

工业和信息化部“十四五”规划教材
集成电路科学与工程系列教材

半导体物理与器件

(第2版)

吕淑媛 刘崇琪 罗文峰 编著

电子工业出版社

Publishing House of Electronics Industry

北京 · BEIJING

内 容 简 介

本书系统且全面地阐述了半导体物理的基础知识和典型半导体器件的工作原理、工作特性，内容涵盖量子力学、固体物理、半导体物理和半导体器件等。全书共 8 章，主要内容包括：半导体中的电子运动状态、平衡半导体中的载流子浓度、载流子的输运、过剩载流子、pn 结、器件制备基本工艺、金属半导体接触和异质结、双极晶体管。本书语言简明扼要、通俗易懂，具有很强的专业性、技术和实用性，并配有电子课件 PPT、知识点视频、习题参考答案等。

本书既可作为高等学校电子科学与技术、微电子技术、光电信息工程等专业本科生的教材，又可作为相关领域工程技术人员的参考书。

未经许可，不得以任何方式复制或抄袭本书之部分或全部内容。

版权所有，侵权必究。

图书在版编目（CIP）数据

半导体物理与器件 / 吕淑媛, 刘崇琪, 罗文峰编著. —2 版. —北京: 电子工业出版社, 2022.8

ISBN 978-7-121-44112-7

I . ①半… II . ①吕… ②刘… ③罗… III . ①半导体物理—高等学校—教材②半导体器件—高等学校—教材 IV . ①O47②TN303

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2022）第 145774 号

责任编辑：王晓庆

印 刷：

装 订：

出版发行：电子工业出版社

北京市海淀区万寿路 173 信箱 邮编：100036

开 本：787×1092 1/16 印张：17 字数：435 千字

版 次：2017 年 2 月第 1 版

2022 年 8 月第 2 版

印 次：2022 年 8 月第 1 次印刷

定 价：59.00 元

凡所购买电子工业出版社图书有缺损问题，请向购买书店调换。若书店售缺，请与本社发行部联系，联系及邮购电话：(010) 88254888, 88258888。

质量投诉请发邮件至 zlts@phei.com.cn，盗版侵权举报请发邮件至 dbqq@phei.com.cn。

本书咨询联系方式：(010) 88254113, wangxq@phei.com.cn。

前　　言

在过去的七十多年里，以半导体集成电路为基础的微电子技术的迅速发展，使人类进入信息时代，微电子技术影响和改变着人们生活的各个方面，因此越来越受到人们的重视。

信息时代彻底改变了人们的工作、学习和生活方式。新冠肺炎疫情期间，人们足不出户就可以在网上召开网络会议、进行远程教学和医疗会诊等；学生利用各种网络教学平台和智慧教学工具可以随时听老师讲课、与同学讨论，网上完成作业并查看老师的评语。有一部手机或一台计算机，就可以浏览全世界网站上的信息。

半导体物理与器件是微电子技术的基础知识，也是电子科学与技术、微电子技术、光电信息工程等专业的重要基础课。为进一步加强半导体物理与器件的基础教学工作，作者在多年教学实践的基础上编写了本书。本书在重点内容的后面提供了例题，且编写了一些利用计算机仿真实现的例题和习题。

本书的特色如下：

- 从学生视角出发，从每节的内容到每章的内容，再到整个课程的内容，均按提出问题、分析问题和解决问题的顺序来引导，培养学生提出问题、分析问题和解决问题的能力。
- 由于本课程具有很强的理论性，学生在学习时往往感觉很抽象，不好理解，因此在教材编写时注意根据相关内容尽可能引入结合实际应用的实例。
- 融入课程思政元素，将历史上相关科学家的科学探索和研究历程融入教材的相关内容，激励学生追随科学家的探索精神，努力学习，创造人生的价值。
- 提升教材的课后习题质量，引导学生借助 MATLAB 完成课程中难以用纸和笔完成的计算，在帮助学生掌握计算语言的同时，加深其对课程内容的理解。

本书共三部分。第一部分介绍晶体中的电子状态，包括半导体材料的种类、半导体的晶格结构、半导体的能带及半导体中的载流子、平衡半导体的载流子浓度、载流子的输运及非平衡半导体；第二部分介绍半导体器件制造工艺；第三部分介绍半导体器件基础，包括 pn 结、金属半导体接触、异质结、双极晶体管。

本书语言简明扼要、通俗易懂，具有很强的专业性、技术和实用性。本书是作者在半导体物理与器件教学的基础上逐年积累编写而成的，每章都附有丰富的习题，供学生课后练习与提高。

在教学中，教师可以根据教学对象和学时等具体情况对书中的内容进行删减与组合，也可以进行适当扩展，参考学时为 42~80 学时。为适应教学模式、教学方法和教学手段的改革，本书配有电子课件 PPT、知识点视频、习题参考答案等，需要的读者可在华信教育资源网 (www.hxedu.com.cn) 上免费注册后下载。

本书既可作为高等学校电子科学与技术、微电子技术、光电信息工程等专业本科生的教材，又可作为相关领域工程技术人员的参考书。

本书由吕淑媛、刘崇琪和罗文峰共同编写。第 1 章和第 4 章由刘崇琪编写，第 2 章、第 3 章、第 5 章、第 6 章和第 7 章由吕淑媛编写，第 8 章由罗文峰编写，全书由吕淑媛统稿。

本书的编写参考了大量近年来出版的相关文献资料和 MOOC 视频，吸取了许多专家和同人的宝贵经验，在此向他们深表谢意。

由于编者水平有限，书中难免存在疏漏之处，热切希望读者批评指正。

编著者
2022年7月

电子工业出版社版权所有
盗版必究

目 录

第 1 章 半导体中的电子运动状态	1
1.1 半导体材料	1
1.1.1 半导体材料的原子构成.....	1
1.1.2 半导体材料的结构.....	3
1.1.3 金刚石结构	8
1.1.4 固体的缺陷与杂质.....	10
1.2 量子力学初步	11
1.2.1 量子力学的基本原理	12
1.2.2 薛定谔方程及其波函数的意义	13
1.2.3 薛定谔方程的应用——自由电子与束缚态电子	15
1.2.4 薛定谔方程的应用——单电子原子中电子的状态	20
1.2.5 薛定谔方程的应用——多电子原子中电子的状态	23
1.3 晶体中电子的运动状态	25
1.3.1 能带的形成	26
1.3.2 一维无限晶体的能带	29
1.3.3 半导体的价键模型和能带模型	33
1.3.4 半导体的有效质量	36
1.3.5 空穴	38
1.3.6 金属、半导体和绝缘体的能带与导电性能差异	41
1.3.7 三维无限晶体的能带	42
习题 1	44
第 2 章 平衡半导体中的载流子浓度	46
2.1 状态密度函数	46
2.2 费米-狄拉克分布函数	49
2.3 平衡载流子浓度	55
2.3.1 平衡半导体中载流子浓度的公式	57
2.3.2 本征半导体中的载流子浓度	60
2.3.3 载流子浓度的乘积	63

2.3.4 本征费米能级位置	63
2.4 只含一种杂质的杂质半导体中的载流子浓度	64
2.4.1 施主杂质和受主杂质	64
2.4.2 施主杂质能级上的电子和受主杂质能级上的空穴	69
2.4.3 电中性条件	70
2.5 补偿半导体的载流子浓度	76
2.6 费米能级的位置	77
2.7 简并半导体	83
2.7.1 简并半导体的载流子浓度	84
2.7.2 禁带变窄效应	85
习题 2	86
第3章 载流子的输运	89
3.1 载流子的热运动	89
3.2 载流子的漂移运动	90
3.2.1 漂移电流密度	91
3.2.2 迁移率	93
3.2.3 电导率和电阻率	100
3.3 载流子的扩散运动	104
3.4 爱因斯坦关系	106
3.4.1 电场作用下的能带图	106
3.4.2 爱因斯坦关系的推导	107
3.5 霍尔效应	109
习题 3	111
第4章 过剩载流子	113
4.1 载流子的产生和复合	113
4.1.1 决定载流子产生率的因素	114
4.1.2 决定载流子复合率的因素	115
4.1.3 热平衡状态下载流子的产生和复合	115
4.1.4 外力作用下下载流子的产生和复合	116
4.2 准费米能级	118
4.3 过剩载流子的性质	120
4.3.1 载流子的连续性方程	120
4.3.2 与时间有关的扩散方程	121

4.4 双极输运及其输运方程	122
4.4.1 双极输运的概念	122
4.4.2 双极输运方程	123
4.4.3 小注入条件下的双极输运方程	124
4.4.4 双极输运方程应用	126
习题 4	131
第 5 章 pn 结	133
5.1 pn 结的形成及其基本结构	133
5.1.1 合金法及形成的 pn 结的杂质分布	133
5.1.2 扩散法及形成的 pn 结的杂质分布	134
5.2 平衡 pn 结及其能带	135
5.2.1 平衡 pn 结	136
5.2.2 平衡 pn 结的能带	137
5.3 平衡 pn 结的参数	139
5.3.1 内建电势差	139
5.3.2 平衡 pn 结的内建电场强度及电势分布函数	143
5.3.3 空间电荷区宽度	147
5.3.4 空间电荷区的载流子浓度	150
5.3.5 线性缓变结的静电特性	151
5.4 pn 结二极管的电流-电压特性方程	152
5.4.1 静电特性结果在外加电压 pn 结中的推广	153
5.4.2 pn 结电流-电压特性方程的定性推导	156
5.4.3 pn 结电流-电压特性方程的定量推导	157
5.4.4 对理想 pn 结电流-电压关系的修正	169
5.5 pn 结的小信号模型	173
5.5.1 pn 结反偏时的小信号模型	174
5.5.2 pn 结正偏时的小信号模型	177
5.6 pn 结二极管的瞬态响应	180
5.6.1 关瞬态	180
5.6.2 开瞬态	182
5.7 隧道二极管	183
5.8 pn 结在光电器件中的应用	184
5.8.1 光电检测器	185

5.8.2 太阳能电池	189
5.8.3 发光二极管	191
习题 5	194
第 6 章 器件制备基本工艺	197
6.1 器件制备基本工艺	197
6.1.1 衬底材料的准备	198
6.1.2 氧化	198
6.1.3 薄膜生长	199
6.1.4 薄膜的图形化	201
6.1.5 掺杂	202
6.2 pn 结二极管的制备	203
习题 6	205
第 7 章 金属半导体接触和异质结	206
7.1 金属半导体接触	206
7.1.1 金属和半导体的功函数	206
7.1.2 理想的金属半导体接触	207
7.1.3 表面态对金属半导体接触势垒的影响	211
7.1.4 理想金属半导体接触的特性	212
7.1.5 金属半导体接触的电流-电压关系	214
7.1.6 镜像力的影响	216
7.1.7 肖特基势垒二极管和 pn 结二极管的比较	216
7.1.8 欧姆接触	218
7.2 异质结	218
7.2.1 异质结的分类及其能带图	218
7.2.2 突变反型异质结的静电特性	222
7.3 异质结的电流-电压特性	224
7.3.1 突变反型异质结中的电流输运模型	225
7.3.2 突变同型异质结中的电流输运模型	227
7.3.3 异质结的注入比特性	227
习题 7	228
第 8 章 双极晶体管	230
8.1 双极晶体管的基本情况	230

8.1.1 双极晶体管的结构.....	230
8.1.2 双极晶体管的特性参数.....	234
8.2 双极晶体管的电流-电压特性.....	235
8.2.1 理想晶体管模型及其求解.....	235
8.2.2 理想晶体管输入/输出特性曲线.....	240
8.2.3 非理想晶体管.....	242
8.2.4 非理想晶体管输入/输出特性曲线	245
8.3 晶体管的反向特性	247
8.3.1 晶体管的反向电流.....	247
8.3.2 晶体管的反向击穿电压.....	249
8.3.3 晶体管的穿通电压.....	250
8.4 晶体管模型和晶体管频率特性	250
8.4.1 Ebers-Moll 模型	250
8.4.2 晶体管的频率特性	252
习题 8	256
附录 A 本书常用文字符号说明	257
附录 B 常用表格	260
参考文献	261

第1章 半导体中的电子运动状态

按物质形态划分，半导体属于固体。首先，由于固体的组成单元和结构决定了其性质，所以要考虑半导体材料的原子构成及其中的原子排列规律（即半导体的晶格结构）。其次，半导体中的电子运动状态难以用经典力学来描述，而量子力学波动理论却能很好地描述它，所以需要对量子力学有初步了解，学习其分析方法。最后，用量子力学方法对半导体中的电子运动状态进行分析，得到半导体的 $E-k$ 关系图，即能带图，利用能带图讨论半导体中电子的有效质量，并引入空穴的概念，同时也为计算半导体中电子的量子态密度奠定基础。

因此，本章的任务如下：（一）了解半导体材料的原子构成特点和半导体的典型晶格结构；（二）利用量子力学波动理论分析孤立原子中电子的状态；（三）初步建立与应用半导体能带模型。

1.1 半导体材料

半导体所具有的电学特性与组成半导体材料的元素或化合物有关，也与原子或分子的排列规律有关。因此，本节将学习半导体材料和其晶格结构的相关知识。

1.1.1 半导体材料的原子构成

物质按导电性能的不同，可分为导体、半导体和绝缘体。用电阻率或电导率（电阻率的倒数）来表示物质的导电性能，常见导体、半导体和绝缘体的电阻率、电导率如图 1.1 所示。半导体材料的电阻率一般为 $10^{-3} \sim 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ ，介于导体 ($10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$) 与绝缘体 ($10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$) 之间。从图 1.1 可以看出，导体和绝缘体材料的电阻率是确定的，如银的电阻率约为 $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ ，而半导体材料的电阻率是在一定范围内变化的，例如，硅的电阻率的变化范围为 $10^{-3} \sim 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 。正是由于半导体导电性能的这种弹性，才使其得到广泛的应用。

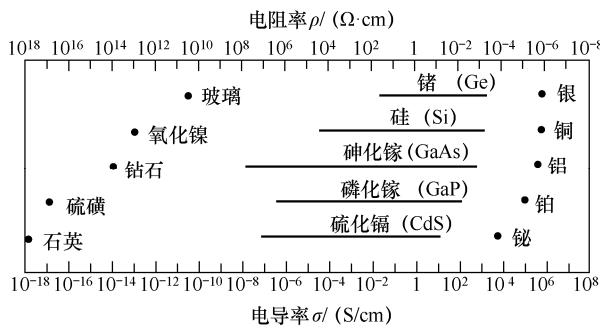


图 1.1 常见导体、半导体和绝缘体的电阻率、电导率

材料的性质与组成材料的元素有关，半导体材料包括元素半导体和化合物半导体。元素

半导体由单一元素构成，主要包括硅、锗等IV族元素。

化合物半导体由两种及以上元素组成。化合物包括二元(两种元素)化合物、三元(三种元素)化合物和多元化合物。二元化合物半导体可以是由III族元素与V族元素组成的化合物，如GaAs或GaP。II族元素和VI族元素也可以组成二元化合物半导体，如ZnS或CdS。

还有一类半导体，称为合金，包括二元合金、三元合金和四元合金等。例如，三元合金 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ，它由三种元素组成，其中下标 x 表示原子序数低的元素的组分。

表 1.1 列出了常见的半导体材料种类。

表 1.1 常见的半导体材料种类

半导体类别		半导体符号	半导体名称
元素半导体		Si	硅
		Ge	锗
化合物半导体	1) III-V	GaAs	砷化镓
		AlP	磷化铝
		GaN	氮化镓
		AlAs	砷化铝
		GaP	磷化镓
		GaSb	锑化镓
		InP	磷化铟
		InSb	锑化铟
		InAs	砷化铟
		ZnO	氧化锌
合 金	2) II-VI	ZnS	硫化锌
		CdS	硫化镉
		CdTe	碲化镉
		Al _x Ga _{1-x} As	
	1) 三元合金	Al _x In _{1-x} As	
		GaAs _{1-x} P _x	
	2) 四元合金	Al _x Ga _{1-x} As _y Sb _{1-y}	
		Ga _x In _{1-x} As _{1-y} P _y	

表 1.2 是从元素周期表中摘录出来的构成半导体材料的主要元素。可以看出这些元素是以IV族元素为中心对称的，包括III、V族和II、VI族元素。之所以呈现这样的特征，与半导体涉及的核心化学键——共价键有关，因此和半导体相关的原子平均有4个价电子。

表 1.2 构成半导体材料的主要元素

II族元素	III族元素	IV族元素	V族元素	VI族元素
		6 碳 C	7 氮 N	8 氧 O
	13 铝 Al	14 硅 Si	15 磷 P	16 硫 S

(续表)

II族元素	III族元素	IV族元素	V族元素	VI族元素
30 锌 Zn	31 镍 Ga	32 锗 Ge	33 砷 As	34 硒 Se
48 镉 Cd	49 铟 In	50 锡 Sn	51 锑 Sb	52 碲 Te

1.1.2 半导体材料的结构

物质按形态可以分为固体、液体和气体。目前使用的半导体材料主要是固体。材料内部原子的空间排列（即其结构）对材料特性有很重要的影响，例如，石墨和金刚石都是由碳元素组成的单质，但二者的原子排列结构不同，表现出的物理性质也相去甚远。

按照原子排列的有序化程度，可以将固体分为单晶、多晶和无定形三种类型。无定形材料是指内部的原子没有周期性排列结构的材料，即不存在有序排列。多晶材料则由若干呈现出周期性排列结构的小区域组成，但各区域的大小和排列结构各不相同，可称为**短程有序**。单晶材料在整个区域均呈现出周期性的排列，可称为**长程有序**。图 1.2 是无定形、多晶和单晶的结构示意图。这三种结构的材料目前在半导体器件中均有应用，如多晶硅被用来制作 MOS 结构中的一部分，在大部分情况下均使用半导体单晶来制作半导体器件。下面重点研究如何描述固体单晶的周期性。

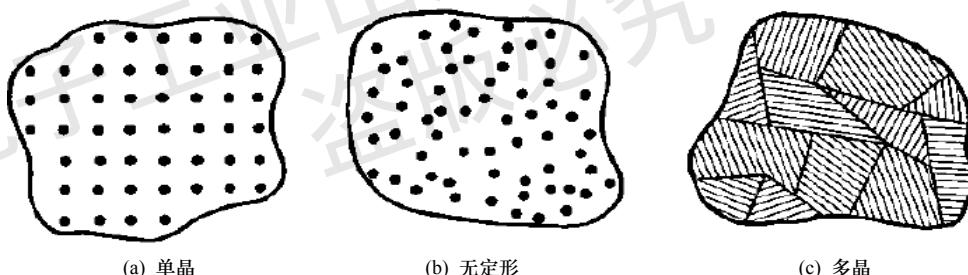


图 1.2 无定形、多晶和单晶的结构示意图

1. 晶体结构

为了描述具有周期性排列的单晶的特征，先对实际的晶体结构进行抽象和简化。若用位于原子或原子团平衡位置的一点来替代每个原子或原子团，则实际的晶体结构就可数学抽象为与实际晶体结构周期性相同的空间点阵来表示。空间点阵中的这些点被称为**格点**。对单晶材料而言，其整个点阵结构（称为**晶格**）呈现周期性。本小节要解决的问题①如下：**如何描述固体单晶结构的周期性？**

1) 格基矢与格矢

如果在晶格中选择一个格点作为坐标原点，以晶格在三个独立方向上的周期（晶格常数）为基矢建立坐标系，那么晶格中的每个格点都可以用该坐标系中的一个矢量来描述，这个矢量被称为**格矢量**，简称**格矢**，用 r 表示

$$r = sa + tb + pc \quad (1.1)$$

其中 a , b 和 c 为三个基矢量，基矢量的方向为选择的坐标方向，大小为相应方向的周期。因

此,基矢量又称**基矢**。由于单晶具有严格的周期性,其中 s, t 和 p 均为整数,因此只要确定了所有格点的格矢,就确定了整个晶格的格点分布情况。因此,完全可以用格矢来描述晶格,只不过在这种描述中格矢太多,太过复杂,而且由给出的格矢并不能直观地反映格点的排列规律,在实际中不常用格矢对晶格进行整体描述。

2) 晶胞与原胞

对于单晶晶格,原子在整个晶体中排列有序,这种有序排列对应单晶晶格的一种重要性质——平移对称性。由于每个格点周围的环境都是相同的,因此可以通过选取能反映周期性的部分格点作为对象对晶格结构进行描述。选取的这部分格点,通过平移的方法可复制出整个晶格。这一小部分格点对应的是一个小部分晶体,称为**晶胞**。所以,用晶胞可以复制出整个晶体,也可以用来描述晶格的周期性。

对于一个晶格,其晶胞选择并不唯一,但都要反映出晶体的周期性,并且可以通过在空间彼此相邻的堆积还原出晶格结构。通常,首先选择一组基矢,每个基矢的大小为各自方向上格点的排列周期,然后用这一组基矢围成一个空间,该空间即为晶胞,晶胞内分布的格点反映了晶胞的结构。显然,选择不同的基矢组,就有不同的晶胞结构。以简单的二维晶体为例,二维晶格的晶胞对应的二维空间的形状为一个平行四边形,如图1.3所示。晶胞A、B由 $(a_1, b_1), (a_1, b_2)$ 两组基矢分别围成。

对三维晶格的晶胞,基矢组包含三个三维空间的基矢,围成的空间一般为平行六面体,如图1.4所示。 a, b 和 c 为三维空间的一组基矢,它们可以是正交基矢,也可以不是正交基矢。晶胞的三个边长分别为 a, b 和 c 的长度 a, b 和 c ,它们被称为**晶格常数**。除了这三个晶格常数,三个基矢之间的夹角也是描述晶格的常数。

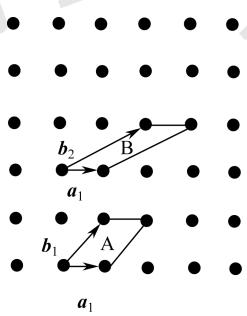


图1.3 二维晶体几个可能的晶胞

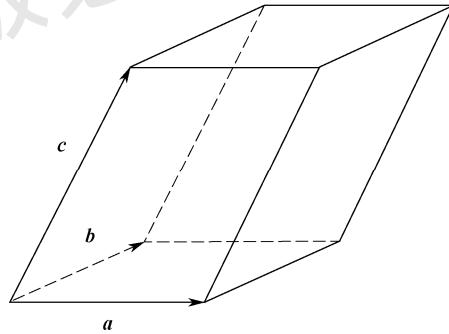


图1.4 三维晶胞示意图

原胞是用于复制整个晶体的最小晶胞。原胞的结构也不唯一,图1.3中的晶胞A和B都是原胞。由于原胞是最小的晶胞,因此选出正交边原胞的可能性要小于选出非正交边晶胞的可能性。所以,在很多时候,使用对称性更高的晶胞比原胞更方便。本小节的问题①得以解决。

3) 基本晶格结构

当晶格的晶胞为立方体时,晶格属于立方晶系,其晶格可以用直角坐标系来描述,即有

$$a = b = c \quad (1.2)$$

描述晶格的三个晶格常数大小相同。立方晶系有三个基本的晶格结构,分别是简立方、体心立方和面心立方。

简立方的晶格结构如图 1.5(a)所示，在立方晶胞的 8 个顶角各有一个格点。体心立方的晶格结构如图 1.5(b)所示，立方晶胞除 8 个顶角各有一个格点外，立方体的中心（即 4 个体对角线的交点处）还有一个格点。面心立方的晶格结构如图 1.5(c)所示，立方晶胞除 8 个顶角各有一个格点外，立方体的 6 个表面中心处还各有一个格点。可以像堆积木那样用图 1.5(a)~(c)中的晶胞分别堆出一个简立方、体心立方和面心立方的晶格。

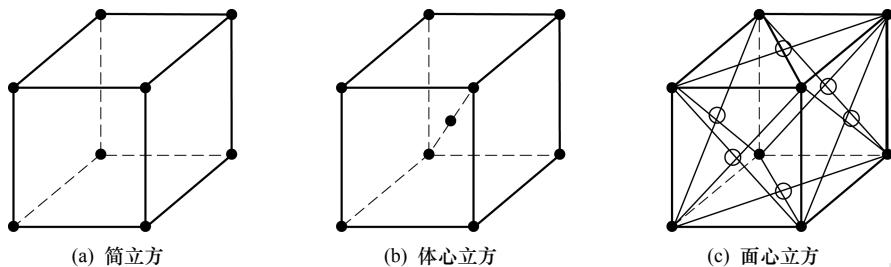


图 1.5 三种立方晶系的晶格结构示意图

根据晶格的结构和晶格常数可以计算晶体的原子体密度。原子体密度是指单位体积内包含的原子数目，可以用一个晶胞内所含的原子数除以晶胞的体积来计算。在计算过程中，原子的个数是以原子的体积百分比来计算的。例如，对于简立方结构，晶胞顶角格点所对应的原子为邻近的 8 个晶胞所共有，其体积的八分之一在该晶胞内，所以计算时只能计算为 1/8 个原子。

【例 1.1】计算简立方、体心立方和面心立方的原子体密度。

解：若晶格常数为 a ，则简立方、体心立方和面心立方的一个晶胞所含的原子数分别为

$$\text{简立方: } 8 \times \frac{1}{8} = 1$$

$$\text{体心立方: } 8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$$

$$\text{面心立方: } 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$$

所以，简立方、体心立方和面心立方的原子体密度分别为 $\frac{1}{a^3}$ 、 $\frac{2}{a^3}$ 和 $\frac{4}{a^3}$ 。

假设晶格常数 $a = 5.43\text{\AA}$ ，则相应的简立方、体心立方和面心立方的原子体密度分别为 $0.625 \times 10^{22}\text{cm}^{-3}$ 、 $1.25 \times 10^{22}\text{cm}^{-3}$ 、 $2.5 \times 10^{22}\text{cm}^{-3}$ 。

4) 晶面和米勒指数

晶体的晶格既可视为由一个个点组成的点阵结构，又可视为由分布在一系列平行平面上的格点组成的结构，这些平面被称为**晶面**。平行平面可以有不同的取法，即表示不同的晶面。

在半导体的生产工艺中，最常见的一种制作单晶硅的方法俗称拉单晶，这种方法生长得到一种类圆柱体的称为**硅锭**的单晶硅。实际中要对硅锭切片，处理成薄圆盘，称为**硅片**，硅片是生长大多数器件所用的基片。这些硅片的表面就是经过处理的晶面，不同的晶面具有不同的性能，从而影响在其上制作的器件的性能。在实际中，为了区分不同的晶面，需要对其进行参数标识。本小节要解决的问题②如下：**如何对晶体中存在的不同晶面进行参数化？**

用平面与描述晶格的坐标轴的截距来表示，是常用的命名方法，称为**米勒指数**。下面通过几个例题来说明如何对确定的晶面写出其米勒指数。

【例 1.2】用截距描述图 1.6 中阴影所示的平面。

解：图 1.6 中阴影所示的平面与三个坐标轴的截距分别是 3, 2, 5，所以可用 3, 2, 5 这组数

来表示这个平面。

【例 1.3】 用截距描述图 1.7 中阴影所示的平面。

解: 图 1.7 中阴影所示的平面与三个坐标轴的截距分别是 $\infty, 3, \infty$, 所以可用 $\infty, 3, \infty$ 这组数来表示这个平面。

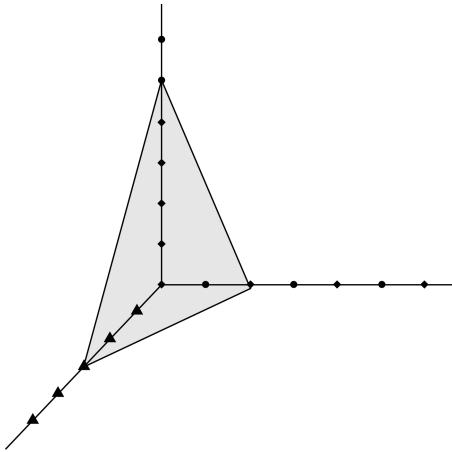


图 1.6 例 1.2 中的晶面

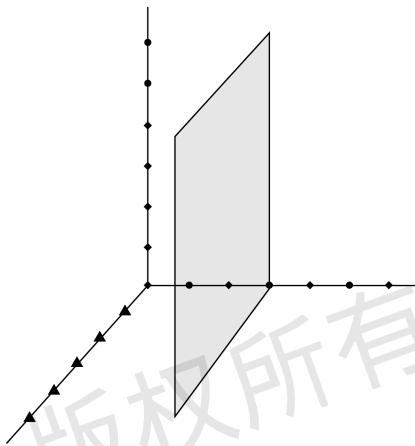


图 1.7 例 1.3、例 1.4 中的晶面

由例 1.3 可以看出, 用截距描述平面时, 若平面与某个轴平行, 则与该轴的截距为无穷大。为避免描述中出现无穷大, 可用米勒指数来描述平面。也就是说, 对平面的三个截距取倒数, 再乘以分母的最小公倍数后, 得到的三个互质整数即米勒指数。最后, 将这三个数用圆括号括起来作为平面的名称。米勒指数是命名晶面的通用方法。因此, 确定晶面的米勒指数的步骤如下:

- (1) 选择任一格点为坐标原点, 以晶胞三个方向上的周期为基矢建立坐标系, 找到晶面在三个坐标轴上的截距(以晶格常数为单位);
- (2) 取截距的倒数;
- (3) 化解为三个最小整数, 并用圆括号括起来, 得到的即为米勒指数。

【例 1.4】 用米勒指数描述例 1.3 所描述的平面。

解: (1) 图 1.7 中的阴影面在坐标轴上的三个截距分别是

$$\infty, \quad 3, \quad \infty$$

(2) 分别取三个截距的倒数, 即

$$0, \quad 1/3, \quad 0$$

(3) 乘以分母的最小公倍数, 得

$$0, \quad 1, \quad 0$$

(4) 用圆括号将(3)中的三个数括起来, 得

$$(010)$$

所以, 图 1.7 中阴影面的米勒指数为(010)。

【例 1.5】 试证明平行平面的米勒指数是相同的。

证: 设任意两个平行平面在坐标轴上的截距分别为 m, n, p 和 sm, sn, sp , 其中 m, n, p, s 均为整数。

(1) 两个平面截距的倒数分别为

$$1/m, 1/n, 1/p \quad \text{和} \quad 1/sm, 1/sn, 1/sp$$

(2) 分别乘以分母的最小公倍数, 得

$$np, mp, mn \quad \text{和} \quad np, mp, mn$$

(3) 用圆括号将(2)中的三个数括起来, 得

$$(np \ mp \ mn) \quad \text{和} \quad (np \ mp \ mn)$$

所以, 两个平行平面的米勒指数是相同的。

如果某晶面与坐标轴的截距是负值, 那么可在该截距的倒数上方加一横线表示负截距。

对对称性很高的立方晶系而言, 在很多不同米勒指数的晶面上, 原子的分布等性质是完全相同的, 即是等价的。例如, $(100), (010), (001), (\bar{1}00), (0\bar{1}0), (00\bar{1})$ 晶面均是等价的, 可用 $\{100\}$ 表示互相等价的这一组晶面。

若某平面通过某轴, 则在该轴上的截距不唯一, 此时, 可以通过另一平行平面来确定米勒指数。同样, 若某平面通过原点, 则在确定其米勒指数时, 也可选择另一平行平面来确定其米勒指数。至此, 本小节的问题②得以解决。

原子面密度是晶体的另一个重要的特征参数。原子面密度是指单位面积内原子的个数, 可以用晶胞中一个晶面内所含的原子数除以晶胞中晶面的面积来计算。在计算过程中, 原子的个数是以原子的切面的百分比来计算的。

【例 1.6】 计算晶格常数为 a 的简立方 (100) 晶面的原子面密度。

解: 该晶胞的 (100) 晶面为一个正方形, 如图 1.8 所示。

晶面顶角格点对应的原子, 其面积的四分之一在该晶胞的 (100) 晶面的正方形内, 所以计算时只能计算为 $1/4$ 个原子。正方形的面积为 a^2 , 原子面密度为

$$\frac{4 \times 1/4}{a^2} = \frac{1}{a^2}$$

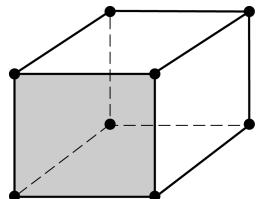


图 1.8 例 1.6 中的晶面

5) 晶向

晶体的晶格还可视为由分布在一系列平行线上的点组成。平行线

可以有不同的取法, 即平行线有不同的取向。平行线的取向被称为晶向。晶体的晶向可以用该方向的一个矢量来描述。对矢量进行分解, 确定矢量沿三个坐标轴的投影, 通常, 将矢量在坐标轴上的三个分量 h, k, l (整数) 用方括号括起来作为晶向的标记, 即 $[h k l]$, 该标记也称晶向指数。若三个分量不为整数, 则可乘以分母的最小公倍数来化为整数。类似地, 在对称性高的立方晶系中, 用方括号表示等价的一组晶向。图 1.9 所示为立方晶系中常见的三个晶向。

【例 1.7】 对一个立方晶格: (1) 写出图 1.10(a) 所示晶面的米勒指数; (2) 画出 $[011]$ 晶向。

解: (1) 如图所示, 该晶面在各坐标轴上的截距分别为 $1, -1, 3$, 按照米勒指数的计算步骤, 将以上截距取倒

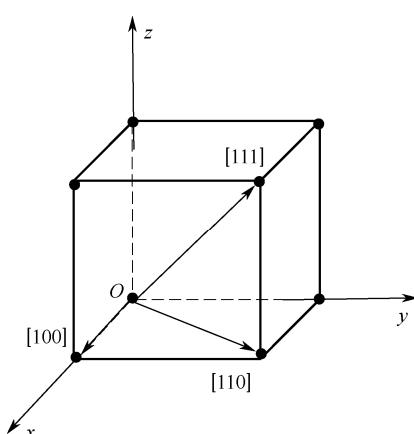


图 1.9 立方晶系中常见的三个晶向

数，并化为互质整数后的结果为(3 3 1)。

(2) [011]晶向如图 1.10(b)所示。

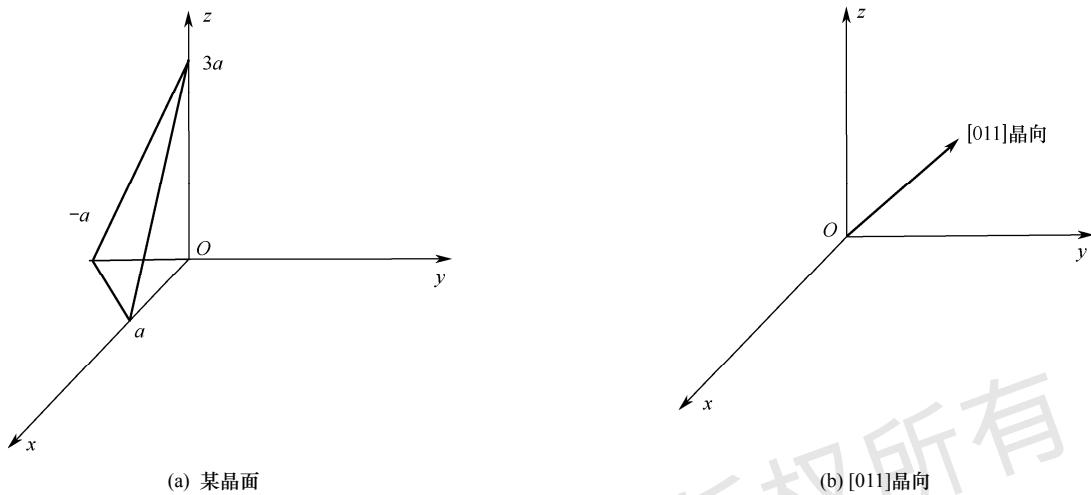


图 1.10 例 1.7 图

1.1.3 金刚石结构

下面讨论半导体材料的典型晶体结构。硅是最常用的半导体材料之一，其晶格结构要比前述的三种基本立方晶格结构复杂，为同族元素碳的金刚石结构。如图 1.11 所示，硅的晶胞为立方体，格点分布是在面心立方的基础上又增加了晶胞内的 4 个格点。本节要解决的问题①如下：金刚石晶胞中增加的这 4 个原子的具体位置是什么？

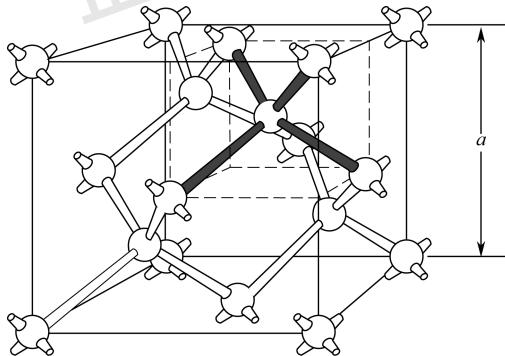


图 1.11 金刚石结构

确定这 4 个原子的位置与硅材料形成的原子价键密切相关，我们知道，硅和碳都是Ⅳ族的元素，其最外层的电子数为 4，这类元素在形成单质时，为了形成最外层有 8 个电子的稳定结构，采用两个硅原子之间共享一个电子对的方法。因此，一个硅原子的周围有 4 个硅原子和其共享电子对，以形成稳定的 8 个电子的最外层电子分布。这样，一个小单元的分布如图 1.12 所示，以这样的小单元为基本组成向外扩展，形成的就是金刚石结构。

为了保证每个硅原子都形成如图 1.12(c)所示的周围环境，图 1.12(c)中的单元以如图 1.13 所示的方式向外扩张形成晶胞，并堆积形成硅晶体。因此，图 1.13 中晶胞内的 4 个格点的位

置可以确定，其确定方法为：将晶胞分割成8个相同的小立方体，即上层和下层各4个小立方体，若上层一个对角方向的两个小立方体中心各有一个格点，则下层另一个对角方向的两个小立方体中心也各有一个格点。本小节的问题①得以解决。实际中，以图1.13为基本单元在空间上向外扩张堆积形成晶体后的晶胞，即如图1.11所示。

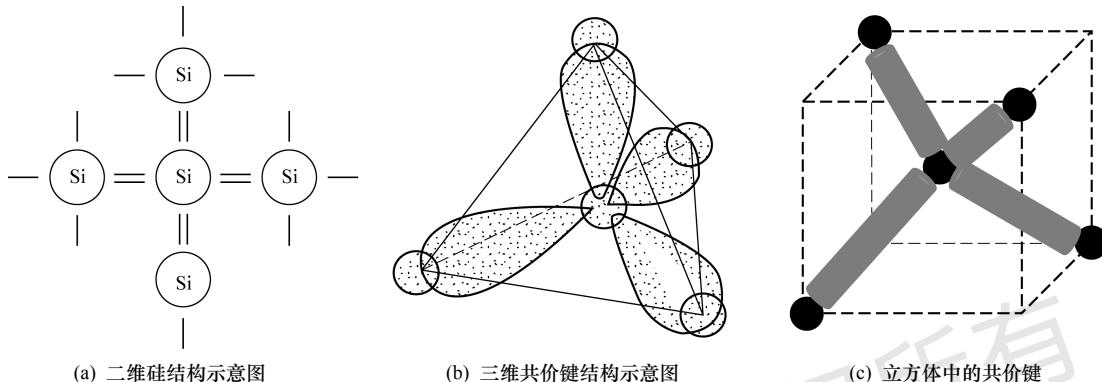


图1.12 以共价键结合的硅材料

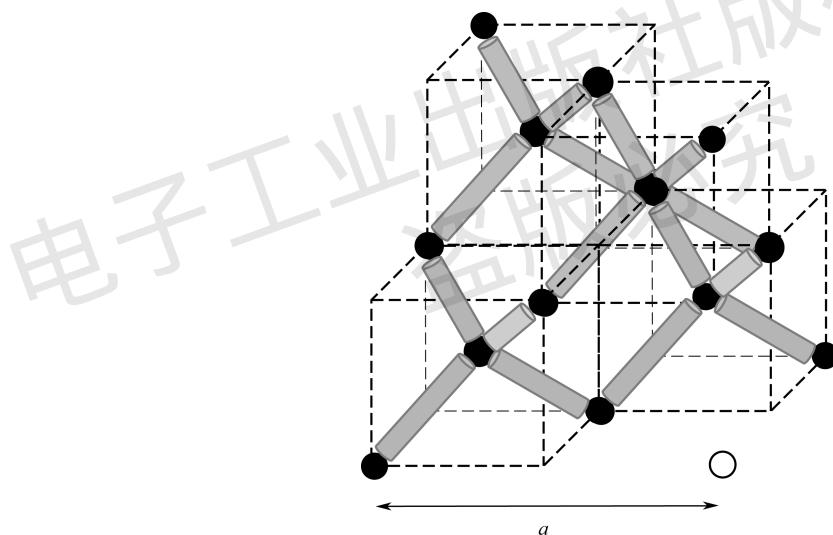


图1.13 硅的三维共价键结构单元堆积排列示意图

金刚石的晶胞结构也可视为由两套面心立方结构通过适当平移叠加相互嵌套而成。具体地说，一套面心立方按统一方法平移时，其中的4个格点会移入晶胞体内，为如图1.11所示晶胞内的4个格点，其余格点则被移离晶胞。这样，原面心立方及其移入的4个格点就构成了金刚石的晶胞结构。平移方法如下：沿晶胞三条边依次平移 $1/4$ 晶胞边长，即沿对角线方向平移 $1/4$ 对角线长度。

【例1.8】假设刚开始有两套晶格常数相等的面心立方结构重合在一起，其中一套面心立方不变，另一套面心立方按照下面的步骤进行移动。若面心立方晶胞依次向右、向后和向上各平移 $1/4$ 晶胞边长，(1) 平移的面心立方的哪些格点会离开原晶胞？哪些格点会进入原晶胞内部？(2) 移入原晶胞的格点的位置是哪里？

解:(1)如图1.11所示,金刚石晶胞涉及的原子为面心立方的8个顶角原子和6个面心原子,再加上体内的4个原子,共18个原子。面心立方涉及的原子数目为14个。在如图1.5(c)所示的面心立方中,当向右平移 $1/4$ 晶胞边长时,晶胞右表面的5个原子离开原晶胞;当向后平移 $1/4$ 晶胞边长时,晶胞后表面的3个原子离开原晶胞;当向上平移 $1/4$ 晶胞边长时,晶胞上表面的2个原子离开原晶胞。这样,共有10个原子离开原晶胞。移入原子的数目为 $14 - 10 = 4$ 个,即4个原子被移入原晶胞体内。

(2)移入原晶胞体内的原子,是原面心立方的左下前顶角原子和前表面、左表面和下底面的三个面心原子。将原晶胞等分为8个小立方体,立方体的边长为 $a/2$,上层有4个小立方体,下层有4个小立方体。原晶胞左下角原子位于下层左前方小立方体的左下前角,平移后进入下层左前小立方体内的中心;原晶胞下底面中心原子位于下层右后方小立方体的左下前角,平移后进入下层右后小立方体内的中心;原晶胞左表面中心原子位于上层左后方小立方体的左下前角,平移后进入上层左后小立方体内的中心;原晶胞前表面中心原子位于上层右前方小立方体的左下前角,平移后进入上层右前小立方体内的中心。

至此,本小节的问题①得以解决,我们也在问题①的解决过程中全面认识和了解了金刚石结构。

【例1.9】试确定金刚石的一个晶胞所含的原子数目。

解:面心立方晶胞所含的原子数目为 $8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$ 个,再加上体内的4个原子,所以确定金刚石的一个晶胞所含的原子数目为8个。

闪锌矿结构与金刚石结构相同,区别在于其晶格中有两类原子。例如,GaAs为闪锌矿结构。在闪锌矿晶胞中,晶胞内为一种原子,晶胞顶角和面心则为另一种原子;对于闪锌矿中的任何一个原子,离它最近的原子均为另一类原子,即每个原子都被另一类原子包围着。这种结构适合化合物半导体这种具有部分离子键的共价晶体采用。4个最近邻原子的基本结构决定了半导体的典型结构是金刚石结构或闪锌矿结构。

【例1.10】已知硅的晶格常数为 5.43\AA ,求其结构中最近邻原子之间的距离。

解:根据硅的金刚石结构可知,如图1.11所示,其最近邻原子之间的距离是小立方体的对角线的一半,是整个晶胞的对角线的四分之一,所以最近邻原子之间的距离为 $a\sqrt{3}/4 \approx 2.35\text{\AA}$ 。

至此,本章的任务(一)完成。

1.1.4 固体的缺陷与杂质

上面描述的半导体晶体结构均为理想晶体结构,即由特定的原子或分子按照理想的单晶结构排列而成。在实际的晶体中,一方面,实际结构与理想结构存在差异,即存在结构缺陷,另一方面,构成晶体的原子中混入了其他杂质,即存在杂质缺陷。结构缺陷或杂质缺陷改变了晶体的组成或结构,也必然改变了晶体的性质,因此,也可以人为地通过它们实现所需要的某些晶体特性。

1. 固体中的结构缺陷

晶体中实际原子的位置与理想结构中的原子分布不一致,属于结构缺陷。热振动使原子无规则运动,导致原子的排列规律性被破坏,这种结构缺陷是始终存在的。当然,也可以将热振动导致的缺陷视为晶体的热特性来处理。此外,晶体的结构缺陷都是由晶体生长过程中

的各种因素造成的。按照形成缺陷的维度不同，可以分为点缺陷、线缺陷和面缺陷三大类。

点缺陷可以分成两类：一类是原子缺失，即空位，是格点位置原子缺失，如图1.14(a)所示；另一类是填隙缺陷，即非格点位置有原子填充，如图1.14(b)所示。无论是空位还是填隙，可以是一个原子，也可以是多个原子。

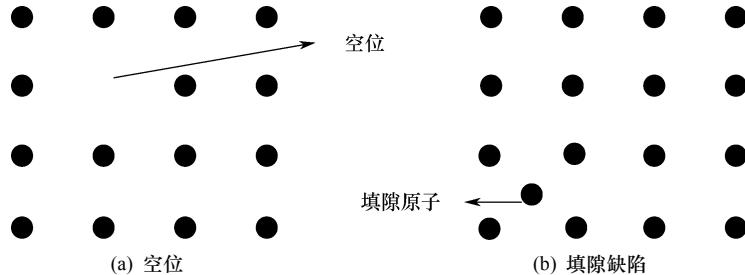


图1.14 晶体中的点缺陷

如图1.15所示为二维晶体的线缺陷示意图；另外，还有错位、扭转等更复杂的结构缺陷。

2. 固体中的杂质缺陷

在实际的晶体中，也可能出现除构成物质基本原子外的其他杂质原子。杂质原子可以占据正常格点的位置，也可以填充在非正常格点的位置，前一种杂质被称为替位杂质，后一种杂质被称为填隙杂质，如图1.16(a)和(b)所示。

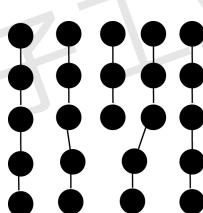


图1.15 二维晶体的线缺陷示意图

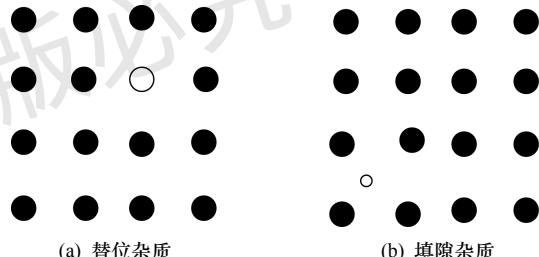


图1.16 半导体中的杂质

杂质的出现会改变晶体的结构，从而改变晶体的性质。一般来说，当杂质原子的半径比半导体材料的基本原子小得多时，杂质会以填隙的形式存在；当杂质原子的半径和半导体材料的基本原子相当、最外层电子数相似时，会以替位的形式存在于半导体中。晶体中的杂质有人为有意掺入的，也有工艺过程中其他因素产生的。半导体中用来改变其电学特性的杂质均是人为有意掺入的。

1.2 量子力学初步

半导体的电特性与晶体中的电子运动状态有关。描述和处理原子尺度的晶体中电子运动状态所用的理论是量子力学，所以量子力学也是半导体物理与器件的基础。本节简要介绍量子力学的分析方法，为理解半导体能带奠定基础。本节要完成的**任务1**如下：**确定硅原子中电子的运动状态。**

1.2.1 量子力学的基本原理

首先介绍面向半导体器件的量子力学的三个基本原理^[1]，具体内容如下。

1. 能量量子化

1900年，普朗克为解释黑体辐射光谱实验中的实验规律，提出了一个理论上与实验观察的黑体辐射光谱相符合的经验公式，该公式基于热辐射能量不连续的假设，即热辐射能量是以所谓的量子的能量为单位的，辐射能量必须是量子能量的整数倍。量子的能量为 $E = h\nu$ ，其中 ν 为辐射的频率， $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ 为普朗克常数。根据这一假设，普朗克成功地解决了黑体辐射问题。

1905年，爱因斯坦为解释光电效应，提出光波也由分立粒子组成，即光波的能量也以光量子（简称光子）能量为单位，光能量也是光量子能量的整数倍。光子的能量也为 $E = h\nu$ 。根据这一假设，爱因斯坦成功地解释了光电效应。光的能量量子化揭示了光的粒子性的一面。

2. 波粒二象性

1925年，德布罗意在其博士论文中提出了物质波这一概念的猜想，认为不仅电磁辐射具有波粒二象性，一切微观粒子均伴随着一种波，即一个微观粒子的行为也可以视为波的传播。这种波就是所谓的德布罗意波，也称实物波，其波长为

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (1.3)$$

式中， h 为普朗克常数， p 为粒子动量。式 (1.3) 描述了微观粒子的动量和其对应的德布罗意波的波长之间的关系，即反映了微观粒子的粒子性和波动性的联系，这就是所谓的波粒二象性。

1927年，戴维孙和革末通过实验证明了物质波的存在，在实验中，电子束照射镍单晶的表面，当电子能量合适时，在对应的德布罗意波长与镍单晶的最近邻原子间距相比拟时，实验观察到的电子角分布与光的衍射图像相类似，存在电子强度的最大值和最小值，且其对应的电子强度最值坐标可在德布罗意波长的假设下由理论预测出。

对于光波，光子的动量也可表示为

$$p = \frac{h}{\lambda} \quad (1.4)$$

式中， λ 为光波的波长。式 (1.4) 反映的是光的波粒二象性。

【例 1.11】 电子的速度为 10^6 cm/s ，计算其对应的德布罗意波长。

解：电子的动量为

$$p = mv = 9.11 \times 10^{-31} \times 10^6 = 9.11 \times 10^{-25} \text{ kg}\cdot\text{m/s}$$

德布罗意波长为

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{6.626 \times 10^{-34}}{9.11 \times 10^{-25}} \approx 7.27 \times 10^{-10} \text{ m}$$

利用波粒二象性可对微观粒子进行波的描述，因此这是用波来表示电子运动状态的基础。

3. 不确定原理

描述微观粒子的粒子性的物理量包括位置、坐标、时间、动量和能量等。对于那些高速运动的微观粒子，不能精确地确定这些物理量，所以也不能精确地描述其运动状态。1927年，海森堡提出了不确定原理，给出了这些不能精确确定状态的亚原子粒子的物理量不确定性的关系。用不确定关系表示的一对物理量称为**共轭量**。

同一粒子的坐标和动量为一对共轭量，它们的不确定性之间的关系为

$$\Delta p \Delta x \geq \hbar \quad (1.5)$$

式中， $\Delta p, \Delta x$ 分别为粒子动量的不确定性和粒子坐标的不确定性， $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.054 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ ，

称为**修正普朗克常数**。式 (1.5) 表明，对同一粒子不可能同时确定其动量和坐标。

同一粒子的能量和有此能量的时间也为一对共轭量，它们的不确定性之间的关系为

$$\Delta E \Delta t \geq \hbar \quad (1.6)$$

式中， $\Delta E, \Delta t$ 分别为粒子能量的不确定性和粒子有此能量的时间不确定性。式 (1.6) 表明，对同一粒子不可能同时确定其能量和有此能量的时间。

【例 1.12】 某电子的坐标不确定性为 10\AA ，试求其动量不确定性。

解：电子动量的不确定性为

$$\Delta p \geq \frac{\hbar}{\Delta x} = \frac{1.05 \times 10^{-34}}{10 \times 10^{-10}} = 1.05 \times 10^{-25} \text{ kg}\cdot\text{m/s}$$

如果从测量的角度来理解不确定原理，意味着测量粒子动量的误差越小，同时测量粒子的位置坐标的误差就越大。对其他共轭量也可以这样理解。由于无法精确地确定一个电子的准确坐标，所以我们将在下一节中用概率密度函数来表示电子的位置。

1.2.2 薛定谔方程及其波函数的意义

波粒二象性只确定了德布罗意波的波长（或频率）。1926 年，薛定谔在普朗克的量子化假设和德布罗意的物质波假设的前提下建立了薛定谔方程。本小节要完成的**任务①**和**任务②**分别如下：**德布罗意波用什么量如何描述波的传播？描述德布罗意波的量满足什么样的方程式？**这些都是量子力学需要解决的基本问题。

1. 波函数与波方程

经典的波都可用明确的物理量来表示，如表示机械波时所用的物理量为位移，表示电磁波时所用的物理量为电场强度和磁场强度。这些表示波的物理量随时间和空间变化，即用时间和空间的函数（描述波的波函数）来描述。对德布罗意波，虽然没有确定的物理量与之对应，但是可以用一个函数来表示，这个函数即所谓的**波函数**。

薛定谔用这种波函数来描述电子的运动，并推导出了这种波的波动方程，即所谓的**薛定谔方程**。一维非相对论薛定谔方程可以表示为

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x,t)}{\partial x^2} + V(x)\psi(x,t) = j\hbar \frac{\partial \psi(x,t)}{\partial t} \quad (1.7)$$

式中， $\psi(x,t)$ 为波函数， $V(x)$ 为势函数， j 为虚数单位。

分离式 (1.7)，设

$$\psi(x,t) = \psi(x)\varphi(t) \quad (1.8)$$

将式(1.8)代入式(1.7)得

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\varphi(t)\frac{\partial^2\psi(x)}{\partial x^2} + V(x)\psi(x)\varphi(t) = j\hbar\psi(x)\frac{\partial\varphi(t)}{\partial t} \quad (1.9)$$

将式(1.9)两边同时除以波函数,有

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{\psi(x)}\frac{\partial^2\psi(x)}{\partial x^2} + V(x) = j\hbar\frac{1}{\varphi(t)}\frac{\partial\varphi(t)}{\partial t} \quad (1.10)$$

式(1.10)的左边和右边分别是空间和时间的函数,所以它们只有一个选择:必须等于一个与t和x无关的常数。令

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{\psi(x)}\frac{\partial^2\psi(x)}{\partial x^2} + V(x) = \eta \quad (1.11a)$$

$$j\hbar\frac{1}{\varphi(t)}\frac{\partial\varphi(t)}{\partial t} = \eta \quad (1.11b)$$

式中, η 为常数。式(1.11b)的解为

$$\varphi(t) = e^{-j\frac{\eta}{\hbar}t} \quad (1.12)$$

式(1.12)是复数形式简谐波随时间变化的因子 $e^{-j\omega t}$, ω 为简谐波的角频率,有

$$\frac{\eta}{\hbar} = \omega = 2\pi\nu \rightarrow \hbar\nu = E \quad (1.13)$$

所以 η 是粒子的总能量E,于是式(1.12)变为

$$\varphi(t) = e^{-j\frac{\eta}{\hbar}t} = e^{-j\omega t} = e^{-j\frac{E}{\hbar}t} \quad (1.14)$$

同时,式(1.11a)变为

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{\psi(x)}\frac{\partial^2\psi(x)}{\partial x^2} + V(x) = E \quad (1.15)$$

式(1.15)是与时间无关的波函数部分满足的方程,被称为定态薛定谔方程。在确定势函数后,由定态薛定谔方程可以求解出定态波函数,进而得到描述粒子状态的波函数。

2. 波函数的物理意义——概率波

波函数本身并不代表一个实际的物理量,那么波函数和其描述的对象之间有什么关系呢?波函数有什么意义呢?1926年,马克斯-波恩提出了一个假设,认为 $|\psi(x,t)|^2$ 是在x处发现粒子的概率密度函数,且

$$|\psi(x,t)|^2 = \psi(x,t) \cdot \psi^*(x,t) \quad (1.16)$$

其中 $\psi^*(x,t)$ 为波函数的复共轭,即

$$\psi^*(x,t) = \psi^*(x)\varphi^*(t) = \psi^*(x)e^{j\frac{E}{\hbar}t} \quad (1.17)$$

于是可得

$$|\psi(x,t)|^2 = \psi(x)e^{-j\frac{E}{\hbar}t}\psi^*(x)e^{j\frac{E}{\hbar}t} = \psi(x)\psi^*(x) \quad (1.18)$$

式(1.18)表示概率密度函数与时间无关。这正好反映了不能在确定的时间确定粒子的

位置(不确定原理),而只能用概率密度函数确定粒子在整个时间段内在确定位置出现的概率。

波函数虽然不是实际物理量,但由它可确定粒子的概率密度,所以用波函数可以表示粒子的一种状态。不同的波函数代表粒子的不同状态,用波函数表示的状态称为**量子态**。至此,本小节的**任务①**和**任务②**完成。

3. 归一化条件和边界条件

1) 归一化条件

一维空间中的粒子必定在一维空间中,所以有

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x)\psi^*(x)dx = 1 \quad (1.19)$$

利用式(1.19)可对波函数进行归一化。同时,它也是确定波函数中待定系数的一个条件。

2) 边界条件

对于能量有限、势函数也有限的粒子,其波函数及其一阶导数还应满足单值、有限和连续的条件,即有

$$\psi_1 \Big|_{x=x_1} = \psi_2 \Big|_{x=x_1} \quad (1.20)$$

和

$$\frac{\partial\psi_1}{\partial x} \Big|_{x=x_1} = \frac{\partial\psi_2}{\partial x} \Big|_{x=x_1} \quad (1.21)$$

式(1.20)和式(1.21)中的 x_1 为**边界**。

因为粒子在确定位置的概率是确定的,不可能出现两个概率,所以波函数必须单值;由概率的意义可知,概率不可能无限,所以波函数是有限的;波函数必须连续,是因为其一阶导数必须存在,所以波函数单值、有限和连续。由式(1.15)可知,因为 E 和 V 有限,波函数的二阶导数必有限,所以要求波函数的一阶导数连续;波函数的一阶导数与粒子动量有关,所以波函数的一阶导数也必须单值、有限。

在求解薛定谔方程时,可以利用边界条件确定波函数中的待定系数。用波函数描述的粒子已经不是经典意义上的粒子,用波函数可以表示粒子的状态并揭示粒子的量子特性。

1.2.3 薛定谔方程的应用——自由电子与束缚态电子

处于不同势函数的电子表现出不同的状态,通过求解薛定谔方程并利用边界条件,可以求出描述电子运动状态的波函数。原理上说,使用薛定谔方程求解并不难。然而事实上,我们只能对一些做了一定近似的简单问题严格求解薛定谔方程,其余情形通常得不到薛定谔方程的精确解。但是,仍然可以在不必实际求解系统波函数的前提下,由薛定谔方程有解的约束条件得到关于系统允许能量的相关信息。

在本小节中,将讨论两种不同势函数下的薛定谔方程的具体形式并尝试求解它,以便在这个过程中了解量子力学的分析方法。本小节要完成的**任务①**如下:**求解一个自由状态和一个束缚态下薛定谔方程的简单例子,并对比这两种状态的不同。**

1. 自由电子的状态

在一维空间中运动的电子没有受到任何外力,其势函数为常量。为简单起见,可设 $V=0$ 。

这样, 能量为 E 的电子满足的定态薛定谔方程变为其最简单的形式

$$\frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} \psi(x) = 0 \quad (1.22)$$

其解为

$$\psi(x) = A \exp\left[\frac{jx\sqrt{2mE}}{\hbar}\right] + B \exp\left[-\frac{jx\sqrt{2mE}}{\hbar}\right] \quad (1.23)$$

若令

$$k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \quad (1.24)$$

同时根据自由电子的情况以及德布罗意关系, 有

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

式中, λ 为波长, 将 k 称为 **波数**, 指 2π 长度上出现的全波数目。这样, 式 (1.23) 就可写成

$$\psi(x) = A \exp[jkx] + B \exp[-jkx] \quad (1.25)$$

式中, A, B 为待定常数, 加上与时间有关的因子 $\varphi(t) = e^{-j\omega t}$ 后, 整个波函数成为

$$\psi(x, t) = A \exp[j(kx - \omega t)] + B \exp[-j(kx + \omega t)] \quad (1.26)$$

若 $B = 0$, 则式 (1.26) 简化为

$$\psi(x) = A \exp[j(kx - \omega t)] \quad (1.27)$$

式 (1.27) 是沿 $+x$ 方向传播的行波, 对应于沿 $+x$ 方向运动的电子。波的波数为 k , 电子的能量为 E , 动量为 p , 能量和动量与波数的关系分别为

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad p = m \frac{2E}{\hbar} = \sqrt{2mE} = \hbar k \quad (1.28)$$

当自由电子的状态用波函数来描述时, 对应于行波。式 (1.28) 中的波数 k 不同, 代表不同的波函数, 即代表不同的电子状态。由于波数可以连续取值, 根据式 (1.24), 相应的电子能量也可以连续取值, 所以意味着电子允许的状态是连续的。

同样, 若 $A = 0$, 则式 (1.26) 简化为

$$\psi(x) = B \exp[-j(kx + \omega t)] \quad (1.29)$$

式 (1.29) 是沿 $-x$ 方向传播的行波, 对应于沿 $-x$ 方向运动的电子。式 (1.29) 中的波数 k 不同, 代表不同的波函数, 即代表不同的电子状态。同样, 波数和电子能量连续取值, 所以电子允许的状态是连续的。

对于自由电子, 其波函数为式 (1.27) 或式 (1.29)。若只区分不同的状态而不关心每个状态的细节, 即不关心每个状态的波函数或概率密度, 则可用 k 的值来表示电子的状态, 不同的 k 代表不同的状态。显然, 对于同一个 k , 波函数可以是式 (1.27), 也可以是式 (1.29), 一个是沿 $+x$ 方向传播的行波, 一个是沿 $-x$ 方向传播的行波, 代表两个状态。这意味着同一个 k 可以表示两个行波状态, 这两个状态只是传输方向相反。

【例 1.13】 某自由电子在一维空间中运动, 速度为 10^7 m/s , 试确定:

- (1) 电子的能量 E ;
- (2) 波数 k 、波长 λ 和角频率 ω , 并写出其波函数。

解: (1) 该电子的能量为

$$E = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2} \times 9.11 \times 10^{-31} \times (10^7)^2 \approx 4.555 \times 10^{-17} \text{ J}$$

(2) 该自由电子的波数为

$$k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} = \frac{\sqrt{2 \times 9.11 \times 10^{-31} \times 4.555 \times 10^{-17}}}{1.054 \times 10^{-34}} \approx 8.63 \times 10^{10} \text{ m}^{-1}$$

对应的波长为

$$\lambda = \frac{2\pi}{k} = \frac{2\pi}{8.63 \times 10^{10}} \approx 0.728 \times 10^{-10} \text{ m}$$

角频率为

$$\omega = \frac{E}{\hbar} = \frac{4.555 \times 10^{-17}}{1.054 \times 10^{-34}} = 4.322 \times 10^{17} \text{ s}^{-1}$$

当电子沿+x方向运动时，其波函数为

$$\psi(x, t) = A \exp[j(8.63 \times 10^{10}x - 4.322 \times 10^{17}t)]$$

当电子沿-x方向运动时，其波函数为

$$\psi(x, t) = B \exp[-j(8.63 \times 10^{10}x - 4.322 \times 10^{17}t)]$$

由例1.13可以看出，自由电子的波函数为行波，波数确定，波函数就确定，且对应两个波函数，即两个状态。换句话说，自由电子的两个状态对应同一个波数k，也对应同一个能量E。这种电子能量确定的状态被称为**能量本征态**，波函数是能量本征态的波函数，能量值被称为**能量本征值**。

对式(1.27)描述的波函数，其对应的概率密度函数为 $\psi(x, t)\psi^*(x, t) = AA^*$ ，是一个与坐标无关的常量，这一结论与不确定原理相符合，即动量完全确定的粒子在空间中的位置是完全不确定的，这种空间位置的完全不确定就是自由状态。

2. 束缚态电子的状态

下面讨论束缚态粒子的典型极端例子——一维无限深势阱中的电子，其运动空间被限制在一维无限深势阱内。

若电子处在如图1.17所示的一维无限深势阱中，II区的势函数为零，I区、III区的势函数为 ∞ ，由于电子能量有限，因此电子不能在I区和III区存在，而只能处在II区，所以I区和III区的波函数为0。这样，只需求出II区中的波函数，利用边界条件即可求出波函数的具体形式，从而确定一维无限深势阱中电子的状态。

II区的势函数 $V=0$ ，则一维定态薛定谔方程变为

$$\frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} \psi(x) = 0 \quad (1.30)$$

其通解可以写成

$$\psi(x) = A \cos(kx) + B \sin(kx) \quad (1.31)$$

虽然式(1.30)和式(1.22)的形式相同，但考虑到在一维无限深势阱环境下，其解选择为如式(1.31)所示的驻波解要比选择为如式(1.23)所示的行波解更合适。在式(1.31)中，

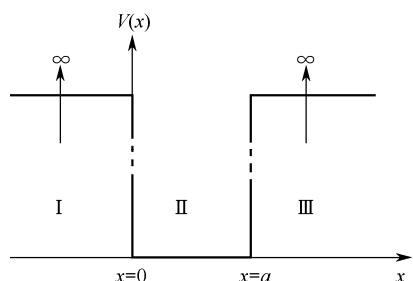


图1.17 一维无限深势阱的势函数

A 和 B 为待定常数, 且

$$k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (1.32)$$

式中, k 为波数, λ 为波长。

在 $x=0$ 处, 波函数的边界条件为

$$\psi(x)|_{x=0} = 0 \quad (1.33)$$

将式 (1.31) 代入式 (1.33) 得

$$\psi(0) = A \cos(k \cdot 0) + B \sin(k \cdot 0) = A = 0 \quad (1.34)$$

于是式 (1.31) 变为

$$\psi(x) = B \sin(kx) \quad (1.35)$$

式 (1.35) 为驻波, 是一维无限深势阱中电子的能量本征状态的定态波函数。

根据 $x=a$ 处波函数的边界条件, 有

$$\psi(x)|_{x=a} = 0 \quad (1.36)$$

将式 (1.35) 代入式 (1.36), 得

$$\psi(a) = B \sin(ka) = 0 \quad (1.37)$$

因为 $B \neq 0$, 所以有

$$ka = n\pi, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1.38)$$

即

$$k = \frac{n\pi}{a}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1.39)$$

显然, k 为离散取值。

利用式 (1.19) 的归一化条件, 对式 (1.35) 的波函数进行归一化, 有

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x) \psi^*(x) dx = \int_0^a B \sin(kx) \cdot B^* \sin(kx) dx = 1 \quad (1.40)$$

积分得

$$B = \sqrt{\frac{2}{a}} \quad (1.41)$$

这样, 一维无限深势阱中电子的波函数就被完全确定, 即

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin kx = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi}{a} x \quad (1.42)$$

一维无限深势阱中电子的行为是受势阱限制的, 所以其状态属于束缚态, 以此区别于自由电子的状态。从式 (1.42) 可以看出, 波数不同就代表不同的束缚态, 且波数是离散取值的。

对于一维无限深势阱中的电子, 若只区分不同的束缚态, 则可以用 k 的取值来表示, 不同的 k 代表不同的状态。因为 k 是离散的, 且其取值与一个整数 n 相关, 所以也可以用 n 的取值来表示电子的状态, 这个整数 n 也称 **量子数**。所以, 一维无限深势阱中电子的状态可以用一个量子数来表述。

利用式 (1.32) 和式 (1.39) 可得

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{2ma^2} = \frac{\hbar^2 n^2}{8ma^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1.43)$$

可见，一维无限深势阱中的电子处于束缚态，其能量也是量子化的，即其能量也与量子数 n 有关。一维无限深势阱中的电子的概率密度函数为

$$\psi(x)\psi^*(x)=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{n\pi}{a}x\cdot\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{n\pi}{a}x=\frac{2}{a}\sin^2\frac{n\pi}{a}x \quad (1.44)$$

式(1.44)表明，一维无限深势阱中的电子在不同位置的概率密度是不同的。

【例 1.14】 一维无限深势阱的宽度为 8Å ，试求能量最低的 5 个量子态的波数和能量。

解：一维无限深势阱中电子的能量为

$$E=\frac{\hbar^2 k^2}{2m}=\frac{\hbar^2(n\pi)^2}{2ma^2}=\frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{2ma^2}=\frac{\hbar^2 n^2}{8ma^2}, \quad n=1,2,3,\dots$$

当 $n=1, 2, 3, 4, 5$ 时，分别对应能量最低的 5 个量子态，其能量为

$$\begin{aligned} E &= \frac{\hbar^2 n^2}{8ma^2} = \frac{(6.625 \times 10^{-34})^2 n^2}{8 \times 9.11 \times 10^{-31} \times (8 \times 10^{-10})^2} = 9.41 \times 10^{-15} n^2 \\ &= 9.41 \times 10^{-15} \text{ J}, \quad n=1 \\ &\approx 3.76 \times 10^{-14} \text{ J}, \quad n=2 \\ &\approx 8.47 \times 10^{-14} \text{ J}, \quad n=3 \\ &\approx 1.51 \times 10^{-13} \text{ J}, \quad n=4 \\ &\approx 2.35 \times 10^{-13} \text{ J}, \quad n=5 \end{aligned}$$

对应的波数为

$$k=\frac{n\pi}{a}=\begin{cases} \frac{\pi}{8} \times 10^{10} \text{ m}^{-1}, & n=1 \\ \frac{\pi}{4} \times 10^{10} \text{ m}^{-1}, & n=2 \\ \frac{3\pi}{8} \times 10^{10} \text{ m}^{-1}, & n=3 \\ \frac{\pi}{2} \times 10^{10} \text{ m}^{-1}, & n=4 \\ \frac{5\pi}{8} \times 10^{10} \text{ m}^{-1}, & n=5 \end{cases}$$

对于一维无限深势阱中的电子，一个量子态用一个量子数表示。量子数不同，代表有不同的量子态。

【例 1.15】 试确定一维无限深势阱中量子数 $n=8$ 的量子态的波函数。

解：量子数 $n=8$ 的量子态的波数为

$$k=\frac{n\pi}{a}=\frac{8\pi}{a}$$

所以其波函数为

$$\psi(x)=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{8\pi}{a}x$$

对于二维无限深矩形势阱，其波函数可以通过解二维定态薛定谔方程来确定，但根据一维无限深势阱的波函数可以猜测出二维无限深矩形势阱的波函数为

$$\psi(x,y)=A\sin\frac{n\pi}{a}x\sin\frac{m\pi}{b}y \quad (1.45)$$

式中, A 为待定常数, 可用归一化条件来确定, a 和 b 分别为矩形无限深势阱的长和宽, n, m 分别为正整数。式(1.45)中的一组 n, m 就确定了一个波函数, 对应了一个量子态, n, m 称为**量子数**。所以, 二维无限深矩形势阱中电子的量子态可用两个量子数组成的量子数组来表示。例如, $(2, 3)$ 表示一个量子态, 其波函数为式(1.45), 其中 $n = 2, m = 3$ 。当然, 波数和能量的取值也与量子数有关, 所以能量和波数也是量子化的, 这是电子处于束缚态的特性。

同样, 可以猜测出三维无限深长方体势阱的波函数, 在此不再列出。但是, 其波函数中一定包含三个正整数, 即三个量子数。所以, 也可用由三个量子数组成的量子数组表示三维无限深势阱中的量子态。

总之, 处于束缚态的电子, 其能量和波数都是量子化的, 所以可以用波函数来表示量子态, 也可以用量子数组来表示量子态。用波函数表示的量子态反映了量子态的细节, 如可确定每个位置的概率密度; 还可以用波数或能量来区分不同的量子态, 这种区分方法更粗糙, 因为可能存在一些不同的量子态具有相同的能量或波数的情况, 这些量子态无法用能量或波数来区分。进一步简化为用量子数表示量子态, 没有反映量子态的细节, 但是从区分量子态的角度看, 这种表示更简洁。

1.2.4 薛定谔方程的应用——单电子原子中电子的状态

最简单的原子是单电子原子, 即氢原子, 它只包含一个电子。确定其势函数后, 原则上可以精确地解出其波函数, 确定电子可能的运动状态。但其求解过程较为复杂和烦琐, 为方便起见, 在此不具体求解波函数, 而只关注求解过程得出的一些重要结论, 如表示其量子态的量子数及各量子数之间的关系。本小节要解决的问题①如下: **如何确定单电子原子中电子的状态呢?**

1. 单电子原子的势函数

单电子原子由一个带正电的质子和围绕它运动的一个电子组成。电子位于在质子中形成的势场中, 其势函数为

$$V(r) = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (1.46)$$

式中, e 为电子电量, ϵ_0 为真空介电常数。

2. 波函数、量子态、量子数与原子轨道

单电子原子的势函数是球对称的, 在球坐标系下表示更简单, 也便于在求解薛定谔方程时使用边界条件, 所以求解波函数变换为球坐标系下的三维薛定谔方程。

球坐标系下的三维定态薛定谔方程为

$$\frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \cdot \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \cdot \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{2m_0}{\hbar^2} [E - V(r)] = 0$$

用球坐标系下的三维定态薛定谔方程求解波函数的意义在于区分电子的状态。一个确定的波函数对应一个确定的电子运动状态, 即量子态。如果波函数的形式或者其中的参数不同, 即为不同的波函数, 那么它们表示不同的电子运动状态(量子态)

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi) \quad (1.47)$$

可将式(1.47)代入球坐标系下氢原子中电子满足的薛定谔方程,分离变量,由前面的分析可知,电子在三维空间中受限,因此,波函数必含三个整数,即三个量子数。在球对称势函数情况下,波函数中的三个整数 n, l, m 分别与 r, θ, ϕ 相关。这三个量子数的关系为

$$\left. \begin{array}{l} n=1,2,3,\dots \text{ 主量子数} \\ l=0,1,2,\dots,n-3,n-2,n-1 \text{ 角量子数} \\ |m|=0,1,\dots,l-3,l-2,l-1,l \text{ 磁量子数} \end{array} \right\} \quad (1.48)$$

这样,就可以用一组量子数对应一个波函数,也对应一个量子态。不同的量子数组对应不同的波函数和量子态。

【例 1.16】 分别计算 $n=1, n=2, n=3$ 时的量子态数。

解: 当 $n=1$ 时, $l=0, m=0$, 所以只有一组量子数 $(1, 0, 0)$, 对应一个量子态。

当 $n=2$ 时, $l=0, 1$; 当 $l=0$ 时, $m=0$; 当 $l=1$ 时, $m=0, -1, 1$ 。所以有如下 4 组量子数

$$(2, 0, 0), (2, 1, 0), (2, 1, -1), (2, 1, 1)$$

对应 4 个量子态。

当 $n=3$ 时, $l=0, 1, 2$; 当 $l=0$ 时, $m=0$; 当 $l=1$ 时, $m=0, -1, 1$; 当 $l=2$ 时, $m=-2, -1, 0, 1, 2$ 。所以有如下 9 组量子数

$$(3, 0, 0), (3, 1, 0), (3, 1, -1), (3, 1, 1), (3, 2, -1), (3, 2, -1), (3, 2, 0), (3, 2, 1), (3, 2, 2)$$

对应 9 个量子态。

例 1.16 中的每个量子态都对应一个波函数。

原子中单个电子的空间运动状态也称原子轨道。原子轨道可由三个量子数 (n, l, m) 描述。

主量子数(电子层数) n 可以与表 1.3 中的符号对应, 表示电子层数, 如 K 电子层的主量子数 $n=1$ 。通常, 主量子数越大, 轨道离原子核越远。

表 1.3 主量子数的符号表示

n	1	2	3	4	5	6	7
符号	K	L	M	N	O	P	Q

角量子数 l 对应电子亚层数, 即每个电子层可分为几个电子亚层。电子亚层的符号表示如表 1.4 所示, 其中 l 值对应的 4 个字母来自光谱分析中对应谱线系的名称, s 代表锐线系, p 代表主线系, d 代表漫线系, f 代表基线系。

表 1.4 电子亚层的符号表示

l	0	1	2	3
符号	s	p	d	f

【例 1.17】 分别确定 K、L 和 M 电子层中所含的电子亚层数。

解: 根据主量子数与角量子数的关系, 有

$$l=0,1,2,\dots,n-3,n-2,n-1$$

对 K 电子层, 有 $n=1$: $l=0$, 一个取值, 所以 K 电子层含一个电子亚层。

对 L 电子层, 有 $n=2$: $l=1, 0$, 两个取值, 对应 s, p 电子亚层, 所以 L 电子层含两个电子亚层。

对 M 电子层, 有 $n=3$: $l=2, 1, 0$, 三个取值, 对应 s, p, d 亚层, 所以 M 电子层含三个

电子亚层。

磁量子数 m 对应轨道的空间伸展方向。每个电子亚层中根据磁量子数的取值，可以有不同的空间伸展方向，从而确定不同的轨道数。

【例 1.18】 试分别确定 s, p, d, f 电子亚层的轨道数。

解：根据角量子数与磁量子数的关系，有

$$|m|=0, 1, \dots, l-3, l-2, l-1, l$$

对 s 电子亚层，有 $l=0$: $m=0$ ，一个取值，所以 s 电子亚层有一个轨道。

对 p 电子亚层，有 $l=1$: $m=+1, 0, -1$ ，三个取值，所以 p 电子亚层有三个轨道。

对 d 电子亚层，有 $l=2$: $m=+2, +1, 0, -1, -2$ ，五个取值，所以 d 电子亚层有五个轨道。

对 f 电子亚层，有 $l=3$: $m=+3, +2, +1, 0, -1, -2, -3$ ，七个取值，所以 f 电子亚层有七个轨道。

因为三个量子数(n, l, m)确定一个轨道，所以每个轨道都可以用三个量子数来表示。

【例 1.19】 试确定 M 电子层的轨道数，并用三个量子数来表示每个轨道。

解：对 M 电子层，有 $n=3$: $l=2, 1, 0$ ，三个取值，对应 s, p, d 电子亚层。

对 s 电子亚层，有 $l=0$: $m=0$ ，一个取值，所以 s 电子亚层有一个轨道。

对 p 电子亚层，有 $l=1$: $m=+1, 0, -1$ ，三个取值，所以 p 电子亚层有三个轨道。

对 d 电子亚层，有 $l=2$: $m=+2, +1, 0, -1, -2$ ，五个取值，所以 d 电子亚层有五个轨道。

因此，M 电子层共有九个轨道，这九个轨道分别是

$$(3, 0, 0), (3, 1, -1), (3, 1, 0), (3, 1, 1), (3, 2, -2), (3, 2, -1), (3, 2, 0), (3, 2, 1), (3, 2, 2)$$

3. 电子的能量

电子的能量可表示成

$$E_n = \frac{-m_0 e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2 n^2} \quad (1.49)$$

式中， n 为主量子数。

由式(1.49)可以看出：

(1) 在单电子原子中，电子的能量为负值，表示电子被束缚在核的周围，如果能量变正，那么电子不再受原子核的束缚，变为自由粒子；

(2) 在单电子原子中，电子的能量同样是不连续的值，能量与主量子数相关，能量离散化也是束缚态的标志，如图 1.18 所示。

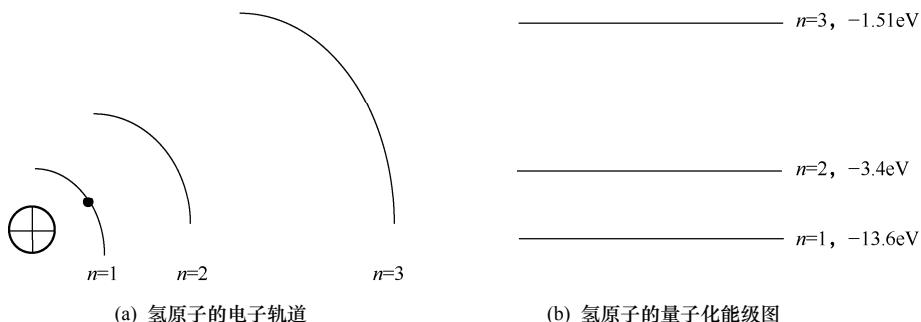


图 1.18 氢原子的电子轨道与量子化能级图

(3) 能量取决于主量子数，而与其他量子数无关。这说明同一电子层中所有轨道的能量是不变的，意味着同一能量状态包含多个量子态。或者说，多个量子态有相同的能量本征值。这种同一能量包含多个量子态的情况被称为**能量简并**，即不同的量子态无法用能量值来区分。同一能量值包含的量子态数目被称为**能量简并度**。例如，当 $n=3$ 时，包含 9 个轨道，这 9 个轨道的能量相同，简并度为 9。

【例 1.20】 计算单电子原子中电子分别处于 $n=1, n=2, n=3$ 量子态时所具有的能量。

解：电子的能量为

$$\begin{aligned} E_n &= \frac{-m_0 e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2 n^2} = \frac{-9.11 \times 10^{-31} \times (1.6 \times 10^{-19})^4}{(4\pi \times 8.85 \times 10^{-12})^2 \times 2 \times (1.054 \times 10^{-34})^2 n^2} \approx \frac{-2.17 \times 10^{-18}}{n^2} \\ &= \begin{cases} -2.17 \times 10^{-18} \text{ J}, & n=1 \\ -5.43 \times 10^{-19} \text{ J}, & n=2 \\ -2.41 \times 10^{-19} \text{ J}, & n=3 \end{cases} \end{aligned}$$

4. 电子自旋和自旋量子数

电子的角动量也是量子化的，有两个可能的值，用自旋量子数 s 表示，两个值分别为 $s=+1/2$ 和 $s=-1/2$ 。这样，包含自旋后描述电子量子态的量子数就变为 4 个，即 n, l, m, s 。包含自旋的量子态数目是不包含自旋时量子态数目的 2 倍。

【例 1.21】 若包含自旋量子数，试计算单电子原子 $n=3$ 时的量子态数。

解： $n=3$ 时， $l=2, 1, 0$ ，三个取值，对应 s, p, d 电子亚层。

对 s 电子亚层，有 $l=0: m=0$ ，一个取值，所以 s 电子亚层有一个轨道。

对 p 电子亚层，有 $l=1: m=+1, 0, -1$ ，三个取值，所以 p 电子亚层有三个轨道。

对 d 电子亚层，有 $l=2: m=+2, +1, 0, -1, -2$ ，五个取值，所以 d 电子亚层有五个轨道。

因此 M 电子层有 9 个轨道，即不包含自旋的量子态数为 9。包含自旋的量子数是不包含自旋的量子态数的 2 倍，所以包含自旋时， $n=3$ 电子层的量子态数为 18。至此，本小节的问题①得以解决。

1.2.5 薛定谔方程的应用——多电子原子中电子的状态

本小节要解决的问题①如下：了解氢原子中电子的状态后，若推广至更一般的多电子原子，应该如何描述其电子的状态呢？与描述氢原子中电子的状态有哪些异同？

1. 多电子原子中的波函数求解的困难

多电子原子的质子数目和电子数目都比单电子原子的多，其势场包括原子中质子的势场和多电子的势场。因此，要求解其波函数，需要得到它们的势函数，这本身就很困难，即便确定了势函数，薛定谔方程的求解也很复杂。另外，由于每种原子的质子数和电子数都不相同，因此对每种原子都要进行独立但同样复杂的求解波函数的过程。因此，波函数本身是怎样一种分布并不是最重要的，最重要的是有哪些量子态及怎样区分这些量子态。

2. 多电子原子中的量子态和量子数

将单电子原子模型应用到讨论多电子原子的量子态问题，可以解决许多困难和麻烦，只

要对其进行合理的修正，就可以直接应用单电子原子模型得到的结果。

在单电子原子中，量子态可以用量子数组来表征。量子数组包括 n, l, m, s 这 4 个量子数。对多电子原子，量子态同样可以用这些量子数组成的数组来表示，因为多电子原子的势场中的电子在三维空间中也是受限的，所以量子态必然是离散的，且与三个量子数相关。另外，同样存在自旋量子数。所以，多电子原子中的量子态也用 4 个量子数组成的数组来表示，且几个量子数的关系仍然满足式 (1.48)。不同的数组对应不同的量子态。

与单电子原子相比，多电子原子量子态的波函数与相应单电子原子波函数有差异，这主要是由质子数和电子数变化造成的。同时，电子数目的增加造成量子态能量简并度的降低，即同一能量的量子态数目减小。

3. 多电子原子中增加的两个约束条件

1) 泡利不相容原理

泡利不相容原理指出，在任意给定的系统中，不可能有两个电子处于同一量子态。这意味着包含自旋的量子态最多只能容纳一个电子，或者说不包含自旋的量子态最多只能容纳两个自旋方向相反的电子。通常，在计算量子态数目时，首先不包含自旋，然后乘以 2，就得到包含自旋的量子态数目。

2) 能量最低原理

自然界的一个基本定律是热平衡系统的总能量趋于某个最小值，这就是能量最低原理。电子尽可能填充 n 值较小的量子态，但是，如果电子获得一定的能量，那么它可以占据任意一个量子态，只不过处于高能量量子态的电子是不稳定的，因为它不符合能量最低原理，所以会以一定的方式转移能量，最终到达最低能量的量子态。

4. 多电子原子中电子的能量

用 4 个量子数组成的数组表示一个量子态，例如， $(5, 4, -2, 1/2)$ 表示一个量子态。在单电子原子中存在这个量子态，在多电子原子中也存在这个量子态。

在单电子原子中，各量子态的能量由式 (1.49) 表示，能量只与主量子数 n 相关。但是在多电子原子中，各量子态的能量不仅与主量子数 n 相关，也与角量子数 l 相关。各量子态的能量按 $(n + 0.7l)$ 的大小来比较，即该值越大，对应的量子态的能级就越高。

【例 1.22】 计算多电子原子中 $n = 3$ 对应的量子态能量的个数，并给出各能量上对应的量子态（不含自旋）。

解：当 $n = 3$ 时， $l = 0, 1, 2$ ，所以能量个数为 3。当 $l = 0$ 时， $m = 0$ ，只有一个量子态，对应一个能级；当 $l = 1$ 时， $m = -1, 0, 1$ ，有三个量子态，对应一个能级；当 $l = 2$ 时， $m = -2, -1, 0, 1, 2$ ，有五个量子态，对应一个能级。

对比例 1.19 和例 1.22，单电子原子在 $n = 3$ 时，有九个不含自旋的量子态，它们的能量只与主量子数有关，所以这九个量子同属一个能级。多电子原子在 $n = 3$ 时，也有九个不含自旋的量子态，但是它们的能量却按 l 分成三个能级，这三个能级分别包含 1, 3, 5 个不含自旋的量子态，即其能量简并度分别为 1, 3, 5。

5. 硅原子中的电子运动状态

元素周期表是按元素的电子数目排序的。这些电子是根据能量最低原理、泡利不相容原理占据各量子态的，量子态的数目可以根据式（1.48）得到。下面对典型半导体材料硅原子的电子状态进行分析。

硅原子的电子状态如表 1.5 所示。

表 1.5 硅原子的电子状态

原子序数	元素	1s	1s	2s	2s	2p	2p	2p	2p	2p	3s	3s	3p	3p
14	Si	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑

当某个 n 值的状态全部被填满时，其对应的电子状态很稳定。在硅原子中， $n=1$ 时对应填充两个电子和 $n=2$ 时填充 8 个电子的状态很稳定，对于这些电子受到很强的束缚。 $n=3$ 时的 4 个电子受到的束缚较弱，相应地，这些电子参与化学反应的能力更强，对决定硅材料的物理和化学性质方面有较重要的作用。由于这些电子的数量决定其在形成化合物时的化合价，所以称其为价电子。对于同是IV族的半导体材料锗，其包含 28 个电子，但其价电子数与硅的相同。硅原子的电子结构示意图如图 1.19(a)所示。

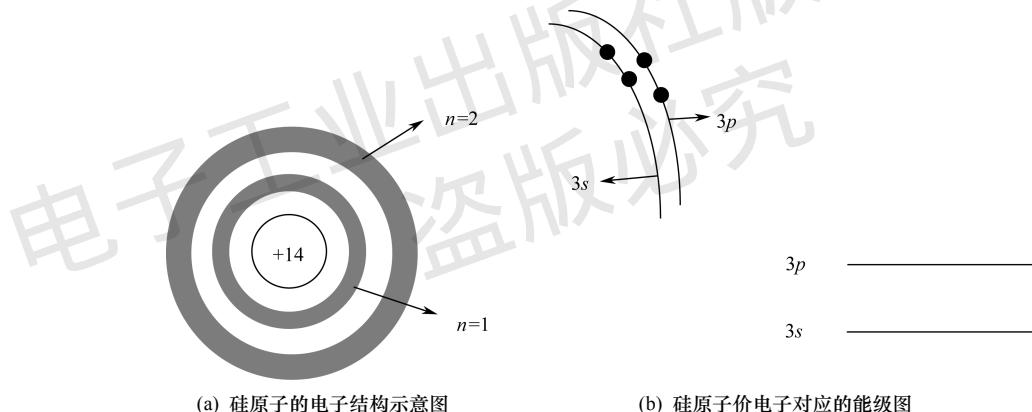


图 1.19 硅原子的核外电子分布

需要指出的是，随着电子数目的增加，电子之间的相互影响增强，每个量子态的波函数都随之发生变化，能级和能级数量也发生变化。电子占据是按能量从低到高进行的，高层量子态的能量有可能比低层量子态的能量低。例如，不包含自旋的量子态(4, 0, 0)的 $(n+0.7l)=4$ ，而(3, 2, 0)的 $(n+0.7l)=4.4$ ，所以量子态(4, 0, 0)的能量比量子态(3, 2, 0)的能量低。硅原子价电子对应的能级图如图 1.19(b)所示。至此，本小节的问题①得以解决。本节的任务 1) 完成，本章的任务（二）完成。

1.3 晶体中电子的运动状态

当多电子原子按照一定的排列规律组成晶体时，原子中电子的运动状态除了受自身原子核和电子形成的势场的影响，也会受到相邻其他原子的势场的影响。本节要解决的问题 1)

如下：孤立原子彼此之间的距离不断靠近形成晶体后，原有量子化能级会发生什么变化？

1.3.1 能带的形成

为解决本节的问题，首先从定性的角度进行分析，然后借助薛定谔方程得出定量求解的结果。单个原子构成一个孤立系统，这个孤立系统包括原子核和其所有的电子。单个原子中电子的状态由其与原子核和其他电子的作用确定。晶体是多个原子按一定结构周期排列形成的，晶体中电子的状态会受到其中所有原子的原子核和电子的作用，它们共同构成一个系统。电子是这个系统的电子，而不再是那个孤立原子的电子，即发生了所谓的电子共有化。相应的原子形成晶体后，电子的运动由孤立原子中的单调轨道运动变成晶体中的共有化运动。对共有化运动，可从如下角度理解。

(1) 从每个电子的角度看，受与其他原子的作用，电子的状态会发生改变，即处在独立原子中与处在晶体中，电子的状态是不一样的。具体地说，当孤立原子之间的距离不断减小时，电子所在的轨道靠近甚至交叠，借助靠近或交叠的轨道，电子改变了孤立原子中只围绕其原子核运动的状态，变为在晶体这个系统中的连通轨道上运动，如图 1.20 所示，电子的这种运动被称为共有化运动。

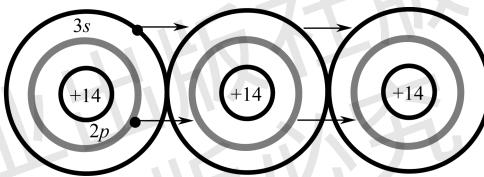


图 1.20 硅晶体中电子的共有化运动示意图

(2) 从单个电子与晶体的关系看，电子属于晶体，不再完全属于某个原子。但是，这不意味着电子可以在晶体中自由运动，其运动将由系统整体决定。从系统角度看，组成晶体的所有原子形成一个系统，晶体中的所有电子都处在这个系统中。

尽管共有化运动会改变电子的运动状态，但不会改变量子态数目，即晶体系统的量子态数目等于单个原子的量子态数乘以晶体所包含的原子数目。

【例 1.23】 计算由 10^4 个原子组成的固体对应单个原子 $1s, 2s, 3s, 3p$ 轨道上的量子态数。

解：单个原子 $1s, 2s, 3s, 3p$ 轨道上的量子态数分别是 $2, 2, 2, 6$ 。

10^4 个原子对应 $1s, 2s, 3s, 3p$ 轨道上的量子态数分别是 $2 \times 10^4, 2 \times 10^4, 2 \times 10^4, 6 \times 10^4$ 。

【例 1.24】 计算由 10^4 个硅原子组成的固体中所有电子占据的量子态数。

解：按照泡利不相容原理，一个电子只能占据一个量子态，一个硅原子有 14 个电子， 10^4 个硅原子就有 1.4×10^5 个电子，所以占据的量子态数为 1.4×10^5 。

从例 1.24 可以看出， 10^4 个原子对应 $1s$ 轨道共有 2×10^4 个量子态。

本小节要解决的问题①如下：**在晶体中做共有化运动的电子，其能量会发生什么变化？**

根据泡利不相容原理，在一个系统中不可能出现两个完全一样的量子态，所以不同原子的同一量子态在形成晶体后仍然保持原来相同的量子态，是不符合泡利不相容原理的。于是，只能在原来的能级附近分裂成相距很近的不同能级，来区分原来不同原子中的相同量子态。这样，单原子的一个能级就会分裂成多个相差很小的能级，这些分裂出的能量相差很小的能级的集合被称为**允带**。孤立原子的能级图和能级分裂与展宽成能带的过程如图 1.21 所示。

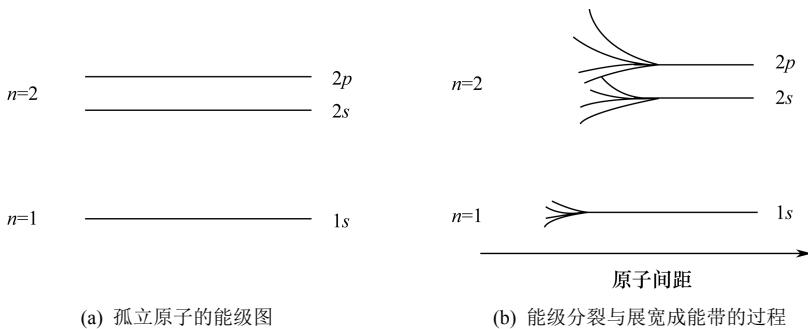


图 1.21 孤立原子的能级图和能级分裂与展宽成能带的过程

从另一个角度看，这种能级分裂与展宽是发生共有化运动后的电子与孤立原子中电子的运动状态相比必然发生的变化，是出现共有化运动后其能级相应做了小的调整导致的。对某个由 N 个原子构成的晶体来说，在形成晶体前，这 N 个原子都是孤立的原子，其所有的能级都相同，是 N 度简并的，形成晶体后， N 度简并的能级必须分裂成 N 个彼此相距很近的能级。这些能级组成允带，允带是由多原子相互作用引起的能级分裂形成的。一般情况下，同一能级分裂成一个允带。不同的能级分裂形成不同的允带。相邻允带之间的能量区域被称为禁带，如图 1.22 所示。

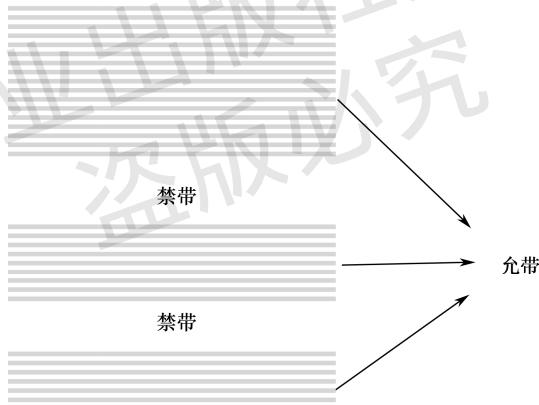


图 1.22 能带图中的允带和禁带

允带是能级分裂形成的。在允带中，能级仍然是分立的能级，只不过是能级差很小的分立能级，通常可视为准连续的。原子间距越小，共有化运动的程度越大，能带分裂程度越大。原子外层轨道的电子受到其他原子的影响较大，而处于内层轨道的电子受到的影响较小。因此，对于能级越高的允带，能级分裂越大，允带越宽；对于能级越低的允带，能级分裂越小，允带越窄，如图 1.22 所示。至此，本小节的问题①得以解决。

本小节要解决的问题②如下：**硅晶体的能带结构是什么样的？**实际晶体中能带的分裂更复杂。孤立原子的能级和分裂与展宽后的能带不总是一一对应的，它们之间可能发生相互作用。例如，对于硅晶体，硅的 1s 能级分裂成一个允带，2s 能级分裂成一个允带，3s 能级和 3p 能级共同分裂出两个允带，这两个允带被称为 **sp 杂化轨道**。

对于由 N 个硅原子形成的系统，重点关注价电子占据的能级分裂情况，由图 1.23 可以看出，随着原子间距的减小，硅的 3s 和 3p 能级开始分裂与展宽成允带，此时允带和能级是一

一对对应的，表现为 $3s$ 对应的允带包含 $2N$ 个量子态， $3p$ 对应的允带包含 $6N$ 个量子态。随着原子间距的进一步减小，出现两个允带拉通的一个大允带。当原子间距减小至硅的晶格常数时，又分裂形成两个允带，这两个允带中的任何一个都不是由 s 轨道或 p 轨道单独分裂形成的。

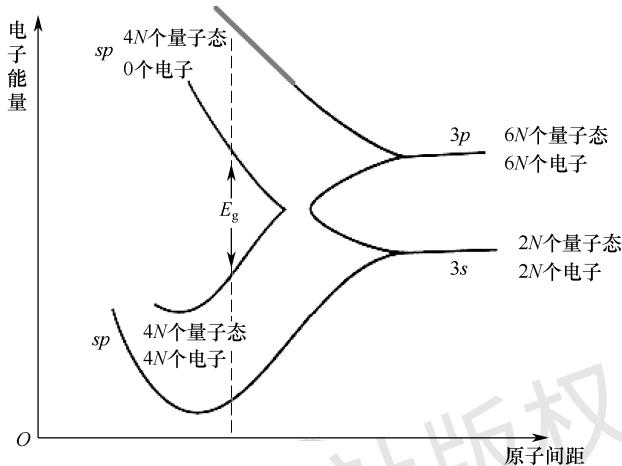


图 1.23 硅原子的 $3s$ 和 $3p$ 能级对应的允带随原子间距减小的演化过程

对由 N 个硅原子形成的晶体来说， sp 杂化轨道中能量低的允带含有 $4N$ 个量子态，能量高的允带也含有 $4N$ 个量子态。两个允带之间是一个禁带，其能量宽度用 E_g 表示，如图 1.24(a)所示，这两个允带是 $3s$ 和 $3p$ 轨道杂化的结果。当 $T = 0K$ 时， N 个硅原子有 $4N$ 个价电子，按照能量最低原理， $4N$ 个价电子全部占据该能带的量子态，因此该能带被称为价带。上面的允带中的量子态全部空着，因为该允带存在电子后可导电，所以被称为导带，如图 1.24(b)所示。实际中半导体的能带简化为用图 1.24(c)表示，只留下导带底（用 E_c 表示）的位置和价带顶（用 E_v 表示）的位置，其中 E_c 和 E_v 之间的能量间隔为禁带宽度 E_g 。能带图省略了横轴和纵轴，其中横轴表示位置轴，纵轴表示电子的能量轴。图 1.24(c)所示为本书后面广泛采用的半导体能带结构的典型表达。至此，本小节的问题②得以解决。



图 1.24 典型的半导体能带图

能带是能级分裂的结果，每个允带包含的量子态数与能级、原子数目和是否杂化有关。

若晶体无限大，即构成晶体的原子数目是无限的，则每个允带的量子态数目也是无限的。对一个能量范围确定的允带，这意味着能量是连续的。

1.3.2 一维无限晶体的能带

对于一维无限晶体，由于原子数目无限，因此在允带中能量是连续的。另外，电子的共有化运动是在一维空间进行的，所以描述电子共有化运动的波矢量是一维空间上的波矢量。前面定性地讨论了晶体中的能带形成，本小节的任务①如下：利用薛定谔方程对一维无限晶体进行定量分析，得出一维无限晶体存在允带和禁带间隔分布的能带结构。

1. 克龙尼克-潘纳模型

求解薛定谔方程时，首先要确定势函数。单个原子的势函数如图 1.25(a)所示。将多个原子在一维空间上按晶格常数等距排列时，各个原子的势函数发生交叠，如图 1.25(b)所示。将图 1.25(b)中交叠的势函数叠加后，得到图 1.25(c)所示的一维晶体的势函数。对图 1.25(c)所示的周期性势函数进行简化处理后，可以得到理想化后的一维晶体的周期性势场，即所谓的克龙尼克-潘纳模型，如图 1.25(d)所示。

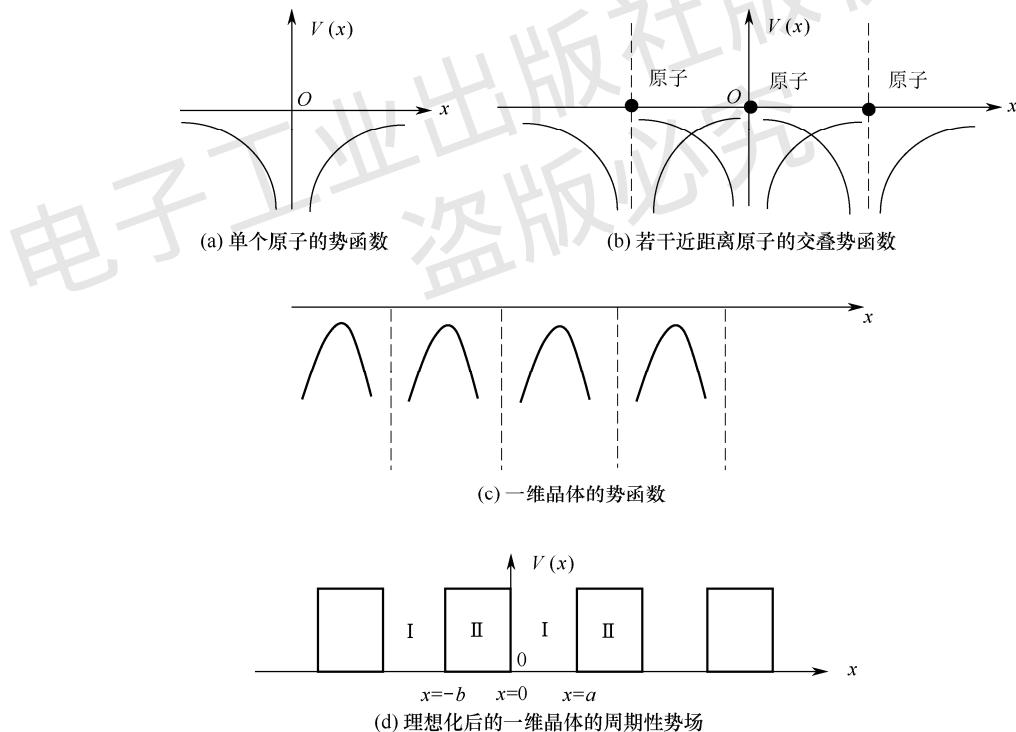


图 1.25 一维晶体的周期性势函数

2. 薛定谔方程及其解的条件

下面将理想化的一维晶体的周期性势场代入薛定谔方程，重点关注求解薛定谔方程的流程，并根据方程有解得出一维晶体存在允带和禁带构成的能带结构的结论。

布洛赫定理：所有周期性势函数的波函数都具有如下形式

$$\psi(x) = u(x)e^{jkx} \quad (1.50)$$

式中, k 为波数, $u(x)$ 是与势函数保持同样周期的周期函数。

I 区的势函数 $V=0$, 定态薛定谔方程为

$$\frac{\partial^2 \psi_1(x)}{\partial x^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} \psi_1(x) = 0 \quad (1.51)$$

II 区的势函数 $V=V_0$, 定态薛定谔方程为

$$\frac{\partial^2 \psi_2(x)}{\partial x^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V_0) \psi_2(x) = 0 \quad (1.52)$$

将式 (1.50) 代入式 (1.51) 和式 (1.52), 可得

$$\frac{d^2 u_1(x)}{dx^2} + 2jk \frac{du_1(x)}{dx} - \left(k^2 - \frac{2mE}{\hbar^2} \right) u_1(x) = 0 \quad (1.53)$$

$$\frac{d^2 u_2(x)}{dx^2} + 2jk \frac{du_2(x)}{dx} - \left(k^2 - \frac{2mE}{\hbar^2} + \frac{2mV_0}{\hbar^2} \right) u_2(x) = 0 \quad (1.54)$$

定义

$$\begin{cases} \alpha^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \\ \beta^2 = \frac{2m(E - V_0)}{\hbar^2} \end{cases} \quad (1.55)$$

I 区的势函数的解为

$$u_1(x) = A e^{j(\alpha-k)x} + B e^{-j(\alpha+k)x} \quad (1.56)$$

II 区的势函数的解为

$$u_2(x) = C e^{j(\beta-k)x} + D e^{-j(\beta+k)x} \quad (1.57)$$

3. 边界条件及其非零解条件

$x=0$ 处的两个边界条件是

$$u_1(0) = \frac{du_1}{dx} \Big|_{x=0}, \quad u_2(0) = \frac{du_2}{dx} \Big|_{x=0} \quad (1.58)$$

分别应用这两个边界条件得

$$\begin{cases} A + B - C - D = 0 \\ (\alpha - k)A - (\alpha + k)B - (\beta - k)C + (\beta + k)D = 0 \end{cases} \quad (1.59)$$

周期性边界条件也可表示为

$$u_1(a) = u_2(-b), \quad \frac{du_1}{dx} \Big|_{x=a} = \frac{du_2}{dx} \Big|_{x=-b} \quad (1.60)$$

分别应用两个周期性边界条件得

$$\begin{cases} A e^{j(\alpha-k)a} + B e^{-j(\alpha+k)a} - C e^{-j(\beta-k)b} - D e^{j(\beta+k)b} = 0 \\ (\alpha - k)A e^{j(\alpha-k)a} - (\alpha + k)B e^{-j(\alpha+k)a} - (\beta - k)C e^{-j(\beta-k)b} + (\beta + k)D e^{j(\beta+k)b} = 0 \end{cases} \quad (1.61)$$

薛定谔方程的非零解对应电子的相应量子态, 这意味着 A, B, C, D 不全为零, 由式 (1.59)

和式(1.61)可知, 关于 A, B, C, D 的4个方程对应的系数行列式应为零, 即

$$\begin{vmatrix} 1 & 1 & -1 & -1 \\ \alpha - k & -(\alpha + k) & -(\beta - k) & (\beta + k) \\ e^{j(\alpha-k)a} & e^{-j(\alpha+k)a} & e^{-j(\beta-k)b} & e^{j(\beta+k)b} \\ (\alpha - k)e^{j(\alpha-k)a} & -(\alpha + k)e^{-j(\alpha+k)a} & -(\beta - k)e^{-j(\beta-k)b} & (\beta + k)e^{j(\beta+k)b} \end{vmatrix} = 0 \quad (1.62)$$

经过复杂运算, 可得

$$\frac{-(\alpha^2 + \beta^2)}{2\alpha\beta} \sin(\alpha a) \sin(\beta b) + \cos(\alpha a) \cos(\beta b) = \cos k(a + b) \quad (1.63)$$

其中, α 中含有电子能量 E , β 中含有 V_0 。所以, 式(1.63)将能量 E 和波数 k 联系起来了。若仅从能量的角度看, 则电子的能量 E 必须满足式(1.63), 或者说不满足式(1.63)的能量范围是禁带。

4. k 空间能带图

满足式(1.63)的能量范围是固体的允带。也可以由式(1.63)得到取不同能量值时对应的 k 值, 所以固体中的一个量子态可以用一组 E, k 表示。可以绘制出能量 E 和波数 k 的关系图, 被称为 **k 空间能带图**, 能带图上的一个点代表固体中的一个量子态。

E 和 k 的关系隐含在式(1.63)中, 为了得到它们的关系, 先简化式(1.63)。假设 $b \rightarrow 0$, $V_0 \rightarrow \infty$, 但 bV_0 有限。先让 $b \rightarrow 0$, 且 bV_0 有限, 对式(1.63)两边取极限, 有

$$\frac{-(\alpha^2 + \beta^2)b}{2\alpha} \sin(\alpha a) + \cos(\alpha a) = \cos ka \quad (1.64)$$

再让 $V_0 \rightarrow \infty$, 但 bV_0 有限, 经过运算可得

$$P \frac{\sin \alpha a}{\alpha a} + \cos \alpha a = \cos ka \quad (1.65)$$

式中,

$$P = \frac{mV_0ab}{\hbar^2} \quad (1.66)$$

式(1.65)是一维无限晶体中电子能量和波数的关系式, 能量 E 包含在 α 中。

【例 1.25】 由式(1.65)求自由电子的 k 空间能带图。

解: 对自由电子, $V_0 = 0$, 于是 $P = 0$ 。所以式(1.65)变为

$$\cos \alpha a = \cos ka$$

即有

$$k = \alpha = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$$

与式(1.24)一致。

通过例 1.25 可以看出, 当固体中的周期性势场不存在时, 电子就是自由电子, 这说明式(1.24)是式(1.65)的特例。一般情况下, 由式(1.65)不可能像自由电子那样得到 E 和 k 的显式关系, 因此常用图解或数值解法得到 E 和 k 的关系。

【例 1.26】 求解式(1.65), 绘制固体中 E 和 k 的关系图。

解: 式(1.65)的左边为 αa 的函数, 令

$$f(\alpha a) = P \frac{\sin \alpha a}{\alpha a} + \cos \alpha a \quad (1.67)$$

分别绘制出第一项、第二项、二者之和随 αa 变化的函数图, 如图 1.26(a)~(c) 所示。因为横坐标为 αa , 所以等式右边的 $\cos(\alpha a)$ 无法在图 1.26(c) 中绘出。考虑到余弦函数的值域为 $-1 \sim +1$, 所以图 1.26(c) 中阴影部分的 αa 是允许的取值, 每段阴影部分的 αa 取值对应一个允带, 即对应一段能量 E 的取值范围。不同的阴影区对应不同的允带, 各阴影区中间间隔的 αa 段对应相应的禁带。确定每个允带的 αa 值, 并转化为 E 的值域, 就可将图 1.26(c) 的允带能量与 k 对应起来, 即得到 $E-k$ 关系图, 如图 1.27(b) 所示。图 1.27(a) 所示为 $\cos ka$ 的图形。

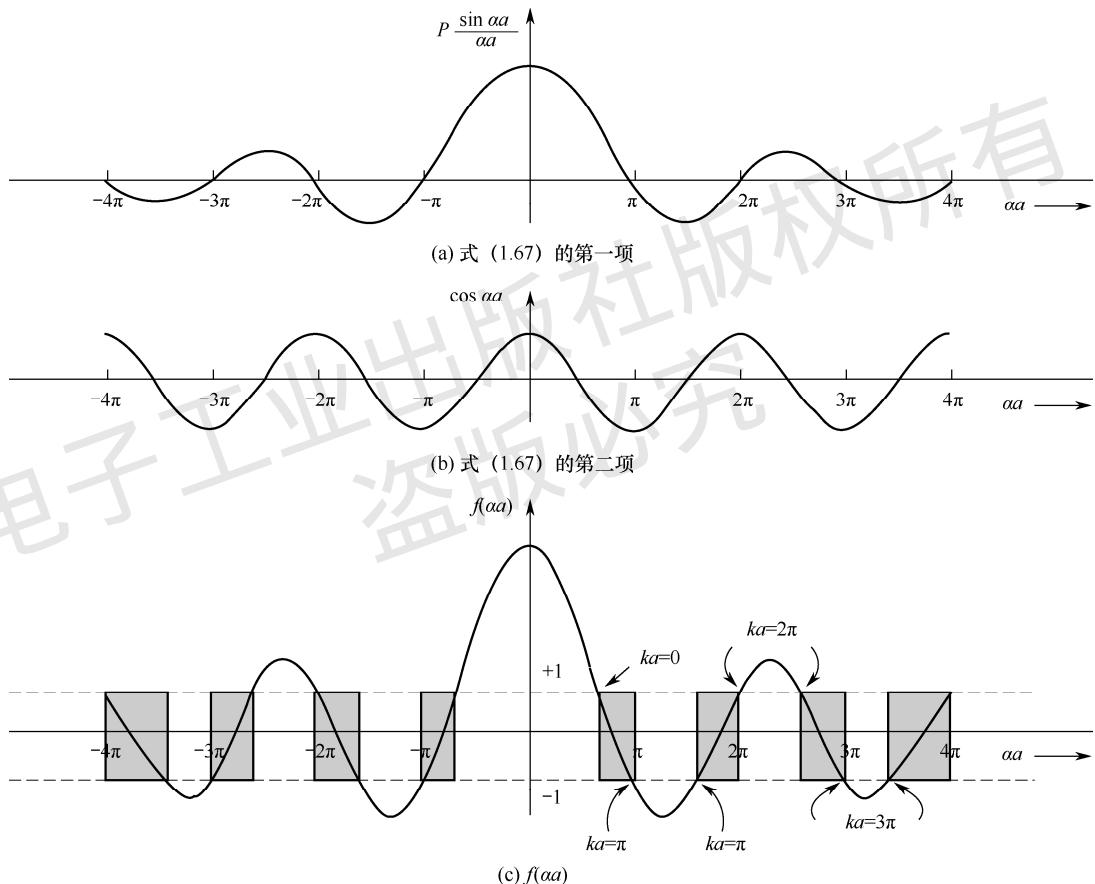


图 1.26 式 (1.65) 等式左边函数的图形化

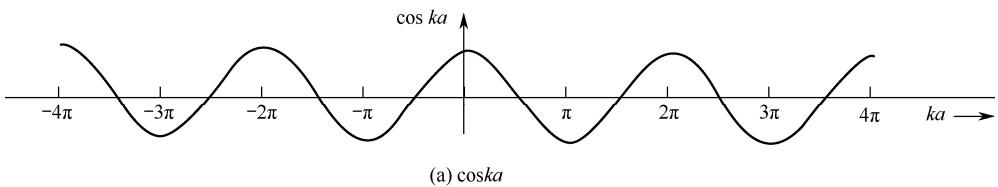


图 1.27 式 (1.65) 等式右边函数的图形化及求解式 (1.65) 得到的 $E-k$ 关系

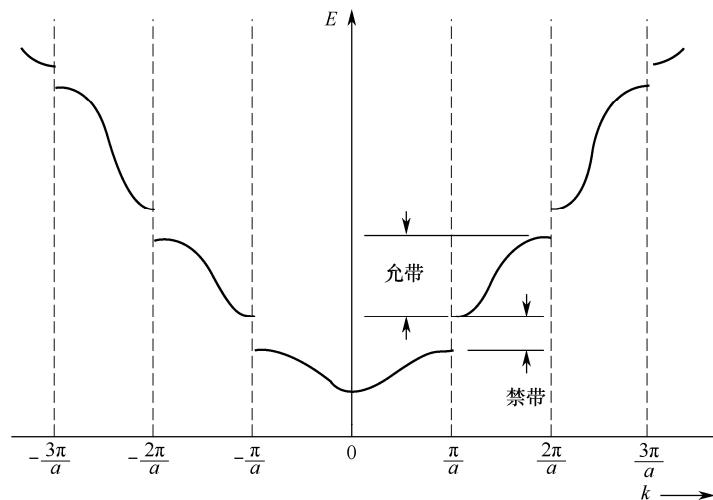
(b) 图解式(1.65)得到的E和k的关系图^[1]

图 1.27 式(1.65)等式右边函数的图形化及求解式(1.65)得到的E-k关系(续)

平移后的E-k关系如图1.28所示。该图代表简约k空间曲线，或称简约布里渊区。

k空间能带图反映了电子在所有原子和其他电子的势场作用下可能存在的状态，是细节满满的能带图。晶体周期性的势场存在是产生能带的根本原因。外力作用可使电子的状态发生改变，从原来的状态变成新的可能的状态，但是所有的状态都在k空间能带图中。至此，本小节的任务①完成，本节的问题1)得以解决。

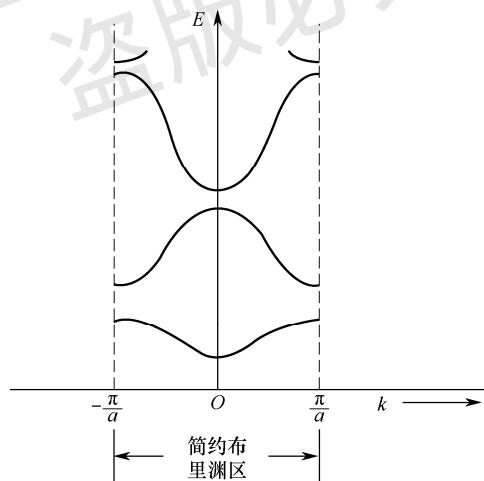


图 1.28 E-k关系的布里渊区

1.3.3 半导体的价键模型和能带模型

本小节讨论在建立半导体的能带模型后半导体内的电流传输情况，将从半导体材料的价键模型和能带模型两个角度进行分析。电子在外力作用下定向运动会形成电流，晶体中不同允带的电子对电流的贡献不同，导带中电子是半导体中的一种载流子，价带中电子对电流的贡献用半导体中的另一种载流子空穴来描述。本小节要解决的问题①如下：如何从新增加的

能带的视角分析半导体中的电流传输情况?

1. 价键模型与能带模型

固体中的电子都会占据相应的量子态, 对应于 $E-k$ 曲线上的一点。每个硅原子都有 14 个电子, 其中包括 4 个价电子, 分别处在不同的量子态上。

当 $T=0\text{K}$ 时, 从价键模型角度看, 每个硅原子和周围 4 个硅原子形成完整的 4 个共价键, 如图 1.29(a)所示。从能带模型角度看, 形成共价键的电子占据价带。价带的量子态全部被价电子占据, 为满带, 此时的导带为空带。 $T=0\text{K}$ 时的能带填充状态如图 1.29(b)所示。

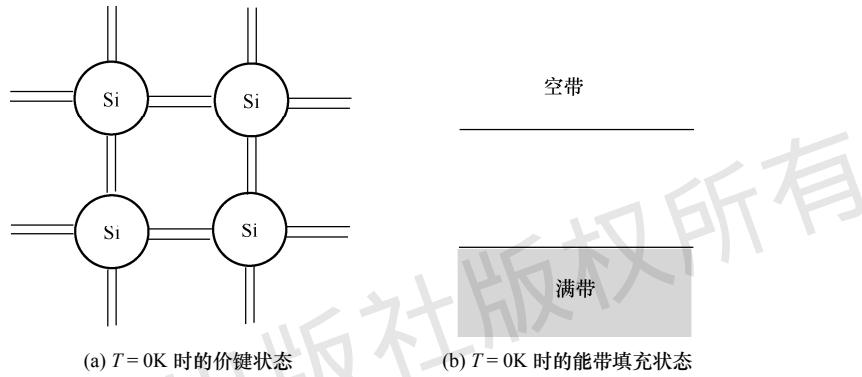


图 1.29 硅材料在 $T=0\text{K}$ 时的价键状态和能带填充状态

当 $T>0\text{K}$ 时, 价带的部分电子获得足够的热能, 从价键角度看, 这一跃迁过程破坏了共价键, 被称为键裂, 如图 1.30(a)中的箭头所示。从能带的角度看, 价带的电子获得能量后可以跃迁到导带。跃迁到导带的电子不再受共价键的束缚, 其能量比价带电子的大, 运动能力也比价带电子强。也就是说, 处在价带的电子是受共价键束缚的电子, 处在导带的电子是键裂的电子。键裂后, 导带不再是空带, 价带也不再是满带, 如图 1.30(b)所示。

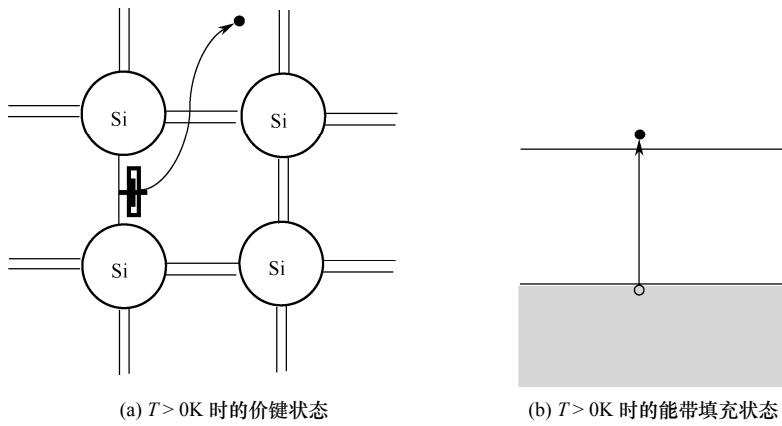


图 1.30 硅材料在 $T>0\text{K}$ 时的价键状态和能带填充状态

2. 漂移电流

固体中电子的定向运动形成电流。在热平衡状态下, 电场作用下的半导体中没有电流形成, 这一点可以从新增加的能带图视角(即 $E-k$ 的关系图)出发得到很好的解释。

电流是由电荷的定向运动产生的，按照电流强度的定义及电流强度与电流密度的关系，有

$$J = env_d \quad (1.68)$$

式中， n 是电荷体密度， v_d 是电荷在电场作用下的平均运动速度。考虑每个电荷的运动速度不同，可将式（1.68）修正为

$$J = e \sum_{i=1}^n v_i \quad (1.69)$$

式中， v_i 是第 i 个电荷的运动速度。因此有电荷的定向运动，速度的求和不为零，存在电流。按照式（1.28）得出的自由电子的动量等于 $\hbar k$ ，可知电子的运动速度由其 k 值确定。

按照电子占据量子态的情况，可将允带分成 4 类：满带、空带、不满的带和不空的带，如图 1.31 所示。不满的带和不空的带只是电子占据概率上的差异，也可归为一类，即非满非空带。

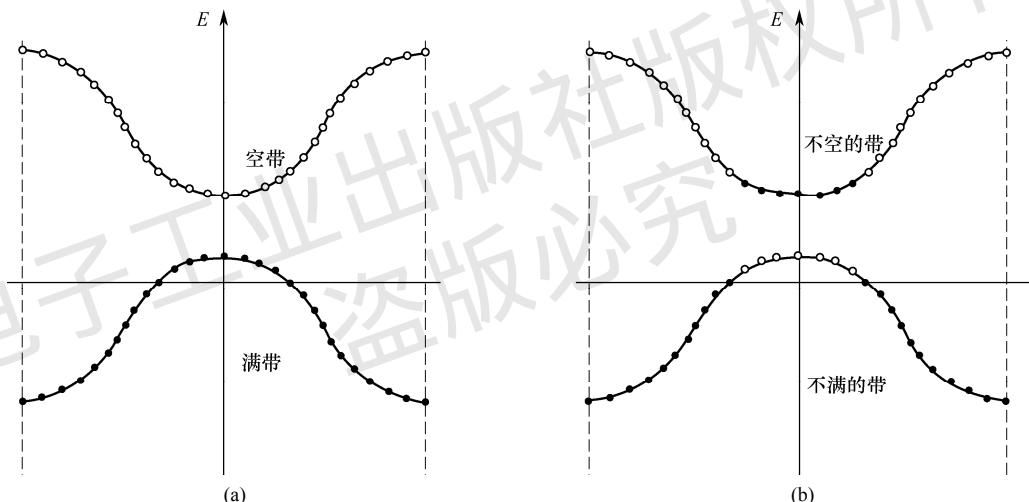


图 1.31 允带的几种情况

对于空带，如图 1.31(a)中上部的允带，由于没有电子占据，没有载体，因此对电流没有贡献。对于满带，如图 1.31(a)中下部的允带，所有量子态被占据，且在 $E-k$ 关系图中呈现对称分布，即有一个 $+k$ 的电子，对应就有一个 $-k$ 的电子。每对电子的运动方向相反，运动速度相同，所以它们运动形成的电流总和为零。因此，在 $E-k$ 关系图中，当电子占据情况呈对称分布时，这些电子对电流的总贡献为零。满带电子在 $E-k$ 关系图中对称分布，所以对电流的贡献为零。

对于非满非空的允带，如图 1.31(b)中上部和下部的两个允带，当无外力作用时，根据能量最低原理，电子在 $E-k$ 关系图中也呈对称分布，所以在无外力作用时，这样的允带中的电子也对电流无贡献。但是，若有外力存在，如对半导体施加外力，则可能破坏这种对称性，如图 1.32 所示。在电场作用下，在 $E-k$ 关系图中出现非对称的电子，它们的定向运动对电流有贡献。电流的大小取决于非对称分布电子的数目和它们的速度。

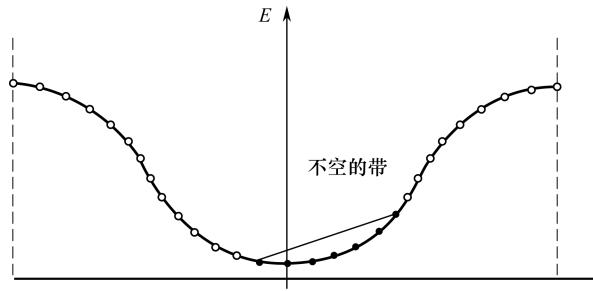


图 1.32 外力作用下半满带的电子分布

由此可以看出,由于满带和空带电子即使有外力作用,也不会对电流有贡献,因此讨论电流的形成时只需关注那些非满或非空的能带中的电子。对于半导体,例如硅,当 $T = 0\text{K}$ 时,其能带要么是满带,要么是空带,此时无论有无外力作用,对电流形成都没有帮助。当 $T > 0\text{K}$ 时,价带电子吸收热能后跃迁到导带,价带变成不满的带,导带也因为电子的跃入而变成不空的带。没有外力作用时不会形成电流,但在外力作用下一定会形成电流,而且两个能带的电子对电流皆有贡献。至此,本小节所提出的问题①的定性回答得以完成。

1.3.4 半导体的有效质量

在外力的作用下,电子运动形成的电流密度可以用外力作用下所有电子在确定方向的速度来计算,将式(1.69)细化为

$$J = -e \sum_i v'_i = -e \sum_i (v_i + \Delta v_i) \quad (1.70)$$

式中, v_i 是无外力作用时各电子在确定方向的速度, v'_i 是在外力作用下各电子在确定方向的速度,且

$$\Delta v_i = v'_i - v_i \quad (1.71)$$

Δv_i 是外力作用下电子在确定方向获得的速度增量。

由于无外力作用时电流为零,即有

$$J = -e \sum_i v_i = 0 \quad (1.72)$$

由式(1.70)和式(1.72)可得

$$J = -e \sum_i v'_i = -e \sum_i (v_i + \Delta v_i) = -e \sum_i \Delta v_i \quad (1.73)$$

因此,也可以用式(1.73)来计算外力作用下电子运动形成的电流密度。

用式(1.73)计算电子在外力作用下的电流密度时,需要获得外力作用下的速度增量,所以需要确定外力作用下的加速度。半导体中电子最常受到的外力是外加电场对电子的电场力作用。此时,对电子而言,除了受电场力这一外力作用,还受晶体中存在的原子核和其他电子对电子的作用,称这种作用力为内力。

此时,对电子来说,它受到的合力与加速度的关系为

$$F = F_{\text{ext}} + F_{\text{int}} = ma \quad (1.74)$$

式中, m 为电子的质量, a 为电子的加速度, F_{ext} 和 F_{int} 分别为电子所受的外力和内力。电子的质量和所加的外力是已知的,要求出加速度,还需要知道内力。为了避开求内力的麻烦,

对式(1.74)做变换,有

$$F_{\text{ext}} = \left(m - \frac{F_{\text{int}}}{a} \right) a = m_n^* a \quad (1.75)$$

式中, m_n^* 被称为电子的**有效质量**。显然,电子的有效质量同时包含电子惯性质量和内力的作用。也可以说,将内力的作用作为质量的一部分折合进去后,与电子惯性质量共同构成了有效质量。

由式(1.75)可以看出,引入有效质量后,可以用有效质量将外力和加速度直接联系起来,只要知道有效质量和外力,就可求出加速度。本小节要解决的问题①如下:**如何计算有效质量?**由于有效质量是折合了内力后的有效质量,所以其与晶体中存在的周期性势场密切相关,与前面推导出的 $E-k$ 关系及能带图密不可分。

先从自由电子入手,有

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (1.76)$$

求 E 对 k 的二阶导数,有

$$\frac{d^2 E}{dk^2} = \frac{\hbar^2}{m} \quad (1.77)$$

可见自由电子的质量可用其 $E-k$ 关系来确定,同时对自由电子而言,因其不受内力作用,故其质量是一个正的常数。

将自由电子的结果推广到晶体中的电子,由周期性势场存在导致的内力作用体现在晶体的 $E-k$ 关系上(见图 1.28,分成不同段的 $E-k$ 关系,且每段 $E-k$ 关系不是抛物线形状),也体现在有效质量中,所以晶体不同的 $E-k$ 关系对应得到晶体中电子不同的有效质量,即

$$\frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dk^2} = \frac{1}{m_n^*} \quad (1.78)$$

显然,在用式(1.78)求晶体中电子的有效质量时,晶体的 $E-k$ 关系中的不同量子态的电子具有不同的有效质量,这和自由电子有很大的区别。每种半导体材料由于其独有的周期性势场,导致其具备导带和价带的特有 $E-k$ 关系。这说明处在不同量子态的电子受到的内力作用的影响是不同的,表现出不同的有效质量,这给有效质量的求解带来了困难。

【例 1.27】比较同一个允带中底部电子和顶部电子的有效质量。

解:在固体的 $E-k$ 关系图中,曲线的顶部和底部都是极点,一个是极大值点,另一个是极小值点。

在极小值处,有

$$\frac{d^2 E}{dk^2} > 0$$

所以

$$\frac{1}{m_n^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dk^2} > 0 \Rightarrow m_n^* > 0$$

在极大值处,有

$$\frac{d^2 E}{dk^2} < 0$$

所以

$$\frac{1}{m_n^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dk^2} < 0 \Rightarrow m_n^* < 0$$

因此在一个允带中, 底部电子的有效质量大于顶部电子的有效质量, 且底部电子的有效质量大于零, 而顶部电子的有效质量小于零。

在半导体中, 当 $T > 0K$ 时, 伴随着部分共价键的断裂, 只有价带顶和导带顶电子填充的情况发生改变, 变为不满或不空的允带, 因此讨论半导体导电问题时, 只涉及导带底和价带顶的状态。这里重点考察价带顶和导带底附近的 $E-k$ 关系及对应的有效质量。

导带底的 $E-k$ 关系可近似拟合为一条开口向上的抛物线, 满足

$$E = E_c + c_1 k^2 \quad (1.79)$$

式中, $c_1 > 0$ 为常数。由式(1.78)和式(1.79)有

$$\frac{1}{m_n^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dk^2} = \frac{2c_1}{\hbar^2} \Rightarrow m_n^* = \frac{\hbar^2}{2c_1} > 0 \quad (1.80)$$

这说明导带底电子的有效质量是大于零的常数。因此, 导带底的 $E-k$ 关系可用导带底电子的有效质量表示为

$$E = E_c + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_n^*} \quad (1.81)$$

导带底附近的电子有相同的大于零的有效质量, 在外力作用下可获得相同的加速度和速度增量, 因此在计算电流密度时, 求出电子的数目即可。

类似地, 价带顶的 $E-k$ 关系可以拟合为一条开口向下的抛物线, 满足

$$E - E_v = c_2 k^2 \quad (1.82)$$

式中, $c_2 < 0$ 为常数。由式(1.78)和式(1.82)有

$$\frac{1}{m_n^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dk^2} = \frac{2c_2}{\hbar^2} \Rightarrow m_n^* = \frac{\hbar^2}{2c_2} < 0 \quad (1.83)$$

这说明价带顶的电子有相同且小于零的有效质量。因此, 价带顶的 $E-k$ 关系可用价带顶电子的有效质量表示, 即

$$E - E_v = \frac{\hbar^2}{2m_n^*} k^2 \quad (1.84)$$

至此, 本小节的问题①得以解决。

1.3.5 空穴

价带在 $T > 0K$ 时是不空的带, 在外力的作用下, 价带电子形成的电流密度可用式(1.73)计算。但是, 这需要确定每个电子的有效质量, 以便在确定的外力作用下得到其加速度, 进而确定其速度增量。价带的电子数目众多, 仅价带底的电子具有相同的有效质量, 但是价带底之外的电子质量各不相同。要算出每个电子的有效质量, 不仅麻烦, 而且也不可能。本节要解决的问题①如下: 如何计算仅有少量电子空出的价带在外力作用下形成的电流密度?

面对这个问题, 我们需要转换视角, 采用逆向思维来分析和解决问题。考虑一个只有一个空位的价带, 为计算其在电场作用下产生的电流密度, 做简单的减法, 它等于满带减去一

个只在该空位处填充一个电子的能带，如图 1.33 所示。

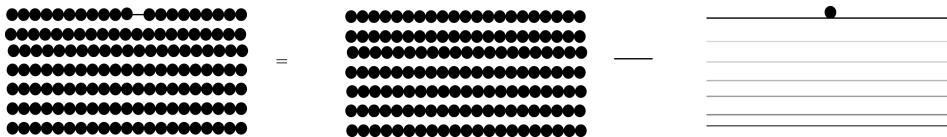


图 1.33 非满价带电流密度的等价计算方法示意图

相应地，等式左边的能带在电场力作用下定向运动产生的电流密度，等于等式右边两个能带在相同电场环境下定向运动产生的电流密度的差；由于满带不导电，因此等式右边第一项等于 0。外力作用下的价带形成的电流可表示为

$$J = -e \sum_{i=\text{filled}} \Delta v_i = -e \sum_{i=\text{full}} \Delta v_i - \left(-e \sum_{i=\text{emptied}} \Delta v_i \right) \quad (1.85)$$

因为满带对电流的贡献为零，即

$$-e \sum_{i=\text{full}} \Delta v_i = 0 \quad (1.86)$$

所以式 (1.85) 变为

$$J = e \sum_{i=\text{emptied}} \Delta v_i \quad (1.87)$$

对比式 (1.73) 和式 (1.87) 可以看出，二者只差一个负号，这意味着价带电子在外力作用下对电流的贡献，可以等效为只在价带顶空位置处填充电子后形成电流的负值，或者只在价带顶空位置处填充正电荷后形成的电流。空穴是在价带的空位置上填充正电荷等效出的新载流子（荷载电流），其带正电荷（事实上，从另外一个角度考虑共价键完整的半导体是电中性的，如果有一个电子摆脱共价键的束缚，空状态所在位置的电中性条件被破坏，是带正电荷的），数量取决于价带空位置的数目，习惯上用空心圆圈表示空穴，与用实心小黑点表示电子相对应。事实上，不仅是电流密度的计算，其他涉及价带的问题求解都可借助空穴的引入而简化。因为引入空穴后，可以将价带大量电子的贡献用少量空穴表达出来，如图 1.34 所示。至此，通过引入空穴，解决了本小节的问题①。

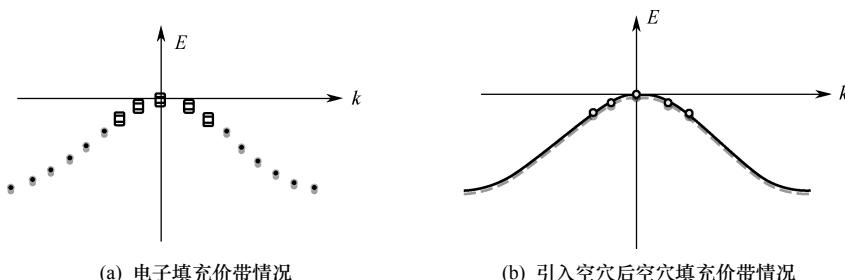


图 1.34 电子视角和空穴视角下的价带

本小节的问题②如下：新引入的粒子空穴还具有哪些性质？

由本小节的问题①的解决过程可以看出，由于空穴是为表示价带所有电子对电流贡献而等效出的新载流子，因此空穴的数量等于价带的空位置数。

考虑一个简单的二能级系统，低能级的电子获得能量后向高能级跃迁，如果从空穴的视角重新描述这个过程，则是如图 1.35 所示的高能级处的空穴同样获得能量后向低能级跃迁的

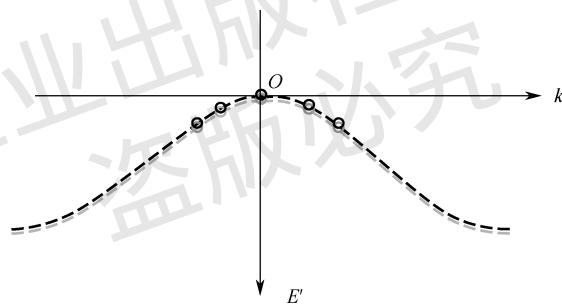
过程,因此从这个简单的视角转换可以看出,对空穴而言,其能量的增加方向与电子的相反,对电子来说,其占据的能级越高,能量越高;而对空穴来说情形正好相反,其占据的能级越低,能量越高。因此,价带的空穴分布在价带顶附近,是空穴分布遵循能量最低原理的体现。默认的能带图的纵坐标方向是电子能量增加的方向,对空穴而言,向低能级跃迁是其能量增加的方向。



图 1.35 电子视角和空穴视角下的能级跃迁

将空穴的能量增加方向体现到价带的 $E-k$ 关系图中后,结果如图 1.36 所示。此时,重新考虑价带空穴的有效质量和前面讨论的价带顶电子有效质量的关系。将电子有效质量的公式推广至空穴,根据式(1.78)可得

$$\frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E'}{dk^2} = \frac{1}{m_p^*} \quad (1.88)$$

图 1.36 将空穴的能量增加方向体现在价带 $E-k$ 关系图中

和式(1.78)相比,式(1.88)发生了两点变化:一是有效质量的下标从 n 变为了 p (由电子变为空穴),二是 E 变为了 E' ,因为 $E'=-E$,所以满足

$$\frac{1}{m_p^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E'}{dk^2} = -\frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dk^2} = -\frac{1}{m_n^*} \quad (1.89)$$

由式(1.89)得出结论:空穴的有效质量为该处电子有效质量的负值,由前面讨论的结果可知,价带顶的电子的有效质量近似为负的常数,所以空穴的有效质量是正的常数。

下面用另外一种思路得出空穴的有效质量是该处电子有效质量的负值。

【例 1.28】 证明价带同一量子态处电子的有效质量与空穴的有效质量互为相反数,且价带顶空穴的有效质量为正。

证明:设外加电场沿 x 方向,

$$E = E_x$$

电子和空穴在电场力作用下分别满足