

半导体物理学

黄 昆 謝希德 著

科学出版社

半 导 体 物 理 学

黄 昆 謝希德 著

科 学 出 版 社

1958

內 容 簡 介

本書比較全面地介紹了有关半导体物理原理的基础知識。

内容包括：半导体中电子的运动状态，統計原理，在电磁場以及在有温差时的各种輸运过程，光吸收和光电导的現象，非平衡載流子的运动，表面和接触的现象， $p-n$ 結的原理。

虽然本書的主要对象是綜合大学物理专叶的学生，但是在內容的具体选择和叙述上都力求做到能供更为广泛的半导体技术工作者的参考。本書的絕大部分只要有相当于一般理工科大学的基础，就可以閱讀。

半 导 体 物 理 学

黃 昆 謝希德 著

※

科学出版社出版 (北京朝陽門大街 117 号)

北京市书刊出版业营业登記證出字第 061 号

中国科学院印刷厂印刷 新华书店总經售

※

1958 年 8 月第 一 版

书号：1352 字数：348,000

1959 年 9 月第四次印刷

开本：850×1168 1/32

(京) 9,401—12,900

印张：12 11/16 插图：2

定价：(10) 2.10 元

序

1956年秋，我們担任了北京大学物理系半导体专门化的半导体物理課程的講授。由于举办专门化的目的之一是为了在綜合大学物理专业中建立半导体专门化积累教学經驗和資料，我們当时便决心結合工作写出一本介紹半导体的一般物理原理的教科書。在写作中，我們考虑到許多参与发展我国半导体技术事业工作者也都将要求对半导体物理基础有一个系統的了解，因此我們一方面希望書的內容能比較全面，并能包含这一領域中最新的成就；另一方面，也希望能避免討論仅仅与理論基础和理論性研究有关的問題。至于物理专业学生还应当掌握的一些理論性課題，我們認為放在其他理論課程之中更为适宜。在內容的具体选择上，我們曾經参考了苏联莫斯科大学的教学大綱。書的內容范围和苏联的大綱大致上是相同的。

我們深望本書对教学能有一定的帮助，并可供一般半导体工作者参考；但是它无疑地有着很多缺点。由于我們缺乏这方面的工作經驗，又都是只从事理論研究工作，同时对于苏联文献掌握得不够，这些局限性，在書的內容上显然是有所反映的。再者，虽然我們希望本書能包含这一領域中最新的成就，但因半导体物理是一門正在蓬勃发展的科学，难免有些最新的发展被遺漏，所有这些，我們希望能在再版时补入。此外，还有一些課題，例如半导体发光、半导体材料及有关的物理化学原理等，原来准备有所介紹，最后因時間关系未能把它們写出来。

我們誠懇地希望讀者們給我們提出批評和建議，以便今后有可能把書修訂得更为完整一些。

莫党同志在初稿的繁重整理工作上給了我們很多帮助，并且編制了書后的附录，謹此致謝。

黃 昆、謝希德

1958年7月

目 录

序	(1)
第一章 半导体中的电子状态	(1)
§ 1. 能带的形成	(1)
§ 2. 电子在外力下的运动和有效質量	(11)
§ 3. 导带、滿带和空穴	(17)
§ 4. 杂質和缺陷能級	(22)
第一章 参考文献	(31)
第二章 电子和空穴的統計分布	(33)
§ 5. 費米能級和电子的統計分布	(33)
§ 6. 本征激发和杂質电离	(43)
§ 7. 普遍情况下統計分布的分析	(53)
§ 8. 載流子的簡并化	(59)
§ 9. 化学势和質量作用定律	(67)
第二章 参考文献	(78)
第三章 电磁場中的迁移現象	(79)
§10. 載流子的散射	(79)
§11. 电导的簡單分析	(89)
§12. 霍耳效应的簡單分析	(93)
§13. 簡單分析的局限性和結果的修正	(101)
§14. 电导率的統計理論	(105)
§15. 迁移率	(116)
§16. 一种載流子霍耳效应的統計理論	(121)
§17. 两种載流子的霍耳系数	(125)
§18. 半导体的磁阻	(129)
§19. 实验結果与半导体某些物理量的測定	(135)

§20. 低温的霍耳效应和电导	(146)
第三章 参考文献	(148)
第四章 半导体的热导率、温差电现象和热磁效应	(151)
§21. 热传导	(151)
§22. 温差电现象的一般描述和热力学关系	(163)
§23. 半导体的温差电动势率	(167)
§24. 电能与热能的转换, 温差电发电机, 致冷器与发热器	(179)
§25. 热磁效应	(186)
第四章 参考文献	(194)
第五章 非平衡载流子	(196)
§26. 少数载流子的注入和检验	(196)
§27. 寿命和测量方法	(198)
§28. 非平衡载流子的扩散	(200)
§29. 光扩散电势差和光磁效应	(204)
§30. 表面对寿命的影响	(211)
§31. 非平衡载流子的漂移和扩散	(219)
§32. 复合过程的性质和直接复合的理论	(224)
§33. 复合中心理论	(230)
§34. 陷阱效应	(238)
第五章 参考文献	(246)
第六章 半导体表面	(248)
§35. 外电场(或附着电荷)和表面势	(248)
§36. 功函数和接触电势	(257)
§37. 表面电导和场效应	(262)
§38. 表面能级	(266)
§39. 表面结构和表面过程的弛豫现象	(275)
第六章 参考文献	(277)
第七章 半导体和金属的接触	(279)
§40. 接触势垒	(280)
§41. 扩散理论和伏-安特性曲线	(287)
§42. 两极管理论	(294)

§43. 理論的檢驗和修正	(296)
§44. 阻挡层中非平衡載流子效应	(305)
第七章 参考文献	(311)
第八章 $p-n$ 結	(313)
§45. $p-n$ 結的势垒和伏-安特性	(313)
§46. $p-n$ 結的电容	(321)
§47. 电击穿現象	(327)
第八章 参考文献	(334)
第九章 半导体中光的吸收	(335)
§48. 本征吸收	(335)
§49. 其它的吸收过程	(340)
§50. 晶格振动对电子跃迁的影响	(353)
第九章 参考文献	(359)
第十章 光电导	(362)
§51. 半导体的光电导	(362)
§52. 直綫性和拋物綫性光电导	(364)
§53. 复合和陷阱作用	(369)
§54. 本征光电导的光譜分布	(378)
§55. 杂质光电导	(384)
第十章 参考文献	(387)
附录 I	(389)
附录 II	(390)
附录 III	(390)
附录 IV	(399)
附录 V	(400)

第一章 半导体中的电子状态

在本章中,我們將簡單地介紹,在半导体里面,一个电子可以处于怎样的状态,能以什么方式运动。严格地講,在半导体这样包含电子数目众多的系統中,电子的运动是相互牵制的,不可能只討論单独一个电子的运动。但是我們知道,虽然一个原子也有許多电子,我們却还是可以近似地認為,每一个电子都遵循着确定的量子化了的“軌道”而运动(电子的相互作用只表現在一个电子的軌道是与其它电子所产生的平均作用有关的)。目前关于半导体的了解,也是以完全类似的近似考虑为基础的。这种由单个电子运动的概念出发所建立起来的理論常称为能带論。經驗証明,根据能带論,我們能够适当地闡明絕大多数有关半导体中电子运动的現象。

能带論是在約三十年前把量子力学的原理用于研究和闡明金屬的电子运动的过程之中逐漸形成的,此后又成为建立半导体理論的基础。特别是在最近几年,半导体物理研究的深入发展更为能带論提供了进一步的認識。

在这里,沒有必要根据量子理論系統地闡明能带論;我們將只限于提出能带論中对于了解半导体物理現象所必須的概念和結果。在这一章中所介紹的基本認識,一方面将成为以后各章分析問題的依据,另一方面也将在以后所討論的各种現象中获得直接的实验証实。

§1. 能带的形成^[1]

半导体和其他固体一样,是由紧紧相挨着的原子周期地重复排列而成的。这种周期性的原子排列,常称为晶格(晶体)。晶体中的电子状态和在原子中有所不同,特别是原子的外层电子有了显著的变化;但是同时晶体中的电子又保留着不少原来它們在原子中的特征。所以,由原子結合成晶体的过程來說明半导体中电子的状态,将有助于我們

認識到两者間的有机联系。

我們知道,在原子中电子分列在内外許多层軌道上,每层的軌道对应于确定的能量。当原子和原子相互接近而形成晶体时,不同原子的电子軌道相互有了一定的交叠。我們应当知道,在原子中电子的所謂軌道并不象在經典运动中,有一个确定的軌迹,量子化軌道实际上只是說,电子是以一定的几率出现在各处;譬如,所謂内层軌道,指电子出現的几率更集中于原子核附近;而外层軌道,則指电子出現的几率更靠近于

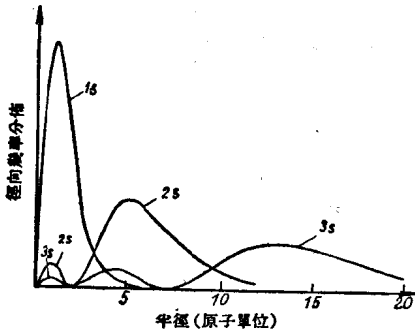


图 1.1

外围区域。关于这点可参見图 1.1 所示在氢原子中各层可能軌道中电子的几率分布情况。所以,当原子接近时,内外各层軌道都有不同程度的交叠;当然,晶体中两个相邻原子的最外层电子的軌道重叠最多。由于电子軌道間的重叠,在晶体中,电子显然不会再完全局限

于一定的原子,而可以由一个原子轉移到相邻的原子上去;这样,电子将可以在整个晶体中运动。在晶体中,电子所获得的这一重要特性有时称为电子的共有化。一般可以說,晶体中的电子兼有原子运动和共有化的运动。但是,在下面我們將更为具体地看到,原子的内外层电子,由于軌道交叠程度很不同,只有最外层电子的共有化特征才是显著的,内层电子的情况和在单独原子中差别很小。

电子的共有化运动的基本特点和自由电子是十分相似的。我們可以把晶体中电子共有化的規律看作是自由电子运动規律的推广。

我們知道,在量子力学中,一个具有动量

$$\mathbf{P}(P_x, P_y, P_z)$$

的自由电子的状态是由一个波函数

$$\varphi(\mathbf{x}) = Ce^{2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} \quad (\mathbf{x} = (x, y, z), \quad C = \text{常数}) \quad (1.1)$$

来描述的,其中

$$\hbar \mathbf{k} = \mathbf{p}, \quad (1.2)$$

$\hbar$ 是普朗克常数。(1.1)描述的是一个平面波; $\mathbf{k}$ 称为波数矢量, 它与波面法线平行, 大小就等于波长的倒数。所以(1.2)所表示的便是著名的德布罗意关系。

平常便是用 $\mathbf{k}$ 来标志电子的运动状态。由(1.2)可以直接写出在 $\mathbf{k}$ 态的自由电子的速度和能量如下:

$$\mathbf{v}(\mathbf{k}) = \frac{\hbar \mathbf{k}}{m}, \quad (1.3)$$

$$E(\mathbf{k}) = \frac{1}{2m} p^2 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (k = \mathbf{k} \text{ 的大小}). \quad (1.4)$$

利用(1.4), 显然还可以把(1.3)表示如下:

$$\mathbf{v}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) = \left(\frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k_x}, \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k_y}, \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k_z} \right). \quad (1.5)$$

$\nabla_{\mathbf{k}}$ 代表以 $\mathbf{k}(k_x, k_y, k_z)$ 为变数的梯度 $\left(\frac{\partial}{\partial k_x}, \frac{\partial}{\partial k_y}, \frac{\partial}{\partial k_z} \right)$ 。

晶体中电子共有化运动和自由电子的相似性, 首先表现在电子的共有化运动也可以用一个波数 $\mathbf{k}$ 来标志。在 $\mathbf{k}$ 状态的波函数具有下列形式^[2]:

$$\varphi(\mathbf{x}) = C e^{2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} \text{ 周期函数}. \quad (1.6)$$

(1.6) 比自由电子的波函数多了一个周期函数。前面说过, 晶体的特点是原子周期性重复的排列。这里的周期函数就是指一个具有和晶格周期(点阵常数)相同的函数。可以举一个一维的例子来说明这一点。图

1.2 所示的一排等距的原子可以当作一个晶格的一维模型。这是一个周期性的排列, 因为

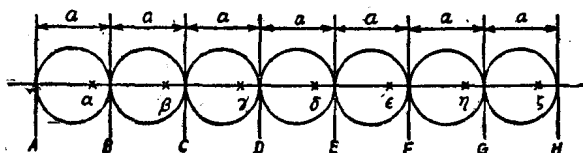


图 1.2

$AB, BC, \dots, GH$ 各部分的情况是完全相似的, 或者说, 整个晶格是一个单元(例如 AB) 的周期性重复。显然, 任意一个周期为 a 的函数

$$f(x+a) = f(x) \quad (1.7)$$

在 $AB, BC, \dots, GH$ 各段中都具有相同的值；也就是上面所謂具有与晶格相同周期的函数。很粗略地說，波函数中的周期函数反映着电子在每个原子上的运动，而指数因子则反映着电子的共有化运动。和在自由电子的情形一样，不同的 $\mathbf{k}$ 值对应于不同的共有化运动状态。

在晶格中的电子虽然可以运动于各原子之間，但不能离开原子跑到晶体外面去。所以，在晶体中的电子有如被封闭在一个容器之中，虽然可以在里面作共有化运动，但一般不能穿出容器。由于这种情况， $\mathbf{k}$ 并不能有任意的数值。最方便是用自由电子来说明这一問題。如有自由电子被封闭在体积为 V 的容器里面，很容易根据量子統計的原理看出，在 $d\mathbf{k}$ (指 dk_x, dk_y, dk_z) 范围内， $\mathbf{k}$ 只能取有限的一些数值。因为，根据(1.2)，处于这些状态中的电子的动量是在

$$d\mathbf{P} = \hbar^3 d\mathbf{k} \quad (1.8)$$

范围之内。对应的相空間体积是

$$V d\mathbf{P}. \quad (1.9)$$

按照量子統計的原理，如果不算电子自旋，相空間中每 $\hbar^3$ 中有一个量子状态。由此可以由 (1.9) 和 (1.8) 推知，在 $d\mathbf{k}$ 范围内只能有

$$\frac{V d\mathbf{P}}{\hbar^3} = V d\mathbf{k} \quad (1.10)$$

个状态，亦即是說，在 $d\mathbf{k}$ 内只能容許这样多不同的 $\mathbf{k}$ 值¹⁾。这个限制同样适用于晶格中电子的共有化运动。

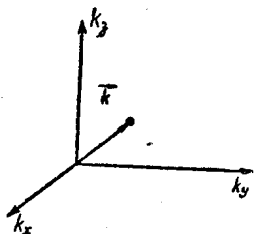


图 1.3

我們常用几何的方式来标志电子的运动状态。設想，画出以 k_x, k_y, k_z 为坐标的坐标軸，那末在这个空間（“ $\mathbf{k}$ 空間”）中的一点就可以用来表示一个确定的 $\mathbf{k}$ 值，亦即是說，一个确定的状态。根据 $\mathbf{k}$ 空間的概念，(1.10) 表示，代表可容許状态的点在 $\mathbf{k}$ 空間是均匀分布的，密度是

V (V = 晶体的体积)。

1) 具体考虑电子不能穿出容器对于波函数所提出的边界条件，就可以得到 $\mathbf{k}$ 只能取某些分立的(量子化)值，再計算 $d\mathbf{k}$ 范围内有多少这样的值，也得到(1.10)的結果^[3]。

利用 k 空间来标志自由电子和晶体中的电子状态, 存在着一个区别。为了标志所有各种可能的自由电子运动状态, 我们需要整个的 k 空间。动量很大的电子 k 很大, 所以代表点距原点就很远; 动量小的电子 k 很小, 所以代表点离原点很近。但是, 为了表示晶体中电子的状态, 我们只需要利用环绕原点的一个有限区域。为具体了解这一点, 我们结合上面的一维模型, 进一步考究一下波函数 (1.6) 和标志状态的 k 的含义。

显然, (1.6) 也可以写成

$$\varphi(x)e^{-2\pi i k \cdot x} = \text{周期函数}. \quad (1.11)$$

这就是说, 这个函数在各周期单元中相对应的点, 如图 1.2 的一维模型中的 $\alpha, \beta, \gamma, \dots, \zeta$ 各点, 具有相同的值。显然, 如果 α 的坐标是 x , 那末, 各对应点的坐标就是

$$x + na \quad (n=1, 2, \dots).$$

所以, 在这一维的情形, (1.11) 要求

$$\varphi(x)e^{-2\pi i kx} = \varphi(x+na)e^{-2\pi i k(x+na)},$$

消去 $e^{-2\pi i kx}$, 得

$$\varphi(x+na) = e^{2\pi i nka} \varphi(x). \quad (1.12)$$

因此, 波函数 (1.6) 的形式只是说明, 波函数在各个周期单元 $n=1, 2, \dots$ 中是完全相似的。相互间所差的仅是一个位相因子 $e^{2\pi i nka}$, 由一个单元过渡到其次的单元, 就增加一个 $e^{2\pi i ka}$ 。标志状态的 k 所描述的便是这一位相差。但是, k 改变任何 $1/a$ 的倍数显然不影响这个形容位相差的因子 $e^{2\pi i nka}$ 。由此可知, 为了描述所有可能的状态, 只考虑在下列限制之内的 k 值就够了;

$$-\frac{1}{2a} < k < \frac{1}{2a}. \quad (1.13)$$

在这范围以外的任何一个 k 值, 如 $k = \frac{3}{4a}$, 和在 (1.13) 以内的一个 k 值, 如 $k = \frac{3}{4a} - \frac{1}{a} = -\frac{1}{4a}$, 在描述波函数 (1.6) 上没有区别, 两者都只是说明, φ 由一个单元过渡到其次的单元, 应增加一个位相因子

$$e^{2\pi i (-\frac{1}{4a})a} = e^{2\pi i (\frac{3}{4a})a} = e^{-i\frac{\pi}{2}} = -i.$$

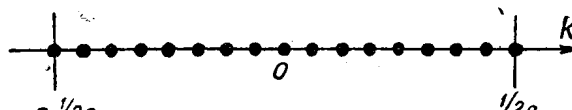
对于一维情形讲, k 变成一个简单的标量, 所谓 k 空间成为沿一系

 直线来标志 k , 如
 图 1.4. 按照上面
 的结论, 不需要考
 虑所有 $k = -\infty -$

图 1.4

∞ , 只需要用 $-\frac{1}{2a} - \frac{1}{2a}$ 一段就可以描述所有的状态。

另一方面, 设想一维晶体是由 N 个原子组成的, 全长为 Na . 那末, 按前面所讲, 在图 1.4 中, 代表可能状态的点子的“密度”就应等于这一维晶体的“体积” Na . 既然由 $-\frac{1}{2a} - \frac{1}{2a}$, k 的范围全长是 $\frac{1}{a}$, 那末乘上“密度” Na , 就得到所有不同 k 值的总数正好为 N , 等于晶格中原子的数目。

实际三维晶格的情形是完全类似的。标志状态的 k 值也是描述波函数在各个周期性单元(称为原胞)间位相的差别。为了描述各式各样的位相差别, 也只需要环绕 k 空间原点的一个有限区域, 称为(简约的)布里渊区。在这布里渊区内所有不同 k 值的总数就等于 N , 亦即晶格中元胞的数目。布里渊区的范围要看晶体的具体结构而定^[1]。图 1.5 表示最重要的半导体锗和硅的晶体结构(金刚石结构)。图 1.6 给出布里渊区的范围。整个布里渊区是一个所谓截角八面体, 可以看成是一个正八面体, 六个角被截去, 这样共形成 14 个面, 原来的 8 个面呈正六边形, 截去角的结果又形成 6 个正方的面。锗和硅中电子的状态就由

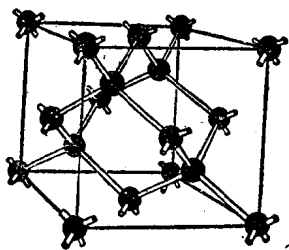


图 1.5

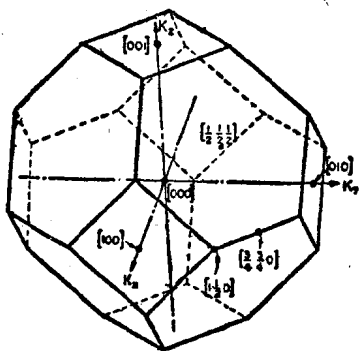


图 1.6

这个布里淵区內的点子来描述；同时代表可容許状态的点子密度等于原来鍺和硅晶体的体积 V 。

和自由电子一样，晶体中电子在不同 $\mathbf{k}$ 状态，就有不同的能量；換句話說，能量可以看作是 $\mathbf{k}$ 的函数：

$$E(\mathbf{k}). \quad (1.14)$$

$E(\mathbf{k})$ 表示在 $\mathbf{k}$ 状态的电子的能量。 $E(\mathbf{k})$ 的具体形式是由晶体內的具体情况所决定的。如果要从理論上导出 $E(\mathbf{k})$ ，就需要根据晶体內原子作用于电子的势場写出薛定諤波动方程，方程的解具有(1.6)的形式（由于势場具有晶格的周期性）。不同的 $\mathbf{k}$ 描述方程的不同的解， $E(\mathbf{k})$ 表示对应于它們的本征值。在势場是一个恒定值的特殊情况下（沒有作用力），薛定諤方程的解便是平面波(1.1)，(1.4)所給出的 $E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ 表示相应的本征值；这当然就是自由电子的情形。在实际晶体中，势場当然不是恒定的，而是按照晶格周期性而起伏的，譬如在各原子核附近势能很低，在原子和原子之間的区域势能則較高。总之， $E(\mathbf{k})$ 的具体函数关系和自由电子的(1.4)不相同，而且一般有比較复杂的形式。在一維的情形，如果势場的起伏不大剧烈， $E(\mathbf{k})$ 大致有图1.7的形状，虛綫表示自由电子的情形（拋物綫）。

我們就要看到， $E(\mathbf{k})$

对于晶格中电子的行

径具有极重要的意

义。

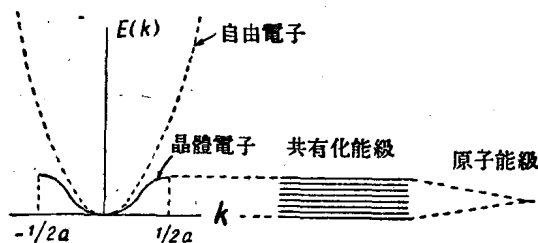


图 1.7

上面已經指出，

晶体中电子的共有化运动和自由电子有相似的波动的性質[(1.1)和(1.6)中的 $e^{2\pi i k x}$]。它們之間更深刻的关系表現在，关于自由电子的能量和速度的关系的(1.5)式可以直接推广到晶体中电子，而且成为决定它們共有化运动的基本关系式^[3]。在任一个状态 $\mathbf{k}$ 的电子，一方面在每个原子內作着复杂的运动；另一方面，又在整个晶体中移动。它在晶格中运动有一定的平均速度，这个速度就可以根据能量函数 $E(\mathbf{k})$ 按照

(1.5) 式导出来。当有外力 $\mathbf{F}$ 作用在自由电子上的时候, 自由电子的 $\mathbf{k}$ 值的变化(这就是说, 电子由一个 $\mathbf{k}$ 状态过渡到另外的 $\mathbf{k}$ 状态)可以根据 (1.2) 写出来:

$$\hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt} = \frac{d\mathbf{P}}{dt} = \mathbf{F}. \quad (1.15)$$

这个关系也同样适用于晶体中的电子¹⁾; 它决定在外力作用下电子状态的变化。

(1.5) 和 (1.15) 是决定电子共有化运动的基本规律。在下节, 我们将具体讨论电子的共有化运动。现在, 我们着重讨论一下, 原子运动和共有化运动的联系。

前面已经指出, 共有化运动可以看成是原子运动轨道交叠的结果。但是需要注意, 产生共有化运动是由于不同原子上相似的轨道间的交叠。说得更为具体些, 每个原子中电子轨道的各层由内到外, 常依次称为 $1s, 2s, 2p, 3s, \dots$ (见图 1.1)。相似轨道的交叠是指, 例如, 不同原子的 $3s$ 轨道的相互交叠, 或它们的 $2p$ 轨道的相互交叠, $\dots$ 。因为, 各原子上相似的轨道, 才有相同的能量, 所以电子只能在相似轨道间转移, 如图 1.8 所示。所以应当说, 每一个原子能级, 结合成晶体后, 引起“与之相应”的共有化运动。譬如, $3s$ 轨道引起的“ $3s$ ”的共有化运动, $2p$ 轨道引起“ $2p$ ”的共有化运动, $\dots$ 。从共有化运动来看, 当电子“经过”每一原子时, 它的运动仍接近于

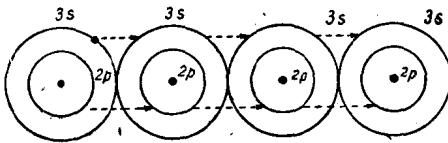


图 1.8

在原来原子轨道 ($3s$ 或 $2p, \dots$) 上的运动; 由原子内运动的观点来看, 这共有化运动便是电子由一个轨道转移到另一个相似的轨道。

前面讨论的共有化运动状态实际上是指对应于在某一个原子能级

1) 在晶格中的电子, 即便没有外力作用时, 仍旧和晶格中其它原子电子相互作用, 因此并没有一个恒定的动量, 但是由于外力作用下 $\hbar\mathbf{k}$ 的变化规律 (1.15) 和自由粒子的动量相似, 因此 $\hbar\mathbf{k}$ 有时称为电子的准动量。

的基础上所形成的共有化运动。所以,标志晶体中的电子状态,需要标明所屬的原子能級,以及共有化运动的 k 值,表示电子是处于由該能級基础上所引起的各共有化运动状态中的 k 状态。

按照前面所講,由 N 个原子組成的晶体中, k 可以有 N 个不同的值。这就是說, N 个原子上,每个原子的一个能級(如 $3s$),在結合成为晶体时,这 N 个原子能級就轉化成为 N 个共有化运动状态,由 N 个不同的 k 值描述。本来在 N 个原子上的能級都具有相同的能量,但是由它們轉化成的 N 个共有化运动状态的能量就不再是相等的了,如前面已經看到,共有化运动状态的能量 $E(k)$ 是随 k 的不同而有所区别的¹⁾,图 1.7 的 $E(k)$ 图綫的右方表示出这种由原子能級轉化成为共有化状态时能量分散开来的情况。共有化状态的能量不是单一的值,而是分散成一个“带”,所以我們說它們形成一个“能带”。应当指出,能带的寬窄是由晶体性質决定的,与晶体包含的原子数 N 沒有关系; N 增加,能带中共有化能級数目增加,这只增加了它們密集的程度。由于实际晶体中 N 是这样的大,共有化能級平常可以看做是連續的。

原子的外层軌道重叠大,共有化运动的特点更显著,这具体表现在能带較寬。内层軌道相互重叠很少,所以原子內运动的特点仍旧是主要的;在这种情况下,能带就很窄,各共有化运动状态的能量,虽說互有区别,实际上都还和原子能級相差不多。图 1.9 示意地表示出内外层电子的这种差别。

用能带的寬窄作为比較共有化和原子內运动特点强弱的标志还不仅在于能量差异。根据(1.5),共有化运动的速度决定于 $E(k)$ 的微商。由图 1.9 很容易看到,在窄的能带中,平均地講, $E(k)$ 的斜率 $[=E(k)$ 的微商]当然也相应地更小。这就是說,在窄能带中,共有化运动的速度要小得多。由此可見,能带的寬窄直接反映着共有化运动的强弱。

在能带之間的能量范围中不存在能級。我們称这些能量的范围为

1) 从量子力学微扰理論来看, N 个原子上的相似能級是 N 个簡并化状态,原子結合成晶体时,相互的影响可以看做对这 N 个簡并化状态的微扰,結果使簡并化消除,新的 N 个波函数是原来 N 个原子波函数的綫性組合,它們描述 k 不相同的共有化运动状态。

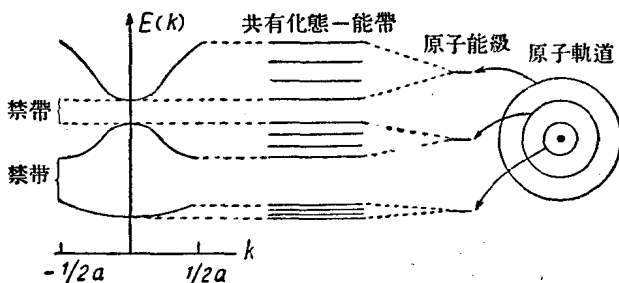


图 1.9

禁带。

能带和原子能级之间的对应关系,实际上并不都是象图 1.9 所表示的那样单纯,并不永远都是一个原子能级对应于一个能带。应当知道,上面的论证本来也是比较粗糙的。譬如,我们说,相似的原子能级有相等的能量,所以电子才可能在它们之间转移。然而,结合为晶体后,原来的各原子能级实际上已为能带中的状态所代替;再讲,电子在每个原子上的能量只能是一个很近似的说法。能带愈宽,共有化运动状态和原来的原子内运动相差愈多,这种近似说法的精确性亦愈差。实际上,我们会遇到这样的情况,原子外层能级引起的能带可以宽到这样的程度,以至不同能带相互重叠起来;在这种情况下,当然已不存在简单的

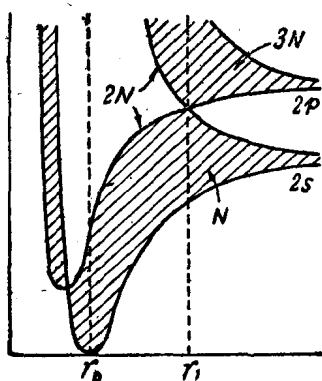


图 1.10

对应关系。图 1.10 所示金刚石的能带就是一个例子^[9]。金刚石是碳原子组成的。碳原子中最低的能态,由内到外是 1 个 $1s$, 1 个 $2s$, 3 个 $2p$ 电子轨道(这里只讲空间运动的轨道,每个轨道可以容纳两个自旋相反的电子)。图 1.10 表示,对于不同的原子间距 r (见图 1.5 中金刚石晶体结构)所计算出来由 $2s$ 和 $2p$ 能级引出的能带。 r 大时,能带很窄,能量很接近原来的原子能级;随着 r 的缩小,轨道重叠增加,能带变宽。 $2p$ 能带包含 $3N$