

复习



- 结晶学原胞和固体物理学原胞的区别
- 最常见的三种半导体的晶格结构是什么？分别是通过什么化学键结合在一起的？它们的对称性分别是怎么样的？最具代表性的半导体分别是什么？
- 什么是极性半导体？



第一章 半导体中电子的状态



1.1 半导体的晶体结构

1.2 半导体中电子的状态

1.2.1 原子的能级和晶体的能带

1.3 电子的运动

1.4 导电机构



单电子近似



- **问题：**了解半导体的物理性质，可以通过求解晶体中所有原子核和电子的薛定谔方程，复杂的多体系统。
- **解决方法：单电子近似。**假设每个电子是在周期性排列且固定不动的**原子核势场**及其它**电子的平均势场**中运动。该势场具有与晶格同周期的周期性势场。

能带论：用单电子近似方法来处理问题的理论。



孤立原子中电子的状态和能级



电子的运动服从量子力学，处于一系列特定的运动状态——**量子态**，要完全描述原子中一个电子的状态，需要**四个量子数**：

n ——主量子数，表征量子态具有的能量大小， $n=1,2,3\dots$

L ——角量子数，表征电子运动的角动量大小， $L=0,1,2\dots(n-1)$

m ——磁量子数，决定轨道角动量在空间的方位， $m=0,1,-1,2,-2\dots L,-L$

s ——自旋量子数，决定自旋角动量在空间的方位， $s=1/2,-1/2$

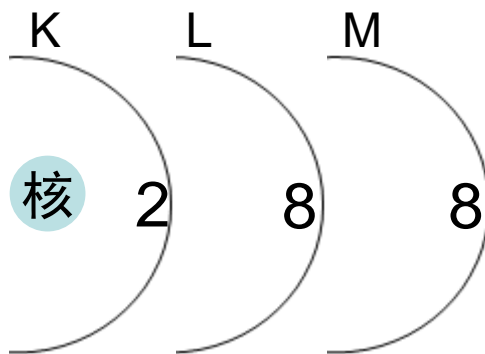
孤立原子的能级



1. 主量子数

$n: 1, 2, 3, \dots$

壳层



2. 角量子数

(轨道角动量)

$l: 0, 1, 2, \dots (n-1)$

亚层

1s

2s, 2p

3s, 3p, 3d

核外电子的排布，遵循：

- ① 能量最小原理
- ② 泡利不相容原理

3. 磁量子数 m_l

(原子轨道或电子云在空间的伸展方向)

$\pm l$

4. 自旋量子数 m_s

$\pm 1/2$

简并轨道：同一亚层(能量相同)伸展方向不同的原子轨道；

简并度：简并轨道或简并态的个数。

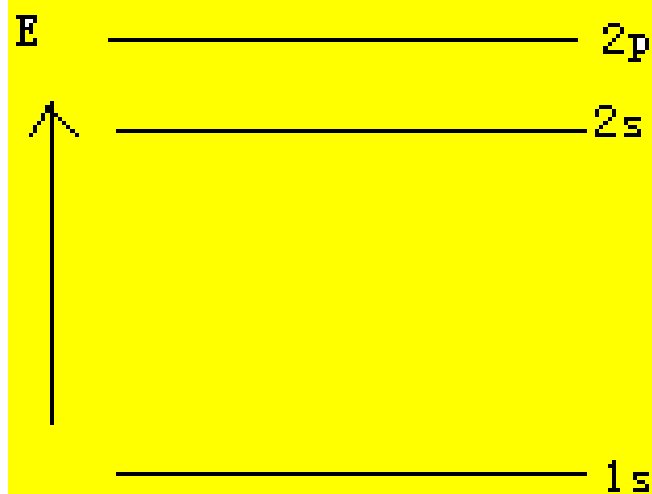
角量子数 l	0 (s亚层)	1 (p亚层)	2 (d亚层)	3 (f亚层)
磁量子数 m_l	0	0, ± 1	0, ± 1 , ± 2	0, ± 1 , ± 2 , ± 3
轨道数	1	3	5	7
简并态	非简并	3重简并	5重简并	7重简并

孤立原子中电子的状态和能级

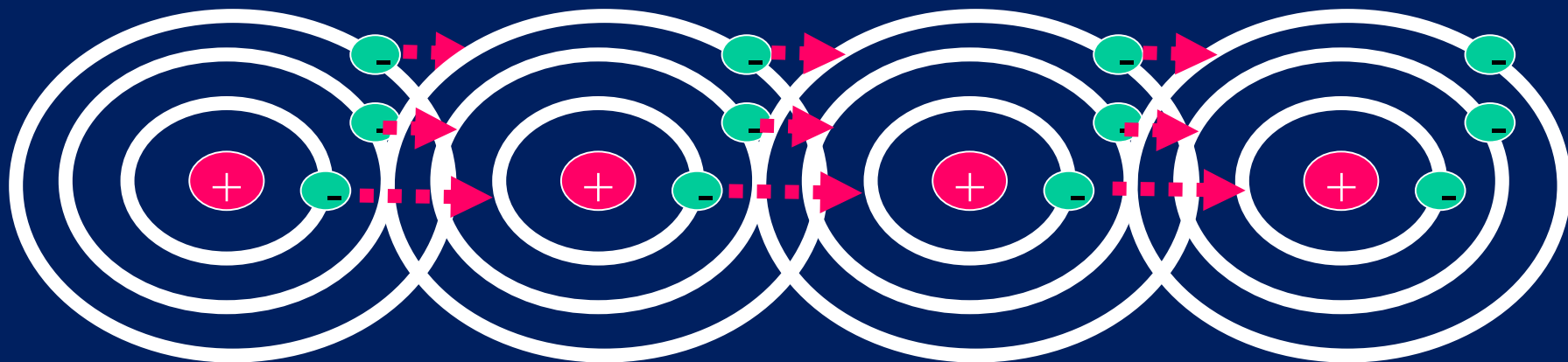


孤立原子中，电子的状态是：

总是局限在原子核周围的局部化量子态，其能级取一系列分立的值。



晶体中的电子

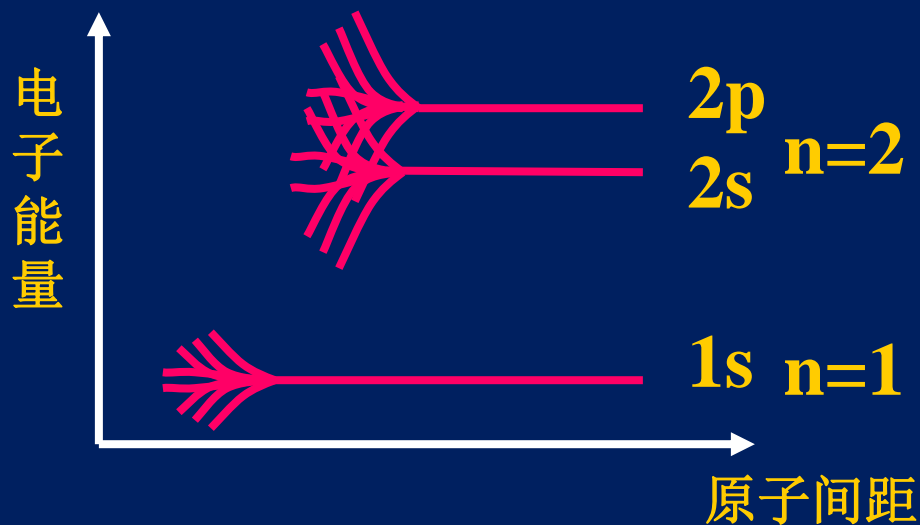


- 原子结合成晶体时，**电子壳层的交叠**；
- 晶体中电子的**共有化运动**；
- ✓ 电子不完全局限在某一原子上，可以由一个原子转移到相邻的原子上去，从而在整个晶体中运动。
- ✓ 最外层交叠最多（共有化运动强），
内壳层交叠较少（共有化运动弱）。

能级分裂



孤立原子的能级



能级分裂

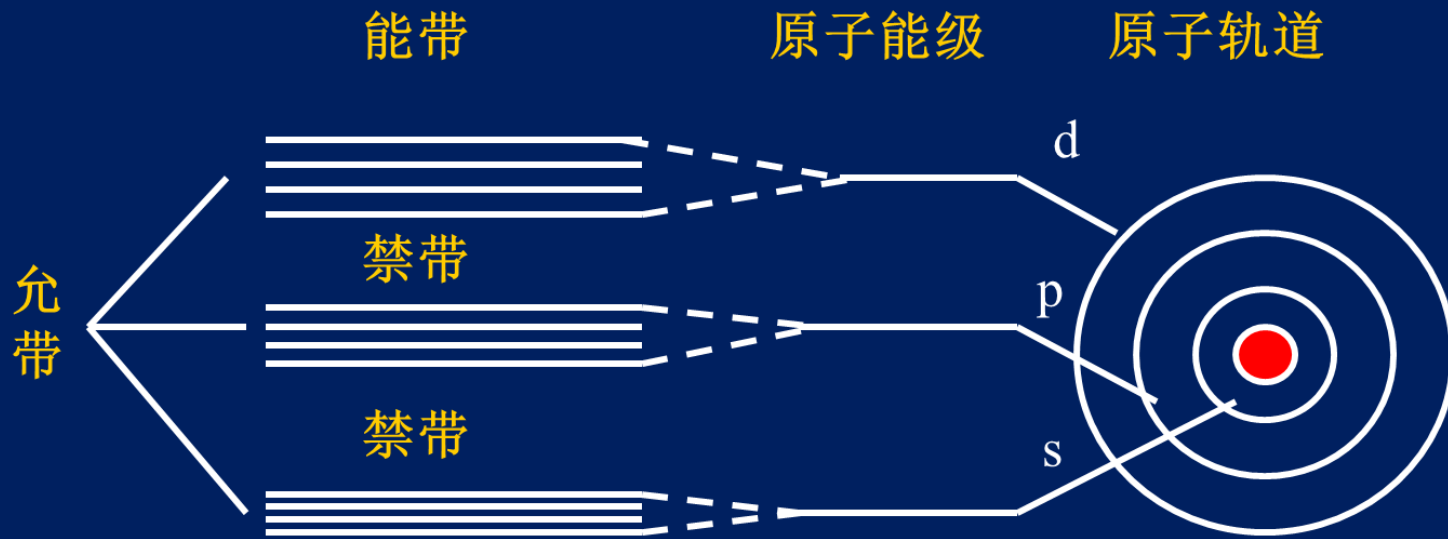
□ 八个原子结合成晶体

➤ 八度简并的能级分裂为8个相距很近的能级

能带的形成

由N个原子组成晶体时：

- 每一个N度简并的能级都分裂成N个彼此相距很近的能级，这N个能级组成一个能带，称为允带。
- 允带之间没有能级的带，称为禁带。



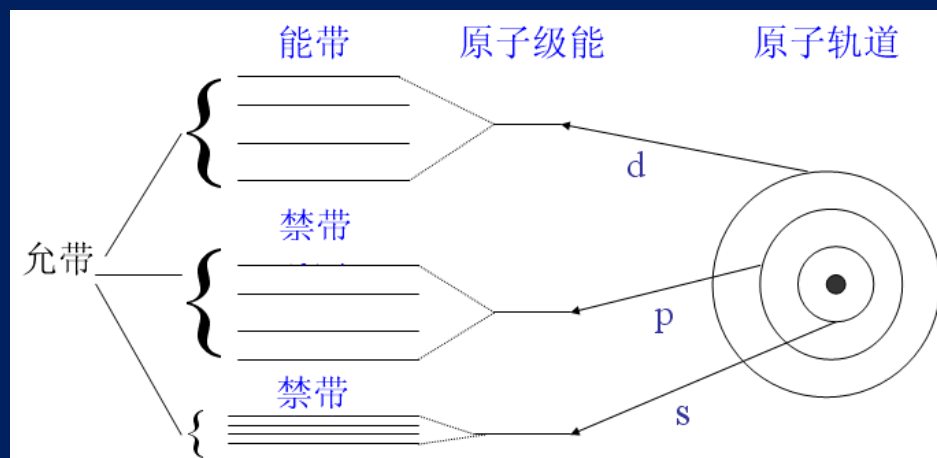
原子能级分裂为能带

能带的特点

➤ **能级数**，与孤立原子能级的简并度有关。

- s能级分裂为N个能级；
- p能级本身是三度简并，分裂为3N 能级。

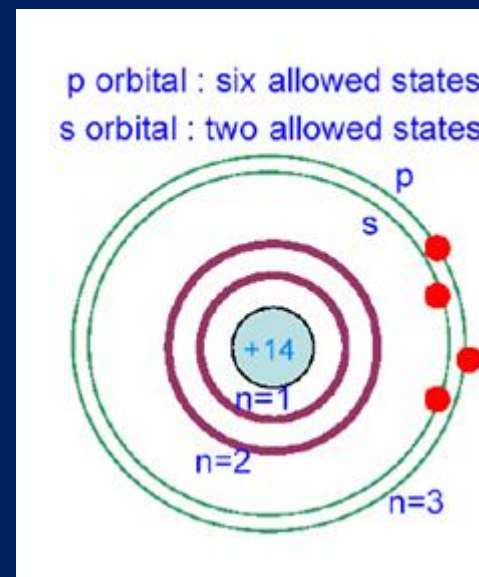
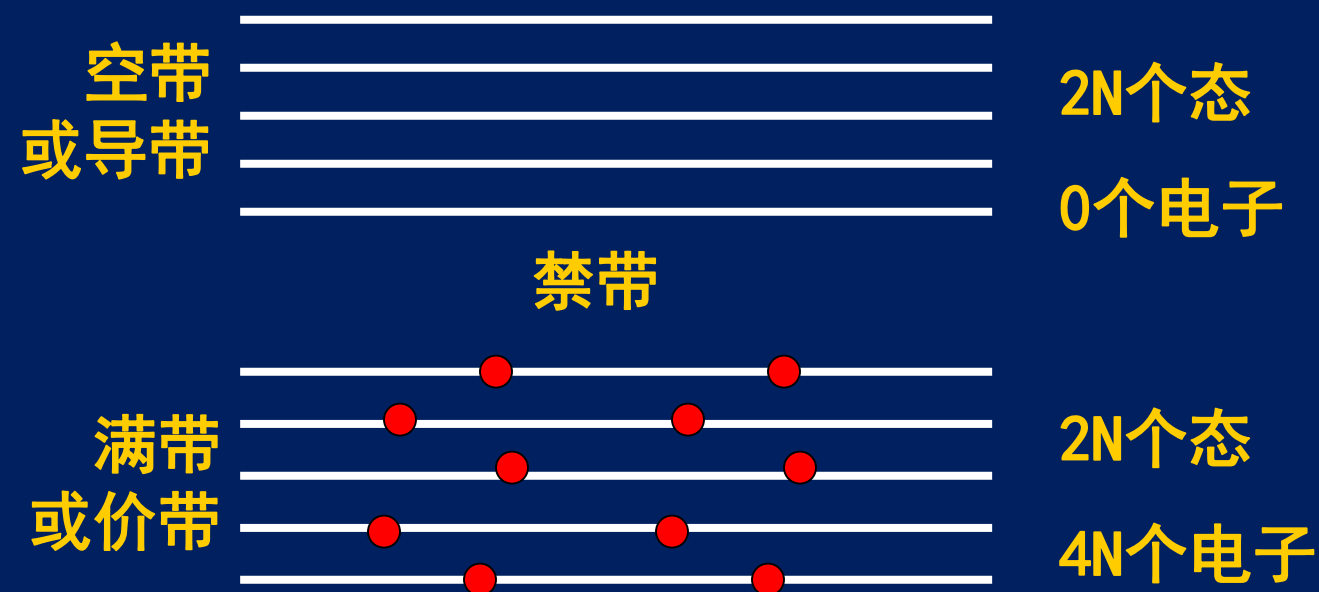
➤ 内层电子受到的束缚强，共有化运动弱，能级分裂小，**能带窄**；外层电子受束缚弱，共有化运动强，能级分裂明显，**能带宽**。



实际半导体的能带：硅

特例：许多实际晶体能带与孤立原子间对应关系很复杂。

3s和3p分裂的两个能带



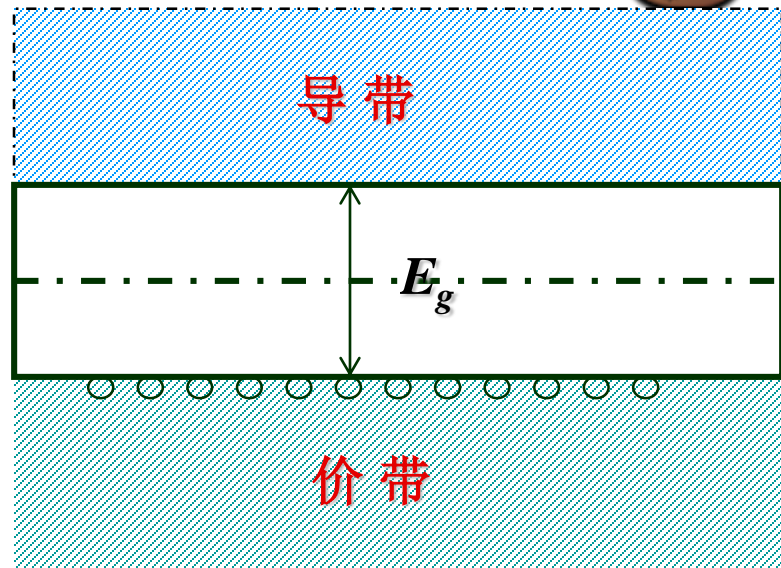
硅的价电子杂化形成的能带

硅的电子壳层结构

半导体的能带结构



- 电子填充能带的情况：满带、半满带、空带
- 满带：能级被电子占满
- 半满带：能级被电子部分填充
- 空带：未被电子填充
- 导带、价带



价带：0K条件下完全被电子填充的能带

导带：0K条件下未被电子完全填充的能带

带隙：导带底与价带顶之间的能量差



练习



- ◆ 能级分裂是基于电子的什么运动形成的？
- ◆ 能带的特点（能级数；允带、禁带；能级宽度）
- ◆ 价带和导带的概念
- ◆ 简并轨道、简并能级





第一章 半导体中电子的状态

1.1 半导体的晶体结构

1.2 半导体中电子的状态

1.2.1 原子的能级和晶体的能带

1.2.2 半导体中电子的状态和能带

1.3 电子的运动

1.4 导电机构



半导体中电子的状态和能带

- 电子在周期性势场中运动的基本特点和自由电子（处于零势场中）的运动十分相似
- **波函数**：描述微观粒子的状态；在空间某点找到电子的概率与波函数的强度成比例。
- **薛定谔方程**：决定粒子状态随时间变化的规律

$$\left[-\frac{h^2}{8\pi^2m} \frac{d^2}{dr^2} + V(r)\right]\Psi(r) = E\Psi(r)$$



自由电子的运动状态

$\Phi(\mathbf{r}, t) = Ae^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}$ 波矢 \mathbf{k} = 波长的倒数 ($2\pi/\lambda$) , 方向与波面法线平行, 即波的传播方向;

$$\Phi(x, t) = Ae^{ikx}e^{-i\omega t} = \Psi(x)e^{-i\omega t}$$

一维自由电子的波函数: $\Psi(x) = Ae^{ikx}$

波函数的强度为: $\Psi(x)\Psi^*(x) = A^2$

空间各点波函数的强度相等, 即在空间各点找到电子的几率相等, 反映了电子在空间的自由运动。



自由电子的运动状态

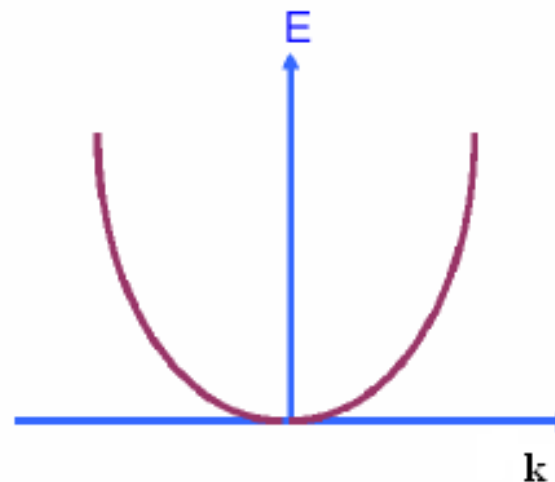
$$\begin{array}{lcl} \text{粒子性} & \left\{ \begin{array}{l} p = m_0 v \\ E = \frac{1}{2} \frac{p^2}{m_0} \end{array} \right. & v = \frac{\hbar k}{m_0} \\ & \text{→} & \\ \text{波动性} & \left\{ \begin{array}{l} E = \hbar \gamma \\ P = \hbar k \end{array} \right. & E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} \end{array}$$

波矢 \mathbf{k} 描述自由电子的**运动状态**；

不同的 \mathbf{k} 值标志着自由电子的不同状态

自由电子的运动状态

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



- 对于自由电子能量和 k 之间呈抛物线变化关系；
- 自由电子的能量可以是0至无限大间的任何值。



晶体中电子的运动规律

- 单电子近似：晶体中某个电子是在与晶格同周期的周期性势场中运动

$$V(x) = V(x + sa) \quad s \text{ 为整数, } a \text{ 为晶格常数}$$

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

- 布洛赫指出晶体中电子的波函数有如下形式：

$$\psi_k(x) = u_k(x)e^{ikx}$$

振幅是与晶格同周期的函数

$$u_k(x) = u_k(x + na)$$

晶体中电子的运动规律

- 在空间某点找到电子的概率：

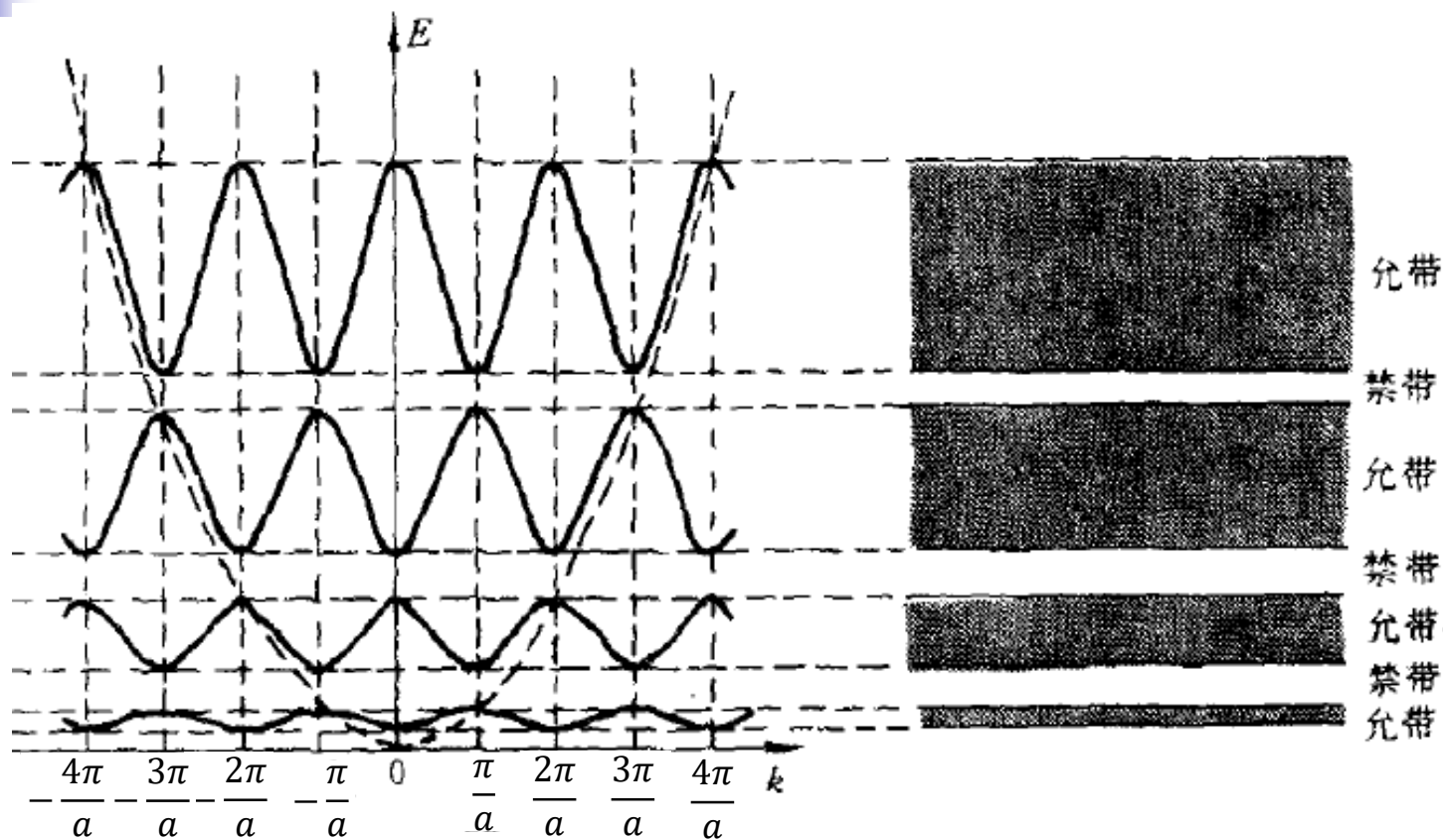
$$|\psi_k \psi_k^*| = |u_k(x) u_k^*(x)|$$

在晶体中找到某电子的几率与晶格同周期变化

反映了**电子的共有化运动**电子不再完全局限于某一个原子，可以从晶胞的某一点移动到其他晶胞的对应点，而在整个晶体中运动

- 外层电子共有化运动明显——**准自由电子**
- 内层电子共有化运动较弱与**孤立原子中的电子**相似
- 波矢**k**描述电子的共有化运动，不同**k**值标志不同的共有化运动状态 $\psi_k(x) = u_k(x) e^{ikx}$

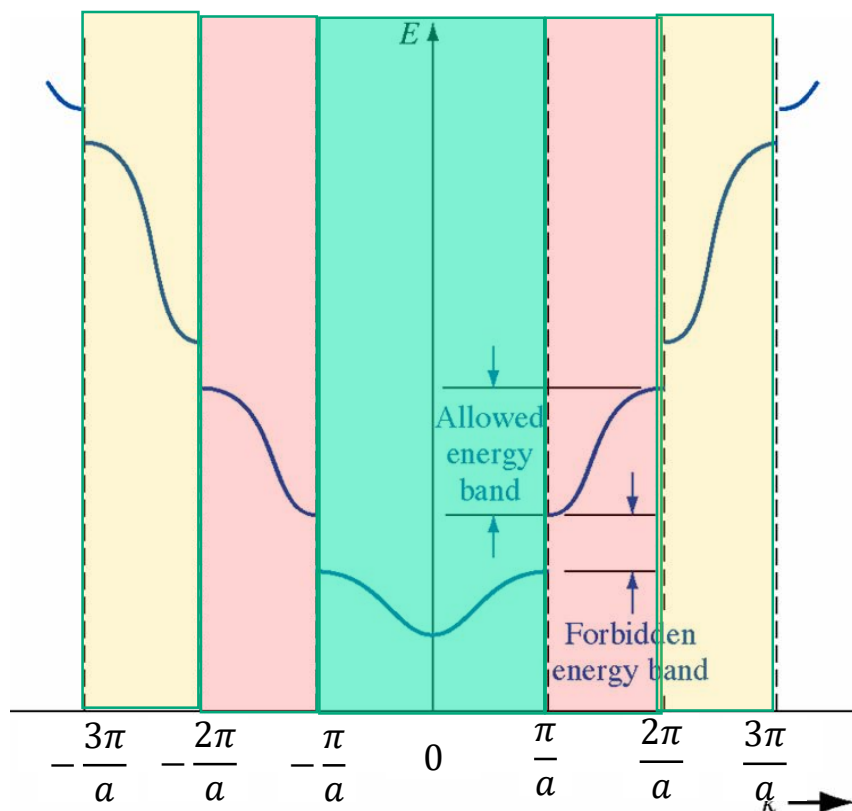
布里渊区与能带



- 实线-晶体中电子的能量曲线；虚线-自由电子的能量曲线；
- 允带和禁带

布里渊区与能带

■ 晶体中 k 与 $E(k)$ 的关系图



■ 当 $k = \frac{n\pi}{a} (n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots)$

时能量出现不连续，形成一系列允带和禁带；

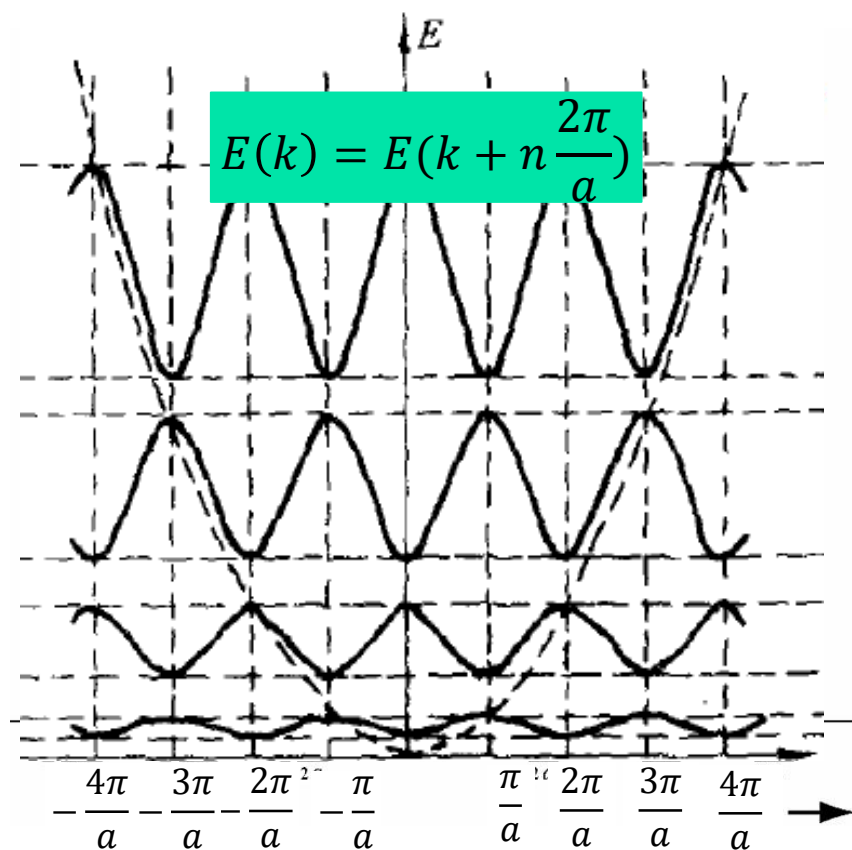
■ 允带出现的区域称为布里渊区；

■ 禁带出现在布里渊区边界上；

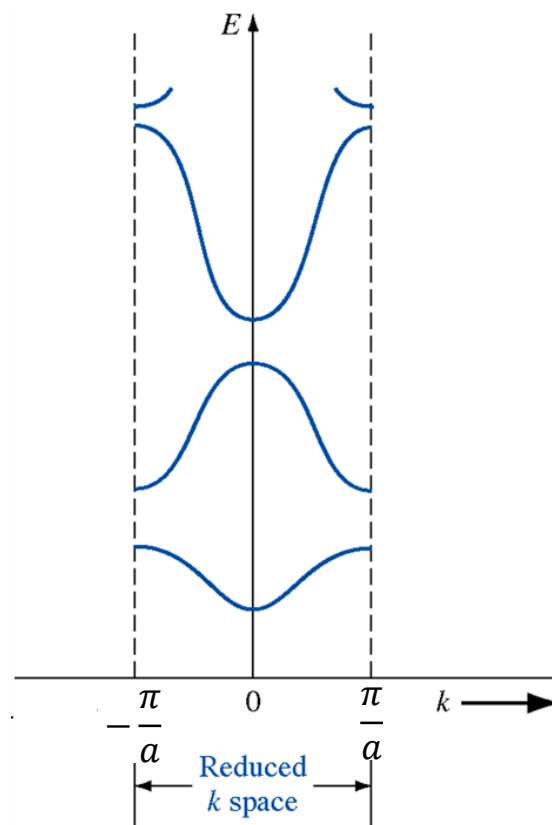
■ 每个布里渊区对应一个能带

布里渊区与能带

■ 晶体中 k 与 $E(k)$ 的关系图



简约布里渊区



布里渊区 Brillouin zone (BZ)

- 倒格子 Reciprocal lattice
- 定义: 晶格基矢 (正格矢) $\mathbf{a}_1 \ \mathbf{a}_2 \ \mathbf{a}_3$

倒格矢 $\mathbf{b}_1 \ \mathbf{b}_2 \ \mathbf{b}_3$

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = \begin{cases} 2\pi & i = j \\ 0 & i \neq j \end{cases}$$

$$i \neq j \quad \mathbf{a}_i \perp \mathbf{b}_j$$

倒格子是由基矢 $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ 所规定的正格子经过一定转变而构成的另一种布拉伐格子结构。



b_1 在 $a_2 \times a_3$ 所确定的方向上（或反方向上）

$\mathbf{b}_1 = c(\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)$ c : 待定系数

$$\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{b}_1 = c \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) = c V$$

V : 正格子原胞的体积

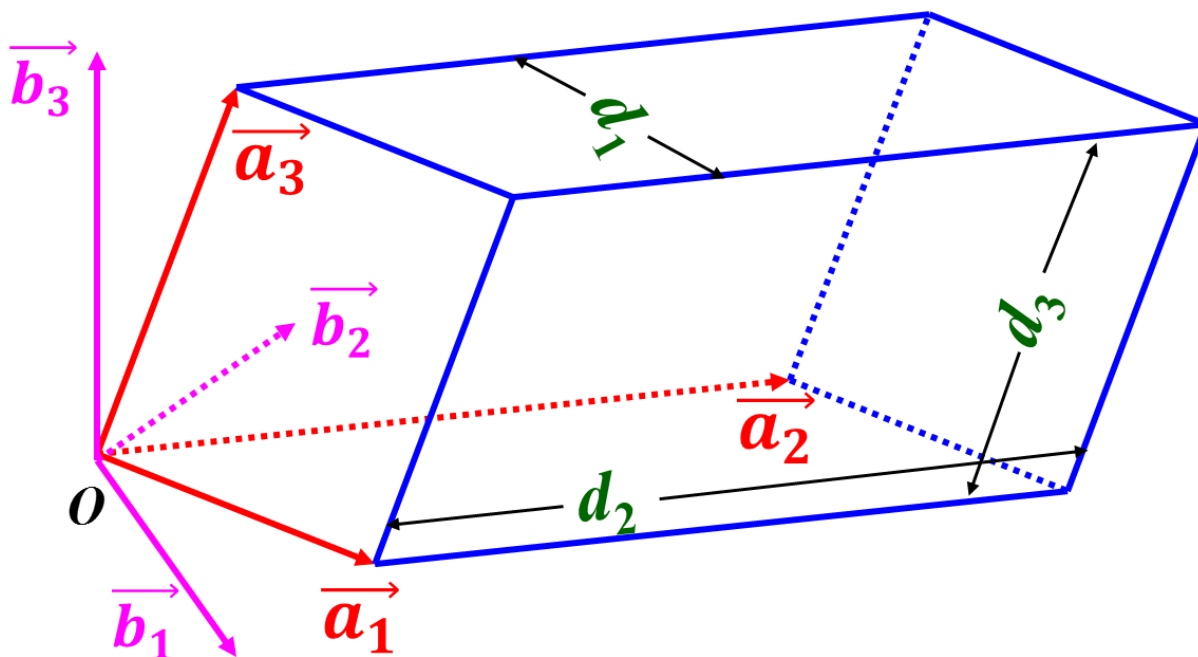
$$\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{b}_1 = 2\pi$$

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = \begin{cases} 2\pi & i = j \\ 0 & i \neq j \end{cases}$$

$$\therefore c = \frac{2\pi}{V}$$

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{V} (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)$$

$$\mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{V} (\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1) \quad \mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{V} (\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2)$$



倒格子的物理意义

$$\mathbf{b}_i = \frac{2\pi}{V} (\mathbf{a}_j \times \mathbf{a}_k) \quad \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi$$

①倒格子中的一个点代表了晶格中的一族晶面;其方向为晶面的法线，大小为晶面间距倒数的 2π 倍。

②正格子单位为米，表示位置空间；倒格子单位为米⁻¹，表示状态空间。

布里渊区

- 在倒格子空间以某一倒格点为原点，从原点出发做所有倒格矢的垂直平分面，这些平面把倒格子空间划分成许多包围原点的多面体
- 离原点最近的多面体称为第一布里渊区。
- 离原点次近的多面体与第一布里渊区之间的区域称为第二布里渊区.....。

二维正方格子的布里渊区分布

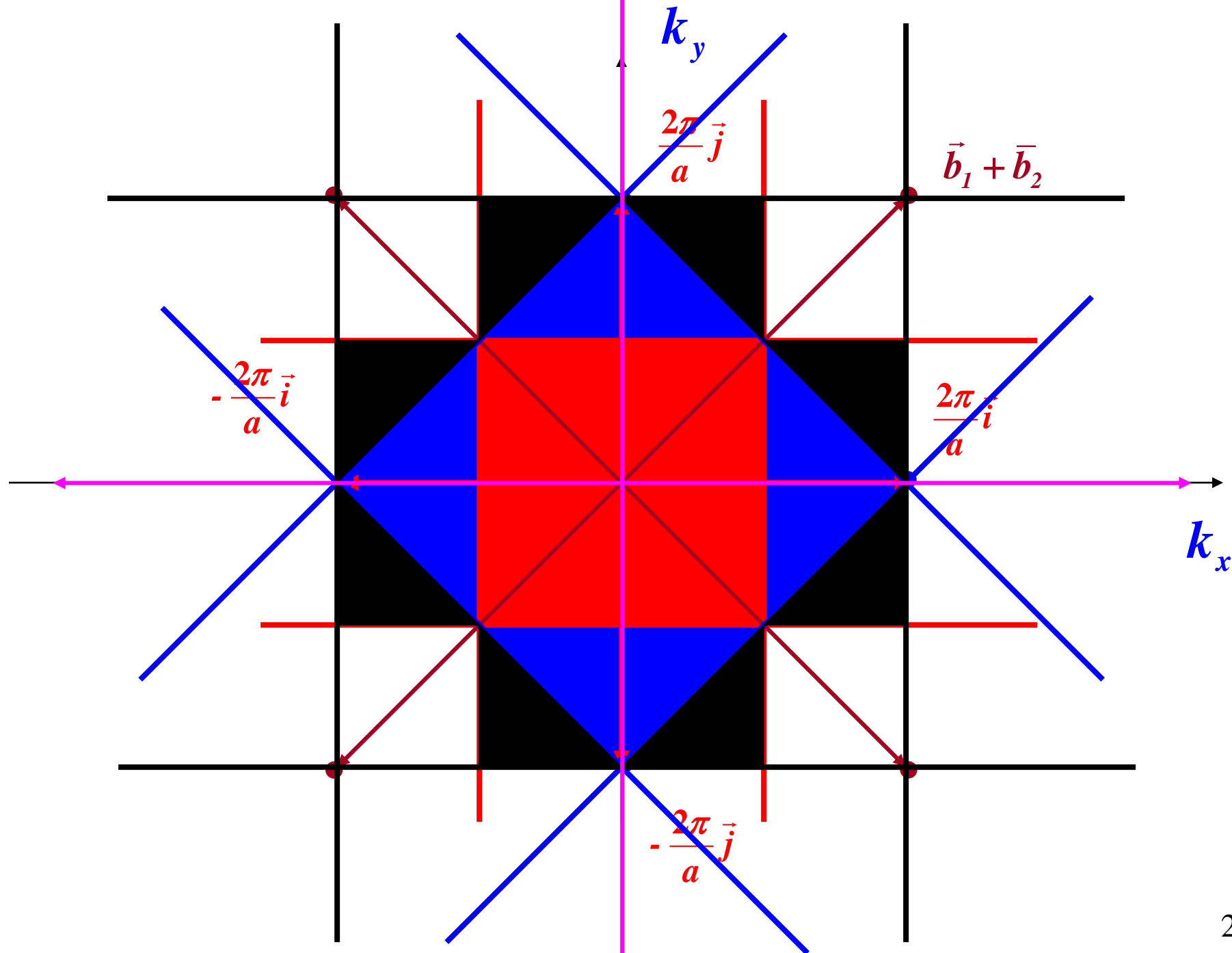
正格子基矢: $a_1 = ai, a_2 = aj, a_3 = ak$

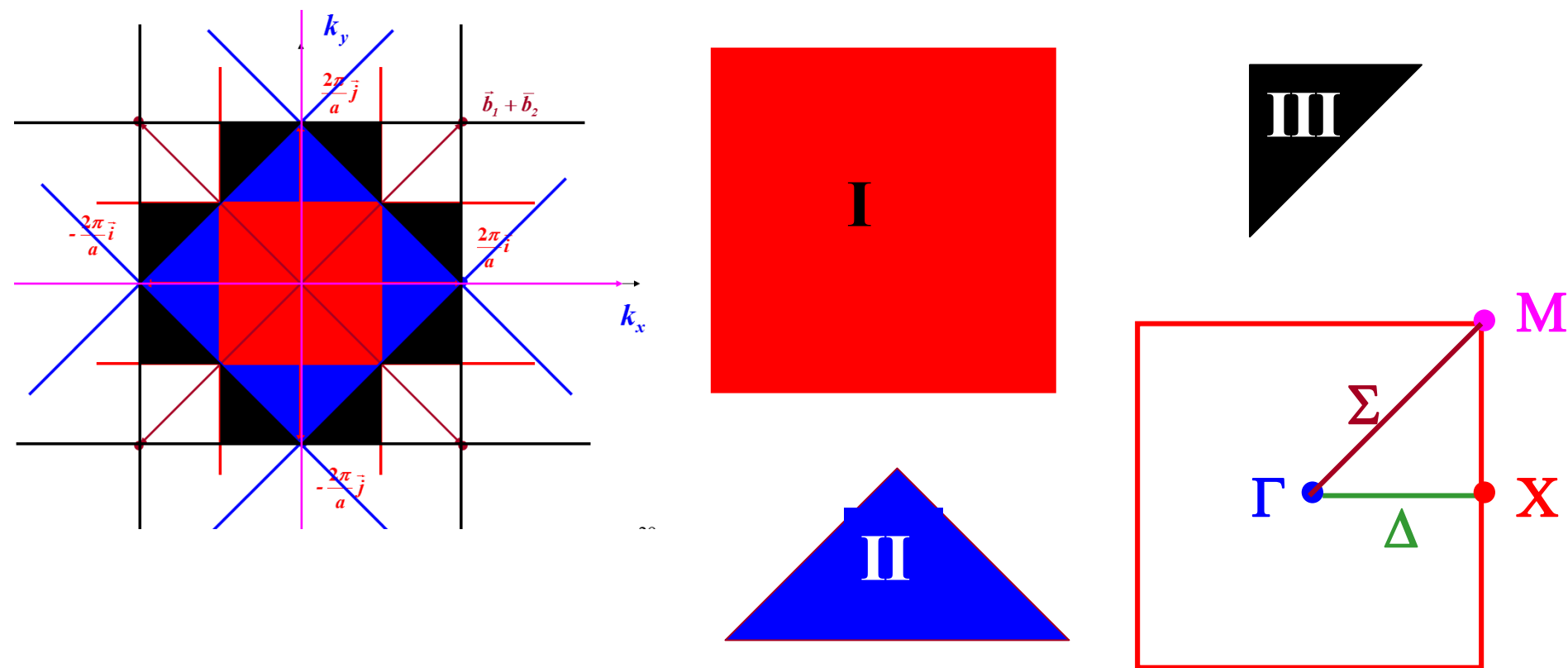
倒格子基矢: $b_1 = \frac{2\pi}{a}i, b_2 = \frac{2\pi}{a}j, b_3 = \frac{2\pi}{a}k$

倒格矢: $K_h = n_1b_1 + n_2b_2$

(1) 布里渊区的画法

- a) 利用倒格矢画出倒格子空间中倒格点的分布图;
- b) 分别找出近邻的倒格点、次近邻倒格点.....做所有倒格矢的垂直平分面;
- c) 确定相应的布里渊区。





$\Gamma(\gamma)$: 表示第一布里渊区(简约布里渊区)的中心;

$X(\chi)$: 表示布里渊区边界线的中点;

$M(\mu)$: 表示布里渊区角顶点;

$\Delta(\sigma)$: 表示布里渊区中心 Γ 到边界线的中点X的连线;

$\Sigma(\xi)$: 表示布里渊区中心 Γ 到角顶点M的连线。

(2) 第一布里渊区

倒格子空间离原点最近的四个倒格点

$$+\vec{b}_1, -\vec{b}_1, +\vec{b}_2, -\vec{b}_2$$

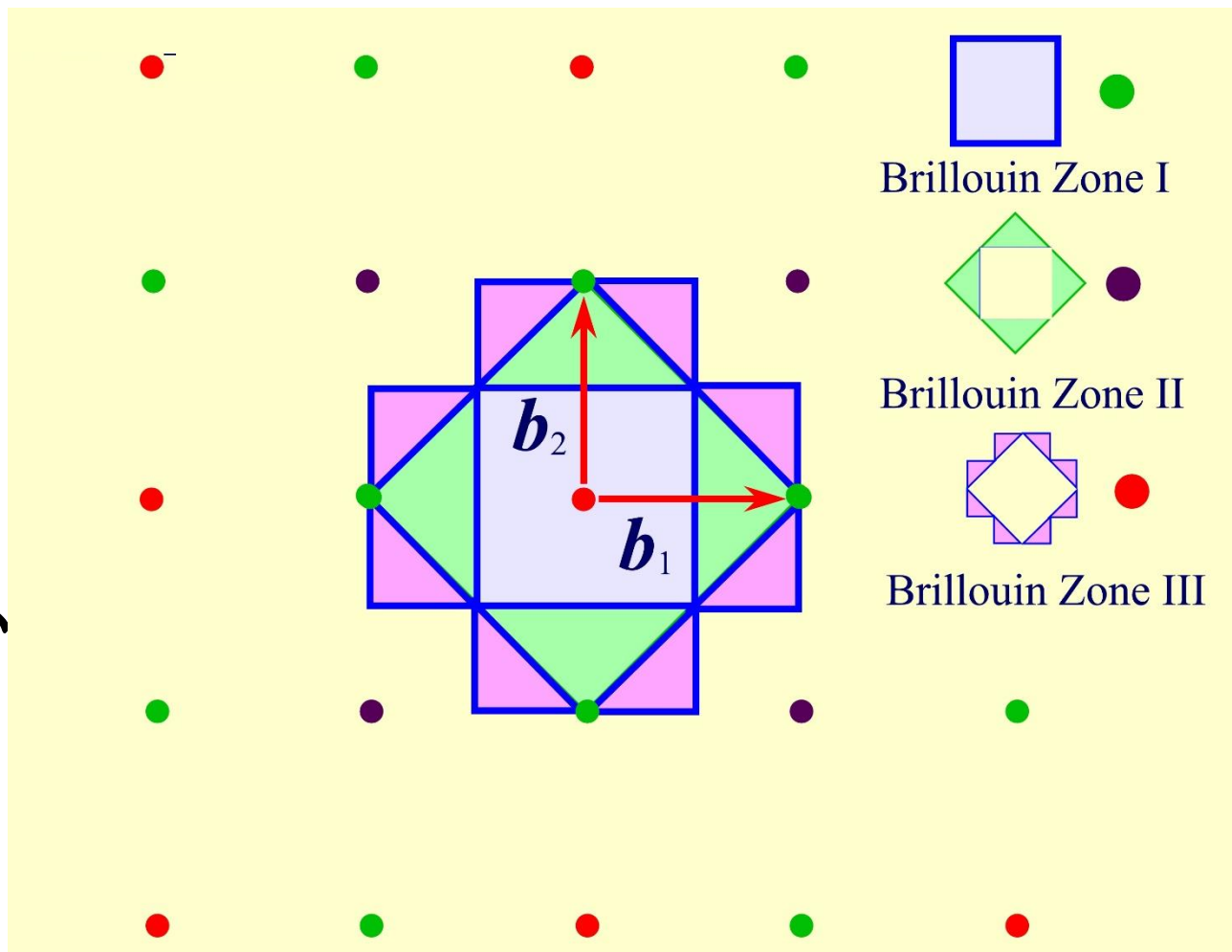
垂直平分线方程

$$k_x = \pm \frac{\pi}{a}$$

$$k_y = \pm \frac{\pi}{a}$$

第一布里渊区大小

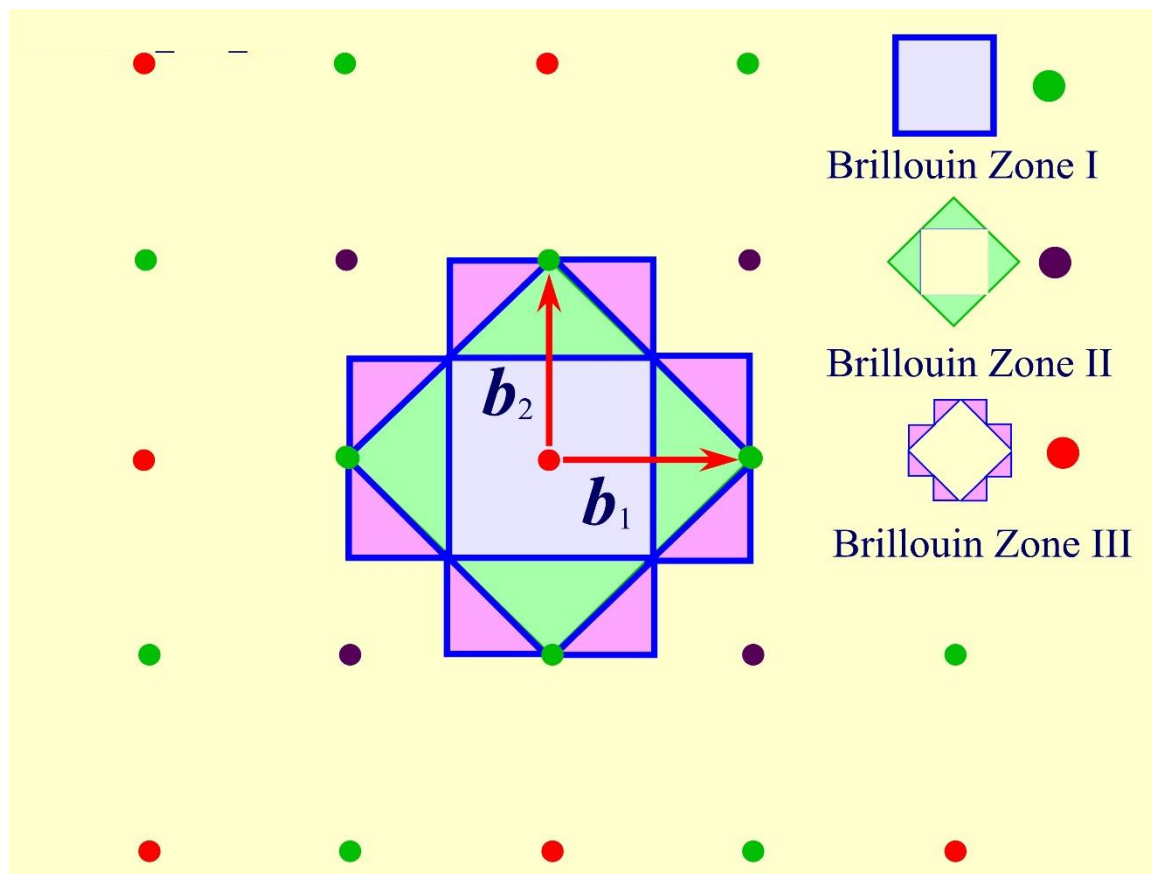
$$\left(\frac{2\pi}{a}\right)^2$$



(3) 第二布里渊区

由4个倒格点

$$\begin{aligned} &+(\vec{b}_1 + \vec{b}_2) \\ &-(\vec{b}_1 + \vec{b}_2) \\ &+(\vec{b}_1 - \vec{b}_2) \\ &-(\vec{b}_1 - \vec{b}_2) \end{aligned}$$



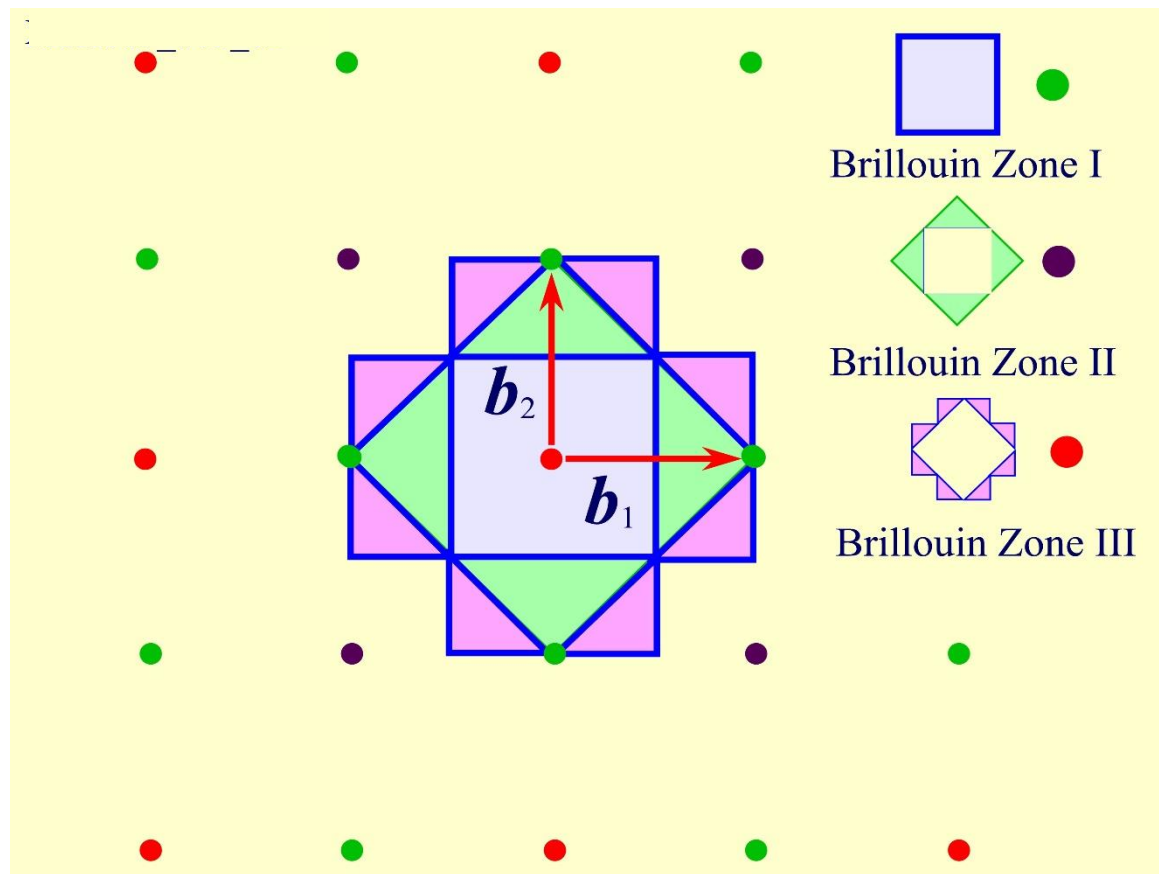
垂直平分线和第一布里渊区边界所围成第二布里渊区大小

$$\left(\frac{2\pi}{a}\right)^2$$

(4) 第三布里渊区

由4个倒格点

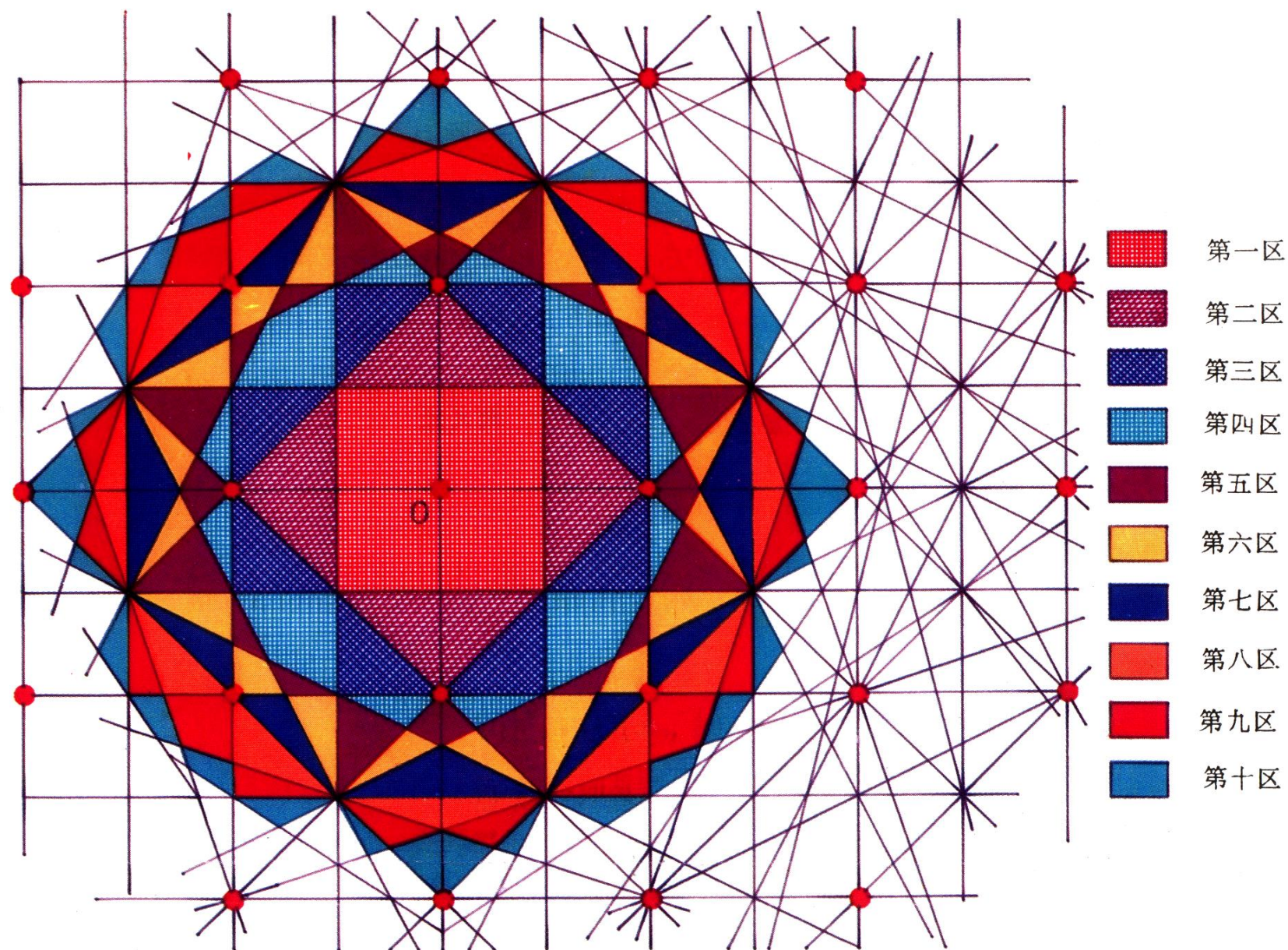
$$\begin{matrix} +2\vec{b}_1, & +2\vec{b}_2 \\ -2\vec{b}_1, & -2\vec{b}_2 \end{matrix}$$

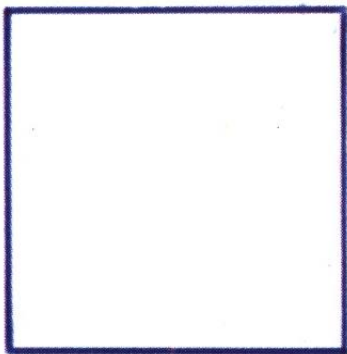


垂直平分线和第二布里渊区边界
边界所围成第三布里渊区大小

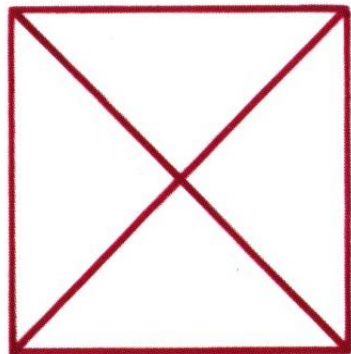
$$\left(\frac{2\pi}{a}\right)^2$$

(5) 正方格子其它布里渊区的形状

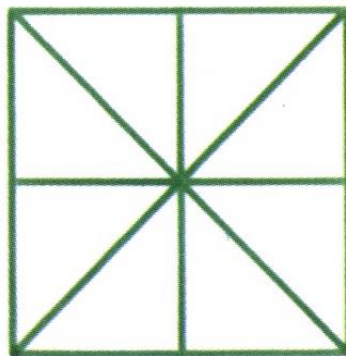




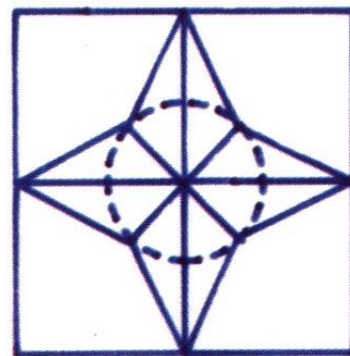
第一区



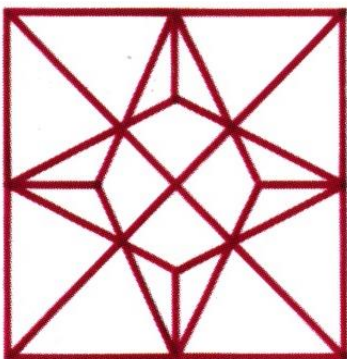
第二区



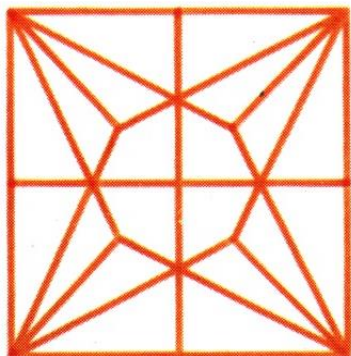
第三区



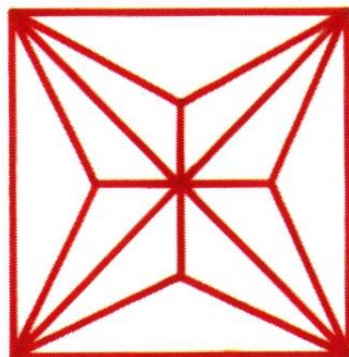
第四区



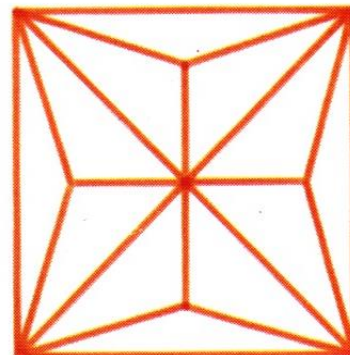
第五区



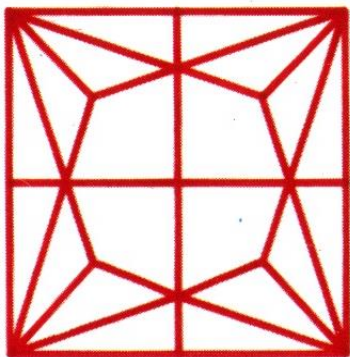
第六区



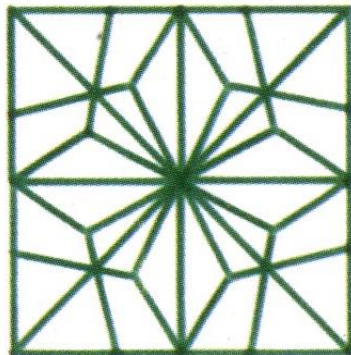
第七区



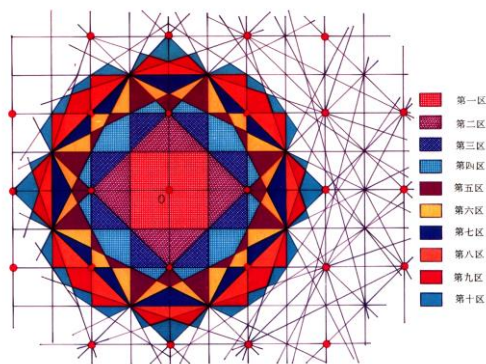
第八区



第九区



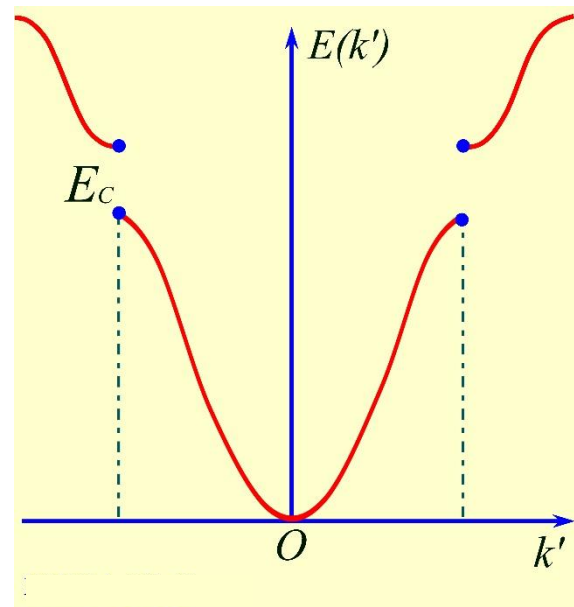
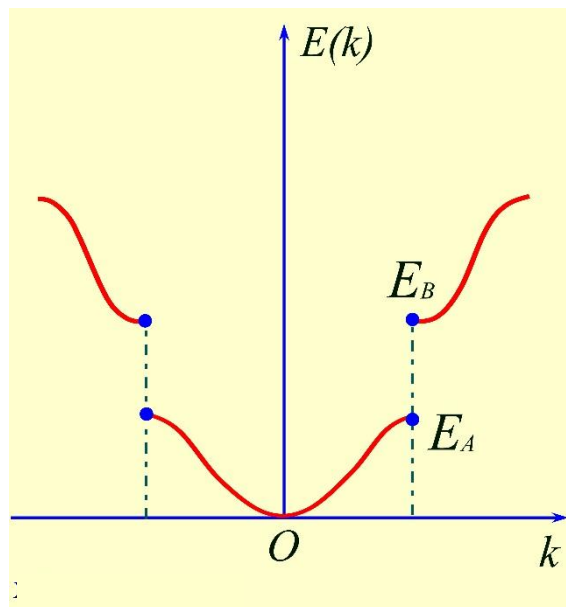
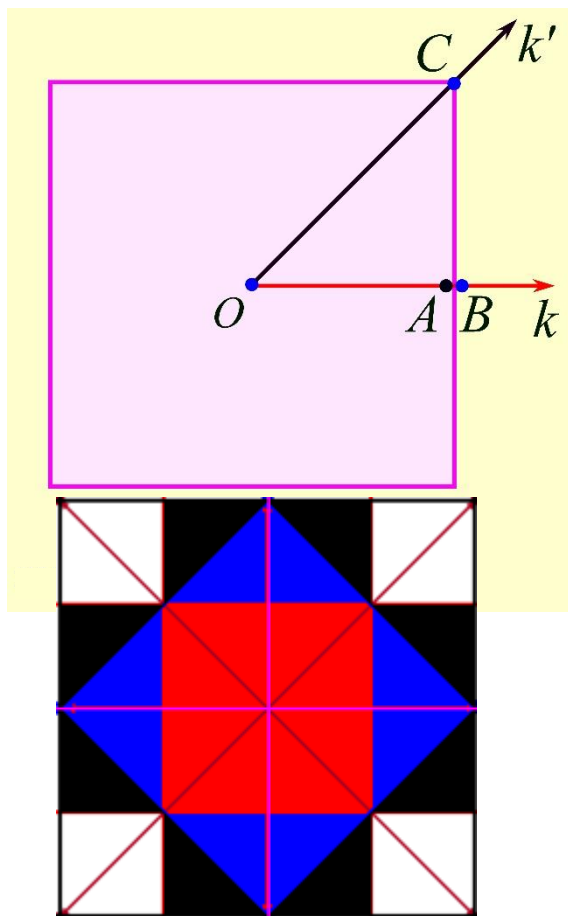
第十区



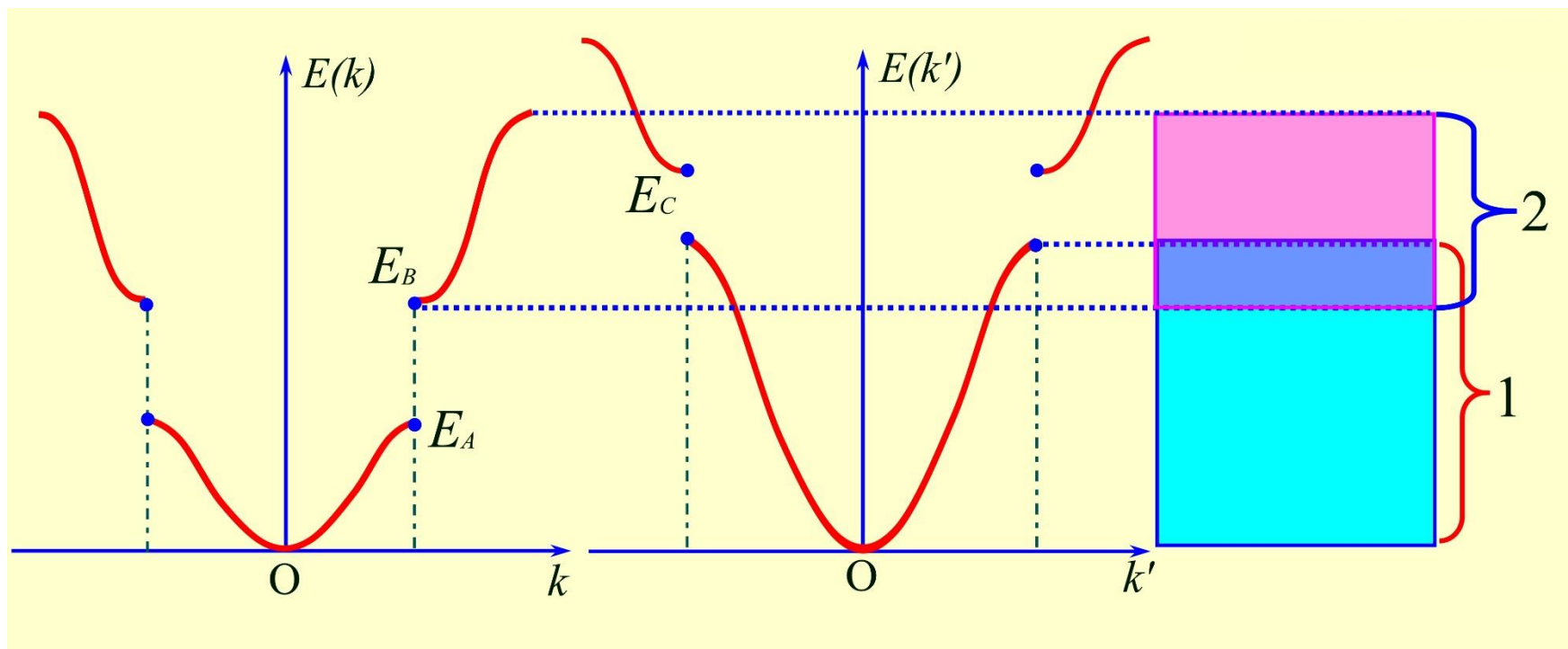
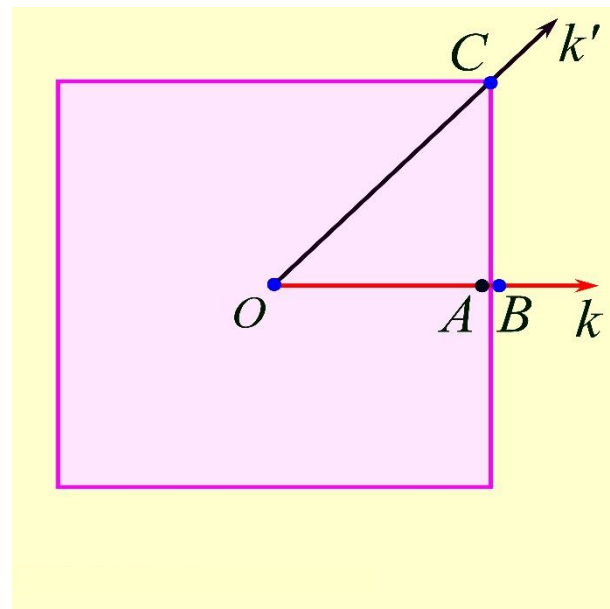
每个布里渊区
经过适当的平
移之后和第一
布里渊区重合

(6) 二维正方格子的能带交叠

第一布里渊区在 k 方向上能量最高点 A ， k' 方向上能量最高点 C 。 C 点的能量比第二布里渊区 B 点高。



二维(包括三维)和一维情形有一个重要的区别——不同能带在能量上不一定分隔开，可以发生能带之间的交叠。第一布里渊区和第二布里渊区能带的重叠。



(7) 二维格子布里渊区的特点

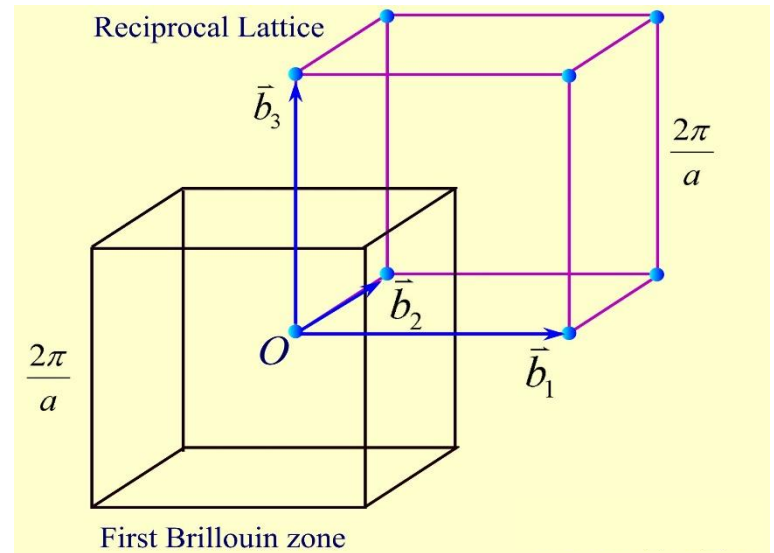
- 尽管布里渊区在图中看起来好像被分割为不相连的若干小区，但是,实际上**能量是连续的**。属于一个布里渊区的能级构成一个能带。不同的布里渊区对应不同的能带。
- 每个布里渊区的形状尽管各异，但是**面积都相等**，等于倒格子原胞的面积。
- 计入自旋，每个能带包含 **$2N$ 个量子态**。
- 每个布里渊区经过适当的平移之后和第一布里渊区重合。

4. 简单立方格子的布里渊区

正格子基矢 $\mathbf{a}_1 = a\mathbf{i}, \mathbf{a}_2 = a\mathbf{j}, \mathbf{a}_3 = a\mathbf{k}$

倒格子基矢 $\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a}\mathbf{i}, \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a}\mathbf{j}, \mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{a}\mathbf{k}$

- 简单立方格子的倒格子也是简立方，其第一布里渊区是边长为 $2\pi/a$ 的立方体。第一布里渊区为原点和6个近邻格点的垂直平分面围成的立方体。 $\pm\mathbf{b}_1, \pm\mathbf{b}_2, \pm\mathbf{b}_3$



6. 面心立方格子的布里渊区

(1) 面心立方正格子基矢

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\vec{j} + \vec{k}); \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\vec{k} + \vec{i}); \vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\vec{i} + \vec{j})$$

(2) 面心立方对应的倒格子基矢和倒格矢

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a}(-\mathbf{i} + \mathbf{j} + \mathbf{k}), \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a}(\mathbf{i} - \mathbf{j} + \mathbf{k}), \mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{a}(\mathbf{i} + \mathbf{j} - \mathbf{k})$$

$$\begin{aligned} \mathbf{K}_h &= n_1 \mathbf{b}_1 + n_2 \mathbf{b}_2 + n_3 \mathbf{b}_3 \\ &= \frac{2\pi}{a} [(-n_1 + n_2 + n_3)\mathbf{i} + (n_1 - n_2 + n_3)\mathbf{j} + (n_1 + n_2 - n_3)\mathbf{k}] \end{aligned}$$

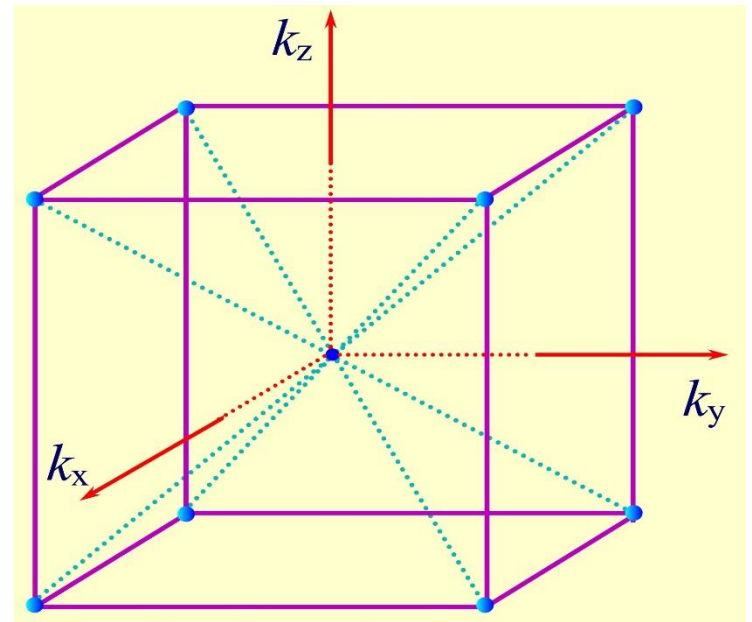
(3) 离原点最近的倒格点

面心立方的倒格子是体心立方，离原点最近的倒格点有八个。在直角坐标系中的坐标分别为：

$$\begin{array}{cccc} \frac{2\pi}{a}(1,1,1) & \frac{2\pi}{a}(1,1,\bar{1}) & \frac{2\pi}{a}(1,\bar{1},1) & \frac{2\pi}{a}(\bar{1},1,1) \\ \frac{2\pi}{a}(1,\bar{1},\bar{1}) & \frac{2\pi}{a}(\bar{1},\bar{1},1) & \frac{2\pi}{a}(\bar{1},1,\bar{1}) & \frac{2\pi}{a}(\bar{1},\bar{1},\bar{1}) \end{array}$$

倒格矢的长度(基矢)为：

$$|K_h| = \frac{2\sqrt{3}\pi}{a}$$



离原点最近的八个倒格点中垂面所围成的八面体的体积大于倒格子原胞的体积，必须考虑次近邻的六个倒格点。

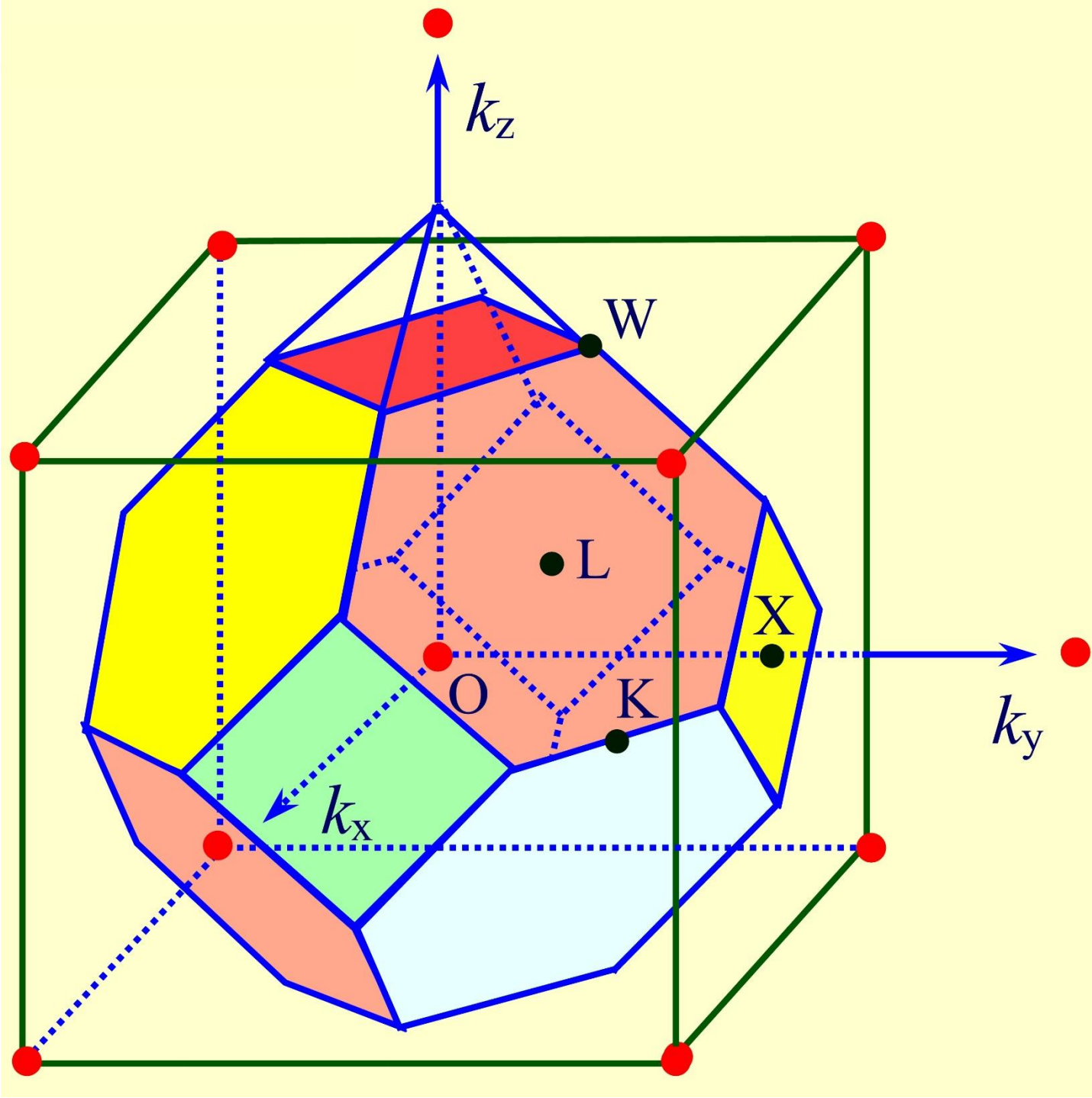
(4) 次近邻的倒格点

$$\frac{2\pi}{a}(\pm 2, 0, 0) \quad \frac{2\pi}{a}(0, \pm 2, 0) \quad \frac{2\pi}{a}(0, 0, \pm 2)$$

倒格矢的长度为: $|K_{h'}| = \frac{4\pi}{a}$

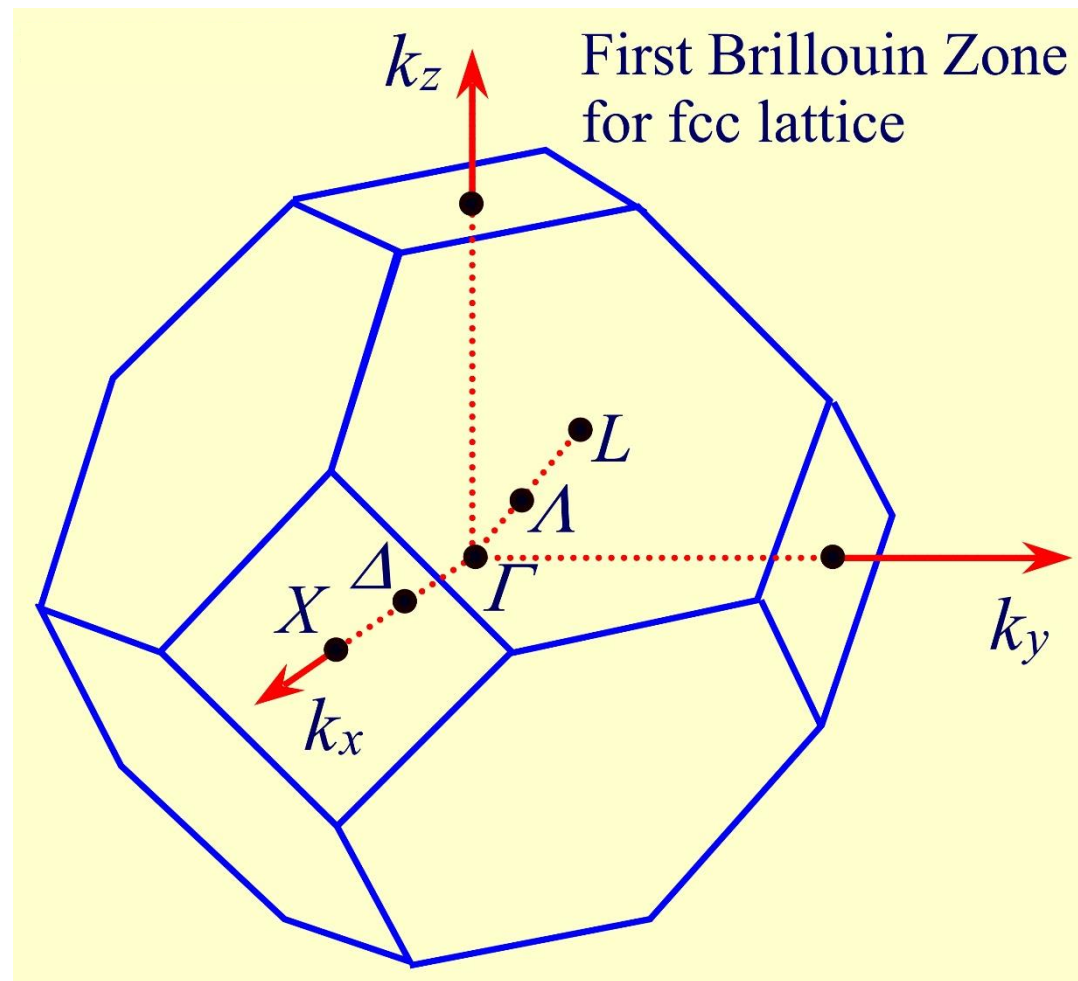
次近邻的六个倒格矢的中垂面将截去原正八面体的六个角，形成一个截角八面体(实际是十四面体)

八个面是
正六边形，
六个面是
正四边形



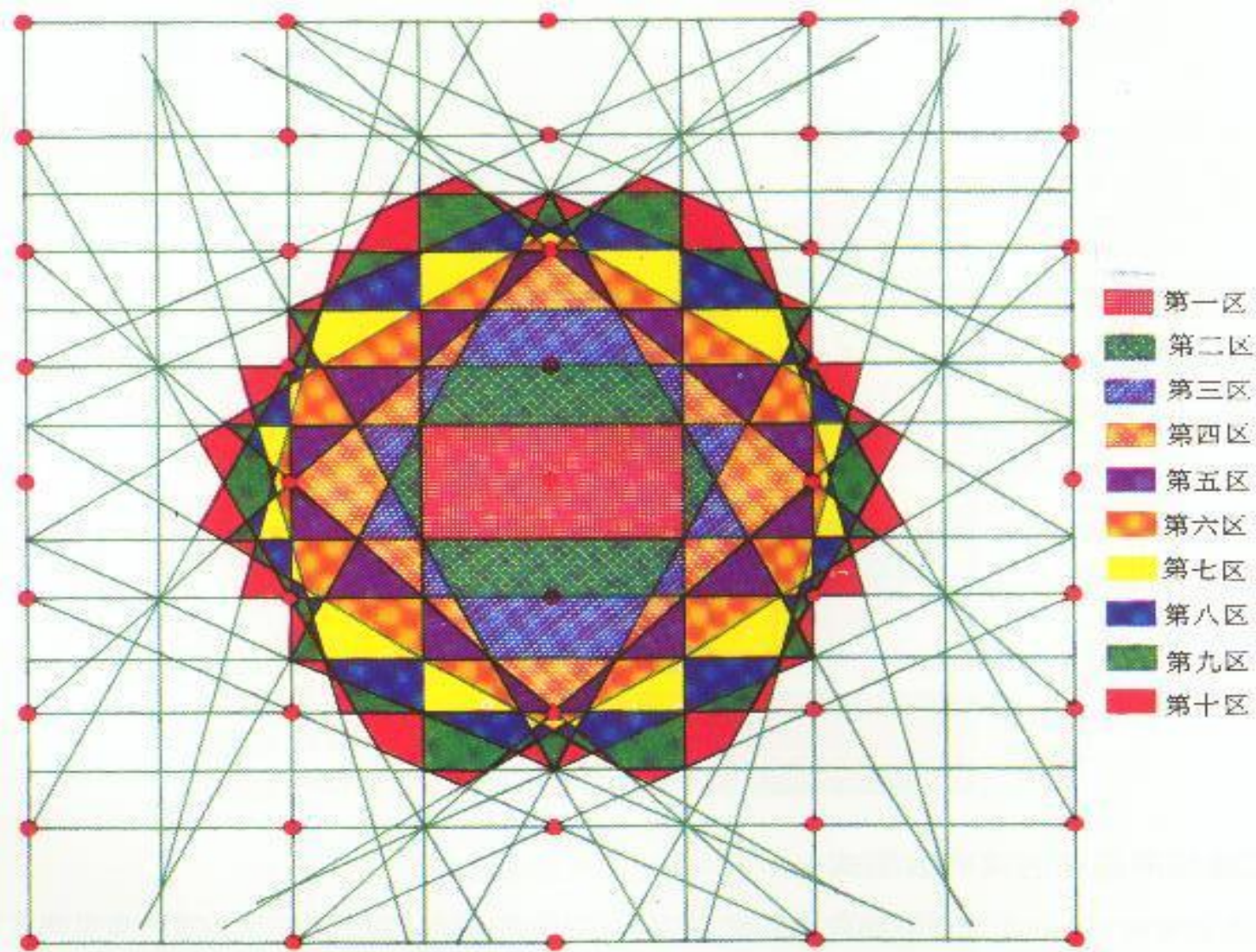
$$|K_h| = \frac{2\sqrt{3}\pi}{a}$$

$$|K_{h'}| = \frac{4\pi}{a}$$



	$\Gamma(\gamma)$	$X(\chi)$	$K(\kappa)$	$L(\lambda)$
波矢 \vec{k}	$\frac{2\pi}{a}(0,0,0)$	$\frac{2\pi}{a}(1,0,0)$	$\frac{2\pi}{a}\left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, 0\right)$	$\frac{2\pi}{a}\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$

二维长方晶格的布里渊区



六角密积结构的第一和第二布里渊区

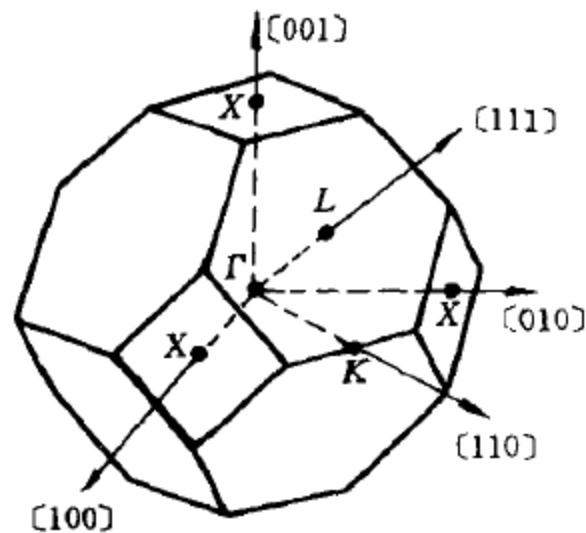
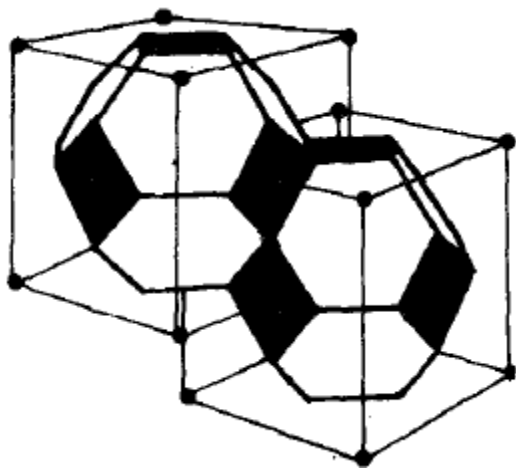


(a)



(b)

- 六角密积结构的第一布里渊区是上下底面为正六边形的多面体。
- 图(a)即是第一布里渊区；
- 图(b)是第二布里渊区的外表面。它与其内的第一布里渊区边界之间的区域是第二布里渊区。



面心立方晶格和金刚石型结构的1st BZ