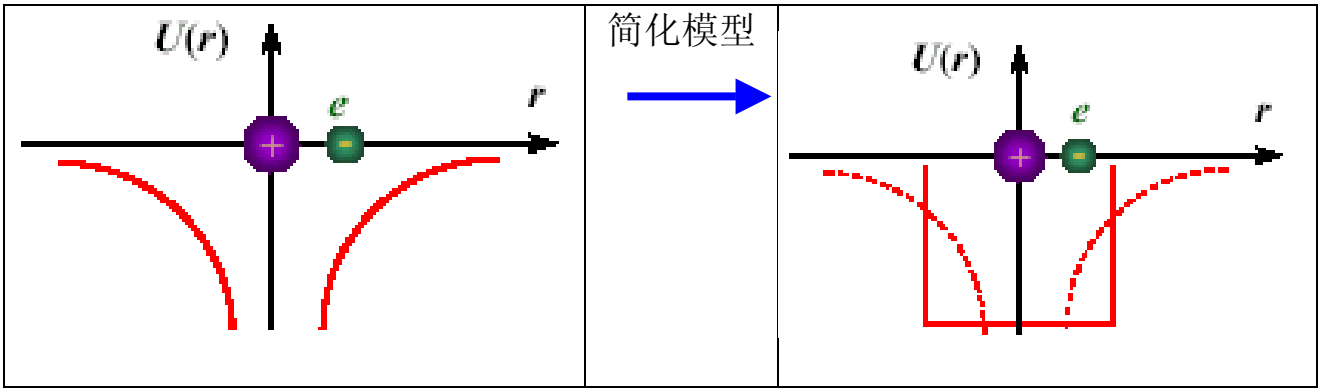
晶体中电子的能带理论

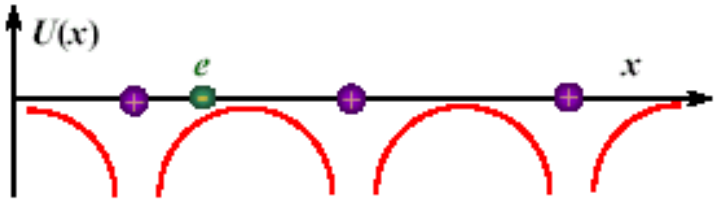
1. 价电子的共有化模型

设想物体由大量相同原子组成。这些原子在空间的排列与实际晶体排列相同，但原子间距很大，使每一原子可看成自由原子，这时孤立原子中的电子组态及相应能级都是相同的，成为简并能级。

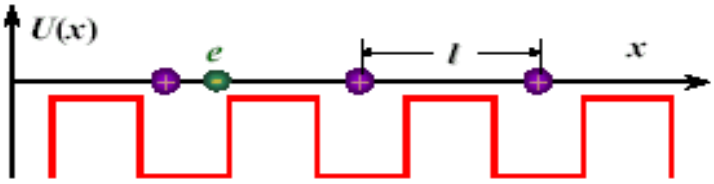


现设想原子间距按一定比例逐步减少，使整个原子体系过渡为实际晶体。每一原子中电子特别是外层电子（价电子）除受本身原子的势场作用外，还受到相邻原子的势场作用。其结果这些电子不再局限于某一原子而可以从一个原子转移到相邻的原子中去，可以在整个晶体中运动，这就是所谓价电子的共有化。

大量原子构成的晶体中电子的势能为周期势



可简化为电子处在周期方势阱中运动



布洛赫（F.Bloch）定理：

周期势场中运动的电子其势能函数应满足周期性条件：

U(x)=U(x+nl)

其中：l 为晶格常数（相邻格点的间距） n 为任意整数电子满足定态薛定谔方程为：

$$[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+U(x)]\Phi(x)=E\Phi(x)$$

布洛赫证明：定态波函数一定具有下列特征：

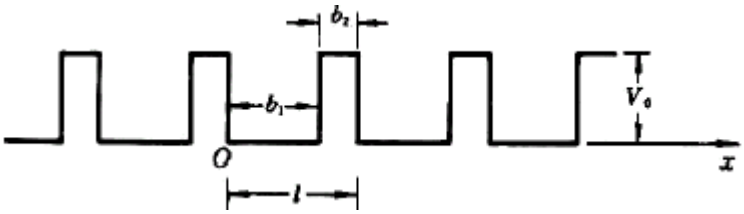
$$\Phi(x)=e^{ikx}u(x) \qquad u(x+nl)=u(x)$$

布洛赫定理说在周期场中运动的电子波函数Φ(x)为自由电子波函数与具有

晶体结构周期的函数 u(x)的乘积，具有这种形式的波函数称为布洛赫函数或称为布洛赫波。

克龙尼克—潘尼模型（Kronig-Penney Model）

考虑一粒子处在一维周期性方势阱中的运动



在 0<x<l 区域势函数为　$l=b_1+b_2$　$U(x)=\begin{cases}0 & (0<x,b_1)\\ V_0 & (b_1\le x\le l)\end{cases}$

在势阱内：$\frac{d^2\Phi}{dx^2}+k_1^2\Phi=0$ 其中 $k_1^2=\frac{2mE}{\hbar^2}$ 则 $\Phi_1(x)=Ae^{ik_1x}+Be^{-ik_1x}$

在势垒内：$\frac{d^2\Phi}{dx^2}+k_2^2\Phi=0$ 其中 $k_2^2=\frac{2m(E-V_0)}{\hbar^2}$ 则 $\Phi_2(x)=Ce^{ik_2x}+De^{-ik_2x}$

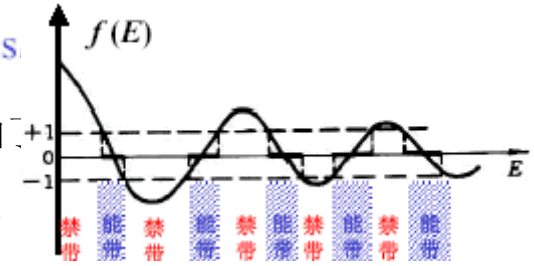
由布洛赫定理：$\Phi_1(x)=e^{ikx}u_1(x)$　$\Phi_2(x)=e^{ikx}u_2(x)$

且有：$u_1(0)=u_2(0),\ \left.\frac{du_1}{dx}\right|_{x=0}=\left.\frac{du_2}{dx}\right|_{x=l}$ 再结合波函数的单值有限连续可得：

$$\cos k_1b_1\cos k_2b_2-\frac{k_1^2+k_2^2}{2k_1k_2}\sin k_1b_1\sin k_2b_2=\cos$$

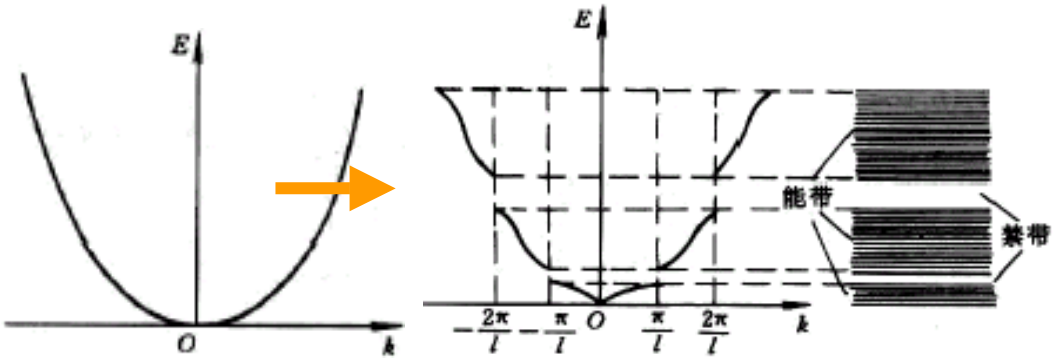
由于-1<*coskl*<1 对等式左侧的 k_1k_2(或 E)附加

令：$f(E)=\cos k_1b_1\cos k_2b_2-\frac{k_1^2+k_2^2}{2k_1k_2}\sin k_1b_1\sin k_2b_2$



超越方程为：*f(E)=coskl*　K 的变化使 E 变化，有的 E 可能使| *f(E)*|>1 粒子不可能取这样的能量——禁带。

特例：对自由电子：k1=k2=k 则：$E=\frac{\hbar^2k^2}{2m}$ 根据以上讨论，显然有在金属中要量子化。

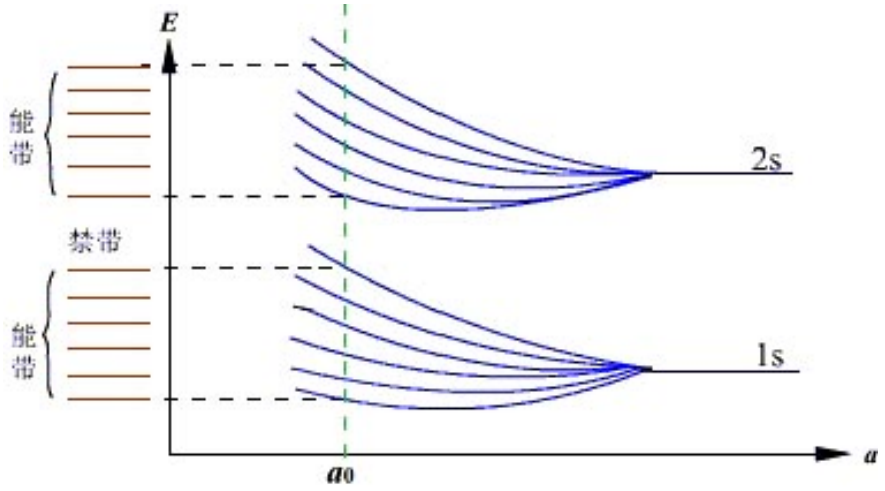


2.　固体能带

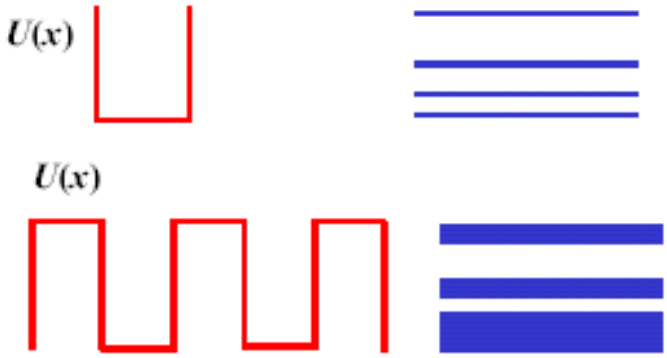
在晶体中，原来的简并能级即自由原子中的能级分裂为许多和原来能级很接近的能级，形成能带。

理论计算表明，**原先自由原子中电子的 s 能级分裂为和原来能级很接近 N 个能级**，形成一个能带，称为 s 能带。其中 N 为组成晶体的原子数。

例：$N=6$ (晶体由 6 个原子组成)



电子处在单一方势阱中运动　能级是分立的



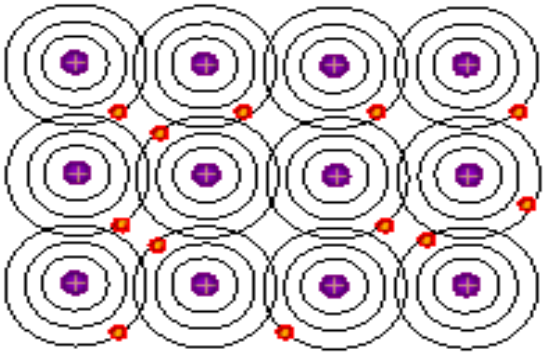
结论：

① 分裂的新能级在一定能量范围内，一般不超过 10^2eV 数量级，而晶体原子数目 N 极大。所以分裂而成的新能级形成一个连续分布的能量带，称能带，也称容许带。

② 在相邻的容许带之间可能出现不容许能级存在的能隙，称为禁带。

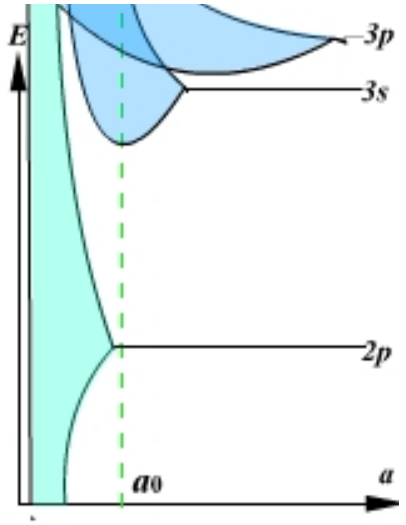
③ 自由原子中电子能级越高，对应能带越宽。

④ P 能级由于是 3 度简并，要分裂为 $3N$ 个新能级，形成一个能带，称为 p 能带。

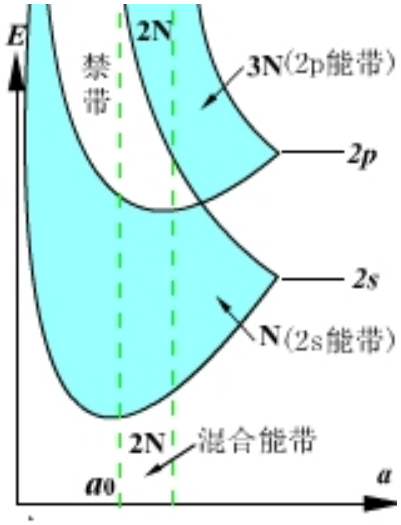


实例

钠晶体（3s 电子是钠原子的价电子）



金刚石能带结构



2s,2p 电子是碳原子的四个价电子，禁带宽度 5.2eV。混合能带：上下两能带，每个能带包含 2*N* 个能级。

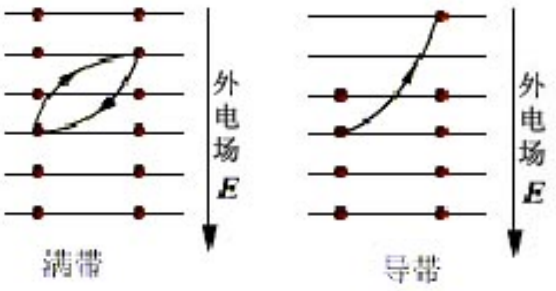
导体、绝缘体和半导体

1．晶体中的电子所占据的能级，也服从泡利不相容原理和能量最小原理，从最低能级到高能级依次占据能带中的各个能级。

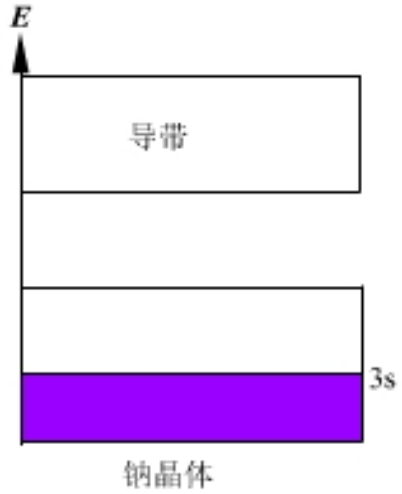
2．在一个能带中所有能级都已被电子所占据，这个能带称为满带。满带中的电子不会导电。

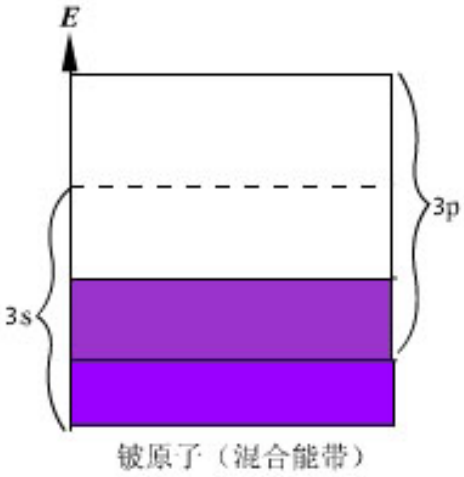
3．在一个能带中，部分能级被电子所占据。这种能带中的电子具有导电性，称为导带

4．当一个能带没有一个电子占据（在原子未被激发的正常态下），这种能带称为空带。空带中一旦存在电子就具有导电性质，所以空带也称导带。

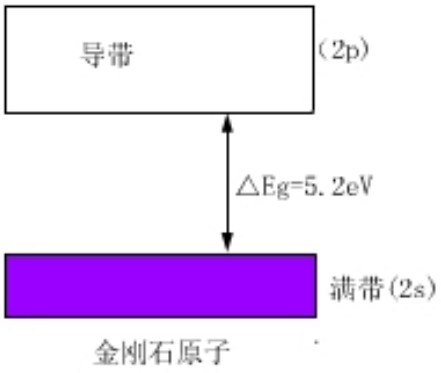


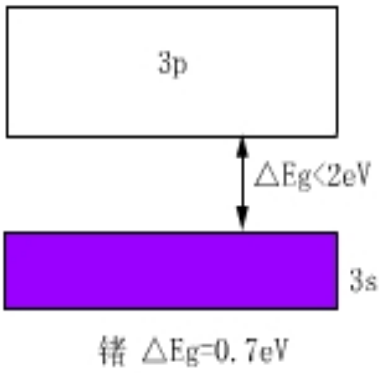
导体能带分布图





绝缘体能带分布　　**半导体能带分布**





硅：$\Delta E_g = 1.1eV$

1．满带中跑掉一部电子而在相应能级上留下一些空位，叫做空穴。导带中电子参与导电，称为电子导电。满带中存在空穴而产生的导电性，称为空穴导电。

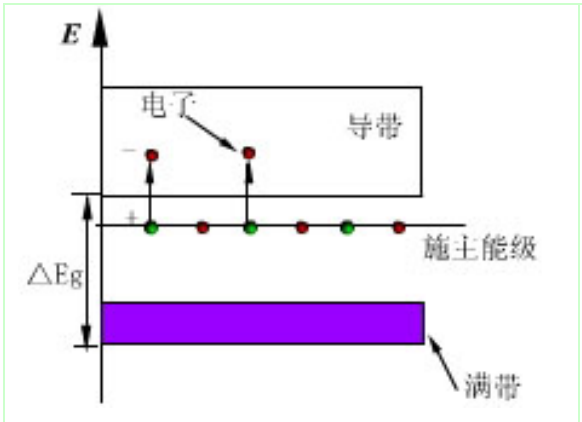
2．本征半导体中，在外电场作用下，既有导带中的电子导电，又有满带中的空穴导电，这种混合导电机构，叫做本征导电。空穴和电子为本征载流子。

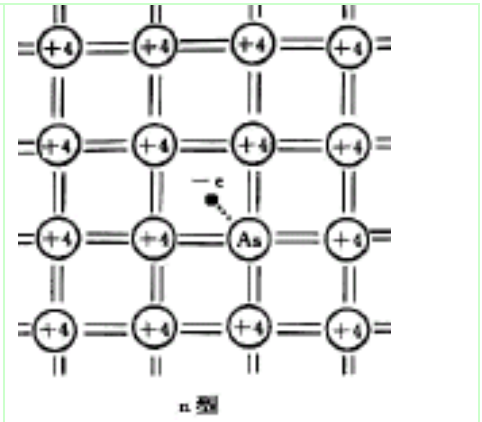
3．n 型半导体：硅晶体中掺入少量五价元素砷原子。砷原子称为施主。

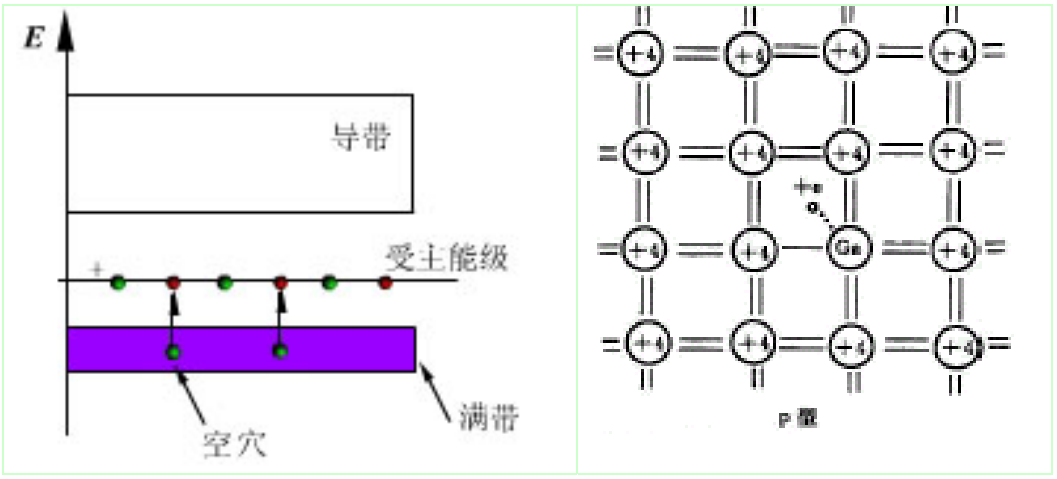
这种杂质半导体主要靠施主能级激发到导带中去的电子来导电，故称为电子型半导体，称为 n 型半导体。

3．P 型半导体：硅晶体中掺入少量三价硼（或镓）原子。硼原子称为受主。

这种杂质半导体的导电机构主要取决于满带空穴运动，故称空穴半导体，称为 p 型半导体。



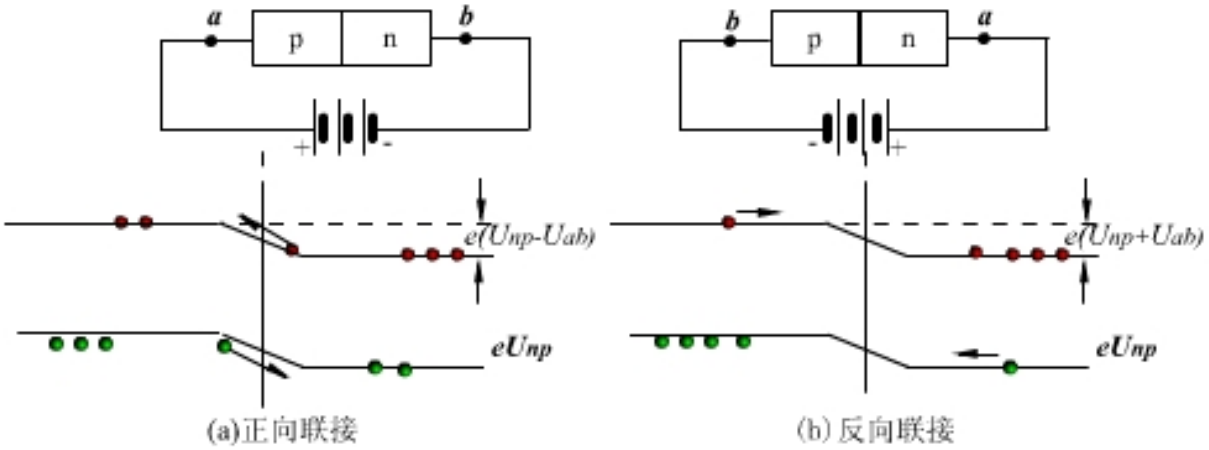




5．p-n 结

由于 p 区和 n 区的两种载流子浓度不相等。n 区电子向 p 区扩散，p 区的空穴向 n 区扩散，结果在交界处积累电荷，形成电偶极层，称 p-n 结。

p-n 结的整流作用



（a）图：当 p-n 结加正向电压 U_{ab} 时，则外电场方向与阻挡层电场方向相反，势垒高度降为 $e(U_{np}-U_{ab})$。这样载流子就容易通过 p-n 结，形成正向电流。

（b）图：当 p-n 结加反向电压 U_{ab}，p-n 结势垒高度增大，产生阻挡载流子运动效果。

上述 p-n 结所产生的单向导电机理，称为整流。