

能隙为零的半导体的平衡性质*

郝 柏 林

提 要

唯象地研究了能隙为零的半导体的平衡性质。费米能级附近态密度的奇异性与空间维数有关,它导致了电子比热和顺磁磁化率等物理量的异常,讨论了可能与此有联系的实验事实。

—

金属电子能谱的基本特点是在填满的能级上紧连着空能级。按照能带论的观点,此类能谱的形成是因为一个带未被完全填满。但在特殊情况下,本征半导体的能隙消失,导带和价带相接,也可能导致类似能谱。后者与前者有原则区别,我们将称作能隙为零的半导体。这种特例可能因最近对某些有机固体电子性质的研究而获得一定实际意义。

两类能谱的基本差别在于费米能级附近态密度的性质。对于金属型能谱,态密度及其微商在费米能级附近是能量的连续函数,电子热力学量的表达式与空间维数无关。对于能隙为零的半导体,态密度或其微商在费米能级上不是能量的连续函数,其奇异性因维数而不同。可以预期,与费米能级附近态密度或其微商有密切关系的物理性质会有所改变。我们将证明,在一维情况下这导致一些本质上的新效应,二维情况下函数关系及效应的数值都与金属型能谱无原则差别,三维时虽有新的效应,但一般出乎实验观察的可能。

二

我们采用归一到单位体积内粒子数的态密度 $g(\epsilon)$:

$$\frac{1}{(2\pi)^s} d\mathbf{k} = g(\epsilon) d\epsilon, \quad (1)$$

此处 s 为空间维数, $d\mathbf{k}$ 是波矢空间体积元。要求得态密度的明显表达式,必须知道电子的色散律,即能量与波矢的关系 $\epsilon(\mathbf{k})$ 。为了使讨论不受具体的电子色散律的限制,我们将 $\epsilon(\mathbf{k})$ 在费米能级上下分别展开为 $\mathbf{k} - \mathbf{k}_0$ 的平方函数,这里 $\mathbf{k}_0$ 是对应费米能级的波矢:

$$\begin{aligned} \epsilon(\mathbf{k}) &= \zeta_0 + \frac{\hbar^2}{2m_1} (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)^2, \quad (\epsilon > \zeta_0); \\ \epsilon(\mathbf{k}) &= \zeta_0 - \frac{\hbar^2}{2m_2} (\mathbf{k}_0 - \mathbf{k})^2, \quad (\epsilon < \zeta_0), \end{aligned} \quad (2)$$

* 1961 年 7 月 17 日收到。

РАВНОВЕСНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКА С ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ЩЕЛЮ, РАВНОЙ НУЛЮ

Хао Бай-линь

Резюме

Феноменологически исследованы равновесные свойства полупроводника с энергетической щелью, равной нулю. Сингулярность плотности состояний вблизи уровня ферми, приводящая к аномальным поведениям электронной теплоёмкости, парамагнитной восприимчивости и других физических величин, зависит от размерности пространства. Обсуждены возможные экспериментальные факты, которые, вероятно, имеют отношение к этому.

(2) 式中 ζ_0 是能谱中价带顶与导带底相接处之能量, 即 $T = 0^\circ\text{K}$ 时之化学势或费米能级. 温度 T 时的化学势将记为 $\zeta = \zeta(T)$.

这种唯象的讨论方法具有相当的普遍性, 因为除了少数例外(例如能级简并), 在带顶带底总是可以作这种展开的. 对于从更高次项开始的展开式, 以下的处理方法也是完全适用的. 本文中只讨论各向同性的色散律, 这时很容易从 (2) 式求得费米能级附近态密度的表达式:

$$g(\epsilon) = A_s |\epsilon - \zeta_0|^{\frac{s-2}{2}}; \quad (3)$$

$$A_s = \begin{cases} A_{s1} = \alpha_s \left(\frac{2m_1}{\hbar^2} \right)^{\frac{s}{2}}, & (\epsilon > \zeta_0), \\ A_{s2} = \alpha_s \left(\frac{2m_2}{\hbar^2} \right)^{\frac{s}{2}}, & (\epsilon < \zeta_0); \end{cases} \quad (4)$$

$$\alpha_s = \begin{cases} \frac{1}{4\pi}, & (s = 1, 2), \\ \frac{1}{4\pi^2}, & (s = 3). \end{cases} \quad (5)$$

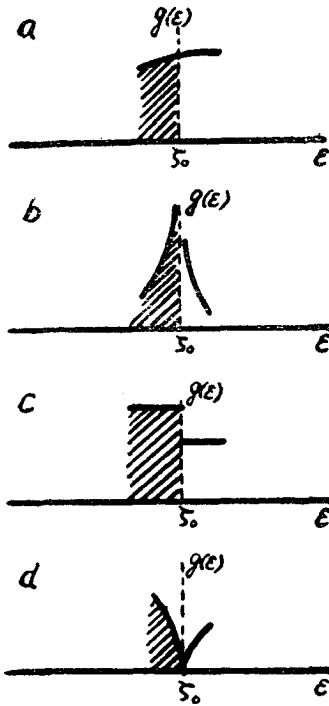


图1 费米能级附近的态密度. a, 金属; b, c, d, ——一维、二维、三维的能隙为零的半导体 ($m_2 > m_1$)

$g(\epsilon)$ 在费米能级附近的奇异性由空间维数决定. 图1中绘出了四种情况下(金属, 各维能隙为零的半导体)费米能级附近态密度的示意. 这些奇异性对相加性物理量的影响可借下面的定性讨论说明.

设每个电子对物理量 X 的贡献为 x_0 . 如果相应过程的特征能量为 $\Delta\epsilon$ ($\Delta\epsilon = kT, \mu H$ 等), 则只有费米能级附近 $\zeta_0 \pm \Delta\epsilon$ 范围内的电子才是“有效”的, 其数目约为

$$N_{eff} \sim \int_{\zeta_0 - \Delta\epsilon}^{\zeta_0 + \Delta\epsilon} g(\epsilon) d\epsilon. \quad (6)$$

当态密度无奇异性时, 可以利用中值定理得 $N_{eff} \sim g(\zeta_0) \Delta\epsilon$. 这就是金属电子论中熟知的结果, 它与空间维数无关. 如果态密度在 ζ_0 点有奇异性, 就必须更仔细地处理 (6) 式中的积分. 从态密度的表达式 (3) 得到

$$N_{eff} \sim A_s (\Delta\epsilon)^{\frac{s}{2}}. \quad (7)$$

因此, 相应的物理量为

$$X \sim x_0 A_s (\Delta\epsilon)^{\frac{s}{2}}.$$

对于电子比热 $\Delta\epsilon = kT$, $x_0 = k$, 因而有

$$C \sim A_s k (kT)^{\frac{s}{2}} \quad (8)$$

对于单位体积内的磁矩 $\Delta\epsilon = \mu H$, $x_0 = \mu$:

$$M \sim A_s \mu (\mu H)^{\frac{s}{2}},$$

由此得顺磁磁化率:

$$\chi = \frac{dM}{dH} \sim A_s \mu^{\frac{s+2}{2}} H^{\frac{s}{2}-1}. \quad (9)$$

从(8)、(9)二式看出, 只有 $s = 2$ 时, 这些表达式的性质才与普通金属一致.

在更一般的情况下, 金属电子论中计算 $\int F(\epsilon) \frac{\partial f}{\partial \epsilon} d\epsilon$ 型积分时, 只要 $F(\epsilon)$ 在费米能级附近是 ϵ 的平滑函数, 而且 T 低于简并温度, 总可以将费米分布函数的微商展开

$$\frac{\partial f}{\partial \epsilon} = -\delta(\epsilon - \zeta) - \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \frac{\partial^3 \delta(\epsilon - \zeta)}{\partial^3 \epsilon} - \dots \quad (10)$$

而简化计算. 对能隙为零的半导体, 当 $F(\epsilon)$ 中包含着因子 $g(\epsilon)$ 时, 就必须更细致地运算, 不能直接利用展开式(10).

从(7)式还可以得出一个定性结论: 一维能隙为零的半导体简并温度降低, 二维不变, 三维升高. 这与过渡族金属简并温度的降低相似. 对于不同的物理过程 ($\Delta\epsilon = \mu H$, kT 等) “简并” 的意义也应有所不同; 从 N_{eff}/N 来定义简并程度比只定义一个简并温度要合理些.

三

现在较仔细地讨论化学势和电子比热. 考虑相加性的物理量, 其在温度零度和 T 度下的值各为

$$X(0) = 2 \int_{-\infty}^{\zeta_0} F(\epsilon) g(\epsilon) d\epsilon, \quad (11)$$

$$X(T) = 2 \int_{-\infty}^{+\infty} F(\epsilon) f(\epsilon) g(\epsilon) d\epsilon,$$

此式中 $F(\epsilon)$ 是能量的平滑函数, $f(\epsilon) = \left[1 + \exp\left(\frac{\epsilon - \zeta}{kT}\right) \right]^{-1}$ 是费米分布函数, 系数 2

因自旋而来. 为了处理态密度的奇异性, 我们把 $g(\epsilon)$ 在费米能级上下分别表示为

$$\left. \begin{aligned} g(\epsilon) &= g(\zeta_0 + \epsilon') = g_1(\epsilon') = g_1(\epsilon - \zeta_0) \quad (\zeta_0 \leq \epsilon \leq \infty, 0 \leq \epsilon' \leq \infty); \\ g(\epsilon) &= g(\zeta_0 - \epsilon') = g_2(\epsilon') = g_2(\zeta_0 - \epsilon) \quad (-\infty \leq \epsilon \leq \zeta_0, 0 \leq \epsilon' \leq \infty). \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

对于普通金属 $g(\epsilon)$ 在费米能级附近是能量的连续函数, 因而在 $\epsilon' = 0$ 处, g_1 和 g_2 及其各级微商的值都是相等的; 对于能隙为零的半导体虽已不复如此, 但不难从(3)式看出, 它们在零点附近仍是局域可积的(态密度不可能具有不可积的奇异性). 利用(12)式得

$$\begin{aligned} X(T) - X(0) &= 2kT \left[\int_0^{\infty} \frac{g_1(xkT) F(\zeta_0 + xkT)}{1 + e^{x-\alpha}} dx - \right. \\ &\quad \left. - \int_0^{\infty} \frac{g_2(xkT) F(\zeta_0 - xkT)}{1 + e^{x+\alpha}} dx \right], \end{aligned} \quad (13)$$

其中

$$x = \frac{\epsilon'}{kT}, \quad \alpha = \frac{\zeta - \zeta_0}{kT} > 0. \quad (14)$$

$F(\epsilon) = 1$ 时, $X(T) = X(0)$ 为单位体积内的粒子数. 这时可以由下面的方程式决定化学势 ζ 和温度的关系:

$$\int_0^{\infty} \frac{g_1(xkT) dx}{1 + e^{x-\alpha}} - \int_0^{\infty} \frac{g_2(xkT) dx}{1 + e^{x+\alpha}} = 0. \quad (15)$$

$F(\epsilon) = \epsilon$ 时, X 是单位体积的能量, 记为 E . 从(13)式并注意(15)式得到

$$E(T) - E(0) = 2(kT)^2 \left[\int_0^\infty \frac{g_1(xkT)x dx}{1 + e^{x-a}} + \int_0^\infty \frac{g_2(xkT)x dx}{1 + e^{x+a}} \right]. \quad (16)$$

以上所得公式未包含任何近似. 为了进一步计算化学势和电子比热, 必须对态密度的性质有所了解. (15)和(16)式中的积分在上限收敛得很快, 其主要部分集中在下限附近. 我们在具体计算中将只利用 g_1 和 g_2 在零点附近的性质, 而把积分在某一 $x = \Delta \sim 1$ 处截断. 由于主要关心各物理量的温度关系, 而 Δ 只影响系数的值, 我们就不再对它的选择作更细致的讨论.

先看普通金属. 这时可以利用函数的连续性作展开

$$g(\zeta_0 \pm xkT) = g(\zeta_0) \pm \left(\frac{\partial g}{\partial \epsilon} \right)_{\zeta_0} xkT, \quad (17)$$

代入(15)式, 并将被积函数在零点展开, 就得到决定化学势的方程:

$$\tanh \frac{\alpha}{2} \cdot g(\zeta_0) + \frac{\Delta}{2} kT \left(\frac{\partial g}{\partial \epsilon} \right)_{\zeta_0} = 0,$$

当 $\alpha \ll 1$ 时, 有

$$\zeta - \zeta_0 = -(kT)^2 \frac{\left(\frac{\partial g}{\partial \epsilon} \right)_{\zeta_0}}{g(\zeta_0)} \Delta. \quad (18)$$

我们的计算途径和通常利用(10)式的方法略有不同, 所得函数关系是一致的 ($\Delta = \frac{\pi^2}{6}$).

对于能隙为零的半导体, $g(\epsilon)$ 在 $\epsilon = \zeta_0$ 处没有解析性, (17)式无意义. 从(3)式看出, 在 $x \geq 0$ 附近:

$$g_{1,2}(xkT) = A_{1,2}(xkT)^{\frac{s-2}{2}}. \quad (19)$$

在一维情况下, 态密度本身的奇异性使积分值更集中在下限附近 (图 1b), 这时 (15) 式变为

$$A_{11} \int_0^\infty \frac{x^{-\frac{1}{2}} dx}{1 + e^{x-a}} - A_{12} \int_0^\infty \frac{x^{-\frac{1}{2}} dx}{1 + e^{x+a}} = 0,$$

这个方程已不明显地含有 T , 因此它决定的 α 是与温度无关的常数. 所以

$$\zeta - \zeta_0 = \text{常数} \cdot kT. \quad (20)$$

如果直接将(19)式代入方程(15), 形式上对二维和三维情况也会得到同样的结果. 但从函数(3)的性质看出, 这时有效质量近似(2)不足以给出化学势位移 $\zeta - \zeta_0$ 的正确温度关系, 至少须考虑展开式的以下诸项. 然而不难判断, 化学势位移与温度的关系是更高次的.

忽略 α 与温度的关系, 利用(19)式得到能量的表达式:

$$E(T) - E(0) = 2(kT)^{\frac{s+2}{2}} \left[A_{11} \int_0^\Delta \frac{x^s dx}{1 + e^{x-a}} + A_{12} \int_0^\Delta \frac{x^s dx}{1 + e^{x+a}} \right], \quad (21)$$

电子比热可微分(21)式而求出:

$$C = \frac{dE}{dT} = (s+2)k(kT)^{\frac{s}{2}} \int_0^{\Delta} \left(\frac{A_{s1}}{1+e^{x-a}} + \frac{A_{s2}}{1+e^{x+a}} \right) x^s dx. \quad (22)$$

这与定性讨论的结果(8)是一致的。为了粗略地估计 C 的数值, 我们取 $m_{1,2} =$ 自由电子质量, 这时在与(18)式相同的近似下得到

$$C = 2\alpha_s \frac{s+2}{s+1} \Delta^{\frac{s+1}{2}} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{s}{2}} k(kT)^{\frac{s}{2}}.$$

设一维结构每个元胞的长度为 $5 \cdot 10^{-8}$ 厘米, 则每克分子“元胞”的电子比热为 (取 $\Delta = \frac{\pi^2}{6}$)

$$C_M^{(1)} = 3 \cdot 10^{-2} \sqrt{T} \quad \text{卡/克分子} \cdot \text{度}. \quad (23)$$

二维以石墨型结构为例, 其元胞取法示于图 2 中。当键长为 $1.4 \text{ \AA}$ 时, 元胞面积是 $5.1 \times 10^{-16} (\text{厘米})^2$ 。每个元胞内有两个原子, 故每克原子的电子比热为

$$C_M^{(2)} = 8.8 \cdot 10^{-5} T \quad \text{卡/克原子} \cdot \text{度}. \quad (24)$$

如果三维元胞体积为 $5 \cdot 10^{-24} (\text{厘米})^3$, 则每克分子“元胞”的电子比热是

$$C_M^{(3)} = 5.5 \cdot 10^{-7} T^{3/2} \quad \text{卡/克分子} \cdot \text{度}. \quad (25)$$

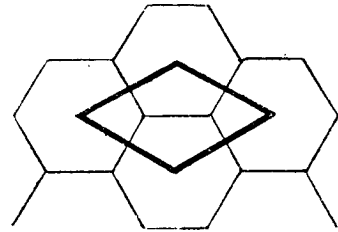


图 2

四

我们只讨论 $T = 0$ 时的顺磁磁化率。假设 $m_1 = m_2$, 并且注意到 $\mu H \ll \zeta_0$, 计算是十分简单的。单位体积内的磁矩是

$$\begin{aligned} M &= \mu \int_{-\infty}^{\zeta_0} [g(\varepsilon + \mu H) - g(\varepsilon - \mu H)] d\varepsilon = \mu \int_0^{\mu H} [g_1(\varepsilon) + g_2(\varepsilon)] d\varepsilon = \\ &= \frac{4\mu}{s} A_s (\mu H)^{s/2}, \end{aligned}$$

由此得单位体积的顺磁磁化率:

$$\chi = \frac{dM}{dH} = 2\mu^2 A_s (\mu H)^{\frac{s-2}{2}}. \quad (26)$$

采用与上节末比热估值的类似条件, 得出三种情况下每克分子“元胞”的磁化率:

$$\chi_M^{(1)} = \frac{2.2 \cdot 10^{-1}}{\sqrt{H}} \quad \text{CGSM/克分子}, \quad (27)$$

$$\chi_M^{(2)} = 7 \cdot 10^{-6} \quad \text{CGSM/克分子}, \quad (28)$$

$$\chi_M^{(3)} = 8.4 \cdot 10^{-11} \sqrt{H} \quad \text{CGSM/克分子}. \quad (29)$$

五

本文所研究的效应是极其简单的。它们从前未引起注意可能是因为缺乏有关的实验事实。现在已经可以指出一些领域, 其中会遇到能隙为零的半导体。

最近引起广泛注意的具有特殊电磁性质的有机物质,即所谓“广义共轭体系”^[1]中,一维或二维发达是相当普遍的现象。各种广义共轭体系中最值得注意的是具有共轭键系统的线型聚合物。这些聚合体的 π 电子在相当程度上集体化。计算表明^[2],对于某些特定的分子结构, π 电子能谱是“金属型”的或是能隙为零的“半导体型”。已经指出过^[1],在这些电子集体化程度较高的大共轭体系中,可能出现类似包里顺磁的效应。特别当能谱相当于能隙为零的“半导体”时,顺磁磁化率与温度无关,但随磁场增加而减少[(27)式]。在较窄的磁场范围内作测量时,还可能造成“磁饱和”的印象。

共轭聚合体的静磁测量尚作得不多,尤其是未在较宽的温度和磁场范围内研究过。已知的一些数据^[3]表明,与一般有机物不同,这些高分子化合物的静磁化率通常大于零,与温度的关系不显著,且随磁场增加有所下降,似有“磁饱和”趋势。目前为解释这些磁性异常,已经提出了一维“反铁磁链”^[4]和“铁磁链”^[5]的模型,两者都不能全面说明实验事实。我们想在此指出,包里顺磁是第三种并不更差的可能性。当然,这只是一种假设,最后的抉择取决于细致可靠的测量。

这些共轭高分子的低温比热还没有研究过。应当指出,电子比热的测量必须在很低的温度进行共轭分子链比较刚硬,相当一段低温范围内挠曲波对晶格比热的贡献起决定作用,它也正比于 $\sqrt{T}$ ^[6](其下一项正比于 T)。在更低温度下,分子链间的弱作用不能忽略时,晶格比热又遵从 T^3 定律,才易于从实验数据中分出正比于 T (“金属型”能谱)或 $\sqrt{T}$ (能隙为零的“半导体型”能谱)的电子比热。

二维能隙为零的半导体的典型实例是石墨。但本文所讨论的效应这时就温度关系看并不特殊,论数值也仅仅是对晶格比热和逆磁磁化率的次要修正。三维情况下本文所研究的现象微弱到难以觉察的程度,但仍可以指出一种可能性:即一定组份的有序合金电子能谱正好属于能隙为零的半导体时,应当观察到包里顺磁特别小的“逆磁异常”现象和电子比热的偏低。作者还不知道是否存在着这种合金。

最后顺便指出, Van Hove^[7]曾引用拓扑学定理研究晶格振动频谱密度可能具有的奇异性与空间维数的关系,他的结果也适用于电子态密度。直到现在还没有人讨论过这些奇异性的物理后果。本文所述可作为一种特例。如果某个参数连续变化过程中,金属型能谱转变为能隙为零的半导体,电子热力学量温度关系的突变将会表现成一种特殊的“电子相变”。这与 Лифшиц^[8]曾讨论过的压力变化过程中的“电子相变”是类似的效应。

参 考 文 献

- [1] 陈春先、郝柏林,“有机体系的特殊电磁性质”,科学通报,1961,第10期。
- [2] 郝柏林、陈式刚、刘德森,物理学报,17 (1961), 391。
- [3] Блюменфельд Л. А., Берлин А. А., Сляккин А. А., Калмансон А. Э., Журн. структурной химии, 1 (1960), 163。
- [4] Гинзбург В. Л., Файн В. М., ДАН СССР, 131 (1960), 785。
- [5] Блюменфельд Л. А., Бендерский В. А., ДАН СССР, 133 (1960), 1451。
- [6] Лифшиц И. М., ЖЭТФ, 22 (1952), 475; Тарасов В. В., ДАН СССР, 46 (1945), 22。
- [7] Van Hove L., Phys. Rev., 89 (1953), 1189。
- [8] Лифшиц И. М., ЖЭТФ, 38 (1960), 1569。