

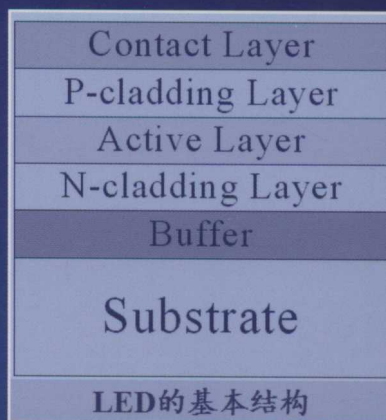
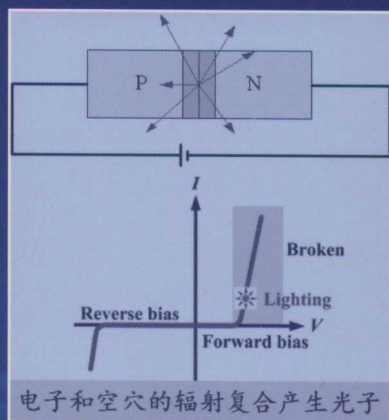


半导体化合物研究与应用丛书

普通高等教育“十二五”规划教材

半导体化合物 光电原理

■ 许并社 主 编 ■ 刘旭光 梁 建 贾虎生 副主编



PHOTOELECTRIC PRINCIPLE
OF SEMICONDUCTOR COMPOUND



化学工业出版社

014021636

TN304.2
14



半导体化合物研究与应用丛书

普通高等教育“十二五”规划教材

半导体化合物 光电原理

■ 许并社 主 编 ■ 刘旭光 梁 建 贾虎生 副主编



主 编：许并社

副主编：刘旭光 梁 建 贾虎生

编著者：王 华 第1章、第2章
陈柳青 第3章、第4章
王 华 第5章、第6章



化学工业出版社

· 北京 ·



北航

C1710735

TN304.2
14

0140571838

本系列丛书分为《半导体化合物光电原理》、《半导体化合物光电器件制备》、《半导体化合物光电器件检测》三部分。《半导体化合物光电原理》介绍半导体的结构学基础、物理学基础以及ⅢA-V A族半导体化合物的电学性质、光学性质,半导体化合物的应用、光电器件的结构和工作原理等,较系统地介绍了相关基础知识,适合材料、物理化学、光学、微电子学与固体电子学等专业的本科和研究生以及工程技术人员和企业相关人员阅读。

半导体化合物光电原理

图书在版编目(CIP)数据

半导体化合物光电原理/许并社主编. —北京:化学工业出版社, 2014. 1

(半导体化合物研究与应用丛书)

普通高等教育“十二五”规划教材

ISBN 978-7-122-19093-2

I. ①半… II. ①许… III. ①化合物半导体-光电技术-高等学校-教材 IV. ①TN304. 2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 279234 号

责任编辑:刘俊之

文字编辑:刘砚哲

责任校对:顾淑云

装帧设计:刘丽华

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 装:三河市延风印装厂

787mm×1092mm 1/16 印张12¼ 字数310千字 2013年12月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:39.00元

版权所有 违者必究

《半导体化合物研究与应用丛书》 编写委员会

主 任 许并社

副主任 刘旭光 梁 建 贾虎生

委 员 (按姓氏笔画排列)

马淑芳 王 华 王淑花 李天保 杨永珍

余春燕 张 艳 张竹霞 陈柳青 贾 伟

章海霞 翟光美 薛晋波

《半导体化合物光电原理》编著者

主 编：许并社

副主编：刘旭光 梁 建 贾虎生

编著者：王 华 第1章、第2章

陈柳青 第3章、第4章

王淑花 第5章、第6章

编著者

2013年5月

近年来，以ⅢA-V A族化合物为代表的半导体照明（发光二极管：LED）产业迅猛发展，并呈现出取代传统照明器件的摧枯拉朽之势。目前，已形成了从源头的高纯度有机金属源、上游外延片、中游芯片、下游封装和终端应用等较完整的研发与产业体系。为适应我国快速发展的新型照明领域的自主创新、产品生产与新器件研发等，以及相关科技人员和企业人员对该产业的了解和科技知识方面的需求，特编写了这套半导体化合物系列丛书。

本书从ⅢA-V A族半导体化合物的基本原理、光电器件制备与工艺，以及器件性能检测等方面，较系统地介绍了相关基础知识，适合研究生、本科生、工程技术人员和企业相关人员阅读。本系列丛书共分《半导体化合物光电原理》、《半导体化合物光电器件制备》、《半导体化合物光电器件检测》三部。

《半导体化合物光电原理》：主要介绍半导体化合物的结构学和物理学基础、电学和光学性质、应用以及器件的结构和工作原理。

《半导体化合物光电器件制备》：主要介绍LED外延片生长、芯片制作和封装、器件组装以及太阳能电池的工作原理、结构、分类和应用。

《半导体化合物光电器件检测》：主要介绍半导体材料和器件以及太阳能电池的各种测试分析技术，涉及扫描电子显微镜、高分辨透射电子显微镜、原子力显微镜、薄膜X射线衍射仪、光致发光光谱、电致发光光谱、霍尔效应等的测试原理、测试步骤和应用。

本丛书编委会由许并社任主任，刘旭光、梁建和贾虎生任副主任。许并社负责丛书的统筹工作，并负责审核有关材料界面结构部分的内容。刘旭光负责统编和审核《半导体化合物光电原理》，梁建负责统编和审核《半导体化合物光电器件制备》，贾虎生负责统编和审核《半导体化合物光电器件检测》。

本书的编写参考了国内外的有关科技著作、相关教材和论文等文献，每章均列出了参考文献，在此向原著及出版机构表示衷心的感谢！

编写过程中也得到了许多科技人员的指导，在此表示衷心感谢！也诚恳地希望读者给予斧正。

编著者
2013年5月

目录

第 1 章 半导体结构学基础	1
1.1 半导体的化学结构	1
1.1.1 元素周期表	1
1.1.2 原子结构	2
1.1.3 电离能、电子亲和能及电负性	8
1.1.4 结合键	10
1.2 半导体晶体学基础	12
1.2.1 晶体基本概念	12
1.2.2 常见的晶体结构	18
1.2.3 晶体结构缺陷	23
1.2.4 晶体中的界面	25
1.3 半导体的晶体结构	27
1.3.1 IVA 族元素半导体	27
1.3.2 IIIA-VA 族化合物半导体	28
1.3.3 IIB-VIA 族化合物半导体	31
参考文献	33
第 2 章 半导体物理学基础	34
2.1 能带理论	34
2.1.1 能带	34
2.1.2 布里渊区	35
2.1.3 费米分布函数与费米能级	38
2.2 半导体中的杂质与缺陷	39
2.3 半导体的载流子传输特性	41
2.3.1 半导体中的载流子	42
2.3.2 半导体中载流子的漂移	43
2.4 半导体中的界面接触特性	46
2.4.1 功函数	46
2.4.2 半导体的界面接触	46
2.5 半导体的霍尔效应	49
2.6 pn 结	51
2.6.1 空间电荷区	51
2.6.2 能带图	52

2.6.3 电流电压特性	53
2.6.4 理想 pn 结模型及其电流电压方程	56
2.6.5 pn 结击穿	56
2.6.6 pn 结的隧道效应	57
2.7 量子阱与超晶格	58
2.7.1 单量子阱与二维电子气	58
2.7.2 多量子阱与超晶格	60
参考文献	61
第 3 章 半导体化合物的电学性质	62
3.1 载流子输运	62
3.1.1 迁移率	63
3.1.2 电阻率	65
3.1.3 载流子复合和寿命	66
3.1.4 热电子发射	67
3.1.5 隧穿	67
3.1.6 空间电荷效应	68
3.2 半导体中的能带	68
3.3 ZnO 宽带隙半导体	69
3.3.1 ZnO 半导体能带	70
3.3.2 n 型掺杂与电学性质	70
3.3.3 p 型掺杂与电学性质	71
3.4 GaN 半导体材料	72
3.4.1 GaN 的晶格结构和能带	72
3.4.2 GaN 的电学特性	74
3.5 GaAs 半导体材料	74
3.5.1 GaAs 的能带结构及其主要特点	74
3.5.2 GaAs 电学特性	75
3.6 其他 III A-V A 族半导体材料	76
3.6.1 InSb 的能带结构及电学特性	76
3.6.2 GaP 的能带结构及电学特性	77
3.7 II B-VI A 族化合物的能带结构	77
3.8 其他能带结构	78
3.8.1 固溶体的能带结构	78
3.8.2 施主和受主能级	79
3.8.3 异质结的能带图	80
3.8.4 异型异质结的电学特性	84
3.9 LED 发光器件的电参数	86
参考文献	87
第 4 章 半导体化合物的光学特性	88
4.1 光、光度学、辐射度学和色度学的基本概念	88

4.1.1	光的基本概念	88
4.1.2	光度学与辐射度学参数	89
4.1.3	相关色度学参数	89
4.2	光与物质的相互作用	90
4.2.1	线性光学性能	90
4.2.2	非线性光学性能	93
4.3	半导体材料发光性能参数	94
4.3.1	发射光谱	95
4.3.2	吸收光谱	96
4.3.3	激发光谱	96
4.3.4	发光衰减	96
4.3.5	发光效率	97
4.4	半导体的光吸收	99
4.4.1	本征吸收	99
4.4.2	直接跃迁和间接跃迁	100
4.4.3	其他吸收过程	103
4.5	半导体的光生伏特效应	106
4.5.1	pn 结的光生伏特效应	106
4.5.2	光电池的电流电压特性	107
4.6	半导体发光	108
4.6.1	辐射跃迁	109
4.6.2	发光效率	111
4.6.3	电致发光激发	112
4.7	半导体激光	113
4.7.1	自发辐射和受激辐射	113
4.7.2	pn 结激光器原理	114
4.7.3	激光材料	117
参考文献		117

第 5 章 半导体化合物应用简介 119

5.1	半导体概述	119
5.1.1	半导体材料发展	119
5.1.2	半导体元素材料及应用	120
5.1.3	半导体化合物材料及其应用	124
5.2	半导体化合物在 LED 产业中的应用	127
5.2.1	LED 照明产品	128
5.2.2	显示领域	134
5.2.3	信息指示领域	137
5.2.4	LED 其他领域	138
5.3	半导体化合物太阳电池	139
5.3.1	概述	139
5.3.2	太阳能电源的应用	141

5.4 半导体化合物激光器	143
5.4.1 概述	143
5.4.2 半导体激光器发展	143
5.4.3 应用	145
参考文献	148
第 6 章 半导体化合物光电器件	150
6.1 半导体化合物 LED 器件	150
6.1.1 原理	150
6.1.2 LED 器件结构	153
6.1.3 芯片结构	159
6.1.4 几种典型的衬底 LED 芯片结构	162
6.2 半导体激光器	166
6.2.1 概述	166
6.2.2 半导体激光器的工作原理	167
6.2.3 半导体激光器结构	170
6.2.4 半导体激光器的类型	172
6.3 太阳能电池	176
6.3.1 概述	176
6.3.2 太阳能电池的原理	176
6.3.3 太阳能电池的结构	178
6.3.4 太阳能电池的分类	180
6.3.5 太阳能电池组件结构	183
参考文献	184

第1章

半导体结构学基础

半导体材料的性能是由其内部结构决定的，半导体材料的结构表明材料的组元及其排列和运动方式。组元是指组成材料的物质单元，如原子、分子和离子等。半导体材料的排列方式取决于组元间的结合类型，如离子键、共价键、金属键、范德华键以及氢键等。半导体材料的结构根据不同的尺度可以分为两个层次，即原子结构和晶体结构。而在半导体晶体中存在众多的结构缺陷，如点缺陷、线缺陷和面缺陷，不同的缺陷决定着不同的材料性能。半导体结构是理解和控制其材料性能的中心环节。半导体结构的最微观的水平是组成材料的原子结构，电子围绕着原子核的排列情况对半导体材料的电学、磁学、热学以及光学等性能都有重大影响。为此，开展半导体的各项性能研究必须建立在半导体结构学的研究基础上。

1.1 半导体的化学结构^[1]

物质是具有形态、大小并占据一定空间的任何事物。如果以诸如细沙粒的材料为例，持续不断地把它分解为越来越小的粒子，最终我们深入到原子。在原子模型中，原子主要是由三种不同的粒子组成：带正电的质子和中性中子组成的原子核，以及围绕原子核旋转的带负电的电子（图 1-1）。原子中的质子数与电子数相等，这使得原子呈电中性。

单质是由同种化学元素的原子构成的最简单的物质，具有特定的物理与化学性质。分子是由两个或者更多的原子构成的、通过化学键紧密束缚在一起的物质，表现为一个独立结构单元。化合物又是由两种或者更多种元素通过各种结合作用紧密束缚在一起形成的一种新物质。

1.1.1 元素周期表

1869 年，俄国科学家门捷列夫创造了第一个元素周期表，他将当时已知的 63 种元素依相对原子质量大小以表的形式排列，并把具有相似化学性质的元素放在同一列，就是元素周

5.4 半导体化合物光电原理

5.4.1 原子

5.4.2 原子核

5.4.3 电子

5.4.4 原子序数

5.4.5 原子质量数

5.4.6 原子核

5.4.7 原子核

5.4.8 原子核

5.4.9 原子核

5.4.10 原子核

5.4.11 原子核

5.4.12 原子核

5.4.13 原子核

5.4.14 原子核

5.4.15 原子核

5.4.16 原子核

5.4.17 原子核

5.4.18 原子核

5.4.19 原子核

5.4.20 原子核

5.4.21 原子核

5.4.22 原子核

5.4.23 原子核

5.4.24 原子核

5.4.25 原子核

5.4.26 原子核

5.4.27 原子核

5.4.28 原子核

5.4.29 原子核

5.4.30 原子核

5.4.31 原子核

5.4.32 原子核

5.4.33 原子核

5.4.34 原子核

5.4.35 原子核

5.4.36 原子核

5.4.37 原子核

5.4.38 原子核

5.4.39 原子核

5.4.40 原子核

5.4.41 原子核

5.4.42 原子核

5.4.43 原子核

5.4.44 原子核

5.4.45 原子核

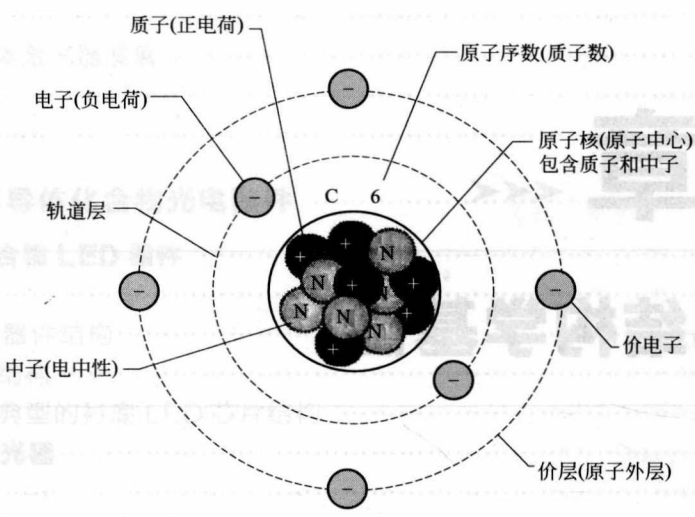


图 1-1 碳原子的基本模型

期表的雏形。元素周期表列举了目前所有的已知元素（见图 1-2），在元素周期表中每个元素都有一个对应的方框，提供了关于元素的信息，主要包括以下内容。

- ① 原子符号：代表每个元素的化学符号，如 Si 代表硅；
- ② 原子序数：等于原子核中的质子数，特定元素的所有原子具有相同的原子序数；
- ③ 原子质量数：原子中质子数和中子数之和，同种元素的同位素具有相同的质子数，但中子数不同，因而同位素具有不同的原子质量数。

元素周期表有 18 列，每列称为“族”，族又有主族和副族之分。由短周期元素和长周期元素共同构成的族，叫做主族，主族元素在族序数后标一个 A 字，如 I A、II A；由长周期元素构成的族，叫做副族，副族元素在族序数后标一个 B 字，如 I B、II B；元素周期表的中部从 III B 族到 II B 族 10 个纵行，包括了第 VIII B 族和全部副族元素，共 60 多种元素，统称为过渡元素，这些元素都是金属，所以把它们叫做过渡金属。

元素周期表有 7 行，每行被称为“周期”。在同一周期中，各元素的原子核外电子层数虽然相同，但是从左到右，核电荷数依次增多，原子半径逐渐减小，失电子能力逐渐减弱，得电子能力逐渐增强，因此，金属性逐渐减弱，非金属性逐渐增强。此外，在元素周期表下方还有镧系元素和锕系元素。

如表 1-1 所示，依据元素周期表我们将半导体材料分为元素半导体、化合物半导体和固溶体半导体三大类。

1.1.2 原子结构^[2]

首先介绍氢（H）原子的原子结构，然后在此基础上对多电子原子结构进行讲述，进而了解元素性质变化规律的内在本质。经典力学给人们的生活是根深蒂固的：物质以粒子性和波动性两种截然不同的形式存在，分别服从牛顿力学方程与经典电磁波方程。实验表明：微观电子虽然一直被认为是粒子，但在通过狭缝产生的衍射实验中，发现微观电子也具有波动性，服从新的运动方程，即薛定谔波动方程。以量子力学取代经典力学，描述微观粒子运动，特别是对 H 原子的电子结构描述及性质解释获得了极大成功。

元素周期表

IUPAC 2004

族	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	电子层
周期	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	2
2	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	2
3	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	2
4	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	2
5	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	2
6	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	2
7	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	2

氧化态 (单质的氧化态为0, 未列入, 常见的为红色)
元素符号 (红色的为放射性元素)
元素名称 (红色的为人工元素)
价层电子构型
以 "C=12" 为基准的相对原子质量 (注: 的表示最稳定同位素的相对原子质量)

s区元素
p区元素
d区元素
f区元素

稀有气体
金属元素
非金属元素

★ 镧系	57	La	★ 镧	58	Ce	59	Pr	60	Nd	61	Pm	62	Sm	63	Eu	64	Gd	65	Tb	66	Dy	67	Ho	68	Er	69	Tm	70	Yb	71	Lu
★ 锕系	89	Ac	★ 锕	90	Th	91	Pa	92	U	93	Np	94	Pu	95	Am	96	Cm	97	Bk	98	Cf	99	Es	100	Fm	101	Md	102	No	103	Lr

图 1-2 元素周期表

■ 表 1-1 半导体材料

分 类		分子式	中文名称
元素半导体		Si	硅
		Ge	锗
化合物半导体	Ⅲ A-V A 族化合物	GaN	氮化镓
		GaAs	砷化镓
		GaP	磷化镓
		GaSb	锑化镓
		InAs	砷化铟
		InP	磷化铟
		InSb	锑化铟
		AlAs	砷化铝
		AlP	磷化铝
	Ⅱ B-VI A 族化合物	AlSb	锑化铝
		ZnO	氧化锌
		ZnS	硫化锌
		ZnSe	硒化锌
		ZnTe	碲化锌
		CdS	硫化镉
		CdSe	硒化镉
		CdTe	碲化镉
		HgS	硫化汞
固溶体半导体	二元固溶体	$\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$	
	三元固溶体	$\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$	
		$\text{In}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$	
		$\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$	
		$\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$	
		$\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$	
		$\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$	
	四元固溶体	$\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{Sb}_y$	
		$\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}_{1-y}\text{As}_y$	

1913 年，玻尔接受了普朗克量子论和爱因斯坦的光子概念，发表了原子结构理论的三点假设：

① 核外电子不能沿任意的轨道运动，而只能在有确定半径和能量的轨道上运动，电子在这些轨道上运动时并不辐射能量。

② 在正常情况下，原子中的电子尽可能处在离核最近的轨道上，这时原子的能量最低，即原子处于基态。当原子受到辐射、加热或通电时，获得能量后电子可以跃迁到离核较远的轨道上去，即电子被激发到高能级的轨道上，这时原子处于激发态。

③ 处于激发态的电子不稳定，可以跃迁到离核较近的轨道上，同时释放出光能。光的频率决定于离核较远的轨道与离核较近轨道之间的能量差，用公式(1-1)表示，式中 ν 代表光的频率， ΔE 代表两轨道间的能量之差， h 代表普朗克常数。

$$\nu = \Delta E / h \tag{1-1}$$

玻尔理论虽然能成功地解释原子的发光现象、氢原子光谱和类氢离子光谱的规律性，但它的原子模型却遭到了失败，因为在精密的分光镜下观察氢光谱，发现每一条谱线均包含有几条波长相差甚微的谱线。在电磁场影响下各谱线还可以分裂为 n 条谱线。玻尔理论对这种精细结构现象无法解释，同时玻尔理论也不能解释多电子原子、分子或固体的光谱，说明玻尔理论有很大的局限性。这是因为玻尔理论虽然引用了普朗克的量子化概念，但它毕竟还是

属于旧量子论的范畴。

为此, 1927 年德国物理学家海森堡提出了量子力学中的一个重要关系式, 即测不准关系, 其数学表达式为:

$$\Delta\chi\Delta p = m\Delta\chi\Delta v \geq h/2\pi \quad (1-2)$$

式中, h 为普朗克常数, $\Delta\chi$ 为粒子位置的不准量, Δp 为粒子动量的不准量, Δv 为粒子速度的不准量, m 为粒子的质量。

海森堡测不准关系式的含义是: 如果用经典力学所用的物理量来描述微观粒子的运动时, 那只能达到一定的近似程度, 即粒子在某一方向位置的不准量和在此方向上的动量的不准量的乘积必须大于或等于常数 $h/2\pi$ 。也就是说, 粒子位置的测定准确度愈大, 则其相应的动量的准确度就愈小, 反之亦然。同时可看出, 当粒子质量 m 越大, 则 $\Delta\chi$ 越小, 即粒子的位置 (或速度) 的准确度越大, 所以对宏观物体是可能同时准确地测定位置和速度的。

1926 年, 奥地利物理学家薛定谔根据德布罗意关于物质波的观点, 首先提出了描述核外电子运动状态的数学表达式, 建立了著名的微粒运动方程, 即薛定谔方程。薛定谔方程是量子力学的基本方程, 其具体形式为:

$$\frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \Psi(x, y, z) = \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \quad (1-3)$$

式中, $\Psi(x, y, z)$ 是空间坐标 x, y, z 的函数, 它是描述原子核外电子运动状态的一种数学表达式, 被称为波函数或状态函数; E 是体系总能量; V 是势能; m 是粒子的质量; h 是普朗克常数。

从薛定谔方程中求出 $\Psi(x, y, z)$ 的具体函数形式, 即为方程的解, 它是一个包含 n, l, m 三个常数项的三变量函数, 通常用 $\Psi_{nlm}(x, y, z)$ 表示。在量子力学中把这类特定常数 n, l, m 称为量子数, 其中 n 为主量子数、 l 为角量子数、 m 为磁量子数, 通过一组特定的 n, l, m 就可得出一个相应的波函数 $\Psi_{nlm}(x, y, z)$, 可以用来表示原子中核外电子的一种运动状态。由此可见 n, l, m 三个量子数可以描绘出原子核外电子运动的状态, 此外还有一个描述电子自旋运动特征的自旋量子数, 一般用 m_s 来表示。这些量子数对描述原子核外电子的运动状态, 确定原子中电子的能量、原子轨道或电子云的形状和伸展方向, 以及多电子原子核外排布是非常重要的, 下面分别介绍上述四个量子数:

(1) 主量子数 n 主量子数 n 的取值为 1, 2, 3, ..., n 等正整数, 代表电子层数, 用来描述原子中电子出现概率最大的区域或离核的远近。例如, $n=1$ 代表电子离核的平均距离最近的一层, 即第一电子层, $n=2$ 代表电子离核的平均距离比第一层稍远的一层, 即第二电子层。以此类推, n 越大则电子离核的平均距离越远。在光谱学上也常用大写字母 K、L、M、N、O、P 等来代表 $n=1, 2, 3, 4, 5, 6$ 等电子层数。

(2) 角量子数 l 电子绕原子核旋转时不仅具有一定的能量, 而且也具有一定的角动量 M , 它的大小同原子轨道 (或电子云) 的形状有密切的关系。如 $M=0$ 时, 说明原子中电子运动的情况同角度无关, 即原子轨道 (或电子云) 的形状是球形对称的。量子力学可以证明, 电子绕原子核运动时的角动量也是量子化的, 其绝对值为:

$$|M| = \frac{h}{2\pi} \sqrt{l(l+1)} \quad (1-4)$$

式(1-4) 中的 l 称为角量子数, 其值为 0, 1, 2, 3, ..., $n-1$, 也就是说 l 的取值只能是小主量子数 n 的正整数 (包括 0 在内), 如 $n=2$, l 可以为 0, 也可以为 1, 绝不可能是 2, 以此类推。按光谱学上的习惯用小写字母 s, p, d, f, g 等来代表 $l=0, 1, 2, 3, 4$ 等。此外, l 也可以用来决定原子轨道 (电子云) 的形状: 当 $l=0$ 时, 即 s 轨道, 其原子轨道 (或

电子云)呈球形对称分布;当 $l=1$ 时,即p轨道,其原子轨道(或电子云)呈哑铃形对称分布;当 $l=2$ 时,即d轨道,其原子轨道(或电子云)呈花瓣形对称分布。见表1-2。

■ 表1-2 主量子数 n 和角量子数 l 的关系及其相应的电子层的分层

n	1	2	3	4
电子层	第一	第二	第三	第四
原子轨道	1s	2s2p	3s3p3d	4s4p4d4f

从主量子数 n 和角量子数 l 的关系中可以看出,对于给定的主量子数 n 来说,可能含有一个或几个不同状态的角量子数 l 。如果用主量子数 n 表示电子层时,则角量子数 l 就表示同一电子层中具有不同状态的分层,这就是角量子数 l 的第二个物理意义。

对于单电子体系的氢原子(或类氢离子)来说,各种状态的电子能量只与 n 有关。当 n 不同, l 相同时,其能量关系为 $E_{1s} < E_{2s} < E_{3s} < E_{4s}$;当 n 相同, l 不同时,其能量关系为 $E_{ns} = E_{np} = E_{nd} = E_{nf}$ 。

(3) 磁量子数 m 电子绕核运动的角动量 M 不仅其大小是量子化的,而且在空间给定方向 z 轴上的分量 M_z 也是量子化的,即:

$$M_z = m \frac{h}{2\pi} \quad (1-5)$$

式(1-5)中 m 为磁量子数。如 $l=1$ 的p轨道在 z 轴上角动量 M 的分量只能有3种,即 $m=0, +1, -1$ 。在 z 轴上每一个特定的分量相当于原子轨道(或电子云)在空间的一种伸展方向。由此可见磁量子数 m 决定角动量在空间给定方向上的分量大小,即决定于原子轨道(或电子云)在空间的伸展方向。

磁量子数 m 的取值为 $0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$,磁量子数 m 的取值数目同角量子数 l 有关,磁量子数 m 的取值数目为 $2l+1$ 个。如图1-3所示:当 $l=0$ 时,磁量子数 m 的取值为0,则s轨道只有1个轨道,可容纳2个电子;当 $l=1$ 时,磁量子数 m 的取值为0和 ± 1 ,则p轨道有3个轨道,即 p_x, p_y, p_z ,可容纳6个电子;当 $l=2$ 时,即d轨道,磁量子数 m 的取值0, ± 1 和 ± 2 ,则d轨道有5个轨道,即 $d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}, d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$ 。

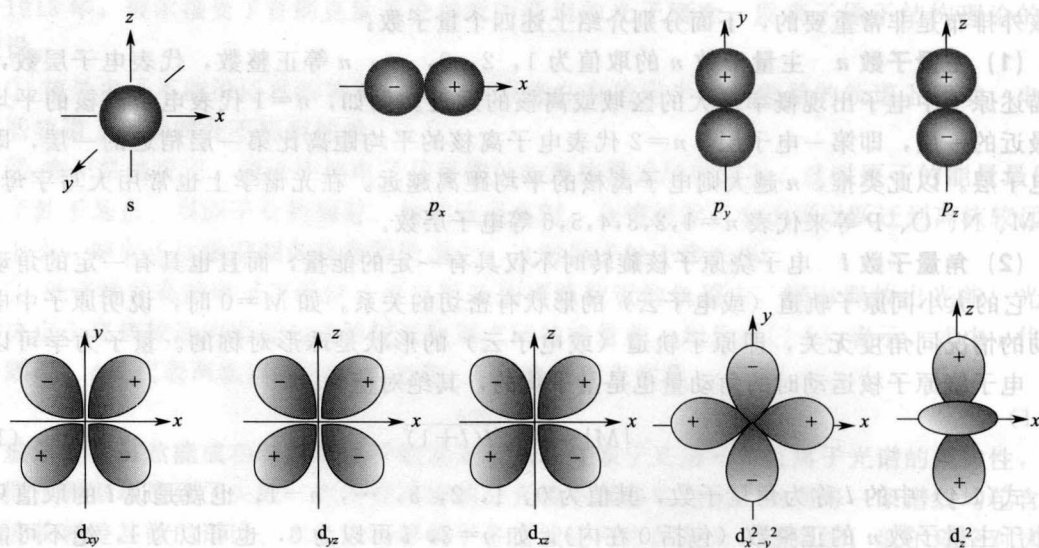


图1-3 s、p、d原子轨道角度分布图

l 相同时, 虽然原子轨道可能有不同的伸展方向, 但是并不影响电子的能量, 即磁量子数同能量无关。如 p 轨道的三种状态, 即 p_x , p_y 和 p_z , 它们的能量通常是完全相同的。但在磁场的作用下, 由于伸展方向的不同, 它们会显出微小的能量差别, 这就是线状光谱在磁场中发生分裂的根本原因。

综上所述, 用 n , l , m 三个量子数可以决定一个特定原子轨道的大小形状和伸展方向。例如, 由 $n=2$, $l=0$, $m=0$ 组成的原子轨道位于第二电子层, 呈球形对称分布即 $2s$ 轨道; $n=3$, $l=1$, $m=0$ 的原子轨道则属于原子第三电子层, 呈哑铃形状沿 z 轴方向分布, 即 $3p_z$ 轨道。

(4) 自旋量子数 m_s 。若用分辨力较强的光谱仪观察氢原子光谱, 发现每一条谱线又可分为两条或几条线, 即光谱的精细结构。例如由 H_{1s} 向 H_{2p} 跃迁得到的不是一条谱线, 而是两条靠得很近的谱线, 但 H 原子的 $1s$ 和 $2p$ 轨道上各只有一个能级, 因此它们之间的跃迁应该只能产生一条谱线。1921 年, 施特恩-盖拉赫实验发现银原子谱线在磁场作用下可分裂为两条谱线。用氢原子谱线进行类似的实验, 也可得到同样的结果。这些事实玻尔旧量子论是无法解释的。为了解释这些事实和现象, 1925 年乌仑贝克和歌德希密特提出电子自旋的假设。他们认为电子除原子绕核作高速旋转运动外, 还有自身旋转运动, 即绕自身的轴旋转, 就如同地球绕太阳公转一样。根据量子力学计算, 自旋角动量沿外磁场方向的分量 M_s 为:

$$M_s = m_s \frac{h}{2\pi} \quad (1-6)$$

式(1-6)中 m_s 称为自旋量子数, 其可能取值只有两个即 $m_s = \pm 1/2$, 这说明电子的自旋只有两个方向, 即顺时针方向或逆时针方向。一般用向上或向下的箭头来表示。

如上所述, 原子中每个电子的运动状态可以用 n , l , m , m_s 四个量子数来描述, 即主量子数 n 决定原子轨道的大小(电子层)并主要决定电子的能量; 角量子数 l 决定原子轨道(电子云)的形状, 同时也影响电子的能量; 磁量子数 m 决定原子轨道(或电子云)在空间的伸展方向; 自旋量子数 m_s 决定电子自旋的方向。因此, 四个量子数确定之后, 电子在核外空间的运动状态也就确定了。

除 H 原子之外, 所有其他元素的原子, 其电子数都多于一个, 我们称之为多电子原子。当原子处于基态时, 核外电子分布规律必须遵循以下三条原则:

① 每个原子轨道最多只能容纳两个电子, 且电子自旋方向必须相反, 即泡利不相容原理。

② 在不违背泡利不相容原理的前提下, 电子优先占据能量最低的原子轨道, 使整个原子体系能量最低, 即能量最低原理。原子轨道离核愈近, 受核的静电吸引力愈大, 能量也愈低, 故轨道能级顺序是 $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s$ 。

③ 有几个简并轨道(即能量相等的轨道)而又无足够的电子填充时, 必须在几个简并轨道逐一地各填充一个自旋平行的电子后, 才能容纳第二个电子, 即洪特规则。

于是, 根据上述原则, 电子在原子轨道中填充排布的顺序为: $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s, 5f, 6d, \dots$, 此顺序可由图 1-4 表示。

例如: 硅原子, $Z=14$, 其基态原子组态为: $\text{Si } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$; 镓原子, $Z=31$, 其基态原子组态为: $\text{Ga } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^1$ 。

此外, 能量相近的原子轨道可以进行杂化, 组成能量相等的杂化轨道, 这样可使成键能力更强, 体系能量更低, 成键后可达到稳定的分子状态。例如碳原子外层电子为 $2s^2 2p_x^1 2p_y^1$ 四个电子, 其中 $2s$ 中的一个电子跃迁到 $2p_z$ 轨道中, 然后四个轨道杂化(见图 1-5), 杂化

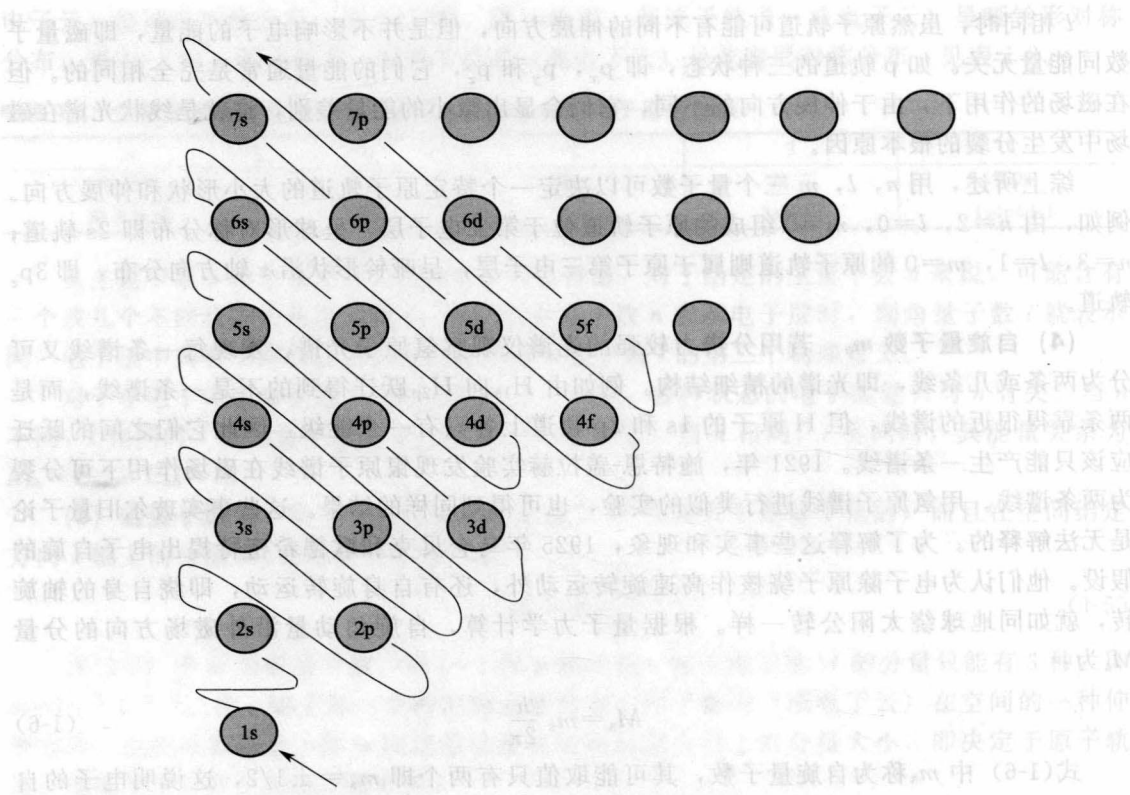


图 1-4 电子填充顺序

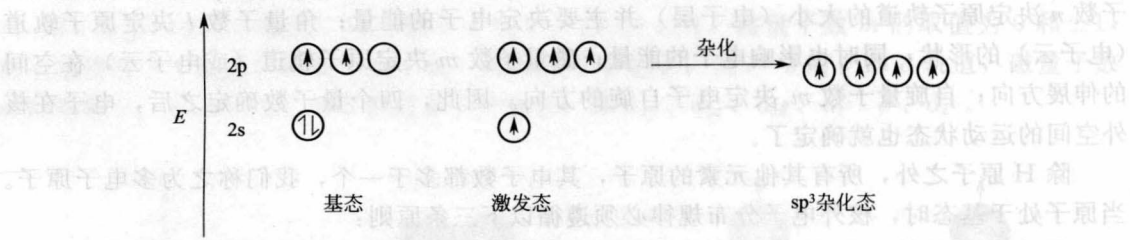


图 1-5 sp^3 杂化轨道形成过程

后形成四个能量相等的杂化轨道，成为 sp^3 杂化轨道。除此之外，还可以有 sp^2 杂化和 sp 杂化，如 Be 的电子结构为 $1s^2 2s^2$ ，没有未成对电子，但 Be 可以与两个氯形成 $BeCl_2$ ，说明 Be 为二价的，这是因为 Be 的一个外层电子 $2s$ 被激发到 $2p$ 轨道上，杂化后形成两个能量相当的 sp 杂化轨道。为了使杂化轨道彼此达到最大距离及最小的干扰，一般几个杂化轨道在空间上采取一定的排列方式（见图 1-6）： sp^3 杂化轨道是由 $2s$ 轨道与三个 $2p$ 轨道组合形成四面体，中心为原子，四个杂化轨道指向四面体的四个顶点； sp 杂化轨道是由 $2s$ 轨道与一个 $2p$ 轨道组合形成沿着一条直线的正反方向两个轨道； sp^2 杂化轨道是 $2s$ 轨道与二个 $2p$ 轨道组合形成朝向正三角形顶点的三个完全等价的轨道。

1.1.3 电离能、电子亲和能及电负性^[2]

(1) 电离能 气态原子失去一个电子成为气态一价正离子所需的最低能量，称为第一电离能 (I_1)，即：