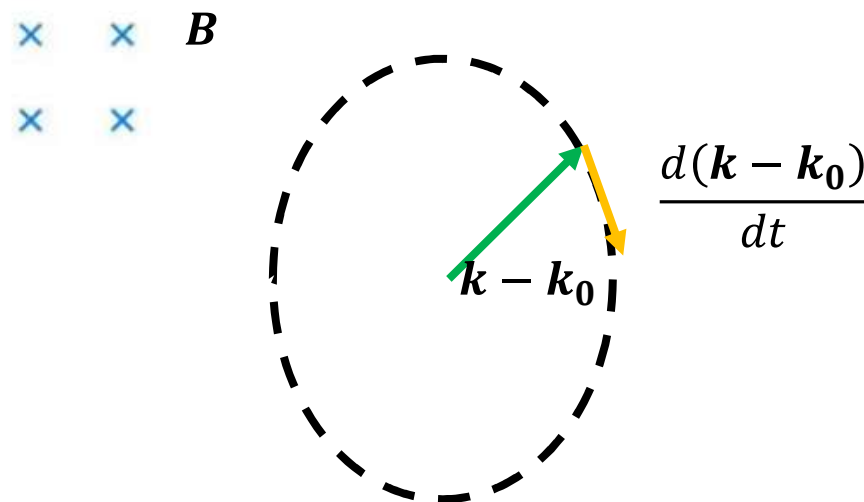
有效质量为数的时候

$\mathbf{k} - \mathbf{k}_0$ 沿着等能面垂直于磁场 \mathbf{B} 方向上的截面边界做圆周运动



有效质量为矩阵的时候

$\mathbf{k} - \mathbf{k}_0$ 沿着等能面垂直于磁场 \mathbf{B} 方向上的截面边界做椭圆周运动？



回旋共振的另一种理解方式

电子在实空间中的运动比较复杂。它在倒空间里怎么运动？

可以证明（略）
$$m_{cn}^* = \frac{\hbar^2}{2\pi} \frac{dS}{dE}$$

其中E为等能面的能量，S为该能量对应等能面垂直于磁场**B**方向上过原点的截面面积

dS/dE 正比于等能面垂直于磁场**B**方向上的截面边界的周长

$\omega_c = qB/m_{cn}^*$ 反比于等能面垂直于磁场**B**方向上的截面边界的周长

因此， $T_c = \frac{2\pi m_{cn}^*}{qB}$ 正比于等能面垂直于磁场**B**方向上的截面边界的周长

电子好像在截面边界做匀速率椭圆周运动一样

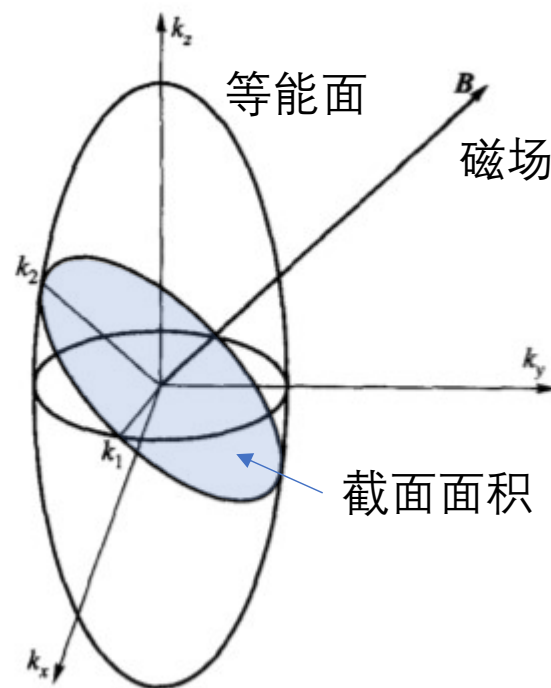


图1 旋转椭球型等能面与垂直于外磁场的平面的截面

朱瑞华等，大学物理，34, 3 (2015).

回旋共振的另一种理解方式

电子在实空间中的运动比较复杂。它在倒空间里怎么运动？

1. 寻找和磁场 \mathbf{B} 垂直的过原点平面
2. 截取等能面，得到一个椭圆周轨道
3. 电子波矢 $\mathbf{k} - \mathbf{k}_0$ 可视为沿着截面边界做匀速率椭圆周运动

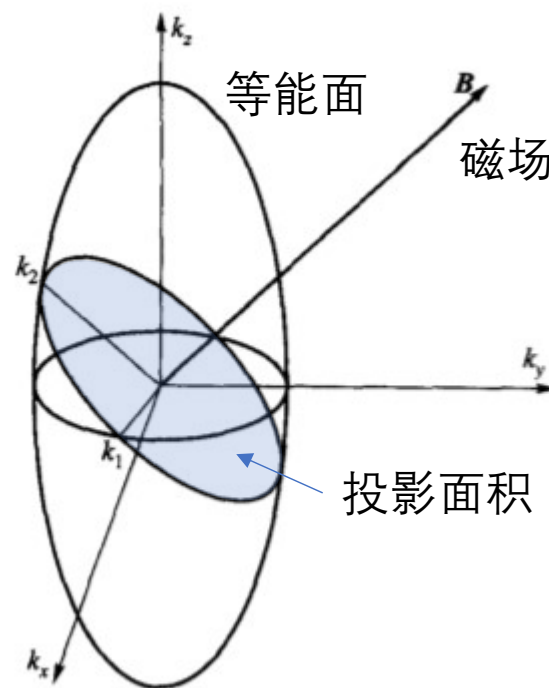
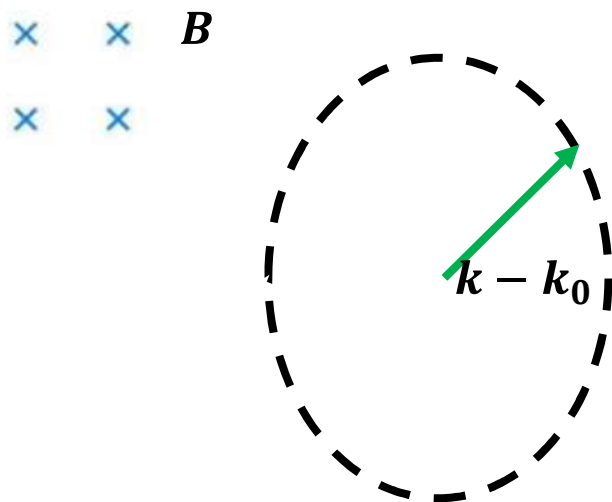


图1 旋转椭球型等能面与垂直于外磁场的平面的截面

轨道周长越长，回旋周期 T_c 越长， m_{cn}^* 越大

朱瑞华等，大学物理，34, 3 (2015).

半导体中的回旋共振

运动方程 $q\mathbf{v} \times \mathbf{B} = m_n^* \cdot \frac{d\mathbf{v}}{dt}$

磁场改写成方向余弦的形式 $\mathbf{B} = B \begin{pmatrix} \cos \alpha \\ \cos \beta \\ \cos \gamma \end{pmatrix}$ 注意：教材上类似，但没有cos

代入 $m_n^* = \begin{pmatrix} m_{nx}^* & 0 & 0 \\ 0 & m_{ny}^* & 0 \\ 0 & 0 & m_{nz}^* \end{pmatrix}$ 可得共振频率（计算方法见教材） $\omega_c = qB/m_{cn}^*$

其中 $\frac{1}{m_{cn}^*} = \sqrt{\frac{m_{nx}^* \cos^2 \alpha + m_{ny}^* \cos^2 \beta + m_{nz}^* \cos^2 \gamma}{m_{nx}^* m_{ny}^* m_{nz}^*}}$

称 m_{cn}^* 回旋共振有效质量。请注意，和态密度有效质量很不相同

m_{cn}^* 正比于等能面垂直于磁场 \mathbf{B} 方向上的过原点的截面边界的椭圆周长

硅的电子回旋共振

- B沿着z方向时:
 - 上下两个等能面是小的圆形回旋轨道
 - 其它四个等能面是大的椭圆回旋轨道
- 有两种回旋共振频率，两个吸收峰
- x、y方向类似
- $\langle 100 \rangle$ 方向有两个峰

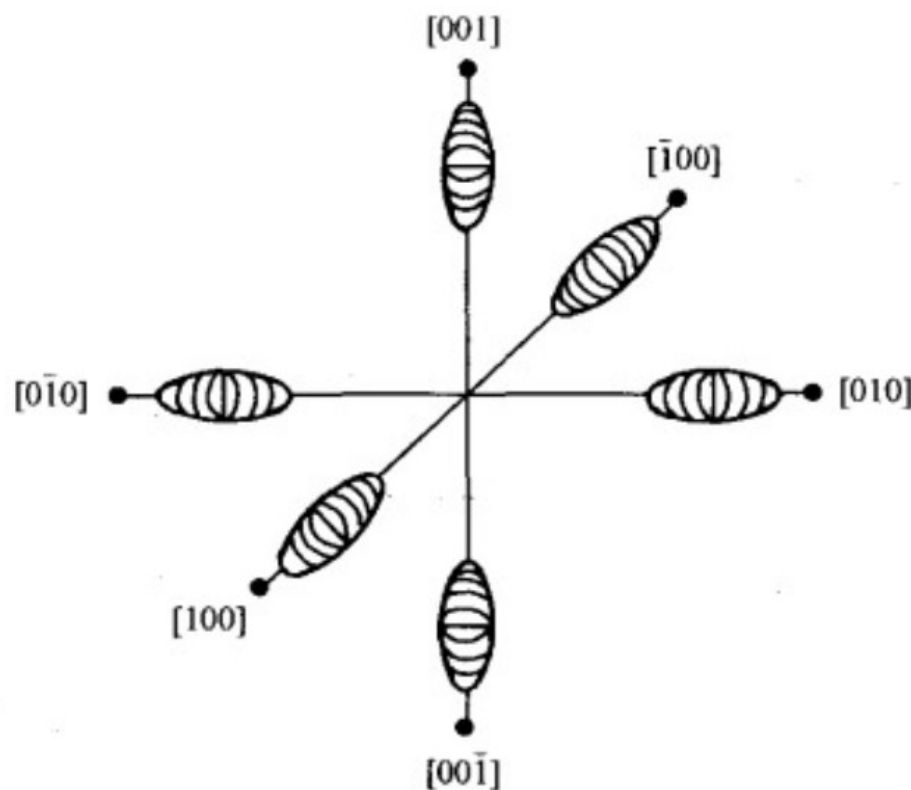


图 1-22 硅导带等能面示意图

硅的电子回旋共振

- B沿着 $[110]$ 方向时：
 - 上下两个等能面是大的椭圆回旋轨道
 - 其它四个等能面是中等的椭圆回旋轨道
- 有两种回旋共振频率，两个吸收峰
- $\langle 110 \rangle$ 方向有两个峰

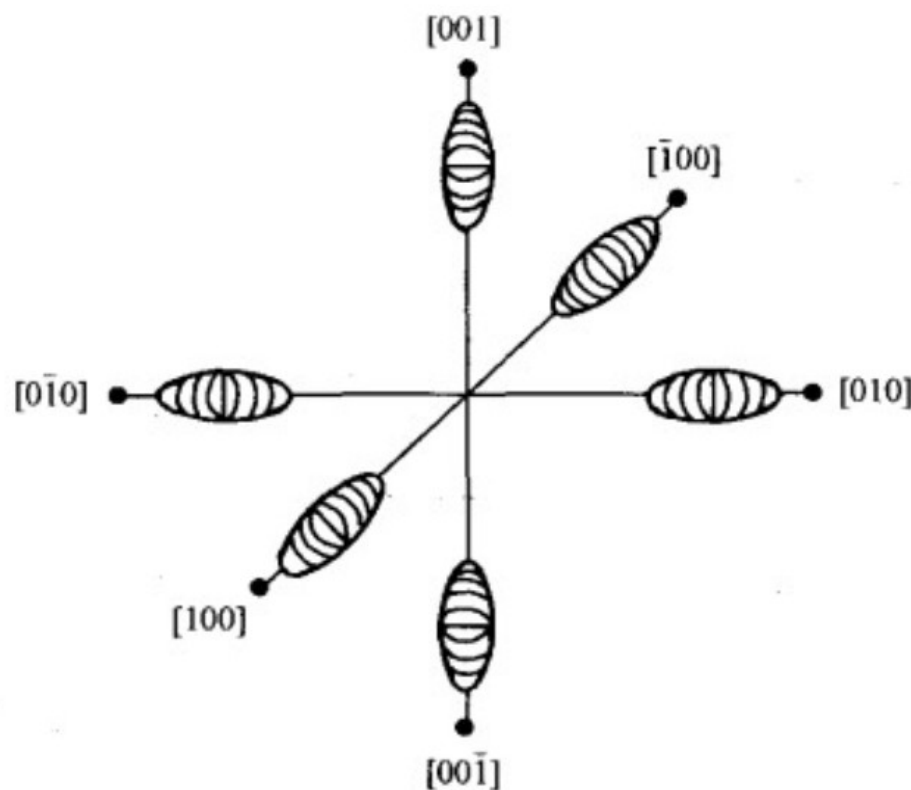


图 1-22 硅导带等能面示意图

硅的电子回旋共振

- B沿着 $[111]$ 方向时：
 - 所有等能面都是中等的椭圆回旋轨道
- 有一种回旋共振频率，一个吸收峰
- $\langle 111 \rangle$ 方向有一个峰

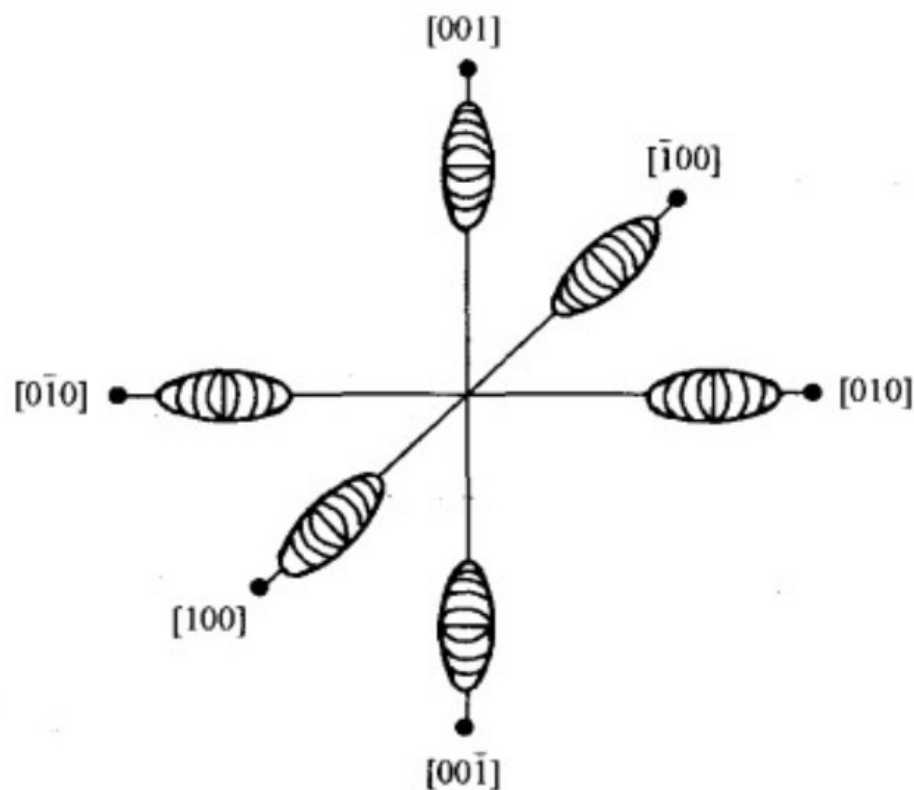


图 1-22 硅导带等能面示意图

硅的电子回旋共振

- B沿着非对称轴方向时：
 - x、y、z三轴上等能面中椭圆回旋轨道大小各不相同
- 有三种回旋共振频率，三个吸收峰
- 可通过角度和共振频率计算各向异性有效质量

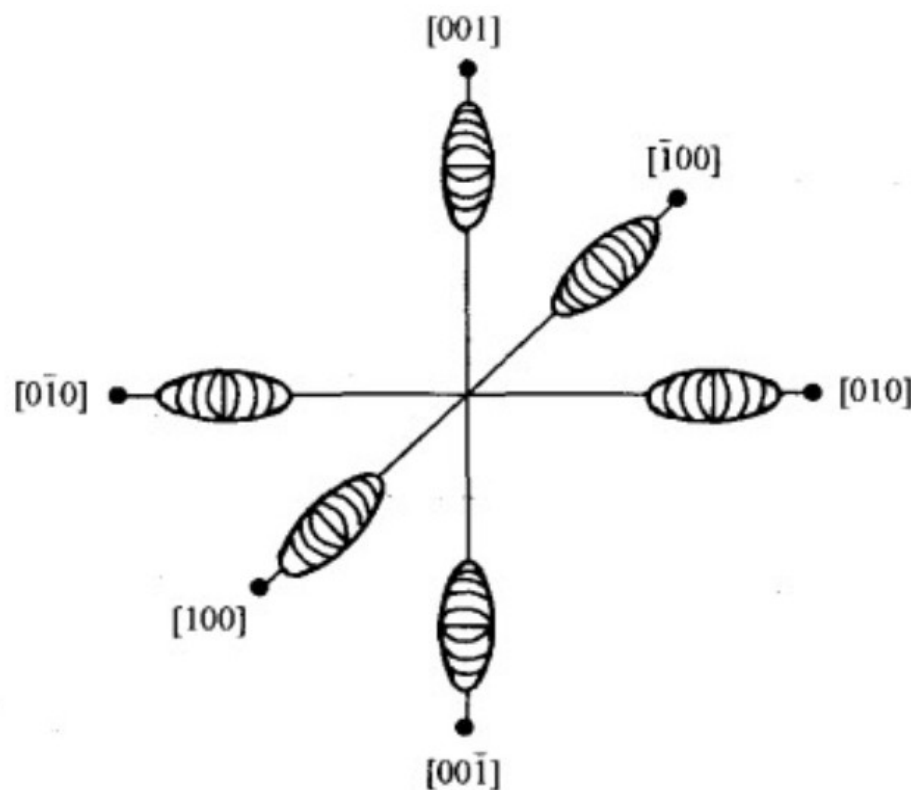


图 1-22 硅导带等能面示意图

硅的电子回旋共振频率（定量）

- 对于硅导带底，有 $m_{nx}^* = m_{ny}^* = m_t^*$ 为横向（transverse）有效质量（较小）
- $m_{nz}^* = m_l^*$ 为纵向（longitudinal）有效质量（较大）
- B 与 z 轴的夹角称为 $\theta (= \gamma)$
- 此时

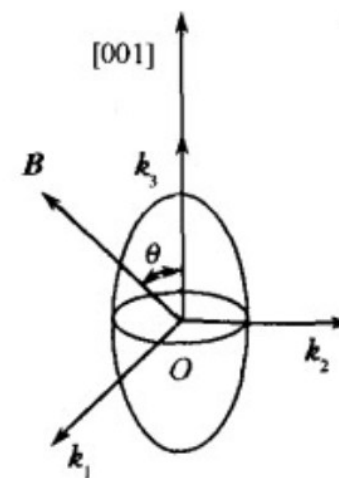


图 1-23 B 相对于 k 空间坐标轴的取向

$$\frac{1}{m_{cn}^*} = \sqrt{\frac{m_{nx}^* \cos^2 \alpha + m_{ny}^* \cos^2 \beta + m_{nz}^* \cos^2 \gamma}{m_{nx}^* m_{ny}^* m_{nz}^*}} = \sqrt{\frac{m_t^* \sin^2 \theta + m_l^* \cos^2 \theta}{m_t^{*2} m_l^*}}$$

为回旋共振有效质量。再次注意，和态密度有效质量很不相同

硅的电子回旋共振频率（定量）

- 当B沿<111>方向，对六个能谷，均有 $\cos^2\theta = 1/3$, $\sin^2\theta = 2/3$
 - 只有一个共振吸收峰
- 当B沿<110>方向，则有 $\theta=45^\circ$ 和 $\theta=90^\circ$ 两类情况
 - 有两个共振吸收峰
- 当B沿<100>方向，则有 $\theta=0^\circ$ 和 $\theta=90^\circ$ 两类情况
 - 有两个共振吸收峰
- 当B对晶轴任意取向，正余弦取值有三类情况
 - 有三个共振吸收峰

$$\frac{1}{m_{cn}^*} = \sqrt{\frac{m_t^* \sin^2\theta + m_l^* \cos^2\theta}{m_t^{*2} m_l^*}}$$

锗的电子回旋共振

- 对于锗导带底, $m_1^* = m_2^* = m_t^*$, $m_3^* = m_l^*$
- 习题: B沿着不同方向的时候, 锗的回旋共振有几个峰? 空穴呢?

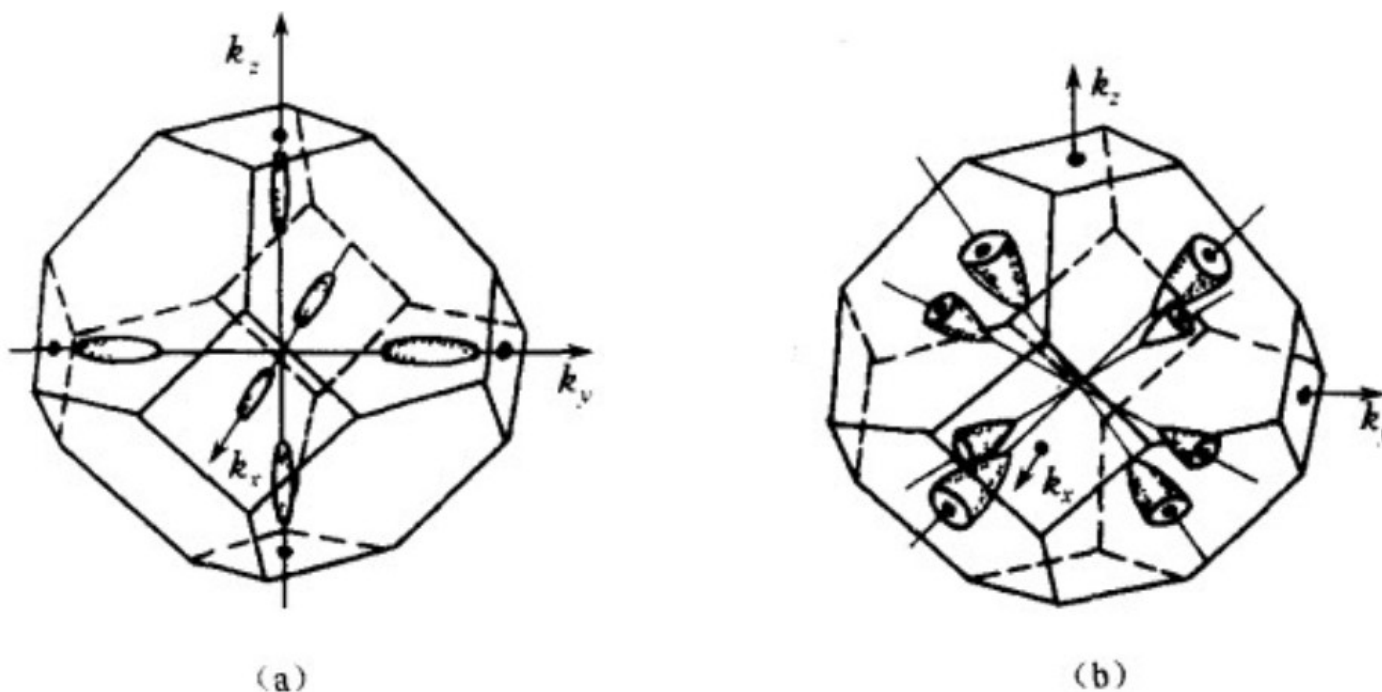


图 1-24 硅和锗导带等能面示意图

能带结构能测量得很
精确吗？

带隙的宽度？

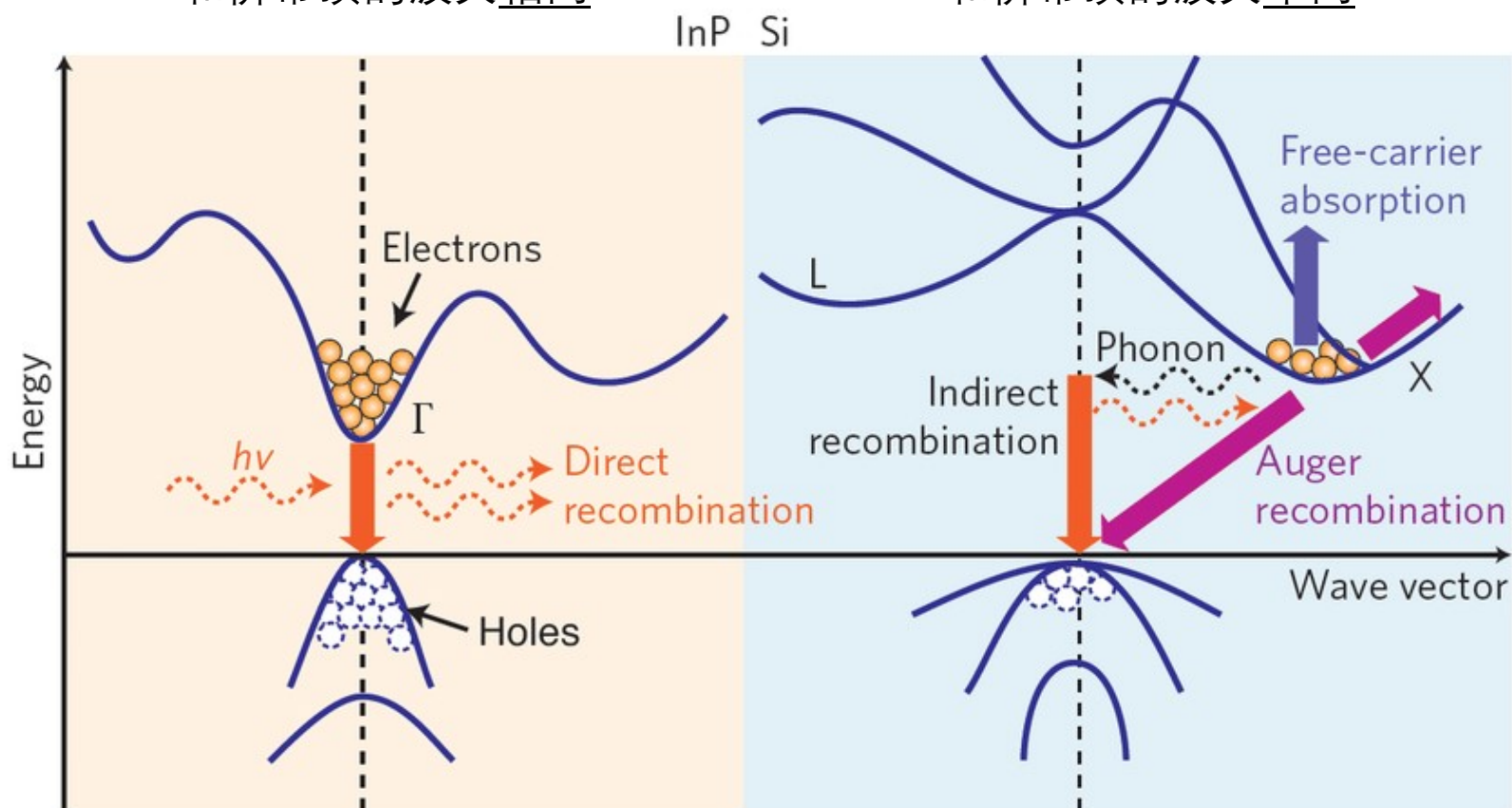
能带结构的测量方法

- 高能谱学手段
 - 紫外光电能谱 (UPS, ultraviolet photoemission spectroscopy)、X射线光电能谱 (XPS, X-ray photoemission spectroscopy)、X射线吸收谱 (XAS, X-ray absorption spectroscopy)
 - 角分辨光电能谱 (ARPES, angular-resolved photoemission spectroscopy)
 - 粗略、全面
- 回旋共振 (CR, cyclotron resonance)
 - 精确测定有效质量
- 紫外-可见-红外吸收光谱 (UV-Vis-IR absorption spectroscopy)
 - 精确测定带隙宽度和类型

电子的光学激发

直接带隙半导体：导带底
和价带顶的波矢相同

间接带隙半导体：导带底
和价带顶的波矢不同



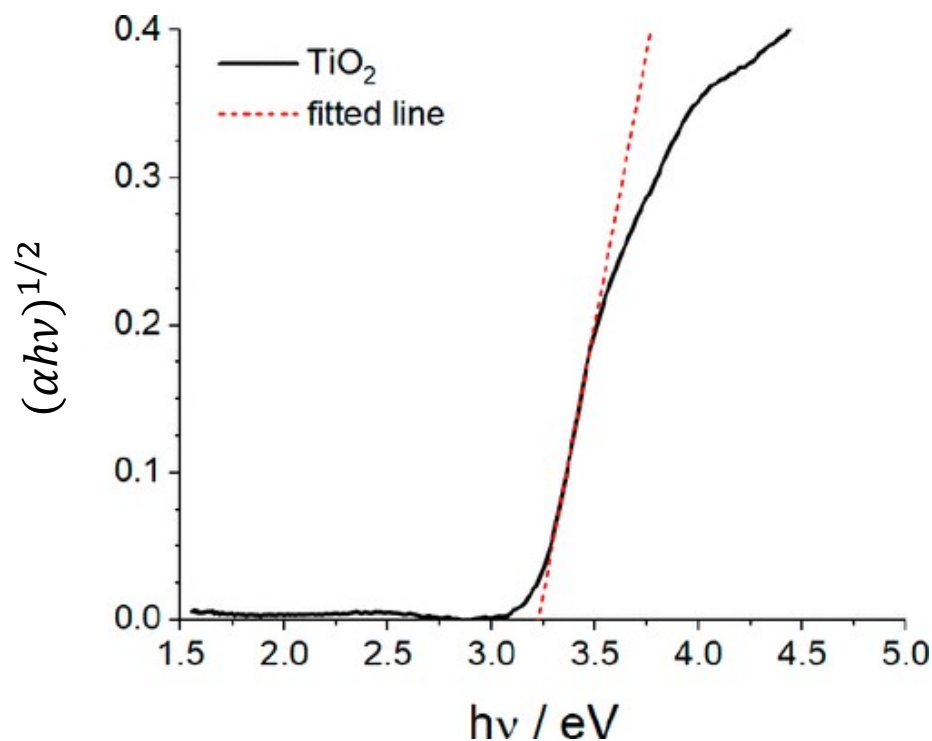
考虑逆过程？

光学吸收谱测量带隙：Tauc图

Tauc公式： $(\alpha h\nu)^2 \propto h\nu - E_g$ (直接带隙)
 $(\alpha h\nu)^{1/2} \propto h\nu - E_g$ (间接带隙)

其中 α 为吸光度， $h\nu$ 为光子能量

TiO₂: 间接
带隙半导体,
带隙3.2 eV



小结：测量能带结构的方法

- 高能谱学手段
 - 能带整体特征
 - 测量价带和导带
- 回旋共振
 - 载流子各向异性有效质量
 - 半导体中最常用的测量方法之一
- 吸收光谱
 - 测量不同波长光的吸收
 - 精确确定带隙宽度和类型

习题

- 1. 硅的[100]导带底有一个电子。向[110]、[011]、[111]方向分别施加相同的电场力 F ，求加速度大小之比。电场力和加速度在一个方向上吗？
- 2. 写出Ge的[111]导带底电子的有效质量表达式和 \mathbf{v} - \mathbf{k} 关系。对于向[100]、[-110]、[110]、[111]方向相同大小的 $\mathbf{k}-\mathbf{k}_0$ ， \mathbf{v} 的大小之比为多少？ \mathbf{v} 和 $\mathbf{k}-\mathbf{k}_0$ 一定同向吗？
- 3. 在InSb的价带顶缺失了部分电子的情况下，计算重空穴和轻空穴带里空穴数量的比例。需给出DOS的计算过程。取重空穴质量 $0.4m$ ，轻空穴 $0.016m$ 。

习题

- 4.列出Si、Ge、GaAs、GaN能带的特征并简要画出其能带结构。
- 5.教材上说，HgTe是一种“负禁带宽度”材料（-0.14 eV）。利用我们所学知识，解释“负能隙”的成因。“负能隙”材料是半导体吗？
- 6.ZnO是一种纤锌矿晶型半导体，通常利用电子导电。利用我们所学知识，解释为什么ZnO中空穴很难导电。

习题

- 7. 磁场沿着 $[100]$ 、 $[110]$ 、 $[111]$ 方向的时候，锗的电子回旋共振有几个峰？说明理由。空穴的回旋共振有几个峰？说明理由。
- 8. 说明为什么GaN是透明的而Si不透明。GaP的带隙约为2.3 eV，它应该是什么颜色？说明理由。