
半导体物理

上册

犬石嘉雄
〔日〕滨川圭弘 著
白藤纯嗣

科学出版社

半 导 体 物 理

上 册

犬石嘉雄

(日) 滨川圭弘 著

白藤纯嗣

张志杰 郝小林 雷京贵 等 译

周绍康 校

科 学 出 版 社

1986

内 容 简 介

本书系统、详细地讲述了从固体物理基础直到半导体器件原理的有关知识。全书分上下两册：上册主要讲述固体物理和半导体物理基础，包括六章：固体物理基础、固体原子论、固体电子论、半导体的电学性质、半导体的光学性质、半导体的声子特性。下册主要讲述器件物理，包括四章：半导体界面物理、半导体电子器件物理、光电子器件物理、无定形半导体的物理性质。本书内容丰富，取材较新，反映了半导体物理和半导体器件的近期发展状况。本书基本概念讲解清楚，数学推导较为详尽。

本书可供理工科大学半导体物理和半导体器件专业的高年级学生及研究生参考，也可作为与半导体有关的科技人员的入门参考书。

犬石嘉雄 滨川圭弘 白藤純嗣著

半导体物性 I——基础物性

朝 倉 書 店 ， 1977

半 导 体 物 理

上 册

犬石嘉雄

[日] 滨川圭弘 著

白藤纯嗣

张志杰 郝小林 雷京贵 等译

周绍康 校

责任编辑 王昌泰

科 学 出 版 社 出 版

北京朝阳门内大街 137 号

中 国 科 学 院 印 刷 厂 印 刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1986年7月第一版 开本：787×1092 1/32

1986年7月第一次印刷 印张：9 3/8

印数：0001—3,800 字数：209,000

统一书号：13031·3222

本社书号：4611·13—3

定 价： 2.20 元

前 言

美国贝尔电话研究所的肖克莱等人发明和制成了晶体管,奠定了新的半导体技术的基础之后,经过了三十多年,硅半导体工业从集成电路时代,经过大规模集成电路时代,现在正进入超大规模集成电路时代,一跃而上升到电子工业的主导地位。

但是,即使在今天,它的基础仍然是肖克莱发现的少数载流子注入和表面场效应两大原理,新的进展主要是由器件制造技术的进步带来的。半导体技术之所以能如此迅速地发展,可以说一方面是由于透彻掌握了研究哲学(指贝尔电话研究所的那种研究原则)的肖克莱完全摒弃了以往唯象方法,彻底采用了物理学方法;另一方面则是由于物理、应用物理、化学、冶金、电工及电子学等学科的科技工作者们,跨出了原专业的界限,在新物理学的基础上通力协作,创建了新的半导体工艺。肖克莱在他的经典名著《半导体中的电子和空穴》一书的序言中,对物理工程学方法的本质作了如下叙述:要改善半导体器件的特性,(i)要研究所用材料中有些什么样的原子(或分子),它们是怎样排列的(X射线衍射等,晶体结构);(ii)要从理论上弄清楚为什么会采取那样的原子排列(化学键理论,固体原子论);(iii)要研究在这样的原子排列下,电子、离子及声子等作用的基本过程(固体电子论、能带理论等);(iv)要弄清楚各种基本过程怎样组合而产生所研究器件的宏观特性。

将这样的物理研究过程倒过来,按 (iv) → (iii) → (ii) →

(i) 的次序追根,最终要解决这样的问题(分子设计):要使器件具有所期望的特性,应该把什么样的原子、怎样排列起来才行。

如上所述,在半导体领域内,对现象的物理理解直接和器件与装置的发展密切相关,没有半导体物理的知识,器件和装置的发展是不可能的。所以,在基础物理和器件物理之间,并没有明确的界限。

本书试图作为《基础物理科学丛书》的一种,并作为以理工院校应用物理、电工及电子学等专业的本科学生和研究生为主要对象的半导体物理教科书或参考书。按照上述肖克莱的思想,从固体物理基础到最近的主要半导体器件的特性,都作了系统而详细的叙述。为了方便读者,将本书分为上下两册。上册包括第一章到第六章,从固体物理概要讲述到半导体物理基础;下册包括第七章到第十章,主要讲述器件物理。

本书特别考虑到读者不仅要把半导体物理性质作为记忆的资料,而且还要进一步把它作为逻辑思考的对象。因此,只需用本书就能理解大部分内容,而无需再依靠其它的参考书。本书对于基本概念则不厌其烦地反复讲解,并注重追溯其逻辑思维过程;只要篇幅允许,数学公式推导也力求详尽。这样作的结果,本书篇幅虽然比同类书增多了,我们认为这点反而是本书的一个特色。为了用作教科书,各章末尾还附有供思考的习题,以免读者只是被动地领会书中罗列的知识,而尽可能使读者依靠自己的力量去掌握半导体物理特有的思想方法。

熟悉量子力学和统计物理的读者,可以略去第一章,直接从第二章开始阅读本书。另外,目录中标有*号的章节,是研究生程度的内容,本科学生可以略去不读。在下册的器件物理中,还特别增加了无定形半导体、电荷耦合器件、集成光路、

表面超声波器件等最新课题，以便使本书可以用作半导体技术专业人员的入门书。

本书由三位执笔者按以下分工写成：

犬石(第一章)，白藤(第二、三、四章，第五章 §31，第六章，第八章的 §51 到 §53，第九章的 §56)，浜川[第五章 (§31 除外)、第七章、第八章 (§51 到 §53 除外)、第九章 (§56 除外)，第十章]。

虽然作者希望本书能够作为理工科院校及大学研究院学生的教科书或参考书，并供一般与半导体有关的科技工作者作为入门书，但是想必存在各种缺点。因此，希望能得到读者坦率的指正和帮助，使它进一步完善。

犬石嘉雄

1977 年 5 月

注：本书在翻译过程中曾得到一些同志的协助，吴康迪同志参加了翻译的初期工作，在此致谢。

目 录

| | |
|-------------------------|----|
| 第一章 固体物理基础 | 1 |
| §1 波动方程和量子力学概要..... | 1 |
| 1.1 玻尔的经典量子论和氢原子模型..... | 1 |
| 1.2 光和物质的粒子性和波动性..... | 3 |
| 1.3 薛定谔波动方程..... | 5 |
| 1.4 类氢原子的波动方程和本征态..... | 10 |
| 1.5 微扰法..... | 14 |
| §2 统计力学概要..... | 19 |
| §3 原子间相互作用力和固体的形成..... | 24 |
| 习题..... | 29 |
| 第二章 固体原子论 | 31 |
| §4 晶体结构..... | 31 |
| 4.1 晶体与对称性..... | 31 |
| 4.2 倒易晶格..... | 36 |
| §5 由晶格引起的波衍射..... | 38 |
| 5.1 布喇格定律和劳厄衍射条件..... | 39 |
| 5.2 X射线衍射的实验方法..... | 42 |
| §6 晶格缺陷..... | 43 |
| 6.1 晶格缺陷的种类..... | 43 |
| 6.2 原子的扩散..... | 47 |
| §7 晶格振动和声子..... | 49 |
| 7.1 连续介质中声波的传播..... | 49 |
| 7.2 一维单原子晶格振动..... | 50 |
| 7.3 一维双原子晶格振动..... | 53 |
| §8 晶格比热和热传导..... | 57 |

| | |
|---------------------------|------------|
| 8.1 晶格比热 | 57 |
| 8.2 晶格比热的爱因斯坦模型 | 58 |
| 8.3 热传导 | 60 |
| 习题 | 62 |
| 第三章 固体电子论 | 64 |
| § 9 自由电子理论 | 64 |
| 9.1 一维自由电子 | 64 |
| 9.2 三维自由电子 | 68 |
| 9.3 电导 | 70 |
| 9.4 电子比热和热传导 | 73 |
| § 10 周期势场和布洛赫定理 | 75 |
| 10.1 布洛赫定理 | 75 |
| 10.2 克龙尼格-潘纳模型 | 78 |
| § 11 能带模型 | 83 |
| 11.1 准自由电子近似 | 83 |
| 11.2 紧束缚近似 | 90 |
| § 12 布里渊区 | 98 |
| § 13 周期势场中的电子和有效质量 | 101 |
| § 14 能量状态密度 | 104 |
| § 15 固体的电导和空穴 | 106 |
| 15.1 电导和空穴 | 106 |
| 15.2 导体、绝缘体、本征半导体 | 109 |
| 15.3 施主和受主 | 110 |
| 习题 | 113 |
| 附录 A 相速度和群速度 | 113 |
| 第四章 半导体的电学性质 | 115 |
| § 16 热平衡状态下的电子分布 | 115 |
| 16.1 本征半导体 | 116 |
| 16.2 杂质半导体 | 120 |

| | | |
|------------|-----------------------|------------|
| § 17 | 载流子的散射机理和霍尔效应 | 125 |
| 17.1 | 由声学波声子引起的散射 | 126 |
| 17.2 | 由光学波声子引起的散射 | 130 |
| 17.3 | 由电离杂质引起的散射 | 131 |
| 17.4 | 霍尔效应 | 135 |
| § 18 | 玻耳兹曼输运方程和电导 | 138 |
| § 19 | 磁阻效应 | 145 |
| § 20 | 半导体的能带结构 | 147 |
| § 21 | 少数载流子的注入和复合 | 152 |
| 21.1 | 少数载流子的注入和准费米能级 | 152 |
| 21.2 | 非平衡少数载流子的连续方程和扩散 | 154 |
| 21.3 | 复合和肖克莱-里德模型 | 158 |
| § 22 | 强电场现象 | 164 |
| 22.1 | 热电子 | 164 |
| 22.2 | 碰撞电离和电子雪崩 | 168 |
| 22.3 | 齐纳效应 | 173 |
| 22.4 | 固体等离子体 | 174 |
| § 23 | 强磁场中的物理性质 | 175 |
| § 24 | 空间电荷限制电流 | 177 |
| | 习题 | 181 |
| | 附录 B 电子在施主能级和受主能级中的分布 | 182 |
| | 附录 C 各种散射过程和弛豫时间 | 185 |
| 第五章 | 半导体的光学性质 | 188 |
| § 25 | 半导体和电磁波的相互作用 | 188 |
| § 26 | 半导体的光吸收 | 191 |
| 26.1 | 半导体光吸收的分类 | 191 |
| 26.2 | 自由载流子吸收 | 192 |
| 26.3 | 带间跃迁的选择定则 | 193 |
| 26.4 | 直接跃迁吸收 | 196 |

| | | |
|------------|-----------------------|------------|
| 26.5 | 间接跃迁吸收 | 201 |
| 26.6 | 激子吸收 | 203 |
| § 27 | 光谱限和能带结构 | 205 |
| § 28 | 光电导效应 | 209 |
| § 29 | 光生伏打效应 | 212 |
| 29.1 | 丹倍效应 | 212 |
| 29.2 | 光电磁效应 | 213 |
| 29.3 | 由界面电场引起的光生伏打效应 | 214 |
| § 30 | 半导体的发光 | 216 |
| 30.1 | 辐射复合和非辐射复合 | 216 |
| 30.2 | 辐射复合和光吸收的关系 | 218 |
| 30.3 | 光致发光 | 221 |
| 30.4 | 等电子陷阱 | 222 |
| § 31 | 非线性光学现象 | 225 |
| 31.1 | 玻克尔斯效应和克尔效应 | 226 |
| 31.2 | 二次谐波发生 | 229 |
| § 32 | 强电场下的光学特性 | 232 |
| 32.1 | 带间跃迁和弗朗兹-凯尔迪什效应 | 232 |
| 32.2 | 电光效应 | 234 |
| 32.3 | 调制光谱法 | 236 |
| | 习题 | 238 |
| 附录 D | 光在各向异性介质中的传播 | 240 |
| 第六章 | 半导体的声子特性 | 243 |
| § 33 | 热导率 | 243 |
| § 34 | 热电效应 | 245 |
| 34.1 | 塞贝克效应 | 245 |
| 34.2 | 珀耳帖效应 | 249 |
| § 35 | 声电效应和超声波放大 | 250 |
| § 36 | 半导体的压力效应 | 256 |
| 36.1 | 压电效应 | 256 |

| | |
|------------------------------|-----|
| 36.2 能带的压力效应和压阻效应 | 261 |
| 习题 | 262 |
| 附录 E 由传导载流子引起的热导率和热电效应 | 263 |
| 参考文献 | 268 |
| 参考书 | 270 |
| 习题解答和提示 | 272 |
| 主要半导体的谱限能量 (300K) | 285 |
| 主要半导体的能带结构和谱限的表示 | 286 |

第一章 固体物理基础

半导体物理是更广义的固体物理的一部分。固体物理所采用的方法,是从原子论的观点出发,把我们观察到的各种宏观现象(电导率、介电常数、磁导率等)看成是构成一切物质的原子或原子集团的行为,应用量子力学和统计力学对它们作统一的论述。因此,本章将扼要介绍后面学习半导体物理所必要的量子力学和统计力学知识。关于这方面更详细的内容,请参阅本章末列出的参考书。已具有量子力学和统计力学知识的读者,可以从第二章读起。

§1 波动方程和量子力学概要

1.1 玻尔的经典量子论和氢原子模型

一切物质都是由原子组成的,因此了解原子的结构,是研究物质的出发点。在原子序数 $Z = 1$ 的氢原子中,如图 1.1 所示,有一个电量为 $-e$ 、质量为 $9.109 \times 10^{-31} \text{kg}$ 的很轻的电子,在库仑力的作用下,围绕着电量为 $+e$ (1.602×10^{-19} 库仑)、质量为 $1.672 \times 10^{-27} \text{kg}$ 的较重的原子核(质子)旋转。为简单起见,设这种旋转运动是半径为 r 、线速度为 v 的圆周运动,那么根据牛顿力学,离心力和库仑引力应该相互平衡,即

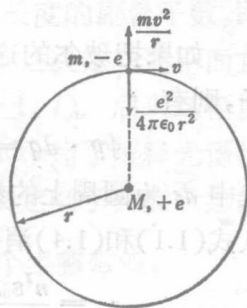


图 1.1 氢原子的结构

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}, \quad (1.1)$$

式中 $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{F/m}$, 为真空介电常数。按照经典电磁理论, 这样一个绕原子核旋转的电子应当象天线那样发射电磁波而逐渐失去能量, 最后落到原子核上。但是, 实际情形并非如此。为了解决经典物理学的这个矛盾, 在 1913 年玻尔根据普朗克的量子假说, 提出了他的被称为经典量子论的两个新的假说。这两个假说是:

(1) 量子化条件: 被原子束缚的电子只能够处在一系列特定的稳定轨道上(定态), 在这些轨道上旋转的电子不会向外发射电磁波。决定稳定轨道的量子化条件为

$$\oint p \cdot dq = nh \quad (n = 1, 2, 3, \dots), \quad (1.2)$$

式中 p 为动量 (mv), q 为与动量同方向的位置坐标, h 为普朗克常数 ($h = 6.626 \times 10^{-34} \text{J}\cdot\text{S}$), \oint 为沿轨道一周的积分。决定这种稳定轨道的整数 n 称为量子数。

(2) 频率条件: 电子从能量为 ϵ_i 的一个稳定轨道跃迁到能量为 ϵ_j 的另一个稳定轨道时, 会发射或吸收其能量等于两个轨道能量差 $\epsilon_i - \epsilon_j$ 的电磁波, 电磁波的频率 ν_{ij} 由如下的频率条件决定:

$$\epsilon_i - \epsilon_j = h\nu_{ij}. \quad (1.3)$$

如果把玻尔的这两个条件应用于图 1.1 中氢原子中的电子, 则有

$$\oint p \cdot dq = \oint mv \cdot ds = mv \cdot 2\pi r = nh, \quad (1.4)$$

式中 ds 为圆周上的线元。当电子作圆周运动时, mv 为常数。从式(1.1)和(1.4)消去 v , 求得稳定轨道的半径 r_n 为

$$r_n = \frac{n^2 \epsilon_0 h^2}{\pi e^2 m} = n^2 a_0 (n = 1, 2, 3, \dots), \quad (1.5)$$

式中 r_n 是一系列分立的数值, 也就是说, 轨道半径是量子化的。式中 $a_0 = \epsilon_0 h^2 / \pi e^2 m = 0.53 \text{\AA}$ 是氢原子基态 ($n = 1$) 的轨道半径, 称为玻尔半径。根据式(1.1)和(1.5), 便可以求出

在量子数为 n 的轨道上的电子的总能量为

$$\begin{aligned} \varepsilon_n &= \frac{1}{2} m v^2 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_n} = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_n} \\ &= -\frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 a_0} \cdot \frac{1}{n^2} = -\frac{\varepsilon_H}{n^2}, \end{aligned} \quad (1.6)$$

因此能量 ε_n 也是量子化的。式中 $\varepsilon_H = e^2/8\pi\varepsilon_0 a_0 = 13.6\text{eV}$ ，它是氢原子的电离能，即把基态电子电离成自由电子 ($n \rightarrow \infty$) 所需要的能量。根据式(1.6)和(1.3)，电子从量子数为 i 的状态跃迁到量子数为 j 的状态所发射或吸收的光的频率 ν_{ij} 为

$$\nu_{ij} = \frac{1}{h} (\varepsilon_i - \varepsilon_j) = \frac{\varepsilon_H}{h} \left(\frac{1}{i^2} - \frac{1}{j^2} \right). \quad (1.7)$$

式(1.7)能够定量地解释氢原子发射光谱的实验结果，从而证明了玻尔经典量子论是正确的。

因为处于有心力场中的粒子通常作椭圆运动，所以索末菲 (Sommerfeld) 把玻尔的电子沿圆周轨道运动的理论推广到椭圆运动。他得出氢原子的电子轨道应由三个量子数决定：一个是决定电子总能量和椭圆轨道长轴长度的主量子数 $n(1, 2, 3, \dots)$ ；另一个是决定椭圆短轴长度的副量子数，即角量子数 $l(0, 1, 2, \dots, n-1)$ ；第三个是决定轨道平面方向的磁量子数 $m(-l, -l-1, \dots, l-1, l)$ 。后来乌伦贝克 (Uhlenbeck) 和哥德斯密脱 (Goudschmidt) 为了解释光谱线的精细结构，又引入了第四个量子数，即决定电子自旋状态的自旋量子数。自旋量子数只能取 $\pm \frac{1}{2}$ 两个半整数值。

1.2 光和物质的粒子性和波动性

光是一种服从麦克斯韦方程的电磁波，这一点可由光的干涉和衍射现象得到证明。另一方面，当用光照射真空中的

金属时,会发生从金属中放出电子的外光电效应。而且,当光的频率低于某个值时这种效应就不再发生。为了解释这个现象,爱因斯坦提出了光量子理论。这个理论认为,频率为 ν 、波长为 λ 的光是由能量为 $\varepsilon = h\nu$ 、动量为 $p = h/\lambda$ 的粒子组成的,这种粒子称为光子,其存在几率与光波的电场强度 E 的平方成正比。

德布罗意又提出了物质粒子的波动学说。他认为,如果原来被认为是波的光具有粒子性,那么原来被认为是粒子的物质的基本粒子也应该具有波动性。与物质粒子相联系的波称为物质波,或称德布罗意波。物质波 ψ 的波长 λ 和频率 ν 与粒子的能量 ε 和动量 p 之间由德布罗意关系式

$$\varepsilon = h\nu, p = \frac{h}{\lambda} \quad (1.8)$$

联系起来。仿照光的情形,定义物质波 ψ 的振幅的平方为粒子在时刻 t 出现于点 (x, y, z) 的几率为

$$\rho(x, y, z, t) = |\Psi(x, y, z, t)|^2. \quad (1.9)$$

根据几率的定义,有

$$\begin{aligned} & \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \rho(x, y, z, t) dx dy dz \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(x, y, z, t)|^2 dx dy dz = 1, \end{aligned} \quad (1.10)$$

即波函数 ψ 服从式 (1.10) 的归一化条件,并且必须是处处有限的单值函数。因此,物质波 ψ 表示粒子的存在几率在空间的分布具有波动性,并导入了几率性作为自然的本质。因此,要同时决定粒子的位置 x 和动量 p 是不可能的。海森堡发现,在 x 和 p 的不确定量间具有下面的关系:

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq h, \quad (1.11)$$

该式称为测不准原理。

1.3 薛定谔波动方程

1924年,薛定谔提出了决定物质波波函数 ϕ 的基本方程,建立了适用于微观世界的新的量子力学体系,以代替经典的牛顿力学。

在一维情况下,令时间为 t ,利用式(1.8)的德布罗意关系,可得到波长为 λ 、频率为 ν 的物质波波函数 ϕ 为

$$\begin{aligned}\Psi(x, t) &= A \exp\left\{-2\pi i\left(\nu t - \frac{x}{\lambda}\right)\right\} \\ &= \phi(x) \exp\left(-\frac{2\pi i \varepsilon}{h} t\right),\end{aligned}\quad (1.12)$$

式中 $\phi(x) = A \exp(2\pi i x/\lambda)$ ($i = \sqrt{-1}$, A 为常数)是波函数 ϕ 的空间部分。决定 $\phi(x)$ 的波动方程是

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} + \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 \phi = 0, \quad (1.13)$$

只要把上面的 $\phi(x)$ 代进去一看就知道了。

若粒子的质量为 m ,速度为 v ,动量为 p ,势能为 $V(x)$,则粒子的总能量 ε 为

$$\varepsilon = \frac{1}{2} m v^2 + V(x).$$

从德布罗意关系式(1.8),得

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} = \frac{h}{\sqrt{2m(\varepsilon - V)}}. \quad (1.14)$$

把式(1.14)代入波动方程(1.13),则得

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \{\varepsilon - V(x)\} \phi = 0. \quad (1.15)$$

式(1.15)称为一维定态薛定谔波动方程。推广到三维情形,设势能为 $V(x, y, z)$,则定态薛定谔方程为

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \{\varepsilon - V(x, y, z)\} \phi = 0. \quad (1.16)$$

引入拉普拉斯算符 $\Delta = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2$ 和 $\hbar = h/2\pi$, 则式(1.16)可写成

$$\left. \begin{aligned} \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta \phi + V(x, y, z) \phi &= \varepsilon \phi, \\ \hat{H} \phi &= \varepsilon \phi, \end{aligned} \right\} \quad (1.17)$$

或

式中 $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(x, y, z)$ 称为量子力学的哈密顿算符。

它是将经典哈密顿函数 $H = \varepsilon = \frac{1}{2} m v^2 + V = \frac{p^2}{2m} +$

V 作如下变换而得到的:

$$\begin{aligned} (x, y, z) &\rightarrow (x, y, z); (p_x, p_y, p_z) \rightarrow \\ &\left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}, \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z} \right). \end{aligned}$$

将定态薛定谔波动方程的两边乘上波函数的时间部分 $\exp\{-(2\pi i \varepsilon/L)t\}$, 并利用式(1.12)和 $\varepsilon = i\hbar \cdot \partial/\partial t$, 就可得到含时间的波函数 $\psi(x, y, z, t) = \phi(x, y, z) \exp\{-(i\varepsilon/\hbar)t\}$ 的非定态薛定谔波动方程

$$\hat{H}\psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}. \quad (1.18)$$

在量子力学中,对于给定的势能函数 $V(x, y, z)$, 通过解薛定谔波动方程(1.15)~(1.18) 求出波函数 ψ , 就可根据式(1.9)的解释描述粒子的运动情况。为了使定态薛定谔波动方程(1.17)在各处存在有限解 ϕ (称为本征函数), 能量 ε 必须取某些特定的值, 这些特定的值称为能量本征值。当一个能量本征值只对应一个本征函数时(非简并时), 如果用 ϕ_i, ϕ_j 代表对应于不同能量本征值 $\varepsilon_i, \varepsilon_j$ 的本征函数, 则可以证明