

《半导体能带工程》

第一章 半导体物理基础

电子系 汪莱

第一章 半导体物理基础

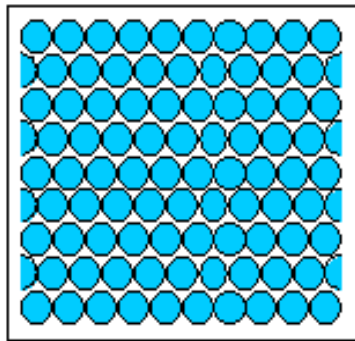
- 1.1 半导体的晶格结构
- 1.2 半导体的电子状态和能带结构
- 1.3 半导体中的掺杂与载流子
- 1.4 载流子输运和复合

第一章 半导体物理基础

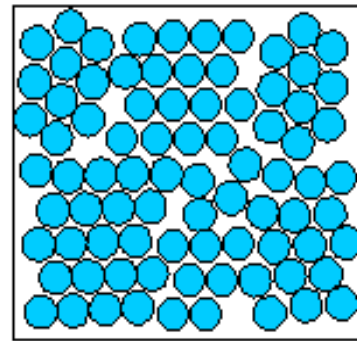
- **1.1 半导体的晶格结构**
- **1.2 半导体的电子状态和能带结构**
- **1.3 半导体中的掺杂与载流子**
- **1.4 载流子输运和复合**

晶体

- **晶体：**内部原子周期性重复排列的固体
 - **单晶：**大块的单一晶体
 - **多晶：**多个小块的单晶，晶粒之间有晶界
- 绝大部分半导体材料都是晶体



单晶



多晶

布拉菲晶格

- 将晶体中的原子抽象成点，则他们在空间中的周期性排列可以看成无限集合形成的空间点阵，称为**晶格**。
- **布拉菲晶格（简单晶格）**：每个点均处于几何等价的位置
- **非布拉菲晶格（复式晶格）**可以通过定义一组基元（含有两个或多个原子，所含原子必定是不等价的），转化为布拉菲晶格
- **基元 + 布拉菲晶格 = 晶体结构**

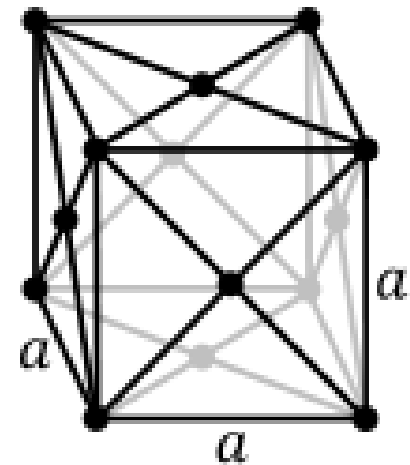
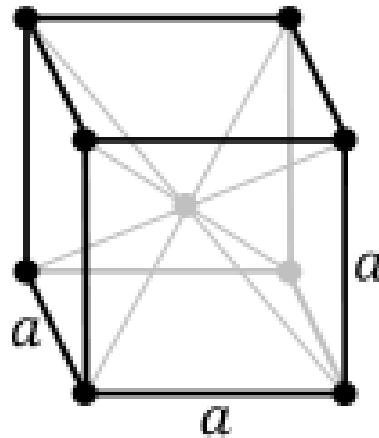
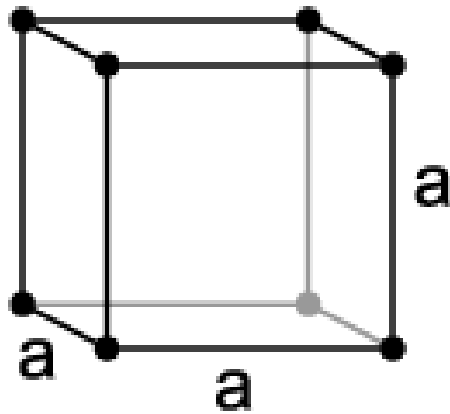
布拉菲晶格

- 数学上可以证明，布拉菲格子只有7类14种

晶系	对称性特征	晶胞参数	所属点群	Bravais格子
三斜	只有 C_1 或 C_i	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	C_1 、 C_i	简单三斜
单斜	唯一 C_2 或 C_s	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	C_2 、 C_s 、 C_{2h}	简单/底心三斜
正交	三个 C_2 或 C_s	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	D_2 、 C_{2v} 、 D_{2h}	简单/底心/体心/面心 正交
三方	唯一 C_3 或 S_6	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	C_3 、 S_6 、 D_3 C_{3v} 、 D_{3d}	三角
四方	唯一 C_4 或 S_4	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	C_4 、 S_4 、 C_{4h} 、 D_4 C_{4v} 、 D_{2d} 、 D_{4h}	简单/体心 四方
六方	唯一 C_6 或 S_3	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \gamma = 120^\circ$	C_6 、 C_{3h} 、 C_{6h} 、 D_6 、 C_{6v} 、 D_{3h} 、 D_{6h}	六角
立方	四个 C_3	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	T 、 T_h 、 T_d O 、 O_h	简单/体心/面心 立方

布拉菲晶格

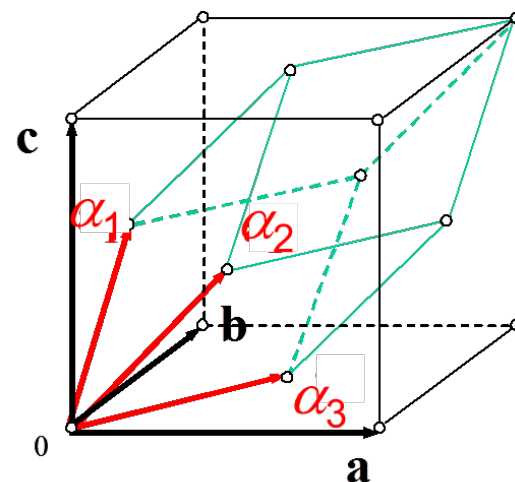
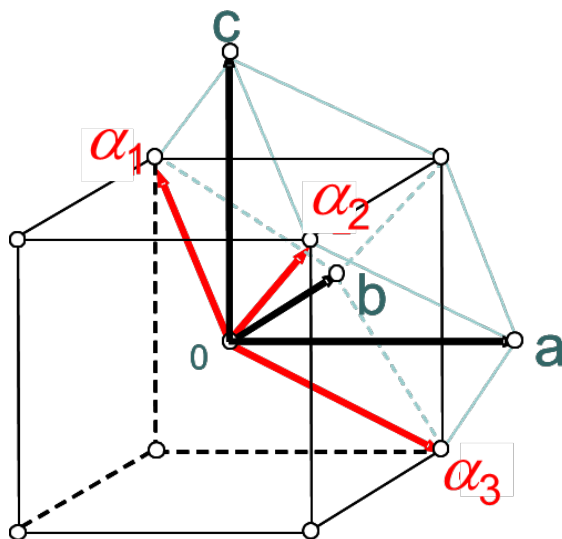
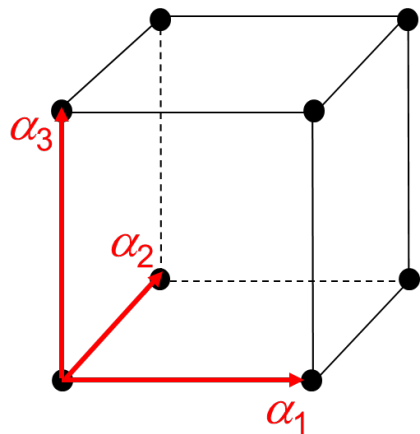
- 常见的立方晶系布拉菲格子有：
 - 简单立方
 - 体心立方
 - 面心立方



晶胞和原胞

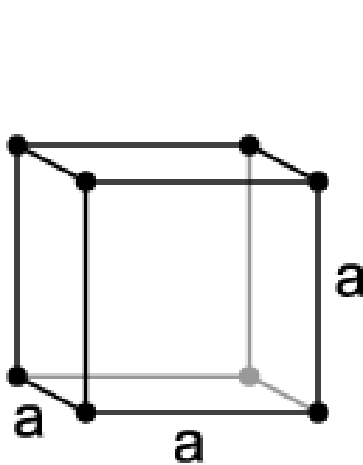
- **晶胞**：周期性重复单元
- **原胞**：体积最小的晶胞
 - 选取不是唯一的
 - 定义基矢：以任一格点沿三个不共面的方向连接最近的格点作矢量 $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ ，长度为该方向的格点周期，则任一个点的位置矢量 R 都可以表示为

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

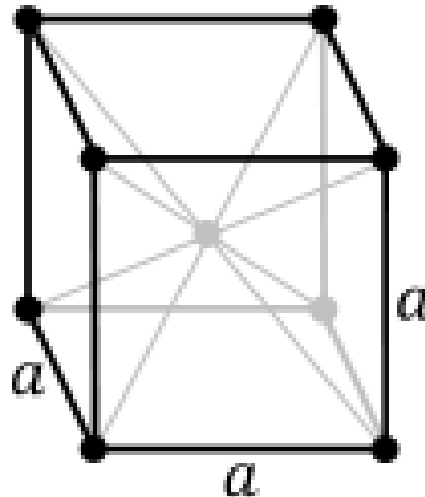


单胞与惯用晶胞

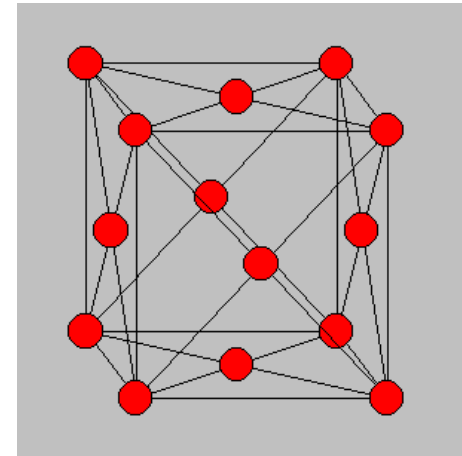
- **单胞**：为同时反映周期性和对称性而选取的体积较大的结构单元，也称**惯用晶胞**
- **晶格常数**：惯用晶胞的边长



1个原子



2个原子



4个原子

常见半导体晶体结构

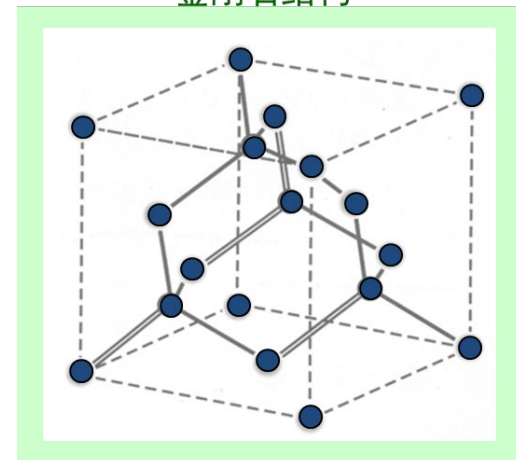
- **金刚石结构**

- 每个原子周围都有四个最近邻的原子，组成一个正四面体结构，这四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——**共价键**
- 可以看作是两个面心立方晶胞沿立方体的空间对角线互相位移了 $1/4$ 的空间对角线长度套构而成

- **布拉菲晶格是面心立方**

- **Si、Ge**

金刚石结构



Si、Ge的晶体构造

常见半导体晶体结构

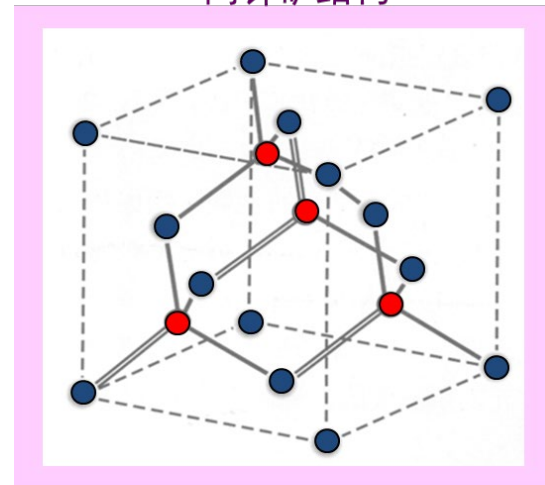
- **闪锌矿结构**

- 与金刚石结构类似，只是由两类不同的原子组成。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 $1/4$ 空间对角线长度套构而成。
- 每个原子被四个异族原子所包围，他们依靠共价键结合，但有一定的离子键成分
- 沿 (111) 面方向看，III族和V族原子组成的双原子层晶面按ABCABC方式排列。

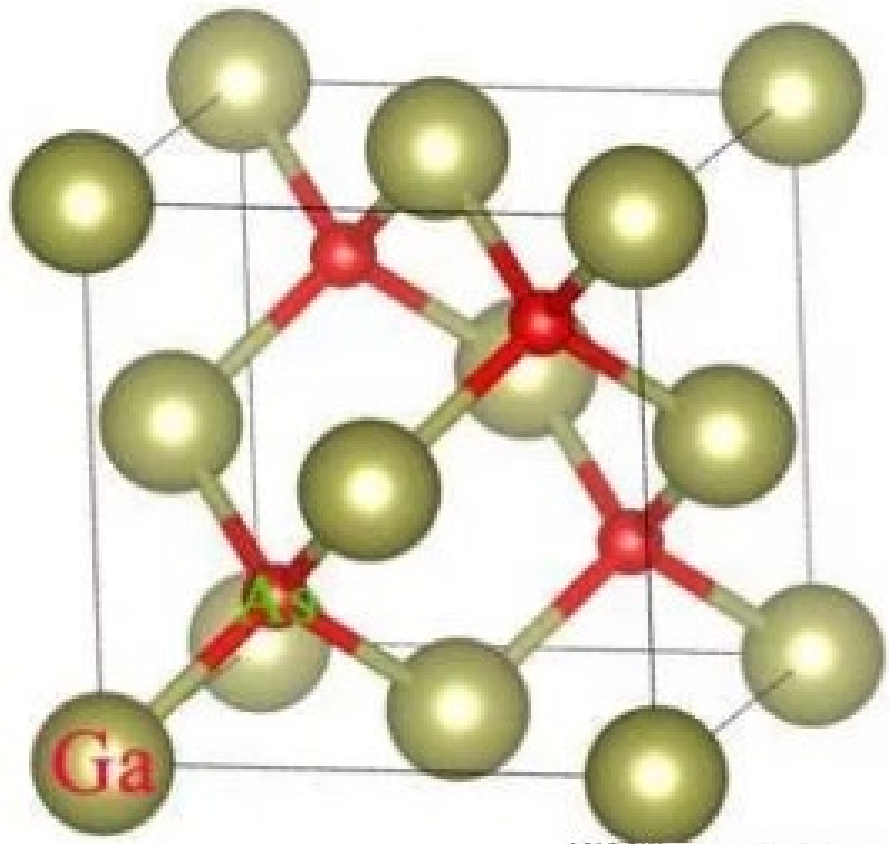
- 布拉菲晶格是**面心立方**

- **GaAs、InP**

闪锌矿结构



GaAs的惯用晶胞和晶格常数

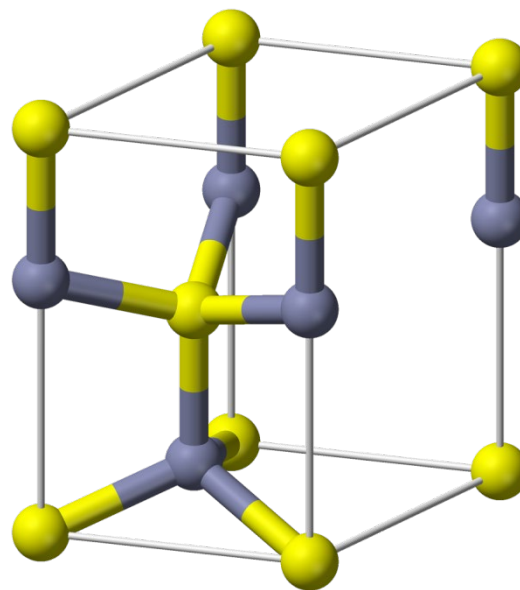
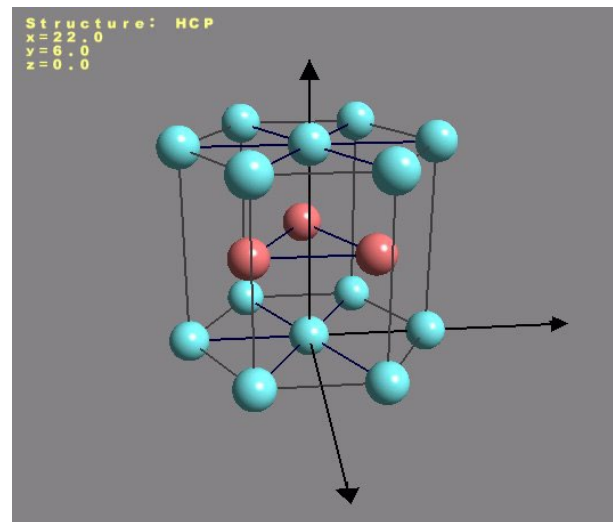


常见半导体晶体结构

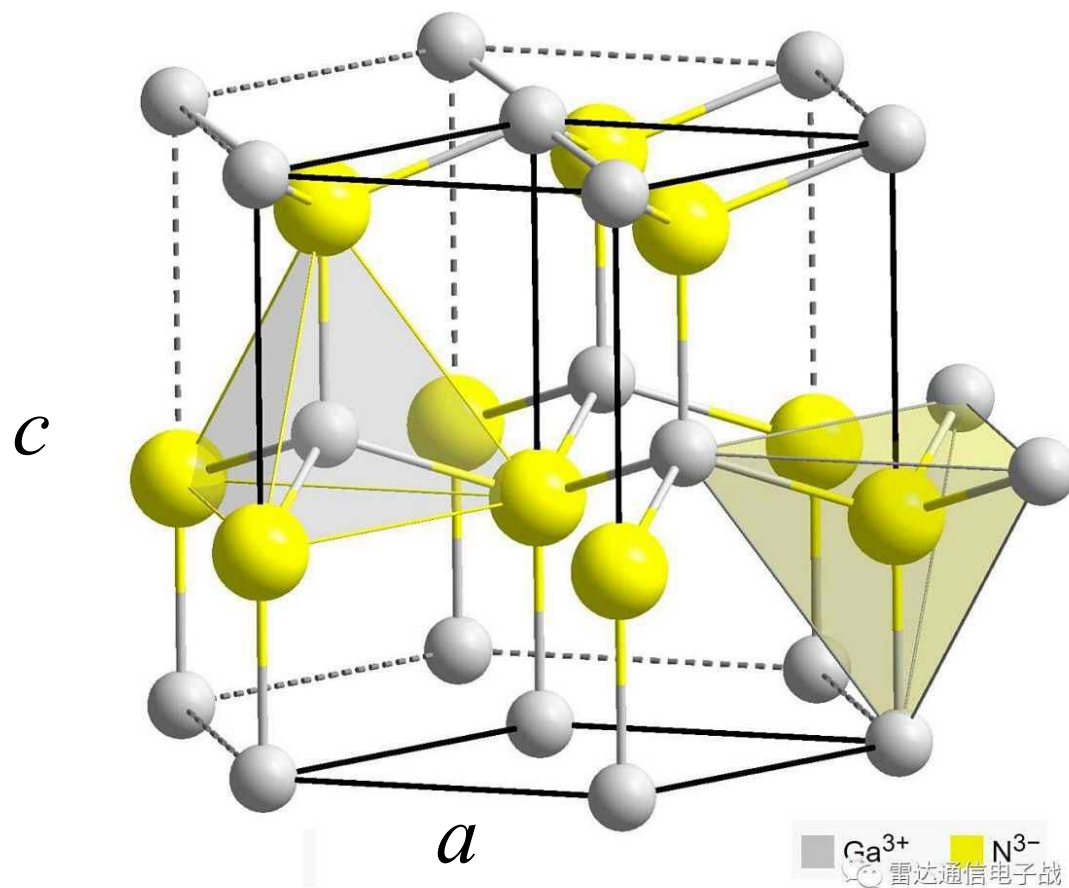
- **纤锌矿结构**

- 基本特征：由两种不同化学性质原子构成
- 一种原子在**六角密堆晶格**的格子上
- 另一种在向下平移一定距离的六角密堆晶格的格子上

- **GaN、AlN、ZnO**

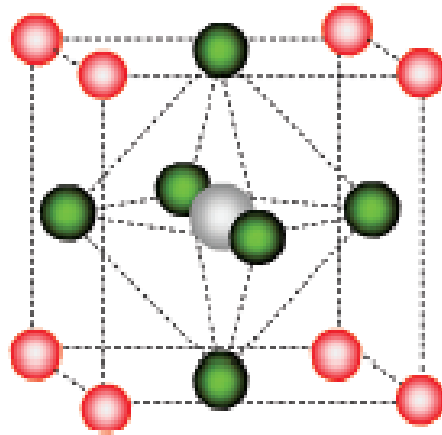


GaN的惯用晶胞和晶格常数



常见的半导体晶体

- **钙钛矿** (CaTiO_3)，体心立方加上面心立方的晶格结构，后统称具有类似 ABO_3 结构的化合物为钙钛矿。其中八个顶角原子是镧系元素或者碱土元素，体心原子是过渡金属元素，面心是氧原子。
- 金属卤化物钙钛矿是传统氧化物钙钛矿的一种变形，其分子式为 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ，其中X代表卤族元素Cl、Br、I。由 CH_3NH_3 基团替代顶角的原子，Pb位于体心，卤族元素替代面心。所以 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 也叫**有机无机杂化的金属卤化物钙钛矿**



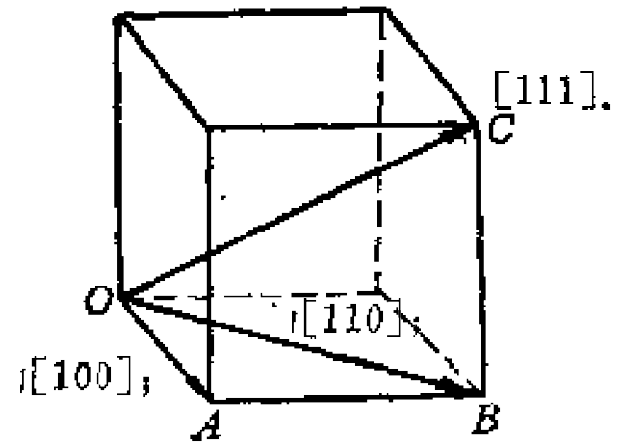
晶向

- **晶列的方向：晶向**

- 从一个原子沿晶向到最近邻原子的位移矢量

$$l_1 \vec{a}_1 + l_2 \vec{a}_2 + l_3 \vec{a}_3$$

- 则晶向用 $[l_1 l_2 l_3]$ 表示
 - $l_1 l_2 l_3$ 称为晶向指数
- 简单立方晶格容易

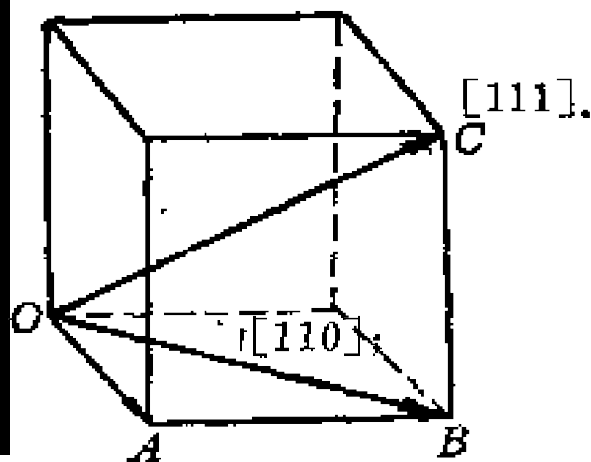
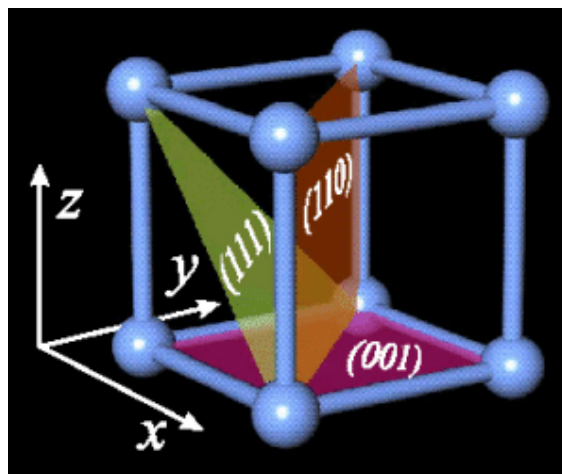


简单立方晶格

- 面心立方、体心立方不用原胞基矢，直接借用简单立方晶格形式，采用单胞（惯用晶胞）基矢的位移矢量表达

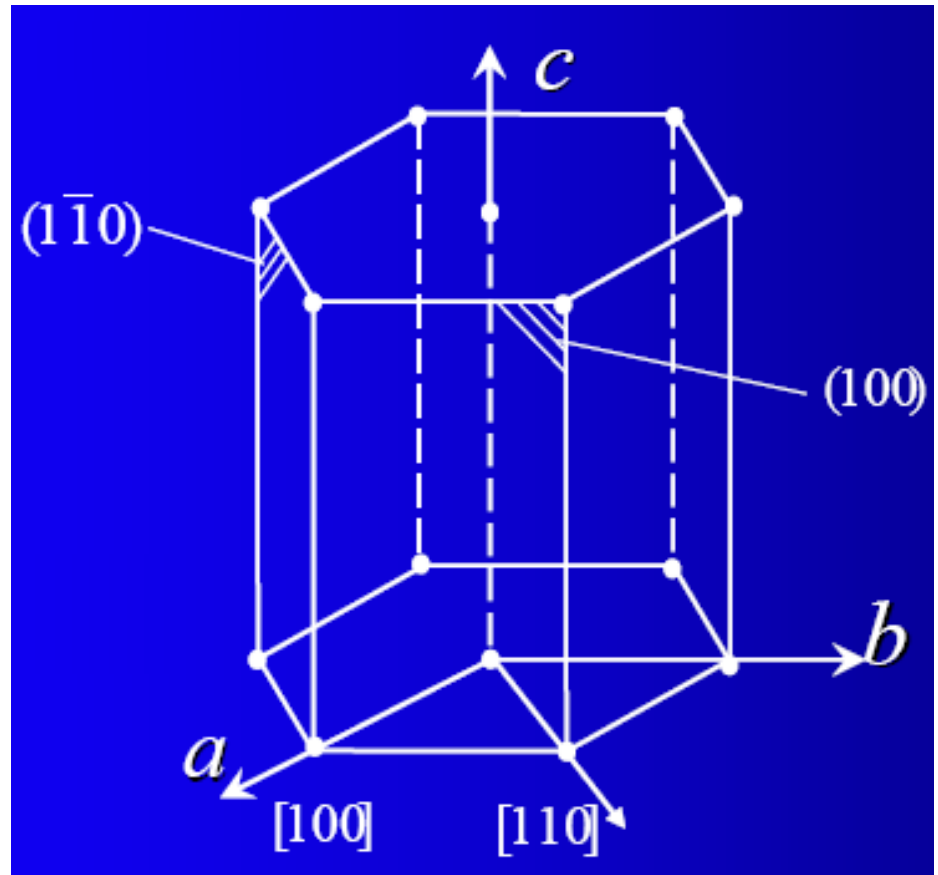
晶面与面指数

- 晶体结构分析中，通常按惯用晶胞的基矢 a 、 b 、 c 来记取晶面指数，称为**密勒指数**
- 取晶面与基矢坐标轴的截距，取倒数，化为互质整数(hkl)
- 立方晶系中，晶面的(密勒指数)与该晶面法线的[晶向指数]相同
- 常见的晶面（解理面、容易暴露的晶面）是面密度较大的面——面间距大，原子层之间的作用弱



六角系晶格的晶向指数和密勒指数

- **三轴晶向指数**
[UVW]和**密勒指数**
(hkl)
 - 根据基矢坐标获得
 - 3轴晶向指数的缺点：
体现不出六角晶系的独特对称性

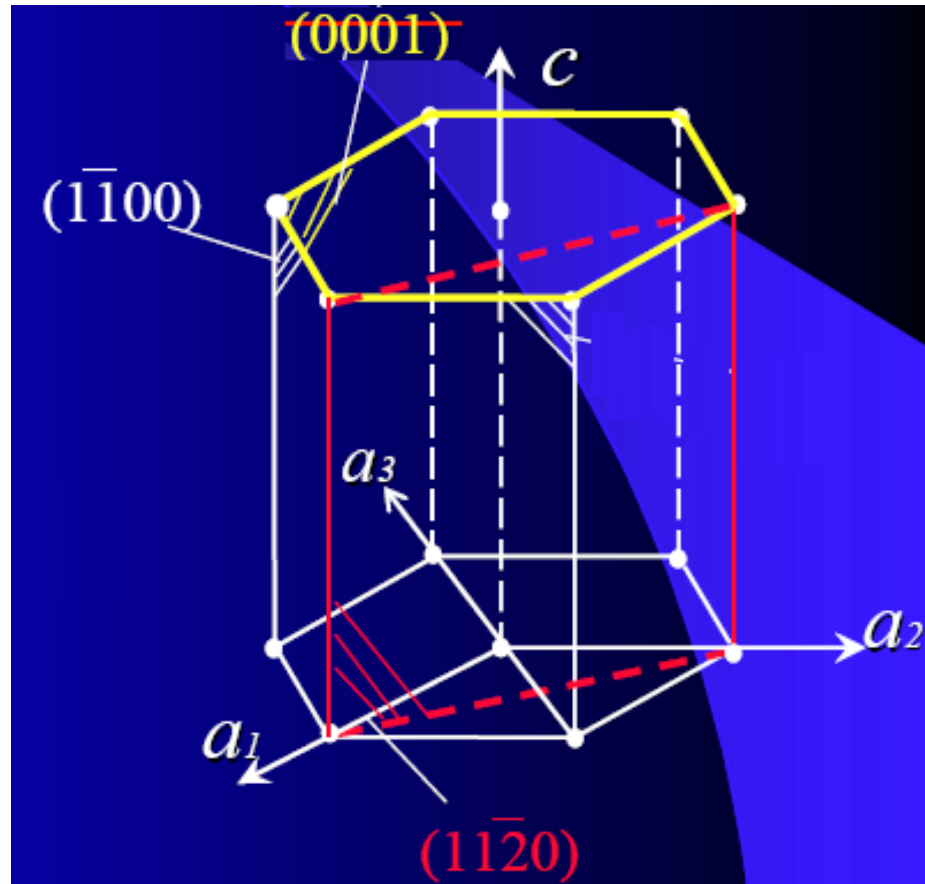


六角系晶格的晶向指数和密勒指数

- 四轴密勒指数

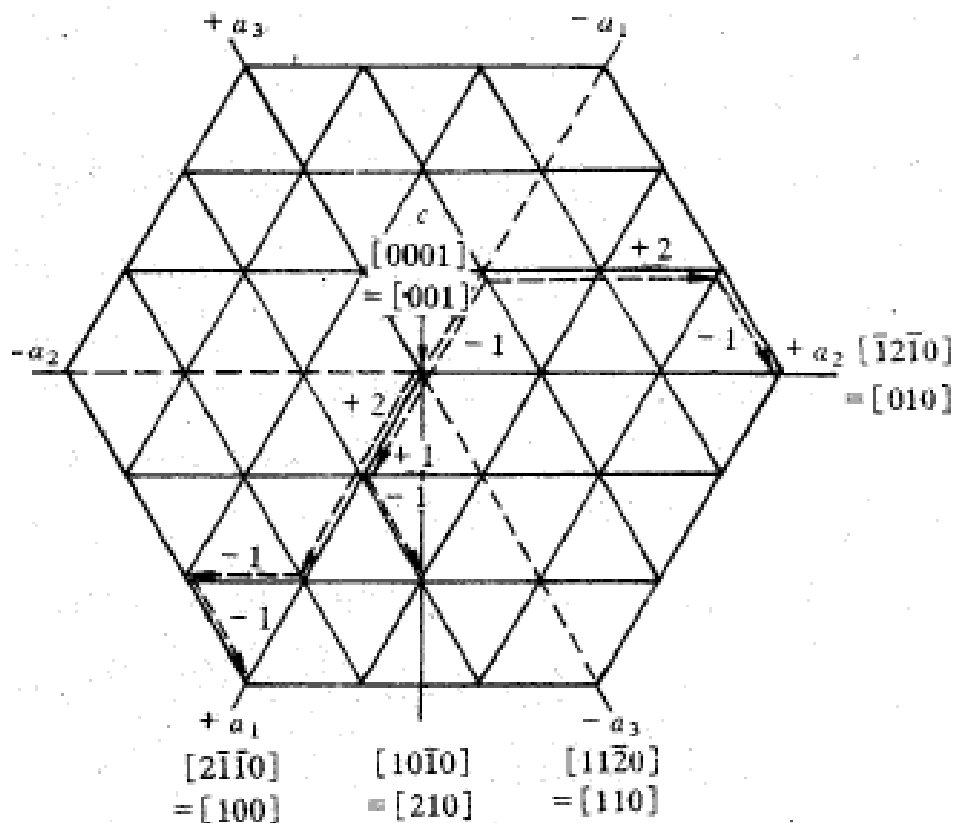
- $(hkil)$

- $i = -h - k$



六角系晶格的晶向指数和密勒指数

• 四轴晶向指数[uvw]



$$U = u - t$$

$$V = v - t$$

$$W = w$$

$$u = \frac{2}{3}U - \frac{1}{3}V$$

$$v = \frac{2}{3}V - \frac{1}{3}U$$

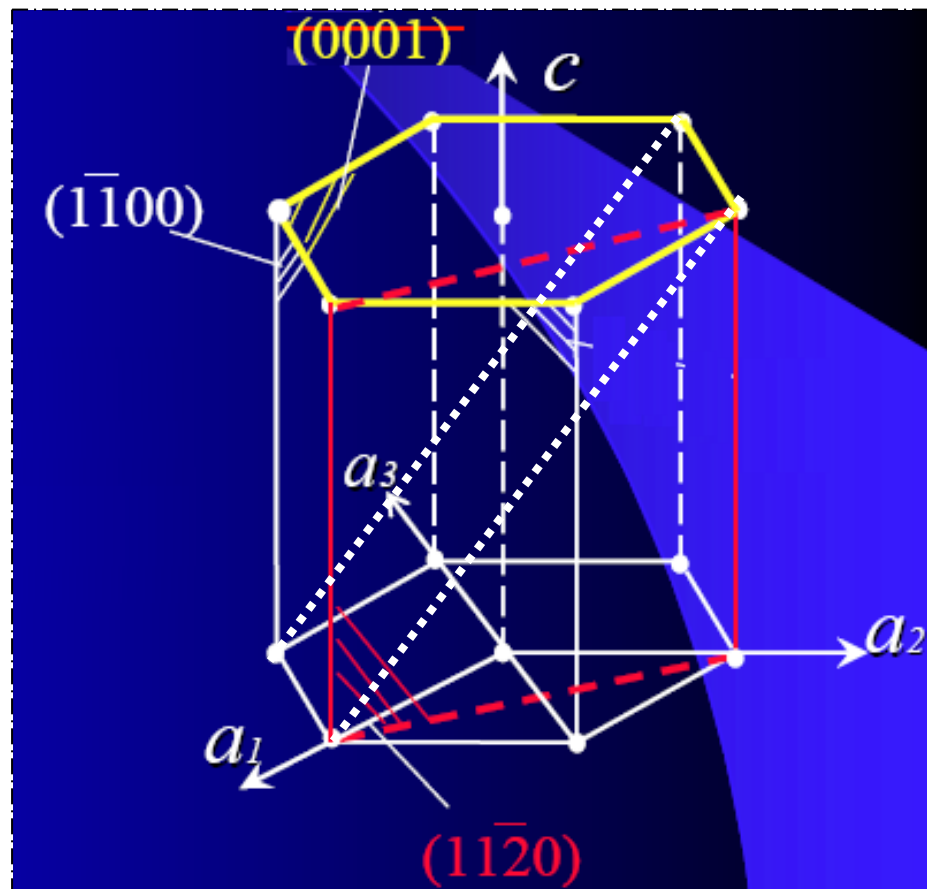
$$t = -(u + v) = -\frac{1}{3}(U + V)$$

$$\mathcal{W} = \mathcal{W}$$

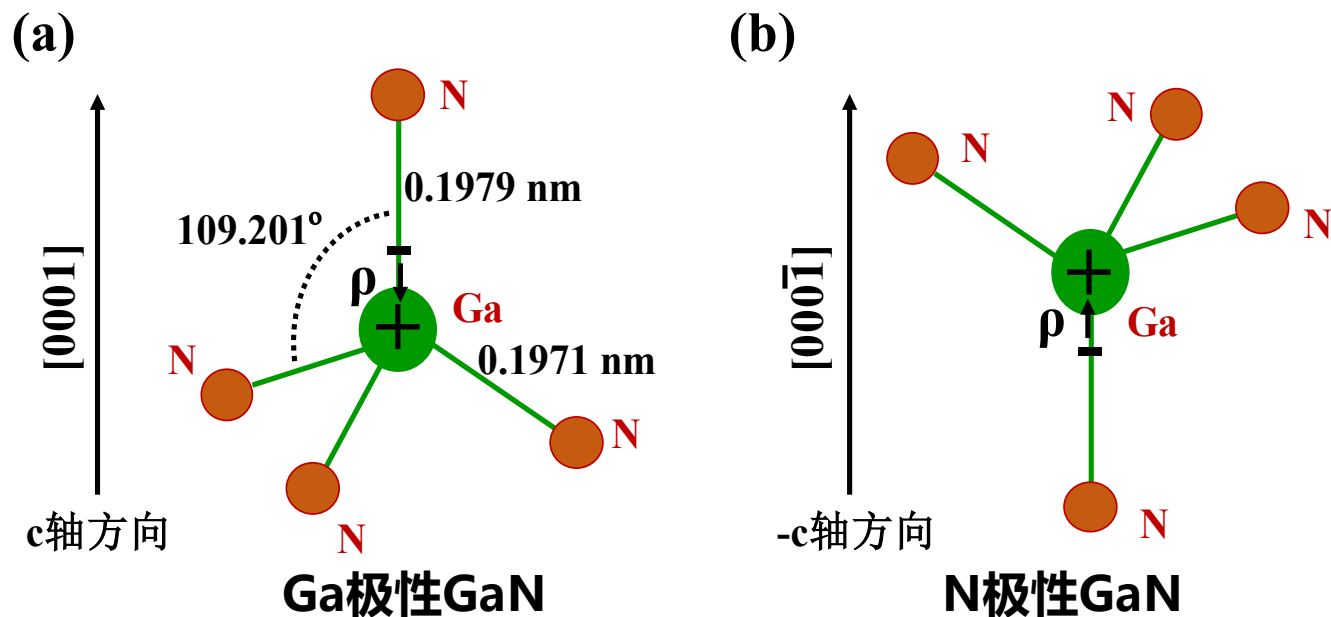
图 2.14 六方晶系晶向指数的表示方法(c 轴与图面垂直)

六角系晶格中的特殊晶面

- c面: (0001)
- a面: $(11\bar{2}0)$
- m面: $(1\bar{1}00)$
- r面: $(1\bar{1}02)$



氮化物半导体的极化现象

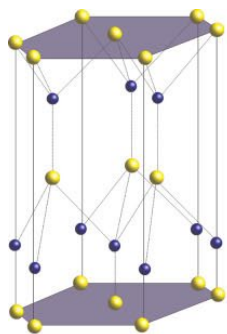


N原子形成的负电中心和Ga原子形成的正电中心不重合

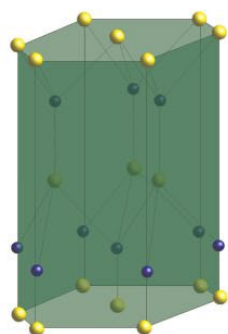
[0001]方向上产生偶极子

自发极化

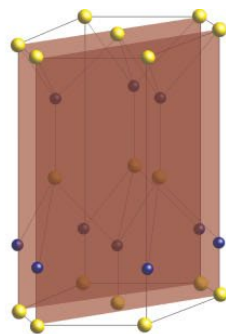
GaN中的极性面和非/半极性面



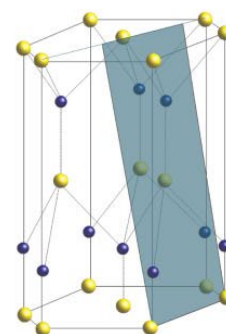
a) (0001) planes



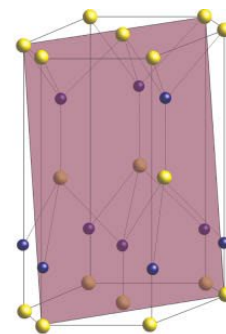
b) $\{1\bar{1}00\}$ planes



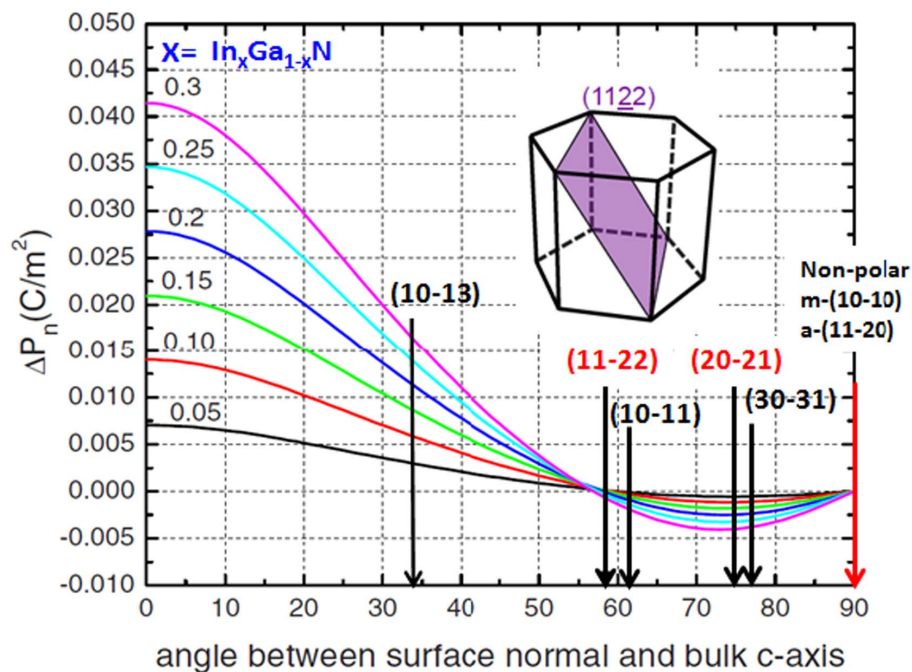
c) $\{11\bar{2}0\}$ planes



d) $\{1\bar{1}01\}$ planes



e) $\{11\bar{2}2\}$ planes



倒格子

- 倒格子是正格子的空间傅立叶变换

对布拉菲格子中所有格矢量 $\vec{R}_n = n_1 \vec{\alpha}_1 + n_2 \vec{\alpha}_2 + n_3 \vec{\alpha}_3$ (n 为整数)

满足 $e^{i\vec{G} \cdot \vec{R}_n} = 1$ 或 $\vec{G} \cdot \vec{R}_n = 2\pi m$ (m 为整数)

则 \vec{G} 可表示成 $\vec{G}_h = h_1 \vec{b}_1 + h_2 \vec{b}_2 + h_3 \vec{b}_3$ (h 为整数)

其中 \vec{b}_j ($j = 1, 2, 3$) 满足

$$\vec{\alpha}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi \delta_{ij}$$

$$= \begin{cases} 2\pi, i = j, \\ 0, i \neq j, \end{cases} (i, j = 1, 2, 3)$$

或

$$\begin{cases} \vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{\alpha}_2 \times \vec{\alpha}_3}{\vec{\alpha}_1 \cdot (\vec{\alpha}_2 \times \vec{\alpha}_3)} \\ \vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{\alpha}_3 \times \vec{\alpha}_1}{\vec{\alpha}_1 \cdot (\vec{\alpha}_2 \times \vec{\alpha}_3)} \\ \vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{\alpha}_1 \times \vec{\alpha}_2}{\vec{\alpha}_1 \cdot (\vec{\alpha}_2 \times \vec{\alpha}_3)} \end{cases}$$

倒格矢和倒格子

对布拉菲格子中所有格矢量 \vec{R}_n 满足 $e^{i\vec{G}_h \cdot \vec{R}_n} = 1$
的全部矢量 \vec{G}_h 的端点也构成了一个布拉菲点阵（格子）
称其为**倒格子**（**倒易点阵**）

正格子	倒格子
正格子基矢： $\vec{\alpha}_1, \vec{\alpha}_2, \vec{\alpha}_3$	倒格子基矢： $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$
正格矢： $\vec{R}_n = n_1\vec{\alpha}_1 + n_2\vec{\alpha}_2 + n_3\vec{\alpha}_3$	倒格矢： $\vec{G}_h = h_1\vec{b}_1 + h_2\vec{b}_2 + h_3\vec{b}_3$
量纲：长度	量纲： $[\text{长度}]^{-1}$

倒易空间

- 正格子是实空间的点阵
- 倒格子是倒易空间的点阵
- 正格子和倒格子互为傅立叶变换
- 倒易空间就是（微观粒子，如电子的）动量空间、波矢空间（ k 空间）
- 实空间的一组平行晶面对应倒易空间的一个点——倒格点

布里渊区 (Brillouin zone)

- 倒格子空间的**维格纳-赛茨(W-S)原胞**
 - 倒格矢垂直平分面围成的区域
- 每个布里渊区的体积都是一样的，一般关注第一布里渊区就行了

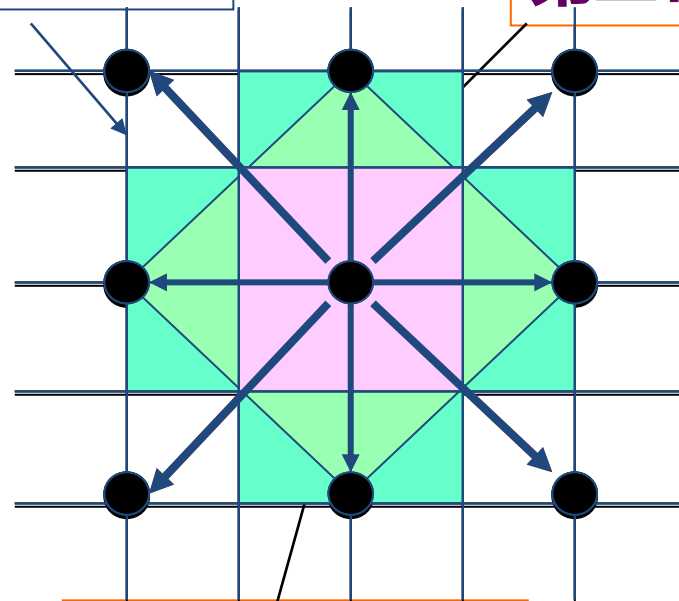
布里渊区的边界（倒格矢的垂直平分面）可以表示成

$$\vec{k} \cdot \frac{\vec{G}}{2} = \left| \frac{\vec{G}}{2} \right|^2$$

$$2\vec{k} \cdot \vec{G} = |\vec{G}|^2$$

第三布里渊区

第二布里渊区



第一布里渊区

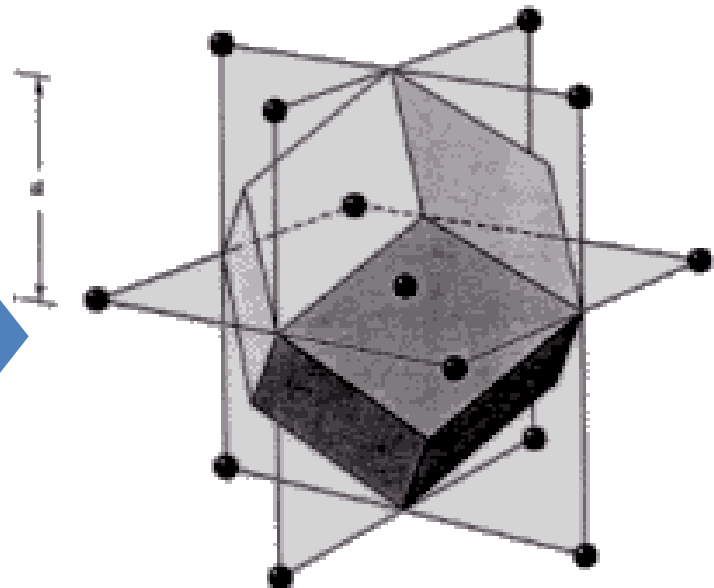
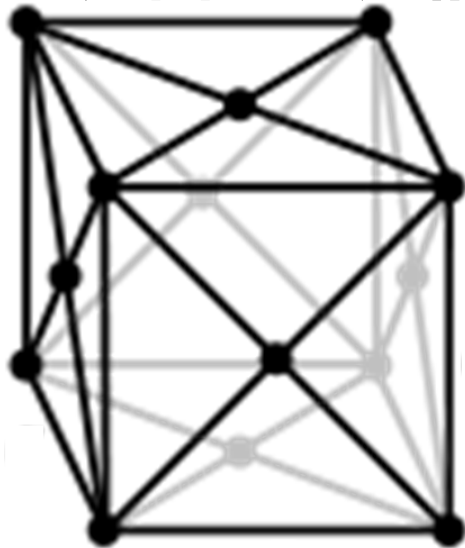
体心立方晶格的倒格子

- 倒格基矢

$$\begin{cases} \vec{b}_1 = (2\pi/a)(\vec{j} + \vec{k}) \\ \vec{b}_2 = (2\pi/a)(\vec{k} + \vec{i}) \\ \vec{b}_3 = (2\pi/a)(\vec{i} + \vec{j}) \end{cases}$$

$$\begin{cases} \vec{a}_1 \cdot \vec{b}_1 = \frac{a}{2}(-\vec{i} + \vec{j} + \vec{k}) \cdot (2\pi/a)(\vec{j} + \vec{k}) = 2\pi \\ \vec{a}_1 \cdot \vec{b}_2 = \frac{a}{2}(-\vec{i} + \vec{j} + \vec{k}) \cdot (2\pi/a)(\vec{k} + \vec{i}) = 0 \\ \vec{a}_1 \cdot \vec{b}_3 = \frac{a}{2}(-\vec{i} + \vec{j} + \vec{k}) \cdot (2\pi/a)(\vec{i} + \vec{j}) = 0 \end{cases}$$

- 倒格子为面心立方格子



面心立方晶格的倒格子

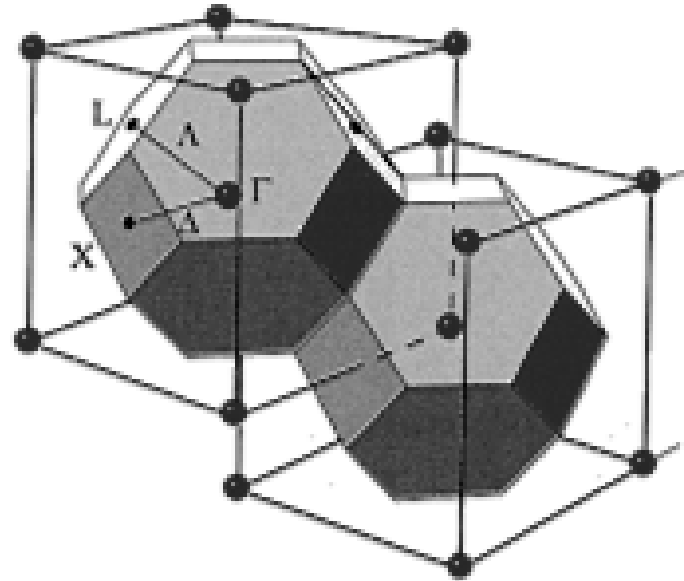
- 倒格基矢

$$\begin{cases} \vec{b}_1 = (2\pi/a)(-\vec{i} + \vec{j} + \vec{k}) \\ \vec{b}_2 = (2\pi/a)(\vec{i} - \vec{j} + \vec{k}) \\ \vec{b}_3 = (2\pi/a)(\vec{i} + \vec{j} - \vec{k}) \end{cases}$$

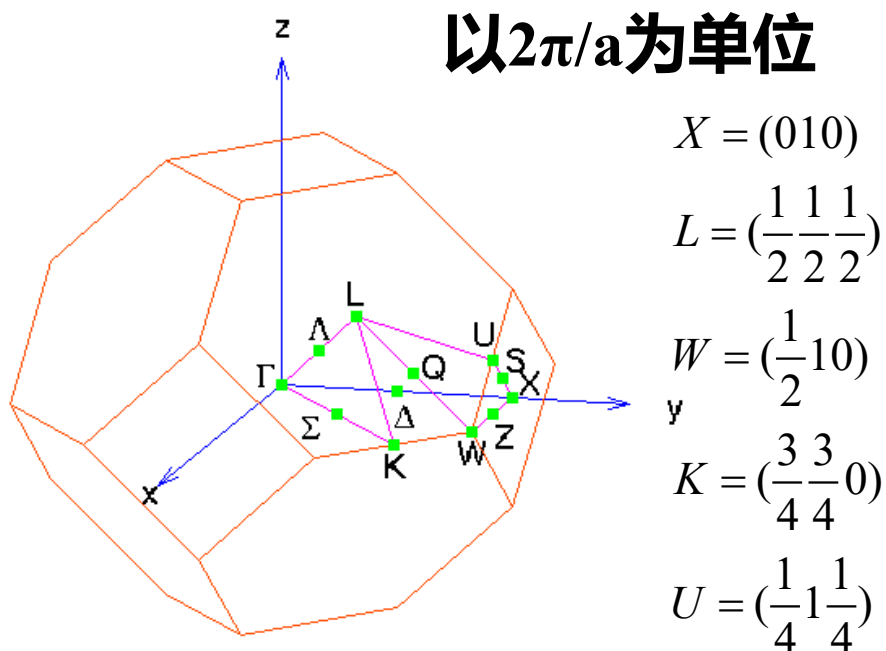
$$\begin{cases} \vec{a}_1 \cdot \vec{b}_1 = \frac{a}{2}(\vec{j} + \vec{k}) \cdot (2\pi/a)(-\vec{i} + \vec{j} + \vec{k}) = 2\pi \\ \vec{a}_1 \cdot \vec{b}_2 = \frac{a}{2}(\vec{j} + \vec{k}) \cdot (2\pi/a)(\vec{i} - \vec{j} + \vec{k}) = 0 \\ \vec{a}_1 \cdot \vec{b}_3 = \frac{a}{2}(\vec{j} + \vec{k}) \cdot (2\pi/a)(\vec{i} + \vec{j} - \vec{k}) = 0 \end{cases}$$

- 倒格子为体心立方格子

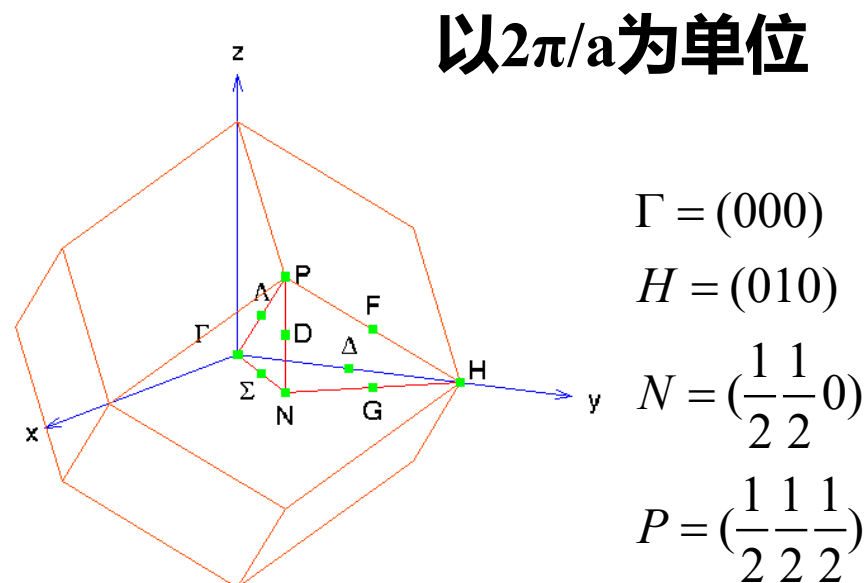
第一布里渊区为14面体（截角八面体）



布里渊区的常见对称点和对称轴



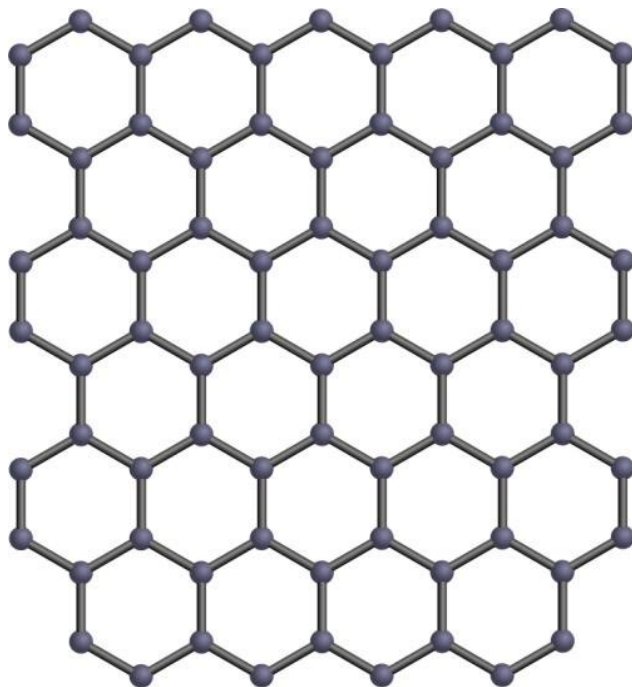
面心立方的第一布里渊区



体心立方的第一布里渊区

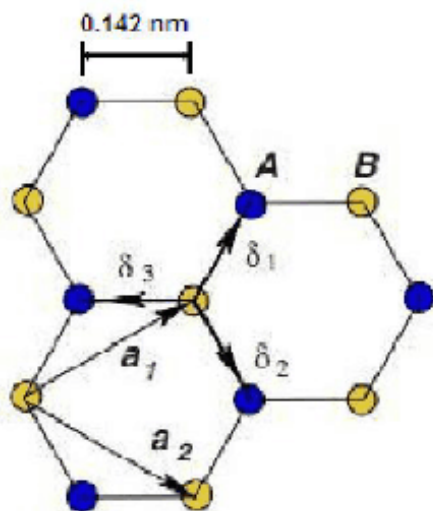
布里渊区是根据倒格子来定义的，而倒格子基矢又是根据正格子基矢来确定的，所以布里渊区的形状取决于晶体的布拉菲格子。无论基元含有哪些原子，只要布拉菲格子相同，布里渊区的形状就相同

已知石墨烯相邻C-C之间的距离 0.142nm ,
请计算石墨烯的倒格矢



正常使用主观题需2.0以上版本雨课堂

石墨烯的原胞和晶格常数

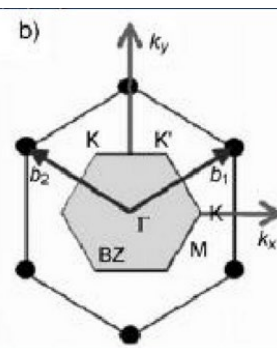
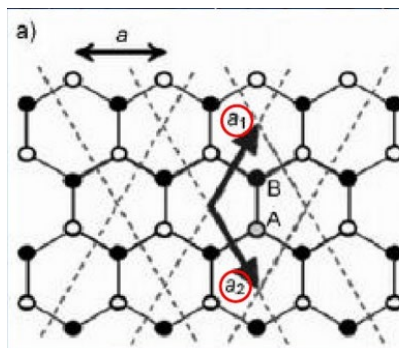
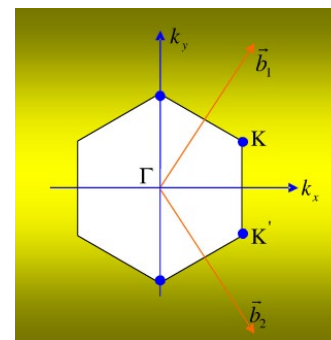
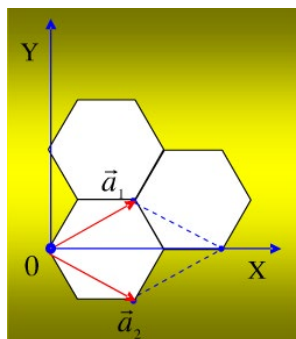


(b)

晶格常数 $a = 0.142 * \sqrt{3} = 0.246 \text{ nm}$

石墨烯倒格子和布里渊区

两种不同的基矢取法

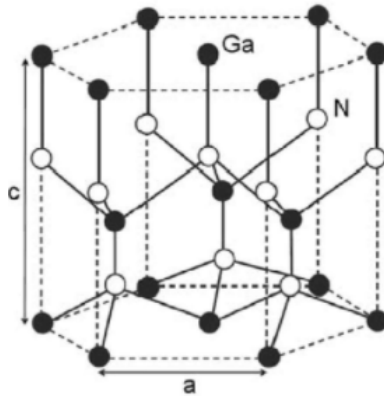


小结

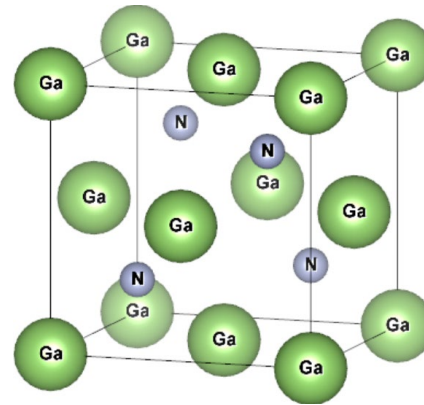
- 闪锌矿和纤锌矿晶体结构
- 晶面和晶向
- 倒格子和布里渊区

作业

1. GaN材料由N原子（原子量14，80pm）和Ga原子（原子量69.723，135pm）按原子数1：1构成。GaN晶体有两种类型，一种是纤锌矿型结构，其晶格常数的公认值为 $a=0.3189\text{nm}$ ， $c=0.5185\text{nm}$ ，其结构如下图所示；另一种是闪锌矿型结构，其晶格常数的公认值为 0.452nm 。分别计算二者的密度，并进行比较。



纤锌矿结构



闪锌矿结构

作业

2. 已知温度为300K时，Si的晶格常数为 5.431\AA ，GaAs的晶格常数为 5.653\AA 。分别计算Si、GaAs的 $\{100\}$ 、 $\{110\}$ 、 $\{111\}$ 面的面间距。

3. 近年来，硅烯、磷烯等新型材料备受关注。与石墨烯类似，硅烯也为单层蜂窝状网格结构，设晶格常数为 a 。

(1) 晶体的二维晶格为布拉菲格子还是复式格子？画出其原胞的一种示意图，并给出原胞基矢的向量表示。规定：x轴正方向为水平向右，y轴正方向为竖直向上。

(2) 计算倒格子基矢，观察倒格子对应的格点图，你有什么结论？

(3) 画出第一布里渊区，并求其面积。

(4) 假设相邻硅原子间的键长为 1.69\AA ，计算其面密度。