

半 导 体

[美] N. B. 汉耐主編

郑 广 垣 等 譯

上海科学技术出版社

內 容 提 要

本书是从化学的角度来论述半导体的基本知識。全书共分十七章,开始的两章提出了半导体物理学和化学的一般背景;第3章到第7章討論半导体体系的物理化学;在第8章至第15章中,論述了一系列半导体的电学和光学性质同化学之間的关系;最后两章則討論与半导体表面有关的性质。在本书的許多章中,重点都放在鍺和硅。

本书可供化学、物理学、冶金学工作者和研究者等作为参考之用。

SEMICONDUCTORS

N. B. Hannay

Reinhold Publishing Corporation, 1959

半 导 体

郑广垣 錢佑华等譯 謝希德校閱

上海科学技术出版社出版 (上海瑞金二路450号)

上海市书刊出版业营业許可證出 083 号

商务印书館上海厂印刷 新华书店上海发行所发行

开本 850×1168 1/27 印張 25-15/27 插頁 12 排版字數 648,000
1983年12月第1版 1983年12月第1次印刷 印數 1—2,500

統一書号 13119·289 定价(十四) 4.95 元

前 言

化学以它历史的悠久来看，已足够我们去回顾它的过去并瞻望其将来。一世紀以前，克劳修斯的气体运动論同凱庫萊的碳四面体价鍵和碳鏈构成的理論一起，奠定了关于分子的本性、結構和价鍵的概念。于是便出現了 Graham 对胶质与凝晶质的区分以及門捷列夫和麦耶的周期律。但是，关于絕緣体、盐类和金属的化学鍵之間的差异問題（法拉第在更早的时候就闡明过前两种鍵），則在往后 50 年間一直未能予以澄清。直到四十年前，才发展了以电子描繪价鍵的理論。化学科学前进步調的如此緩慢和艰难，使我們体会到真正的新观念是多么来之不易，多么难以把握。这里令人兴奋的是，半导体化学已引导出一些重要的新概念。

举例來說，共价分子推广成共价晶体（硅、金剛石）的一些概念，同这类晶体中适当的缺陷或“杂质”（鍺中的磷，硅中的鋁，等等）形成为离子态的証据是調和的。在这情况下，并鉴于晶体的不完整性（位錯等）对半导体有决定性的影响，价鍵几何学或立体化学的經典观念得到了改造。同样，半导体固体中电子行为兼有自由和不自由两面的事实，还启发了人們关于有机分子中电子位置的思想。事实上，有机物质和无机物质之間的深刻联系正在逐漸暴露。現在，人們对化学的挑战，首先包含对生物組織和各种金属（包括鈷族在內）的探索，从而可以造福人类。半导体正居于这两类物质之間，起着丰富这两方面的知識的作用。譬如，位錯使冶金学重新得到活力；順磁电子指出了生物化学和生物学新的远景，而这两者都正是在半导体科学的促进之下发展的。

最后，最完美的化学精煉术——在純淨性和均匀性方面标志著化学科学的文明——在半导体化学中达到了新的水平。区域熔化和区域提純为人們提供了最接近于完整的和最純淨的物质形式。化学家长期以来对

阿伏伽德罗数(每立方厘米内某种原子的数目)的因循的应用,只有在这样的硅晶体和锗晶体中,才第一次精确到至少 10^{10} 以上的程度.

W. O. Baker

贝尔电话研究所副所长

序

固体物理学和固体化学的迅速成长，已成为战后科学技术优异的特色。尽管在过去十年中，固体科学取得了长足的进步，但毋庸置疑，它在很多方面仍处于襁褓时期。其中发展也许最快的部门是半导体的研究，这多半是因为 1947 年半导体三极管的发明，给了它实际应用方面的推动力。从那个时候开始，半导体器件的发展和应用便以迅疾的步伐前进了。与此同时，在材料化学的控制程度，以及对半导体过程的物理学和化学基础的理解这两个方面，也有了同样飞速的进展。这些成就的意义，远远地超出了半导体本身的领域。曾经在半导体中被研究得卓有成果的许多现象，非但对其他的固体系统具有根本的重要性，而且在物理学和化学的其他分支中亦复如此。正是由于后面这一点，化学中的很多问题都能由半导体研究得到澄清，本书的目的之一，便是促进这一个过程。

化学家和物理学家在固体科学中的作用，往往不可能清楚地加以划分，同样，“半导体物理学”和“半导体化学”之间的界限，也往往不是截然分明的。在半导体单晶这样一项工作里，化学家必须担当起纯度的问题、掺杂和杂质分配的控制问题以及化学计量比的控制问题等，这些都大大超过了寻常化学体系对化学家提出的要求。此外，化学家还要探索半导体的物理行为（例如电的、光的和磁的性质）同化学成分或晶体化学之间的联系。为了达到这个目标，往往须同时具备物理学和化学的观点，从这两方面的训练所作出的贡献，总是不可避免地彼此交错在一起。因此，本书打算从化学的角度来论述半导体的基本知识。我们并不曾尝试，也不认为必要让它只包含那些想来属于纯化学性质的课题。半导体中的物理过程，常是直接依赖于化学，有助于对化学的了解，或者说，那是整个领域的如此重要的一部分，它们的或缺，将带给读者一幅严重失去均衡的图景。

在許多章里，強調的重点是放在鍺和硅上面。这并不反映仅仅是作者們在这方面的偏見，而是因为人們对这两种半导体的控制和了解都远远超过了其他任何半导体。鍺和硅在很多場合下，成为进一步了解这些其他材料的模型。同时，我們从化合物半导体的浩瀚的文献中，設法选择了那些看起来具有最牢固的依据的著作；对于未有定論的情形，則只是提供一些参考。

写作这本书的动机是为了滿足两类讀者的需要。第一类是化学的专业人員，他們是研究生或化学家，他們主要的兴趣虽在本书的特定問題以外，但对这一个迅速地吸引越来越多化学家注意力的領域，抱有学习的愿望。第二类中包括正积极从事这个領域工作的化学家、物理学家和冶金学家，他們也許能从一个着重于半导体問題的化学方面的論述中得到启发，而且这里还有某些課題，是別的书內所未包括的。

开始的两章提出了半导体物理学和化学的一般背景，第3章到第7章討論半导体体系的物理化学。在第8章至第15章中，論述了一系列半导体的电学和光学性质同化学之間的关系。第16章和第17章則討論与半导体表面有关的性质。

N. B. Hannay

主要符号, 基本常数值, 能量单位的变换因子

主要符号

A	亥姆霍兹自由能
A, B	未定常数; 组分
b	电子空穴迁移率之比
c	光速
C	浓度
D	扩散系数
D_0	一般扩散方程中指数前的因子
D, A	施主; 受主
$\mathcal{E}$	电场
e^-, e^+	电子; 空穴
E	能量; 量子态能量
E_F	费密能级
E_D, E_A	施主、受主中心的能量
E_i	陷阱、复合中心的能量
E_v, E_c	满带、导带边缘的能量
E_i	本征半导体的费密能级
E_g	禁带
f	费密分布函数
f	生长速率
f	通量密度
F	外来原子
F_I, F_S	外来填隙原子、替

位原子

h	普朗克常数
$\hbar$	$h/2\pi$
H	焓
H	磁场强度
i	$\sqrt{-1}$
I	填隙
I_F	外来填隙
I	电流
I_s	饱和电流
J	电流密度, 通量密度
k	玻耳兹曼常数
k	速率常数
$\mathbf{k}, \mathbf{k}$	波矢
k, κ	平衡分配系数, 克分子分数平衡分配系数
k	消光系数
K	平衡常数
K	热导率
L	扩散长度
$\mathcal{L}$	见式 (16.5)
m	电子质量
m^*	有效质量
$m_n^{(N)}, m_p^{(N)}$	电子、空穴的“状态密度”有效质量
M	金属; 正离子
M	离子迁移率
$M_I, \text{等}$	填隙金属原子, 等

[II] 主要符号,基本常数值,能量单位的变换因子

M_I^+ , 等	离化的填隙金属原子,等	Q	温差电动势率
M_S , 等	替位金属原子,等	Q_0	电子对温差电动势率的作用
$\bar{M}_S^+$, 等	离化的替位金属原子,等	Q_p	声子-曳引对温差电动势率的作用
n	折射率	R	气体常数
n	电子密度(每立方厘米的数目)	R	霍耳系数
n_i	电子、空穴的本征密度	s	表面复合速度
n_D	施主状态中电子密度	S	熵
n_0, p_0	平衡态电子、空穴密度	S	替位原子
N	阿伏伽德罗数	t	时间
N	可计算物的密度(每立方厘米的数目)	T	三重离子
N_v, N_c	满带、导带状态密度	T	绝对温度
N_D, N_A	施主、受主总密度(离化和未离化之和)	v	速度;热运动速度
N_I	不完整性密度	V	电压
N_V, N_I	未离化空格点、填隙原子密度	V	体积
$N_{V_M}, N_{V_{Pb}}$, 等	金属原子位置、铅原子位置等处的离化空格点密度	V	空格点
N_d	位错密度(每平方厘米)	V_A, V_O	负离子、正离子空格点
p	动量	V_M, V_{Pb} , 等	金属原子位置、铅原子位置等处的未离化空格点
p	空穴密度	V_{M^-}, V_{Pb^-} , 等	金属原子位置、铅原子位置等处的离化空格点
p_A	受主状态中的空穴密度	W	热力学概率
P	离子偶	W	功
P	压强	x	克分子分数
q	电子电荷	X	负离子
q, q	声子波矢	x, y, z	坐标
		y, Y	见式(16.5)和(16.6)
		α	吸收系数
		β	q/kT
		δ	有效扩散层厚度
		ϵ	介电常数
		λ	波长
		λ	n_i/n_0

$\bar{\mu}$	电化学势 (费密能级)	ν	频率; 跳跃频率
μ_i, μ_i	化学势, 第 i 个組分的化学势	$\bar{\nu}$	波数 $= \nu/c$
μ	迁移率	Φ_0	费密能级 ($q\Phi_0 = E_F$)
μ_H, μ_n, μ_p	霍耳迁移率, 电子、空穴迁移率	Φ_s	费密能级和 Ψ_s 之间的间隔
μ_L, μ_a, μ_0	晶格散射、声学支散射、光学支散射迁移率	Φ_n, Φ_p	电子、空穴的准费密能级
π	珀耳帖系数	Φ_{ns}, Φ_{ps}	电子、空穴的表面准费密能级
ρ	电荷密度	Ψ	波函数
ρ	电阻率	Ψ	静电势
σ	电导率	Ψ_s	表面静电势
τ	寿命; 弛豫时间	Ψ_0	内部静电势
		ω	角频率 $= 2\pi\nu$

基本常数值 (厘米克秒单位)

电荷 q	4.80×10^{-10} 静电单位 (1.60×10^{-19} 库仑)
电子质量 m	9.11×10^{-28} 克
普朗克常数 h	6.62×10^{-27} 尔格秒
$\hbar = h/2\pi$	1.054×10^{-27} 尔格秒
玻耳兹曼常数 k	1.38×10^{-16} 尔格/度 (8.62×10^{-5} 电子伏/度)
光速 c	2.998×10^{10} 厘米/秒

能量单位的变换因子

1 电子伏 $= 1.60 \times 10^{-12}$ 尔格 $= 23.053$ 千卡/克分子

1 电子伏相当于:

- (a) 温度 1.16×10^4 °K,
- (b) 波数 8.066×10^3 厘米⁻¹,
- (c) 波长 1.24 微米。

目 录

前 言 序

主要符号, 基本常数値, 能量单位的变换因子

第1章 半导体原理(郑广垣译)

引 言	1	费密-狄喇克分布定律	21
电子和空穴	2	费密-狄喇克统计对半导体的应	
能 带	4	用	24
能带的自由原子分析方法	4	载流子的行为	30
能带的自由电子分析方法	8	电导率	30
半导体性	14	霍尔效应	33
本征半导体	14	塞贝克效应	35
施主和受主	16	霍尔效应和塞贝克效应的比较	39
杂质半导体	16	非平衡载流子的行为	39
偏离化学计量比	18	结	41
施主和受主的能级	19	p-n 结	41
电子和空穴的平衡	21	面结合型半导体三极管	43

第2章 半导体化学的概論(方俊鑫译)

引 言	46	电子和空穴(符号 e^- 和 e^+)	61
本征半导体	47	空格点(符号 V , V_M , V_M^- 等)	62
主族	49	填隙原子(符号 I , M_I , M_I^+ 等)	66
d 带半导体	54	格点的替位(符号 S , M_S , M_S^+ 等)	67
有机半导体	54	不完整性的互作用; 复式不完整	
具有正常离子性电导的材料		性	69
子电导	55	不完整性化学理論的概述	73
应用	58	复杂系统中的平衡	75
不完整性	58	在表面和位错处的化学	77

第3章 半导体晶体的生长(屈逢源译)

引 言	80	一般考虑	82
从熔体中生长	81	在坩埚中生长	87

[vi] 目 录

晶体的抽制	91
无坩埚的生长	101
从溶液中生长	110
一般考虑	110
溶液技术	112

从汽相中生长晶体	116
一般考虑	116
直接从蒸汽生长	117
从汽相中利用化学反应的生长	120

第4章 凝固方法控制半导体成分(屈逢源译)

引 言	129
平衡时的液相和固相	130
理想的二元系溶液和固溶体	130
理想稀固溶体和理想液体溶液	131
熔点附近的分配系数、液线和固 线	134
分配系数作为温度和成分的函数	135
分配系数的相互关系	138
非平衡时的固相和液相: 凝固	139
一种组元液体的凝固	139
两种组元液体的凝固	141
液相和固相中的输运过程对成分的 影响	142

平衡凝固	142
简单凝固	143
受扩散控制的凝固	143
凝固方法对固相成分的影响	146
正常凝固	146
区域熔化	147
守恒的凝固法	147
不守恒的凝固法	150
应 用	151
纯化	152
均匀的固相成分	155
非均匀的杂质分布	157

第5章 半导体中缺陷的互作用(包宗明译)

引 言	167
理论背景	168
复相平衡	169
缺陷作为品种	170
半导体中缺陷的平衡	170
半导体和水溶液间的类同	170
溶解度平衡——空穴-电子平衡效 应	173
溶解度平衡——离子配偶对于溶 解度的作用	177
离子偶过程和动力学	179
含有锂的离子偶	180

离子配偶弛豫	182
离子偶和载流子的互作用	184
三重离子	185
替位离子的配偶	186
其他缔合的复合物	188
空格点-空格点配偶	188
空格点-原子和空格点-离子复合 物	188
半导体中化合物的形成	189
施主和受主原子之间的反应	190
在含氧硅中的反应	190

第6章 锗和硅中的扩散过程(唐瑛山译)

引 言	195
扩散过程的基本原理	195
扩散系数的概念	195
扩散中的边界值问题	197
化学势及扩散	197
扩散动力学	198

半导体中扩散的测量	200
总电导方法	201
薄层电导	202
p-n 结方法	204
电容方法	205
其他电学方法	206

鍺和硅中扩散的研究	206
氢和氮在鍺和硅中的扩散	206
鋰在鍺和硅中的扩散	208
銅在鍺和硅中的扩散	211
III 族和 V 族元素在鍺和硅中的 扩散	215
其他元素的扩散	218

第 7 章 几种化合物半导体的化学(包宗明譯)

引 言	239
晶体不完整性的一般处理	240
术语	240
蒸汽和具有弗侖克尔无序的晶体 之間的平衡	241
完全离化而来的簡化	243
外来原子的加入	246

表面效应	219
宏观扩散中的內建場	221
在硅中氧的扩散	223
可控扩散的反应	224
輻射致损伤的退火	226
銅、鎳、鋰在鍺和硅中的沉淀	227

第 8 章 IV 族半导体(陆栋譯)

引 言	278
鍺和硅的本征电学性质	279
能带	279
晶格振动譜	289
本征电导性和禁带	292
杂质及不完整性的作用	294
“浅”杂质能級	295
离化平衡	297
深位置的杂质能級	300
等温的輸运現象	304
一般的实验程序	305
电导率 and 迁移率	306
p 型材料的晶格散射	313
杂质的作用	315
n 型材料中的磁阻	321
压阻	323

应用于实验	249
硫化鉛	249
在硫化鉛中的填隙銅原子	255
硫化錫	257
氧化鋅	260
氧化鋅	267
燒結氧化鋅	275

热輸送性质	324
实验程序	325
温差电学	325
热磁現象	330
热导	331
鍺和硅的其他性质	333
在强电場的费欧姆行为——“热 电子”	333
热力学性质	334
磁化率	335
其他 IV 族半导体	336
金剛石	336
碳化硅	337
鍺硅合金	337
灰錫	338
液相	338

第 9 章 几种共价半导体的性质(蔣平譯)

引 言	343
III-V 族化合物	343
鎘化鋅	345
砷化鎵	357
磷化鎵	361
鎘化鋅	363

砷化鎵	364
鎘化鋅	368
其他 III-V 族化合物	369
V-VI 族化合物($A_2^{\text{V}}B_3^{\text{VI}}$)	369
II-IV 族化合物($A_2^{\text{II}}B^{\text{IV}}$)	375
碲、硒和硼	377

第10章 半导体的紅外吸收(王迅譯)

引 言	388	有效质量的确定	409
实验方法	388	电极化率	409
能带之间的电子跃迁	390	紅外回旋共振	411
硅和锗的吸收限	390	杂质态	411
硅锗合金的吸收限	395	浅杂质态的理論	415
锑化銻的吸收限	396	理論和实验結果的比較	418
振荡磁光吸收	397	光学电离能	420
E_G 的温度和压强效应	399	深能级	421
满带间跃迁	400	电性不活跃杂质	421
晶格吸收	403	光电导性	425
自由載流子吸收	406		

第11章 复合和陷阱(孙恒慧譯)

引 言	430	寿命的温度依赖关系	437
复 合	430	测量寿命的方法	439
锗复合中心的化学起源	434	輻射复合	445
晶体不完整性作为锗的复合中心	436	少数載流子的陷阱	446
硅和锑化銻的复合	437	陷阱中心的化学起源	449

第12章 不完整性对锗和硅的效应(屈逢源譯)

引 言	453	锗和硅中的位错	467
缺陷的类型	453	位错的几何	467
点缺陷	454	锗和硅的形变	469
线缺陷	454	位错的檢察	469
面缺陷	456	对位错理論的証实	472
位错理論的基础	457	缺陷对性质的影响	474
范性形变	457	轰击的效应	474
位错运动	459	淬火效应	475
位错源	459	形变效应	475
位错的彈性互作用	462	退火效应	476
位错的組合	464	位错对載流子数目的影响	476
位错的割阶	464	位错对迁移率的效应	479
加工硬化	465	位错对寿命的效应	479
同点缺陷的互作用	466		

第13章 几种氧化物和硫化物的半导体性质(錢佑华譯)

引 言	482	温差电动势率	487
非单晶样品的特质	483	介电常数	487
电导率	484	微孔电导率	488
霍耳效应	486	晶格极化的作用	491

晶格振动的极化支同导电电子和 空穴	491
耦合常数	495
光学支散射	496
极化子和束缚态	499
有效离子电荷	500
砷土氧化物	502
氧化鎂	502

氧化鋇	507
氧化鈣和氧化鋁	513
纖維鋅矿-閃鋅矿型化合物	513
氧化鋅	516
硫化鋇	520
碲化鋇	523
其他化合物——氧化鋇	525
碲化鉛、碲化鉛和碲化鉛	525

第 14 章 3d 过渡金属的氧化物 (蔣平譯)

引 言	535
反鉄磁性	537
原子軌道和晶体場	541
3d 带	545
TiO_2 (組态 d^0)	546
TiO (組态 d^2)	547

Ti_2O_3 (組态 d^1) 和 V_2O_5 (組态 d^2)	548
4s, 3d 和 2p 能級的相对能量	550
氧化鋁, NiO	555
氧化鉄, Fe_2O_3	561
3d 能級中的輸运	563

第 15 章 有机半导体 (戴道宜譯)

引 言	567
实验技术概述	569
粉末和蒸发薄膜的測量	570
单晶体的半电导性	577
蒽 (单斜晶系: 空間群 C_{2h}^2)	578
萘 (单斜晶系: 空間群 C_{2h}^2)	579
酞花菁和金属酞花菁 (单斜晶系: 空間群 C_{2h}^2)	581
嵌二萘	582
对联三萘	582
反萘和萘	582
单晶体的光电导性	583
杂质的作用	585

其他实验資料	587
結晶学的數據	587
温差电的測量	588
磁学性质	588
光譜的數據	589
电离势和电子亲合势	589
不存在电解的驗證	590
介电性质	590
点接触整流	590
实验結果的綜述	591
理論研究	592
展 望	599
附 录	600

第 16 章 半导体表面 (郑广垣譯)

引 言	606
半导体的表面	608
术语的定义	608
金属-半导体系統	610
气体或真空-半导体系統	613
空間电荷区中載流子的迁移率	613
表面状态	614

小結	616
半导体上的吸附	617
理論	617
实验	620
厚氧化膜	622
薄氧化膜	623
光效应	624

[x] 目 录

催化作用.....	624
半导体上的光催化作用.....	629
半导体表面的电学性质	630
通論.....	630

清洁表面的电学测量	631
单质半导体的腐蝕表面的电学测 量.....	636
化合物半导体.....	645

第 17 章 半导体电极 (錢佑华譯)

引 言	653
平衡的情况	654
边界层間的电势降.....	654
界面区域中的电荷分布.....	656
电荷迁移的过程.....	658
准平衡的电极动力学	662

空穴和电子的供应.....	662
唯象方程.....	664
鍺电极	666
鍺电极上的其他反应.....	671
其他半导体电极	671
腐蝕动力学: 蝕刻	672

索 引

半 导 体 原 理

汉 耐 (N. B. Hannay)

引 言

半导体的化学和物理学有着密切的关系，只有考虑到两者间的关系后，才能对任一领域有全面的了解。本章将扼要介绍一些重要的物理概念，这些概念是本书中绝大部分所讨论内容的基础[†]。

“半导体”这个名词包含着一个定义，即指具有介于金属和绝缘体之间的电导率的材料。这个定义用在很多方面都是合适的。然而，我们知道在很大范围内的电导率都能符合这个要求。在室温，金属所特有的电导率是在 $10^4 \sim 10^6$ 欧⁻¹ 厘米⁻¹ 的数量级，而绝缘体则可从 $10^{-22} \sim 10^{-10}$ 。归入半导体这一类的材料，一般具有从 $10^{-9} \sim 10^3$ 的电导率。

属于这个范围电导率的材料，大部分是离子导体，但我们对之不感兴趣；我们所关心的只是电子导电。有些材料的电导率接近某些金属，但是它们的导电过程却和一般半导体相似。绝缘体在一定的条件下可能显示半导体特有的导电行为。后面(14页)我们将讨论区别金属、半导体和绝缘体的基本原则。另一个通常和半导电性有关的判据是负的电阻温度系数，但是还不能写出有关这方面的固定规律。

在很多情形中，半导体的独特性质取决于晶体的不完整性。这些不完整性可能是进入晶体晶格的外来原子，对化学计量比的微小偏离，或者晶格缺陷。对这些不完整性的控制以及不完整性 and 半导体性质的关系，正是本书的大部分所要讨论的问题。

由于所遇到的电导率范围之广，预计有许多材料可认为是半导体。

[†] 几本优良的半导体物理学著作可资参考，读者如需更全面的了解，可参考有关书籍^[1-6]。

不仅大部分的无机化合物能合理地显示一定的半导体性质，而且许多元素以及一些有机化合物亦应如此。在这些材料中，研究得最多、了解得最清楚的有元素中的锗和硅，以及化合物中的砷化镓、氧化锌、硫化镉。

半导体的实用价值是多方面的。它的最直接的应用自然是利用它的独特的电学行为，如半导体三极管、半导体整流管和热敏电阻器。同这些有密切关系的则是电学和光学效应的联合应用，如发光材料和光导管。再者，半导体还有其他的许多用途；这里它的半导电性行为和这特殊应用间的任何联系则更巧妙。化学家所特别感兴趣的氧化物催化剂就是这方面的例子。这些问题中有的将在后面的几章里作详细的探讨。

电子和空穴

在许多半导体中，承认有两种载流子（电子和空穴）是极其重要的。虽然后者在最终的分析中也相当于电子的运动，但是这两种基本导电过程的区别是很明显的。这里将只对 IV 族元素用化学键来说明所包含的概念，虽然它们对固体来说是很一般的。

图 1.1(a) 表示共价键合的金刚石变型的碳原子。由于每一个碳原子供应四个价电子，并且它和邻近的四个碳按四面体形键合着，所有的电子都用来形成共价键。在这情况下，固体内不可能有电子的净流动，因而这种材料是绝缘体。

但是，假如在这个结构中加入一个额外的电子，因为没有空的价键，这个电子可以在固体中自由徘徊。它将沿着与外加电场相反的方向在晶体中运动，因此能形成电导。这一情形表示在图 1.1(b) 中。凡未被束缚在价键上而能这样自由运动的电子皆称为导电电子。假如能用某种方法产生足够的导电电子，则这材料将不再是绝缘体，而要显示出相当的导电性。

第二种使电子总数无法同可供利用的键位数匹配的方法就是电子太少了。这样在某些键上将只有一个电子，如图 1.1(c) 所示。这种成键电子的缺少称为“空穴”。它和导电电子一样在晶体中自由徘徊。如图 1.1(d) 所示，接近空穴所在处单电子键的键中电子能跃入这一空的位置，而