



光电科学与工程专业规划教材

# 阴极电子学

Cathode Electronics

林祖伦 王小菊 编著



国防工业出版社

National Defense Industry Press

光电科学与工程专业规划教材

# 阴 极 电 子 学

林祖伦 王小菊 编著

国 防 工 业 出 版 社

· 北京 ·

## 内 容 简 介

本书详细介绍了电子发射的基础理论,各种阴极的电子发射机理、结构、性能和制备工艺,同时还介绍了各类阴极的应用和研究现状。主要内容有:热电子发射的理论基础;各类热阴极(纯金属阴极、原子薄膜阴极、氧化物阴极、储备式阴极、六硼化镧阴极);场致电子发射阴极;光电阴极;次级电子发射体等。

本书可作为真空技术、物理电子技术、光电探测与传感技术、电光源技术、电子与离子应用技术、信息显示与光电技术、半导体器件及其他相关专业的基础课教材,也可供从事相关行业的科研人员和工程技术人员参考。

### 图书在版编目 (CIP) 数据

阴极电子学 / 林祖伦,王小菊编著. —北京:国防工业出版社, 2013.1

光电科学与工程专业规划教材

ISBN 978 - 7 - 118 - 08120 - 6

I. ①阴... II. ①林... ②王... III. ①阴极电子学 - 教材 IV. ①0462

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 076506 号

\*

国防工业出版社出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号 邮政编码 100048)

天利华印刷装订有限公司印刷

新华书店经售

\*

开本 787 × 1092 1/16 印张 16 1/4 字数 366 千字

2013 年 1 月第 1 版第 1 次印刷 印数 1—3000 册 定价 35.00 元

---

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店:(010)88540777

发行传真:(010)88540755

发行邮购:(010)88540776

发行业务:(010)88540717

# 前　　言

阴极电子学是一门发展历史悠久的学科,也是一门近年来发展迅速的科学技术。作为物理电子学的重要分支,阴极电子学在很多领域都起着关键作用。在军事上,阴极是各类微波电子器件、微光夜视器件、红外成像器件和紫外成像器件的心脏;利用阴极作发射源的X光管、像增强器、加速管和显示器件在医疗和工业设备中得到广泛应用;各类分析仪器、电子束加工、电子束曝光、电子束蒸发等设备也将阴极作为核心部件进行研究和改进。

随着现代科学技术的不断发展,特别是超高频真空电子器件的发展,对阴极提出了越来越高的要求。美国国防部1978年召开三军阴极会议,总结了过去的不足,提出了加强阴极研究工作以适应国防需要。随后每两年召开一次会议,后来改为国际真空电子源会议。2005年第五届国际真空电子源会议由中国举办,在北京召开,这标志着我国的阴极研究工作和应用已为国际所重视。会上我国发表了多篇学术论文,这次会议对我国阴极电子学的发展起到了很大的促进作用。

近年来,阴极电子学在提高现有阴极性能的基础上,又开辟了新的研究和应用领域,涌现出了大批的新型材料和新型阴极结构,如场致电子发射领域的尖锥场致发射阵列和碳纳米管薄膜阴极等。新近产生的真空微电子学正是以场致发射作为研究核心的一门交叉学科。这些研究进展表明,阴极电子学是一门重要的学科,对今后的国防、科技、医疗、经济和人民生活将产生深远的影响。

为了使真空技术、物理电子技术、光电探测与传感技术、电光源技术、电子与离子应用技术、信息显示与光电技术、半导体器件及其他相关专业的师生以及研究人员进一步理解和掌握阴极电子学的相关理论和应用,我们编写了本教材。

全书共分7章。第1章为热电子发射的理论基础;第2章为原子薄膜阴极;第3章为氧化物阴极;第4章为其他类型的热阴极;第5章为场致电子发射;第6章为光电子发射;第7章为次级电子发射。林祖伦负责第1~4章的编写;王小菊负责第5~7章的编写。

本书在编写过程中得到电子科技大学的大力支持和帮助,在此表示衷心的感谢。由于编者水平有限,书中难免还存在一些缺点与错误,殷切希望广大读者批评指正。

编　者  
2012年5月

# 目 录

<b>第1章 热电子发射的理论基础</b>	1
1. 1 热阴极的基本参量	1
1. 2 纯金属的热电子发射现象	2
1. 3 热电子发射的理论基础	4
1. 3. 1 金属的自由电子模型	4
1. 3. 2 金属中自由电子的状态	5
1. 3. 3 金属中自由电子的统计分布	8
1. 3. 4 金属中电子的费米能级	10
1. 4 金属的表面势垒和逸出功	13
1. 4. 1 表面势垒	13
1. 4. 2 逸出功	16
1. 5 金属的接触电位差	18
1. 6 纯金属的热电子发射方程	22
1. 7 热发射电子的初速及冷却效应	24
1. 8 电场作用下热发射电流的流通规律	26
1. 8. 1 “理想”二极管的全伏安特性和极间电位分布	26
1. 8. 2 拒斥场下的阳极电流	29
1. 8. 3 加速场下的阳极电流——肖特基效应	31
1. 8. 4 空间电荷限制下的阳极电流——二分之三次方定律	34
1. 8. 5 热电子初速对二分之三次方定律的影响	35
1. 8. 6 实际工作状态下的热阴极发射理论——Longo 方程	40
1. 9 实用纯金属阴极	42
<b>第2章 原子薄膜阴极</b>	45
2. 1 敷针钨阴极的热发射现象	45
2. 2 发射机理的探讨	46
2. 3 蒸发与扩散的平衡	49
2. 4 非正常肖特基效应与“斑点场”	51
2. 5 其他类型的原子薄膜阴极	53
2. 5. 1 碳化敷针钨阴极	53

2.5.2 钨-钼、钨-钼和钇-钽阴极 .....	54
<b>第3章 氧化物阴极 .....</b>	<b>56</b>
3.1 氧化物阴极的材料和工艺 .....	56
3.1.1 氧化物阴极的结构和材料 .....	56
3.1.2 氧化物阴极的制备工艺 .....	59
3.2 氧化物阴极的发射模型 .....	61
3.2.1 氧化物阴极的半导体模型 .....	61
3.2.2 氧化物阴极的“动态发射中心”模型 .....	65
3.3 氧化物阴极的运用特性 .....	66
3.3.1 氧化物阴极的涂层电导率 .....	66
3.3.2 氧化物阴极的发射特性 .....	67
3.4 氧化物阴极的改进形式 .....	73
<b>第4章 其他类型的热阴极 .....</b>	<b>78</b>
4.1 储备式阴极 .....	78
4.1.1 L阴极 .....	78
4.1.2 钇钨阴极 .....	79
4.1.3 储备式阴极的改进形式 .....	84
4.1.4 储备式阴极的蒸发 .....	87
4.2 六硼化镧阴极 .....	89
4.2.1 六硼化镧阴极的特性 .....	89
4.2.2 六硼化镧阴极的制备与结构 .....	92
4.3 其他类型的热阴极 .....	95
4.3.1 氧化钍及稀土氧化物阴极 .....	95
4.3.2 碳化物阴极 .....	96
4.3.3 铷镧阴极 .....	97
<b>第5章 场致电子发射 .....</b>	<b>98</b>
5.1 金属场致发射理论 .....	98
5.1.1 经典理论的矛盾 .....	98
5.1.2 量子理论的定性说明 .....	99
5.1.3 金属场致电子发射方程 .....	100
5.1.4 金属场致发射的实验研究 .....	108
5.2 半导体的外场致发射 .....	115
5.2.1 半导体的外场致发射理论 .....	115
5.2.2 半导体场致电子发射方程 .....	117
5.3 内场致发射 .....	119

5.3.1 介质薄膜的内场致发射 .....	120
5.3.2 反向偏压pn结的电子发射 .....	121
5.3.3 负电子亲和势内场致发射 .....	122
5.4 场致发射阴极的材料和工艺 .....	123
5.4.1 场致电子发射的性能参数及材料选择 .....	123
5.4.2 场致发射阴极的结构和工艺 .....	126
5.4.3 新型场致发射材料 .....	135
5.5 场致发射阴极的应用 .....	140
5.5.1 显微技术 .....	140
5.5.2 微波真空电子器件 .....	143
5.5.3 爆发式电子发射 .....	146
5.5.4 场发射显示器 .....	147
5.5.5 场发射光源 .....	149
5.5.6 传感技术 .....	151
<b>第6章 光电子发射.....</b>	<b>154</b>
6.1 金属的光电子发射 .....	154
6.1.1 金属光电子发射的规律 .....	154
6.1.2 金属光电子发射的理论 .....	158
6.2 半导体的光电子发射 .....	160
6.2.1 半导体光电子发射的物理过程 .....	160
6.2.2 半导体光电阴极的量子效率 .....	166
6.2.3 获得高量子产额光电阴极的措施 .....	168
6.2.4 半导体缺陷能级对光电发射的影响 .....	171
6.3 实用光电阴极 .....	173
6.3.1 光电阴极的主要参数和材料选择 .....	173
6.3.2 实用光电阴极概述 .....	175
6.3.3 银氧化铯光电阴极 .....	177
6.3.4 锡铯光电阴极 .....	180
6.3.5 双碱与多碱锑化物光电阴极 .....	183
6.3.6 紫外光电阴极 .....	188
6.4 负电子亲和势(NEA)光电阴极 .....	191
6.4.1 NEA光电阴极的工作原理 .....	191
6.4.2 NEA光电阴极的表面模型 .....	194
6.4.3 NEA光电阴极的量子效率 .....	199
6.4.4 NEA光电阴极的材料工艺 .....	206

6.4.5 NEA 光电阴极的研究现状 .....	210
<b>第7章 次级电子发射.....</b>	<b>218</b>
7.1 次级电子发射现象 .....	218
7.1.1 金属的次级电子发射 .....	218
7.1.2 半导体、绝缘体的次级电子发射.....	223
7.2 次级电子发射的理论 .....	229
7.2.1 次级电子发射的物理过程 .....	229
7.2.2 次级电子发射系数的定量计算 .....	230
7.2.3 次级电子的能量分布 .....	233
7.3 次级电子发射系数的测量 .....	235
7.3.1 金属次级电子发射系数的测量 .....	235
7.3.2 绝缘体和半导体次级电子发射系数的测量 .....	238
7.4 实用次级电子发射体 .....	239
7.4.1 次级电子发射体的应用概述 .....	239
7.4.2 实用次级发射体 .....	241
7.4.3 通道式电子倍增器和微通道板 .....	249
<b>附录 常用基本物理常数.....</b>	<b>256</b>
<b>习题.....</b>	<b>257</b>
<b>参考文献.....</b>	<b>260</b>

# 第1章 热电子发射的理论基础

固体中含有大量的电子,这些电子在没有获得足够能量的激发情况下是不能逸出固体的。热电子发射就是利用加热的方法使固体内部电子的动能增加,其中一部分电子的动能大到足以克服表面势垒而逸出固体表面,形成发射。在热电子发射体中,研究和应用最早的是纯金属材料,其发射机理较为简单,这是所有热发射体的共同理论基础。由于各种新型电子发射材料的不断出现,纯金属阴极的应用大为减少,但在电子束加工设备、大型分析仪器等动态真空系统中仍被采用。

本章首先介绍纯金属的热电子发射现象,然后讲述金属自由电子模型,从量子统计观点推导发射电流密度与阴极温度和阴极材料逸出功的关系式,并讨论外电场对发射电流的影响。

## 1.1 热阴极的基本参数

热阴极的性能经常用以下基本参数来描述。

### 1. 阴极工作温度 $T_K$

为了使阴极能提供所需要的稳定的发射电流密度,阴极所处的温度称为阴极工作温度。

### 2. 阴极零场发射电流密度 $j_0$

在某一阴极工作温度  $T_K$  下,当作用在阴极表面的外电场强度  $\xi = 0$  时,从工作面积为  $S$  的阴极表面发射出来的电流叫做该阴极的零场发射电流  $I_0$ ,而阴极零场发射电流密度  $j_0$  则是阴极单位工作面积的零场发射电流,即  $j_0 = I_0/S$ 。 $j_0$  是表征阴极发射本领的定量参数,常用的单位为  $A/cm^2$ 。

### 3. 阴极工作电流 $I_K$ 和工作电流密度 $j_K$

阴极工作电流  $I_K$  是指电真空器件工作时从阴极实际支取的电流。 $I_K$  除以阴极工作面积  $S$  即得阴极工作电流密度  $j_K$ 。为了保证电真空器件能稳定正常地工作,绝大多数器件都要求热阴极工作在空间电荷限制区。空间电荷限制下的阴极工作电流  $I_K$  并不等于阴极零场发射电流  $I_0$ 。通常,采用的阴极工作电流密度的最大值要比阴极零场发射电流密度小得多,才能保证器件稳定可靠地工作。对于氧化物阴极,虽然其发射能力很大,但由于涂层电阻等因素的限制,其直流电流密度选择在  $0.5 A/cm^2$  左右,而钡钨阴极的  $j_K$  往往可取其零场发射电流密度  $j_0$  的一半左右。

### 4. 阴极逸出功 $\phi_K$ 和发射常数 $A$

由理查生公式可知:

$$j_0 = AT_k^2 \exp\left(-\frac{\phi_k}{kT_k}\right)$$

在一定的阴极温度  $T_k$  下,零场发射电流密度  $j_0$  主要取决于阴极逸出功  $\phi_k$ ,同时,发射常数  $A$  对  $j_0$  也有一定影响。逸出功越小,发射常数越大,则阴极的零场发射电流密度越大。因此,阴极逸出功和发射常数也是常用来表示阴极性能的两个重要参数。逸出功单位为“电子伏”(eV),发射常数单位为  $A/(cm^2 \cdot K^2)$ 。

#### 5. 阴极蒸发速率 $v$ 和优劣系数 $F$

阴极蒸发速率  $v$  表示单位时间内从阴极单位表面上蒸发出来的活性物质数量,常用单位为  $g/(cm^2 \cdot h)$  或  $\mu g/(cm^2 \cdot h)$ 。

阴极蒸发速率随阴极温度升高而急剧增加。阴极蒸发会直接影响阴极寿命、栅发射和极间绝缘性能。通常总希望阴极发射本领大,既要求逸出功小,又要求阴极蒸发小。结合这两方面的要求,可用优劣系数  $F$  表示:

$$F = \frac{\phi}{T_e} \times 10^3 (\text{eV/K})$$

式中:  $\phi$  是材料的逸出功(eV);  $T_e$  是材料饱和蒸汽压为  $10^{-5}$  mmHg 时所对应的温度(K)。为了保证器件必要的性能,阴极温度不应高于其“蒸汽压温度”  $T_e$ 。材料的  $F$  值越小,则其蒸发小而逸出功也不高。

#### 6. 阴极发射效率 $\eta$

为了节省加热功率,要求阴极发射效率  $\eta$  高。 $\eta$  表示单位加热功率所能支取的阴极发射电流:  $\eta = I_0/P_f$ 。式中:  $I_0$  为阴极发射电流(mA);  $P_f$  为阴极加热功率(W)。

#### 7. 阴极寿命 $\tau$

通常认为在一定阴极温度  $T_k$  下,当阴极零场发射电流密度下降到某一相对值时(如为初始值的 70%),阴极寿命就告终了。由于影响阴极寿命的因素十分复杂(阴极材料、工艺、管内残余气体、工作温度及工作电流密度等),因此比较阴极寿命时,必须十分注意阴极的工作条件。

## 1.2 纯金属的热电子发射现象

图 1-1 为热电子发射测试的基本原理。其中,D 为真空二极管,当电源  $E_f$  将纯金属阴极加热到一定温度,且阳极电压  $U_a$  为正时,在阳极回路中会出现电流  $I_a$  通过,电流流通的方向如图中箭头所示。这表示有电子从阴极发射出来流向阳极。当增加阳极电压时,发射电流最初随电压  $U_a$  很快地上升,继而变慢,最后几乎不变,这时候的电流称为饱和发射电流,用  $I_s$  表示。电流  $I_a$  和  $U_a$  的关系曲线如图 1-2 所示。

当改变阴极工作温度,测出不同阴极温度下的饱和发射电流  $I_s$ ,并把  $I_s$  与之对应的阴极温度  $T(k)$  的关系作成曲线,便得到一组如图 1-3 所示的热阴极饱和发射电流与阴极温度的关系。由图可见,阴极温度越高,饱和发射电流密度越大。例如,当阴极温度从 2400K 增加到 2600K(增加 8.3%)时,饱和发射电流却从不到 50mA 上升到约 140mA,即增加了约 1.8 倍。

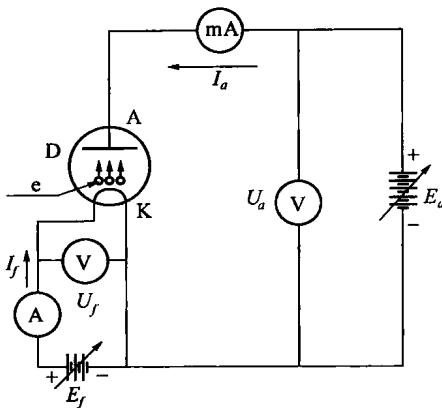


图 1-1 热电子发射测试原理图

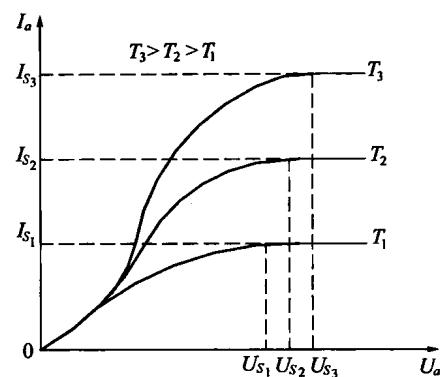


图 1-2 纯金属阴极真空二极管的伏安特性

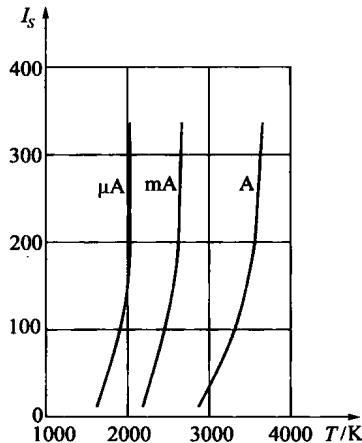


图 1-3 热阴极饱和发射电流与温度的关系

实验结果表明,饱和发射电流密度  $j_s$  随阴极温度  $T$  的变化规律在很大的温度范围内可用下式近似表示:

$$j_s = a \exp(-b/T) \quad (1-1)$$

式中:  $a, b$  是两个实验常数。对于不同的金属,  $a$  的数值很接近,但  $b$  的值则差异很大。

理查生(O. W. Richardson)从热力学观点推导了热发射电流密度与温度的关系,其表达式为

$$j_s = A'T^{1/2} \exp(-b'/T) \quad (1-2)$$

式中:  $A', b'$  也是两个常数。后来,德施曼(S. Dushman)进一步考虑金属内自由电子的比热近似地等于零,又推导出热电子发射公式为

$$j_s = AT^2 \exp(-b/T) \quad (1-3)$$

在以上三个式子中,虽然  $T$  的方次不同,分别为  $0, 1/2, 2$ ,但实际上都能与实验结果很好符合。这是因为,对于  $j_s$  来说,起决定作用的是指数项里的温度  $T$ 。更精确的测量表

明,式(1-3)更接近实验值,而且从量子统计观点也可得出这一结论。所以式(1-3)就是目前采用的热电子发射公式——理查生-德施曼公式。该公式的使用温度范围很宽,从低温时可以测量得到的最小发射电流到接近金属熔点高温时的很大电流,约十几个数量级的范围,该式都能很好地符合,从而证实了此式的正确性。

为了从金属自由电子模型出发,用量子统计理论来推导纯金属的热电子发射公式,下面先介绍金属的自由电子模型及有关基本概念。

### 1.3 热电子发射的理论基础

我们知道,金属内有大量的所谓“自由电子”,它们具有相当大的速度,可是在室温下测不出电子发射,这是基本实验事实。可见,这些“自由电子”并不像在金属内存在的电子那样真正地自由。那么金属内的电子处于什么状态呢?对它的认识有一个逐步深化的过程。

1900年,德鲁特(P. Drude)首先提出了金属的自由电子理论。他认为,金属内部有许多同金属原子处于热平衡的“自由电子”,它们可以在金属内部自由运动。因此,用这个模型能够解释金属的导电性和导热性。1905年,洛伦茨(H. A. Lorentz)进一步提出,金属内“自由电子”的速度分布符合麦克斯韦-玻耳兹曼(J. C. Maxwell - L. Boltzman)统计规律,并规定电子和金属原子的碰撞是弹性的,确立了“电子气”的概念,由此可求出热导率和电导率的数值,并推导出热电子发射与温度的定量关系。

1928年,索末菲(Sommerfeld)从量子力学的观点提出了金属的自由电子模型。他认为金属内势能恒定,电子可以在其中自由运动,其速度分布则满足费米-狄拉克(E. Fermi - P. A. M. Dirac)统计。但当电子运动到金属表面时,会受到一个把它们拉回的力,即在金属表面存在一个足够高的势垒。如果要把电子从金属内部移到金属外部,还必须对电子做相当的功。从这个模型出发,用量子力学的方法求解电子在金属中的运动规律,以此来说明金属的电子发射问题,可以得到满意的结果。

#### 1.3.1 金属的自由电子模型

下面将进一步讨论,为什么根据索末菲模型,可以把金属中的电子认为是处于等势能的场中,这些电子的状态如何呢?

我们知道,对于孤立原子,有4个量子数决定其电子状态(主量子数n,角量子数或输出量子数l,磁量子数m和自旋量子数s),而泡利不相容原理又决定了各种不同原子的电子壳层结构。稳态原子的电子首先从允许的最低能态填起,然后按主量子数和辅量子数决定的能级依次填充,如图1-4中K层、L层和M层。对于一些金属,如钠、钡、钨等,它们的原子结构都是在最外层有1,2或3个电子,这些最外层电子叫价电子。价电子与原子核(正离子)的结合较松。

在孤立的原子中,电子所处的势场近似地如图1-4中虚线所示,它具有库仑场的性质。随着远离原子核,势场逐渐减弱,当许多相同的原子聚积在一起形成固体时,原子内层电子处的势场受到的影响很小。而对于最外层电子,它们所处的势场可以近似地看做单个原子势场叠加的结果,如图1-4中粗实线所示。由图可见,由于两个原子之间的空

间电势变化很小,故可以近似看做是等势的,只是在每个正离子的位置有一个势阱。所以严格来讲,固体内的势场是周期性的场,但对于电子运动的影响不大,因此就认为金属中的自由电子处在一个近似均匀的势场中“自由”运动了。

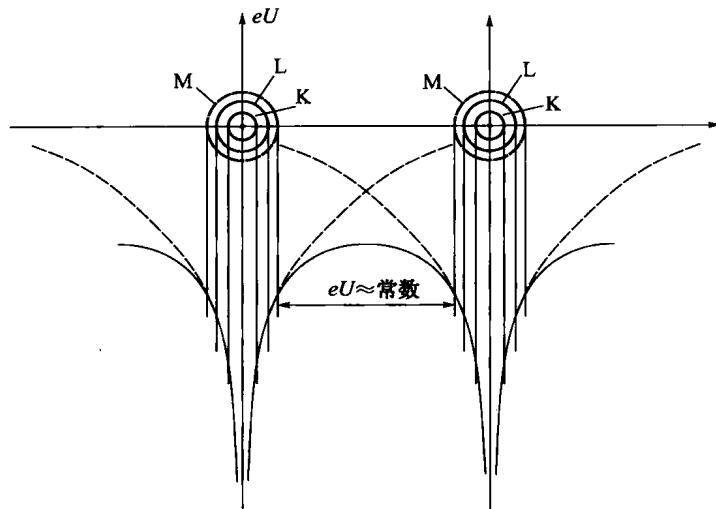


图 1-4 金属中电子的势能图

### 1.3.2 金属中自由电子的状态

根据索末菲模型,可认为金属内自由电子的势能恒定并可以令它等于零,而金属表面有一个足够高的势垒。这样一个金属块就可看作是一“平底势垒箱”,如图 1-5 所示。

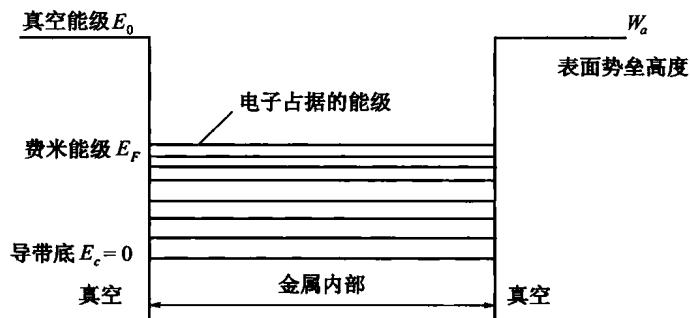


图 1-5 金属的“平底势垒箱”模型

要确定电子在金属内的状态可以用薛定谔(E. Schrödinger)方程求解。首先写出薛定谔方程:

$$\nabla^2 \Psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - eU) \psi = 0 \quad (1-4)$$

式中:  $\psi$  为描述电子运动状态的波函数;  $m$  为自由电子的质量;  $h$  为普朗克常数。

假设电子的总能量  $E$  和势能  $eU$  都是常数,并令

$$\frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - eU) = 4\pi^2 k^2 \quad (1-5)$$

其中,  $k$  称为波数。则式(1-4)可简写为

$$\nabla^2 \Psi + 4\pi^2 k^2 \psi = 0$$

该方程的解为

$$\psi = A \exp(i2\pi \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) = A \exp(i2\pi(k_x \cdot x + k_y \cdot y + k_z \cdot z)) \quad (1-6)$$

这与在真空里自由电子的波函数是一样的, 即  $\psi$  是沿矢量  $\mathbf{r}$  方向的一个平面波。 $\mathbf{k}$  是波数矢量, 它是式(1-5)中波数  $k$  的矢量形式, 与动量  $\mathbf{p}$  之间有以下关系:

$$|\mathbf{k}| = |\mathbf{p}|/h \quad (1-7)$$

对于一块有限大的金属, 边界处有高度为  $W_a$  的势垒, 当电子的能量  $E < W_a$  时, 金属里自由电子的波函数在边界处很快下降并趋于零, 即自由电子要受到边界条件的限制。为了克服数学上的困难, 卡尔曼 - 波恩 (Von Karman - Born) 提出一个假设: 在有限晶体边界之外仍然有无穷多个相同的晶体(如果立方形晶体的边长为  $L$ , 则可分成无数个体积为  $L^3$  的立方体)。自由电子可以看成是在这无限大的周期场里运动, 仍然可用周期性的平面波来描述电子的运动状态。这时, 每当  $x, y, z$  各增加  $L$  时, 波函数  $\psi$  的值在  $x, y, z$  处的  $\psi$  值相同, 因此, 其周期性边界条件为

$$\begin{cases} \psi(x+L) = \psi(x) \\ \psi(y+L) = \psi(y) \\ \psi(z+L) = \psi(z) \end{cases} \quad (1-8)$$

根据式(1-6)和式(1-8), 在  $x$  方向可写出

$$\exp(2\pi i k_x x) = \exp[2\pi i k_x (x+L)]$$

即

$$\exp(2\pi i k_x L) = 1 \quad (1-9)$$

只要当  $k_x L = \pm n_x$  ( $n_x$  为任何正整数) 时, 式(1-9)就可成立。对  $y, z$  方向同理成立, 因此可得

$$k_x \cdot L = \pm n_x; \quad k_y \cdot L = \pm n_y; \quad k_z \cdot L = \pm n_z \quad (1-10)$$

由式(1-7), 可以把式(1-10)改写为动量表达方式

$$p_x = \pm n_x h/L; \quad p_y = \pm n_y h/L; \quad p_z = \pm n_z h/L \quad (1-11)$$

同时, 因为假设了金属内的势能为零, 由式(1-5)可得

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{p^2}{2m} \quad (1-12)$$

从式(1-11)、式(1-12)可见, 金属里自由电子的动量及对应于这个动量的能量是量子化的, 它们只能取分立的不连续的数值。 $E$  同  $k$  的关系是用分立的点连成的抛物线。但因为我们总是考虑电子数很多的情况, 这些电子的能量或动量虽然是量子化的, 可是相邻能值之间的差别非常小, 所以在处理问题时往往可以把  $E-k$  关系看作是连续变化的。

由式(1-6)、式(1-7)、式(1-12)可以看出, 只要  $k$  一定, 金属内自由电子的波函

数、动量、能量等也就确定了。所以,波矢  $\mathbf{k}$  能够完全地确定一个自由电子在金属内部的状态。我们可以用状态空间,即  $k_x, k_y, k_z$  为坐标所组成的空间(简称  $\mathbf{k}$  空间)来描绘电子。图 1-6(a)就是这样一个状态空间。同样也可以在动量空间中讨论电子状态,可画出如图 1-6(b)所示的动量空间坐标系。在动量空间中,每一动量矢量的终端就对应自旋不同的两个量子态,它构成一个立方点阵,点阵常数为  $h/L$ ,它的元体积为  $h^3/L^3$ ,因此动量空间里单位体积内的状态数为  $2/(h^3/L^3)$ ,即  $2L^3/h^3$ ,对于动量间隔为  $dp_x, dp_y, dp_z$  的可能量子态数  $dZ_p$  为

$$dZ_p = \frac{2L^3}{h^3} dp_x dp_y dp_z \quad (1-13)$$

称  $2L^3/h^3$  为动量空间中的态密度。

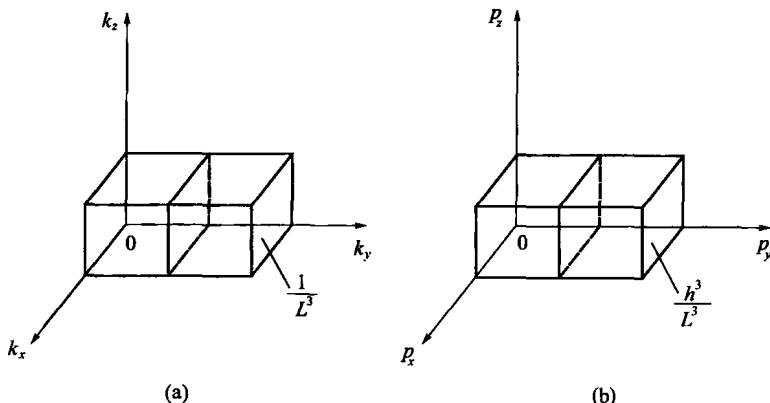


图 1-6 描写电子状态的  $\mathbf{k}$  空间和动量空间  
(a)  $\mathbf{k}$  空间; (b) 动量空间。

对应于能量从  $E$  到  $E + dE$  的量子态数  $dZ_E$ ,是由动量空间中动量半径为  $p = \sqrt{2mE}$  和  $p + dp$  的两个球面之间的体积来决定的,这一球壳层体积  $dV$  如图 1-7 所示,可求出

$$dV = 4\pi p^2 dp = 2\pi(2m)^{3/2} E^{1/2} dE$$

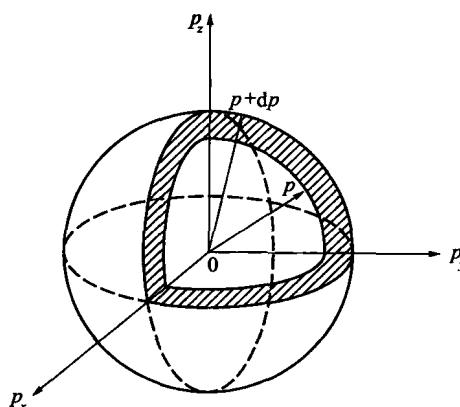


图 1-7 动量从  $p$  到  $p + dp$  对应的球壳体示意图

所以

$$\begin{aligned} dZ_E &= \frac{2L^3}{h^3} dV = \frac{2L^3}{h^3} \times 2\pi(2m)^{3/2} E^{1/2} dE \\ &= \frac{8\pi m L^3}{h^3} (2mE)^{1/2} dE \end{aligned} \quad (1-14)$$

$$\frac{dZ_E}{dE} = \frac{8\pi m L^3}{h^3} (2mE)^{1/2} \quad (1-15)$$

式中,  $dZ_E/dE$  称为态密度按能量的分布函数。

由式(1-13)、式(1-14)可见,不论是按动量或是按能量来计算,可能有的态数都与晶体的大小成正比。同时,一个均匀晶体里的电子数也必定与晶体的大小成正比。所以电子不论按哪种物理量分布,都与晶体的大小无关。

### 1.3.3 金属中自由电子的统计分布

以上讨论了金属中自由电子可能有的各种状态的分布,但这些状态并不一定都占有电子。在建立固体电子发射理论时,还必须知道在单位体积内对应于能量  $E$  到  $E + dE$  间隔中的电子数  $dn_E$ ,由  $E$  到  $E + dE$  中的量子态数为  $dZ_E$ 。若电子占据能量为  $E$  的状态的几率为  $f(E)$ ,则有

$$dn_E = f(E) dZ_E / L^3 \quad (1-16)$$

由统计物理可知,  $f(E)$  就是费米-狄拉克分布函数

$$f(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right) + 1} \quad (1-17)$$

式中:  $k$  为玻耳兹曼常数;  $T$  为体系所处的绝对温度;  $E_F$  为费米能级。

把式(1-15)、式(1-17)代入式(1-16),则可得到单位体积内能量在  $E$  到  $E + dE$  之间的电子数  $dn_E$

$$dn_E = \frac{4\pi(2m)^{3/2}}{h^3} \times \frac{E^{1/2}}{\exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right) + 1} dE \quad (1-18)$$

按式(1-18)可以画出  $dn_E/dE$  与能量  $E$  的关系曲线,如图 1-8 所示。图中,曲线 1 是绝对零度时的情形,曲线 2 是高于零度时的情形,曲线 3 为更高温度时的情形。由图可见,不论在什么温度下,低能量部分的电子分布没有变化,只有在  $E_F$  附近几个  $kT$  的小范围内,电子的分布受到了扰动。温度越高,能量大于费米能级  $E_F$  的自由电子分布越多。关于费米能级的问题 1.3.4 节还将详细讨论。

金属单位体积内自由电子按动量的分布可以用类似的办法求得

$$dn_p = \frac{2}{h^3} \times \frac{dp_x dp_y dp_z}{\exp\left[\frac{E(p_x, p_y, p_z) - E_F}{kT}\right] + 1} dE \quad (1-19)$$

式中:  $E(p_x, p_y, p_z) = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$ 。

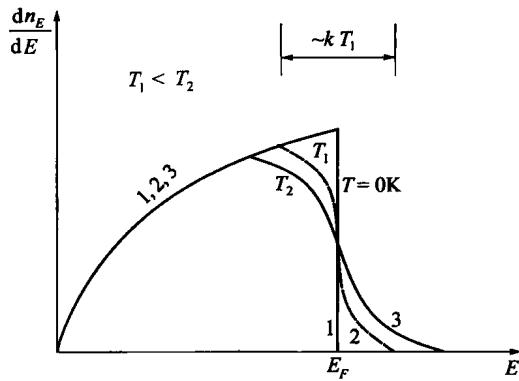


图 1-8 不同温度下金属中自由电子的能量分布函数

下面讨论单位时间里打在单位面积上的电子数,这一问题在分析接触电位差和推导热电子发射公式时是有用的。

设金属内部每秒钟打在单位面积上、动量在  $p_x$  到  $p_x + dp_x$  之间 ( $p_y, p_z$  为任意) 的电子数为  $d\nu_{p_x}$ 。单位体积内动量在  $p_x$  到  $p_x + dp_x$  ( $p_y, p_z$  为任意值) 的电子数为

$$dN_{p_x} = \frac{2dp_x}{h^3} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dp_y dp_z}{\exp\left[\frac{1}{kT}\left(\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} - E_F\right)\right] + 1} \quad (1-20)$$

因  $E_z = \frac{1}{2m}p_z^2$ , 换用极坐标完成上述积分, 得

$$dN_{p_x} = \frac{2\pi m}{h^3} \left(\frac{2m}{E_z}\right)^{1/2} kT \ln \left[ 1 + \exp\left(-\frac{E_z - E_F}{kT}\right) \right] dE_z \quad (1-21)$$

由图 1-9 可见, 在  $v_x \times 1$  的长方体中, 凡是具有速度分量为  $v_x$  的电子, 在单位时间

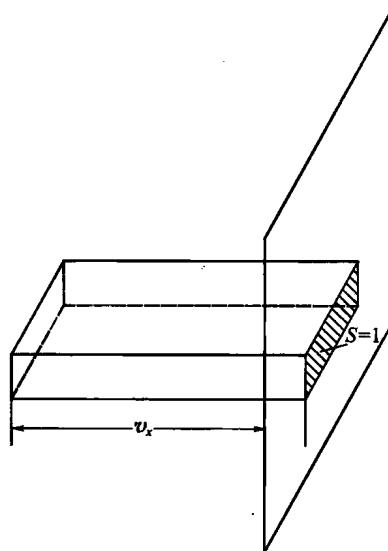


图 1-9 速度分量为  $v_x$  的电子运动示意图