

半导体科学与技术丛书

经典著作

半导体物理学

黄昆 谢希德 著



科学出版社

www.sciencep.com

内 容 简 介

本书比较全面地介绍了有关半导体物理原理的基础知识。

内容包括：半导体中电子的运动状态，统计原理，在电磁场以及在有温差时的各种输运过程，光吸收和光电导的现象，非平衡载流子的运动，表面和接触的现象，pn结的原理。

虽然本书的主要对象是综合大学物理专业的学生，但是在内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参考。只要有相当于一般理工科大学基础的读者，本书的绝大部分内容就可以阅读。

图书在版编目(CIP)数据

半导体物理学/黄昆，谢希德著. —北京：科学出版社，2012

(半导体科学与技术丛书)

ISBN 978-7-03-034614-8

I. ①半… II. ①黄… ②谢… III. ①半导体物理学 IV. ①O47

中国版本图书馆CIP数据核字(2012)第115771号

责任编辑：钱 俊 / 责任校对：包志虹

责任印制：钱玉芬 / 封面设计：陈 敬

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码：100717

<http://www.sciencep.com>

中国科学院印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

1958年8月第一版 开本：B5(720×1000)

2012年6月第七次印刷 印张：23

字数：444 000

定价：**88.00元**

(如有印装质量问题，我社负责调换)

《半导体科学与技术丛书》编委会

名誉顾问：王守武 汤定元 王守觉

顾问：(按姓氏拼音排序)

陈良惠 陈星弼 雷啸霖 李志坚 梁骏吾 沈学础
王 圩 王启明 王阳元 王占国 吴德馨 郑厚植
郑有焯

主 编：夏建白

副 主 编：陈弘达 褚君浩 罗 毅 张 兴

编 委：(按姓氏拼音排序)

陈弘毅 陈诺夫 陈治明 杜国同 方祖捷 封松林
黄庆安 黄永箴 江风益 李国华 李晋闽 李树深
刘忠立 鲁华祥 马骁宇 钱 鹤 任晓敏 邵志标
申德振 沈光地 石 寅 王国宏 王建农 吴晓光
杨 辉 杨富华 余金中 俞育德 曾一平 张 荣
张国义 赵元富 祝宁华

《半导体科学与技术丛书》出版说明

半导体科学与技术在 20 世纪科学技术的突破性发展中起着关键的作用，它带动了新材料、新器件、新技术和新的交叉学科的发展创新，并在许多技术领域引起了革命性变革和进步，从而产生了现代的计算机产业、通信产业和 IT 技术。而目前发展迅速的半导体微/纳电子器件、光电子器件和量子信息又将推动 21 世纪的技术发展和产业革命。半导体科学技术已成为与国家经济发展、社会进步以及国防安全密切相关的重要的科学技术。

新中国成立以后，在国际上对中国禁运封锁的条件下，我国的科技工作者在老一辈科学家的带领下，自力更生，艰苦奋斗，从无到有，在我国半导体的发展历史上取得了许多“第一个”的成果，为我国半导体科学技术事业的发展，为国防建设和国民经济的发展做出过有重要历史影响的贡献。目前，在改革开放的大好形势下，我国新一代的半导体科技工作者继承老一辈科学家的优良传统，正在为发展我国的半导体事业、加快提高我国科技自主创新能力、推动我们国家在微电子和光电子产业中自主知识产权的发展而顽强拼搏。出版这套《半导体科学与技术丛书》的目的是总结我们自己的工作成果，发展我国的半导体事业，使我国成为世界上半导体科学技术的强国。

出版《半导体科学与技术丛书》是想请从事探索性和应用性研究的半导体工作者总结和介绍国际和中国科学家在半导体前沿领域，包括半导体物理、材料、器件、电路等方面的进展和所开展的工作，总结自己的研究经验，吸引更多的年轻人投入和献身到半导体研究的事业中来，为他们提供一套有用的参考书或教材，使他们尽快地进入这一领域中进行创新性的学习和研究，为发展我国的半导体事业作出自己的贡献。

《半导体科学与技术丛书》将致力于反映半导体学科各个领域的基本内容和最新进展，力求覆盖较广阔的前沿领域，展望该专题的发展前景。丛书中的每一册将尽可能讲清一个专题，而不求面面俱到。在写作风格上，希望作者们能做到以大学高年级学生的水平为出发点，深入浅出，图文并茂，文献丰富，突出物理内容，避免冗长公式推导。我们欢迎广大从事半导体科学技术研究的工作者加入到丛书的编写中来。

愿这套丛书的出版既能为国内半导体领域的学者提供一个机会，将他们的累累硕果奉献给广大读者，又能对半导体科学和技术的教学和研究起到促进和推动作用。

夏建白

2005 年 3 月 16 日

重印前言

今天我们重印我们尊敬的导师黄昆先生和谢希德先生在 50 多年前写的《半导体物理学》，不仅是为了纪念他们，更重要的是这本书的科学价值。半导体科学技术在 50 多年来飞速发展，但它的基本原理是不变的。目前市场上，中外文版的《半导体物理学》很多，各有自己的特点。黄先生和谢先生的这本《半导体物理学》是两位当年最优秀的固体物理学家在自己深入研究的基础上写出的，对半导体物理的各种基本问题有自己独特的见解和深入的阐述，这是一般的《半导体物理学》所不具备的。



当时的形势是全国刚解放，百废待兴，西方国家对我国实行经济和科技的封锁。北京大学陈辰嘉教授回忆当时所情形是*：1956 年 3 月，我国集中了 600 多位科学家，制定了 12 年科学技术发展规划，确定了多项重要科学技术任务。当时提出了“发展计算技术、半导体技术、无线电电子学、自动学和远距离操纵技术的紧急措施方案”。周恩来总理亲自过问审议，立即批准。当时高等教育部决定，将北京大学、复旦大学、南京大学、厦门大学和东北师范大学（后改为吉林大学）有关专业的教师和学生集中到北京大学物理系，创办中国第一个五校联合专门化，由北京大学黄昆教授担任半导体教研室主任，复旦大学谢希德教授担任副主任。



半导体物理学是半导体科学与技术的学科基础。由于这是一门新兴学科，直到 20 世纪 50 年代，国际上还没有专门的教科书。再加上中国当时封闭的国际环境，黄先生和谢先生只能根据自己过去在国外学到的东西，自学俄语参考当时苏联的文献，自己编写教材，主讲“半导体物理”课程。他们在整理教材的基础上，合作撰写了一部专著《半导体物理学》，最后由黄昆统一修改定稿，于 1958 年由科学出版社出版。

这是当时国际上学术水平很高的一部著作。他们借助于过去科学研究工作中的经验，将教材建设当作科研工作来对待，潜心研究，使其趋于完美。这本书系统地阐

* 夏建白，陈辰嘉，何春藩主编。自主创新之路——纪念中国半导体事业五十周年。北京：科学出版社，2006。

述了正在迅速发展的半导体物理学科的基本物理现象和理论,是中国半导体领域最早的一本专门著作,在国际上也是属于学术研究前沿水平上的著作.在很长的一段时间内,这本著作成为中国半导体科学技术各个专业的研究人员的基本参考书,也是培养半导体学科专门人才所广为使用的一本标准教材.

这本书中所阐述的半导体物理学的基本原理和现象在当前的大学本科生、研究生教学中仍具有参考价值.当前的大学教学中,存在一种急功近利的倾向,需要用什么就去学什么,学的东西往往是肤浅的皮毛,不求甚解.我们学习这本书,首先要把心静下来,学习两位大师如何分析问题和解决问题的,力求对问题有一个深入、透彻、系统的理解.在这基础上,我们才可能创新、发展,提出新的问题,发现新的现象.

我们重新出版这本书也是为了纪念这两位中国半导体事业的开拓者和奠基者.他们不仅在科学研究和教学工作中取得了很高的成就,他们的崇高品德也值得我们每个人学习.陈辰嘉教授回忆说*:黄昆和谢希德先生亲自教我们“半导体物理”课,带领我们从此进入神奇的半导体世界.黄昆先生总是深入浅出、生动活泼地抓住物理本质,将深奥、抽象的物理问题讲透彻.听他的课,就觉得是一种享受.100多人的大教室,坐得满满的.同时我还有幸跟着谢先生做毕业论文,题目是有关半导体硫化物的能带结构,受益匪浅.她对学生热情亲切,平易近人,经常约我到她宿舍指导和讨论,教我如何收集资料查阅文献做科学研究工作.

让我们永远怀念他们,学习他们的科学精神和崇高品德,为中国的半导体事业做出更大的贡献.

夏建白

2011年10月9日

* 同上页

序

1956 年秋, 我们担任了北京大学物理系半导体专门化的半导体物理课程的讲授. 由于举办联合专门化的目的之一是为了在综合大学物理专业中建立半导体专门化积累教学经验和资料, 我们当时便决心结合工作写出一本介绍半导体的一般物理原理的教科书. 在写作中, 我们考虑到许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统的了解, 因此我们一方面希望书的内容能比较全面, 并能包含这一领域中最新的成就; 另一方面, 也希望能避免讨论仅仅与理论基础和理论性研究有关的问题. 至于物理专业学生还应当掌握的一些理论性课题, 我们认为放在其他理论课程之中更为适宜. 在内容的具体选择上, 我们曾经参考了苏联莫斯科大学的教学大纲. 书的内容范围和苏联的大纲大致上是相同的.

我们希望本书对教学能有一定的帮助, 并可供一般半导体工作者参考; 但是它无疑有着很多缺点. 由于我们缺乏这方面的工作经验, 又都是只从事理论研究工作的, 同时对于苏联文献掌握得不够, 这些局限性, 在书的内容上显然是有所反映的. 再者, 虽然我们希望本书能包含这一领域中最新的成就, 但因半导体物理是一门正在蓬勃发展的科学, 难免有些最新的发展被遗漏, 所有这些, 我们希望能在再版时补入. 此外, 还有一些课题, 如半导体发光、半导体材料及有关的物理化学原理等, 原来准备有所介绍, 最后因时间关系未能把它们写出来.

我们诚恳地希望读者们给我们提出批评和建议, 以便今后有可能把书修订得更为完整一些.

莫党同志在初稿的繁重整理工作上给了我们很多帮助, 并且编制了书后的附录, 谨此致谢.

黄 昆 谢希德

1958 年 7 月

目 录

《半导体科学与技术丛书》出版说明

重印前言

序

| | |
|-------------------------------------|-----|
| 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质量 | 10 |
| §3. 导带、满带和空穴 | 16 |
| §4. 杂质和缺陷能级 | 20 |
| 第一章参考文献 | 27 |
| 第二章 电子和空穴的统计分布 | 29 |
| §5. 费米能级和电子的统计分布 | 29 |
| §6. 本征激发和杂质电离 | 38 |
| §7. 普遍情况下统计分布的分析 | 46 |
| §8. 载流子的简并化 | 52 |
| §9. 化学势和质量作用定律 | 59 |
| 第二章参考文献 | 68 |
| 第三章 电磁场中的迁移现象 | 70 |
| §10. 载流子的散射 | 70 |
| §11. 电导的简单分析 | 78 |
| §12. 霍尔效应的简单分析 | 81 |
| §13. 简单分析的局限性和结果的修正 | 88 |
| §14. 电导率的统计理论 | 92 |
| §15. 迁移率 | 101 |
| §16. 一种载流子霍尔效应的统计理论 | 105 |
| §17. 两种载流子的霍尔系数 | 109 |
| §18. 半导体的磁阻 | 113 |
| §19. 实验结果与半导体某些物理量的测定 | 118 |
| §20. 低温的霍尔效应和电导 | 130 |
| 第三章参考文献 | 132 |
| 第四章 半导体的热导率、温差电现象和热磁效应 | 135 |
| §21. 热传导 | 135 |

| | | |
|------------|---------------------------|-----|
| §22. | 温差电现象的一般描述和热力学关系 | 145 |
| §23. | 半导体的温差电动势率 | 149 |
| §24. | 电能与热能的转换, 温差电发电机, 制冷器与发热器 | 160 |
| §25. | 热磁效应 | 165 |
| | 第四章参考文献 | 172 |
| 第五章 | 非平衡载流子 | 174 |
| §26. | 少数载流子的注入和检验 | 174 |
| §27. | 寿命和测量方法 | 175 |
| §28. | 非平衡载流子的扩散 | 178 |
| §29. | 光扩散电势差和光磁效应 | 181 |
| §30. | 表面对寿命的影响 | 187 |
| §31. | 非平衡载流子的漂移和扩散 | 193 |
| §32. | 复合过程的性质和直接复合的理论 | 198 |
| §33. | 复合中心理论 | 203 |
| §34. | 陷阱效应 | 210 |
| | 第五章参考文献 | 216 |
| 第六章 | 半导体表面 | 219 |
| §35. | 外电场 (或附着电荷) 和表面势 | 219 |
| §36. | 功函数和接触电势 | 227 |
| §37. | 表面电导和场效应 | 232 |
| §38. | 表面能级 | 237 |
| §39. | 表面结构和表面过程的弛豫现象 | 243 |
| | 第六章参考文献 | 245 |
| 第七章 | 半导体和金属的接触 | 247 |
| §40. | 接触势垒 | 249 |
| §41. | 扩散理论和伏-安特性曲线 | 255 |
| §42. | 两极管理论 | 261 |
| §43. | 理论的检验和修正 | 262 |
| §44. | 阻挡层中非平衡载流子效应 | 270 |
| | 第七章参考文献 | 275 |
| 第八章 | pn 结 | 277 |
| §45. | pn 结的势垒和伏-安特性 | 277 |
| §46. | pn 结的电容 | 284 |
| §47. | 电击穿现象 | 289 |
| | 第八章参考文献 | 295 |

| | |
|--------------------------------|-----|
| 第九章 半导体中光的吸收 | 296 |
| §48. 本征吸收 | 296 |
| §49. 其他的吸收过程 | 300 |
| §50. 晶格振动对电子跃迁的影响 | 312 |
| 第九章参考文献 | 317 |
| 第十章 光电导 | 320 |
| §51. 半导体的光电导 | 320 |
| §52. 直线性和抛物线性光电导 | 321 |
| §53. 复合和陷阱作用 | 326 |
| §54. 本征光电导的光谱分布 | 333 |
| §55. 杂质光电导 | 339 |
| 第十章参考文献 | 341 |
| 附录 | 343 |
| I. 元素周期表 | 343 |
| II. 物理常数 | 343 |
| III. 半导体数据 | 344 |
| IV. 各种能量及其相应温度、相应波长的数量级 | 351 |
| V. 单位变换 | 352 |
| 《半导体科学与技术丛书》已出版书目 | 353 |

第一章 半导体中的电子状态

在本章中,我们将简单地介绍,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.严格地说,在半导体这样包含电子数目众多的系统中,电子的运动是相互牵制的,不可能只讨论单独一个电子的运动.但是我们知道,虽然一个原子也有许多电子,我们却还是可以近似地认为,每一个电子都遵循着确定的量子化了的“轨道”而运动(电子的相互作用只表现在一个电子的轨道是与其他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论常称为能带论.经验证明,根据能带论,我们能够适当地阐明绝大多数有关半导体中电子运动的现象.

能带论是在约三十年前把量子力学的原理用于研究和阐明金属的电子运动的过程之中逐渐形成的,此后又成为建立半导体理论的基础.特别是在最近几年,半导体物理研究的深入发展更为能带论提供了进一步的认识.

在这里,没有必要根据量子理论系统地阐明能带论;我们将只限于提出能带论中对于了解半导体物理现象所必须的概念和结果.在这一章中所介绍的基本认识,一方面将成为以后各章分析问题的依据,另一方面也将在以后所讨论的各种现象中获得直接的实验证实.

§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们在原子中的特征.所以,由原子结合成晶体的过程来说明半导体中电子的状态,将有助于我们认识到两者间的有机联系.

我们知道,在原子中电子分列在内外许多层轨道上,每层的轨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,不同原子的电子轨道相互有了一定的交叠.我们应当知道,在原子中电子的所谓轨道并不像在经典运动中,有一个确定的轨迹,量子化轨道实际上只是说,电子是以一定的几率出现在各处;譬如,所谓内层轨道,指电子出现的几率更集中于原子核附近;而外层轨道,则指电子出现的几率更靠近于外围区域.关于这点可参见图 1.1 所示在氢原子中各层可能轨道中电子的几率分布情况.所以,当原子接近时,内外各层轨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轨道重叠最多. 由于电子轨道间的重叠, 在晶体中, 电子显然不会再完全局限于一定的原子, 而可以由一个原子转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征有时称为电子的共有化. 一般可以说, 晶体中的电子兼有原子运动和共有化的运动. 但是, 在下面我们将更为具体地看到, 原子的内外层电子, 由于轨道交叠程度很不同, 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.

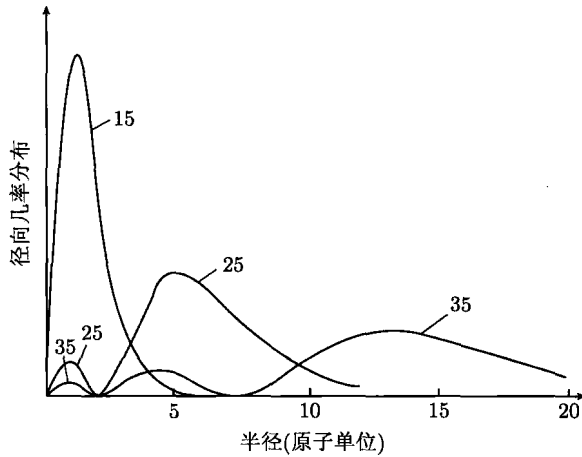


图 1.1

电子的共有化运动的基本特点和自由电子是十分相似的. 我们可以把晶体中电子共有化的规律看作是自由电子运动规律的推广.

我们知道, 在量子力学中, 一个具有动量

$$P(P_x, P_y, P_z)$$

的自由电子的状态是由一个波函数

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

来描述的, 其中

$$h\mathbf{k} = \mathbf{P}, \tag{1.2}$$

h 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 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; 也就是上面所谓具有与晶格相同周期的函数. 很粗略地说, 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.

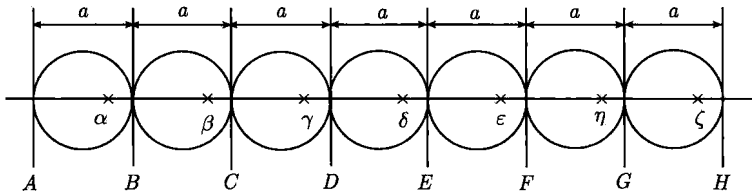


图 1.2

在晶格中的电子虽然可以运动于各原子之间, 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

由电子来说明这一问题. 如有自由电子被封闭在体积为 V 的容器里面, 很容易根据量子统计的原理看出, 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

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

范围之内. 对应的相空间体积是

$$Vd\mathbf{P}. \quad (1.9)$$

按照量子统计的原理, 如果不算电子自旋, 相空间中每 h^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

$$\frac{Vd\mathbf{P}}{h^3} = Vd\mathbf{k} \quad (1.10)$$

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

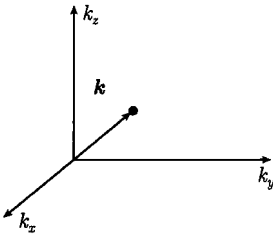


图 1.3

我们常用几何的方式来标志电子的运动状态. 设想, 画出以 k_x, k_y, k_z 为坐标的坐标轴 (图 1.3), 那么在这个空间 (“ \mathbf{k} 空间”) 中的一点就可以用来表示一个确定的 \mathbf{k} 值, 亦即是说, 一个确定的状态. 根据 \mathbf{k} 空间的概念, (1.10) 表示, 代表可容许状态的点在 \mathbf{k} 空间是均匀分布的, 密度是 V ($V =$ 晶体的体积).

利用 \mathbf{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 \mathbf{k} 空间. 动量很大的电子 \mathbf{k} 很大, 所以代表点距原点就很远; 动量小的电子 \mathbf{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 \mathbf{k} 的含义.

显然, (1.6) 也可以写成

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

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 , 那么, 各对应点的坐标就是

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

^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} 只能取某一些分立的 (量子化) 值, 再计算 $d\mathbf{k}$ 范围内有多少这样的值, 也得到 (1.10) 的结果 [3].

所以, 在这一维的情形, (1.11) 要求

$$\varphi(x)e^{-2\pi ikx} = \varphi(x+na)e^{-2\pi ik(x+na)},$$

消去 $e^{-2\pi ikx}$, 得

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

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 $e^{2\pi ink a}$, 由一个单元过渡到其次的单元, 就增加一个 $e^{2\pi ink a}$. 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 $e^{2\pi ink a}$. 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 $k = -\infty - \infty$, 只需要用 $-\frac{1}{2a} - \frac{1}{2a}$ 一段就可以描述所有的状态.

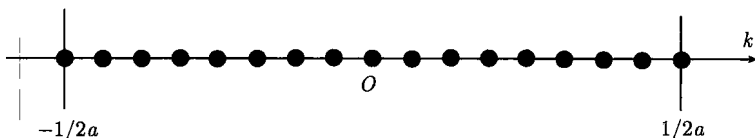


图 1.4

另一方面, 设想一维晶体是由 N 个原子组成的, 全长为 Na . 那么, 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 $\frac{1}{a}$, 那么乘上“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 [4]. 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这个布里渊区内的点子来描述; 同时代表可容许状态的点子密度等于原来锗和硅晶体的体积 V .

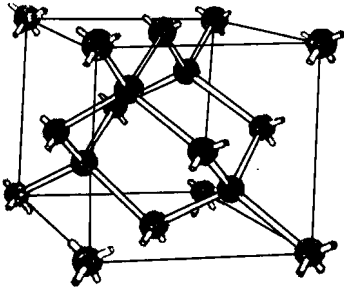


图 1.5

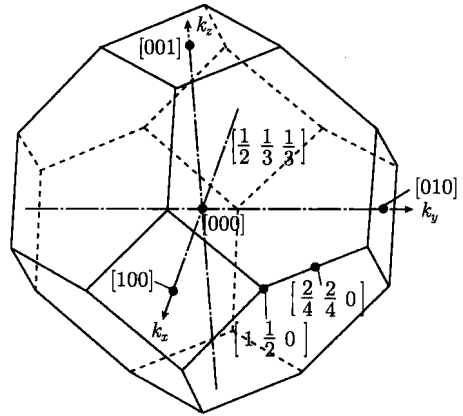


图 1.6

和自由电子一样, 晶体中电子在不同 k 状态, 就有不同的能量; 换句话说, 能量可以看作是 k 的函数

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

$E(\mathbf{k})$ 表示在 k 状态的电子的能量. $E(\mathbf{k})$ 的具体形式是由晶体内的具体情况所决定的. 如果要从理论上导出 $E(\mathbf{k})$, 就需要根据晶体内原子作用于电子的势场写出薛定谔波动方程, 方程的解具有 (1.6) 的形式 (由于势场具有晶格的周期性). 不同的 k 描述方程的不同解, $E(\mathbf{k})$ 表示对应于它们的本征值. 在势场是一个恒定值的特殊情况下 (没有作用力), 薛定谔方程的解便是平面波 (1.1), (1.4) 所给出的 $E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ 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, 势场当然不是恒定的, 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, 在原子和原子之间的区域势能则较高. 总之, $E(\mathbf{k})$ 的具体函数关系和自由电子的 (1.4) 不相同. 而且一般有比较复杂的形式. 在一维的情形, 如果势场的起伏不大剧烈, $E(\mathbf{k})$ 大致有图 1.7 的形状, 虚线表示自由电子的情形 (抛物线). 我们就要看到, $E(\mathbf{k})$ 对于晶格中电子的行径具有极重要的意义.

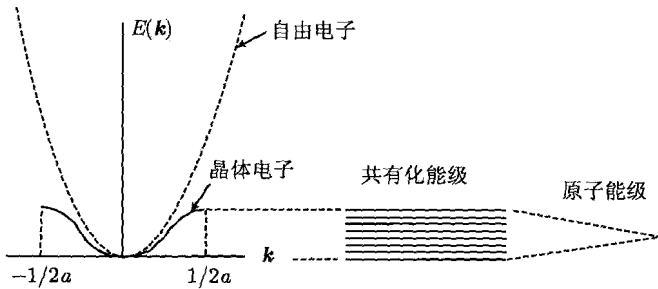


图 1.7

上面已经指出, 晶体中电子的共有化运动和自由电子有相似的波动性质 [(1.4) 和 (1.6) 中的 $e^{2\pi i k x}$]. 它们之间更深刻的关系表现在, 关于自由电子的动量和速度的 (1.2) 和 (1.5) 式可以直接推广到晶体中电子, 而且成为决定它们共有化运动的基本关系式 [5]. 在任一个状态 k 的电子, 一方面在每个原子内作着复杂的运动; 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 $E(k)$ 按照 (1.5) 式导出来. 当有外力 F 作用在自由电子上的时候, 自由电子的 k 值的变化 (这就是说, 电子由一个 k 状态过渡到另外的 k 状态) 可以根据 (1.2) 写出来

$$h \frac{dk}{dt} = \frac{dP}{dt} = F. \quad (1.15)$$

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 (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.

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