

科技用書

材料結構與性質

第四冊 電子的性質

陳正興 譯

The Structure and Properties of Materials

Volume IV

**ELECTRONIC
PROPERTIES**

By Robert M. Rose
Lawrence A. Shepard
and John Wulff

大行出版社印行

著者原序

這一套總共四冊的書是為大學二、三年級的學生寫的，作為該程度之理工科學生的材料課程教材，教授兩學期。但有些學校的課程表祇排了一個學期的材料課。在此種情況下，航空、化學、土木、航海及機械等工程學系可採用第一、二冊及一部份第三冊。電機工程及理科學系只開一學期課程者則可自第一、二、三冊中擷取部份。

這四冊的內容都是在過去十年中收集做為教材的。在重新整理以便出版的時候，我們都極力強調各種不同類別之材料所具有之性質與動態如何得自其本身結構和環境之原理。為了將教材內所包含的簡要內容加以擴展，每一章的末尾都附有習題，使學生對每一個主題能更進一步瞭解。在實際工程上遭遇到的材料問題也盡量收集做為例子。習題以及實驗等補充教材對我們的學生都有過很大的助益，使他們可以將課本上所講的原理應用到各種材料及各種環境上去。

本書內所錄用的表與圖有許多是借自各方面的專家及其所發表的著作。我們非常感謝這些資料的提供者與出版者。此外我們還感謝過去十年中參與教授此課的許多同事們，因為此書內有許多地方都是因他們的寶貴建議而獲得改進。

最後我們要對 Ford Foundation 及 Dr. Gordon S. Brown 致最誠摯的謝意。Dr. Gordon S. Brown 是 M.I.T. 的工學院院長，他很早就支持我們從事出書的工作，並從各方面加以協助，使我們可以順利地將此書推出給學生們。

ROBERT M. ROSE,
LAWRENCE A. SHEPARD,
JOHN WULFF, Massachusetts Institute of Technology

譯者序

這一套書，材料之結構與性質，終於譯畢。全書四冊共約一千頁，附圖 465，另附表數十，對材料的各種巨觀性質，做了極為廣泛的介紹。更難得的是，作者們從微觀的即原子結構的最基本點出發，來說明各種性質的因與果，使讀者們不僅知其然亦能知其所以然。若讀者希望知道得更深入，書上每一章所附的參考資料目錄提供了最佳的線索。因此本書實為材料科學的最佳讀物之一。

第一冊到第三冊分別講結構、結構之熱力學、與機械動態。本第四冊講電子的性質，內容非常豐富。第一章首先複習一下能階，接着介紹固體內的能帶，以為以後各章之用。第二章電子發射為人們較早認識的一種電子性質，有光致、熱電子、與電子場發射等。第三章熱動態說明了材料之熱容量、熱膨脹、與導熱性的來源。第四章接着講材料的導電性，但全章大部分是在講電阻係數的起因。都是從電子與能帶出發。從第五章到第七章介紹大家所熟知的半導體，先說明半導體是什麼，再介紹各種用途，然後講怎樣製造這麼重要的小東西。第八章熱電性，即熱電偶的原理，半導體也在本章出了一半的風頭。第九、十兩章換了一個話題講磁學，先講磁性再介紹磁性材料。第十一章是一個雖老但仍新鮮的話題，超導電材料，我和大家同樣覺得奇妙。第十二章介紹大家較不注意卻也很重要的介電質，其中有一節講壓電性。第十三章簡介光的性質，包括雙折射、光的吸收與發射、照相原理，及最近發展極速的雷射。

本書的順利譯畢，承成大書局的資助和王敦品先生的鼓勵，以及內子林學瑾的諸多協助，在此一併誌謝。我願向各位年青朋友們推介此書，同時也希望各位先進與年青朋友們的不吝指正。

譯者 陳正興 謹識

中華民國六十五年五月

材料之結構與性質

第四冊 電子的性質

目 錄

第一章 電子在固體內之能量

1.1	引言：量子與波	1
1.2	原子的能階	4
1.3	分子的能階	7
1.4	固體內之能帶	9
1.5	區域模型	12
1.6	Brillouin 區	16

第二章 電子發射

2.1	引 言	27
2.2	光致發射	28
2.3	光陰極	32
2.4	熱電子發射	34
2.5	熱電子發射極	38
2.6	二次發射	41
2.7	Shottky 效應	42
2.8	電子場發射	43

第三章 熱動態

3.1	引 言	51
-----	-----	----

3.2	晶格比熱	54
3.3	電子比熱	59
3.4	對固體之比熱有貢獻的其他因素	61
3.5	總熱容量	62
3.6	熱膨脹	63
3.7	導熱度	69

第四章 電的傳導

4.1	引言：一個簡單的古典模型	77
4.2	傳導係數的帶模型	81
4.3	波動力學模型	84
4.4	導體的電阻係數	86
4.5	多相固體之電阻係數	90
4.6	離子固體之電阻係數	94
4.7	電阻器材料	94

第五章 半導體

5.1	引 言	100
5.2	價鍵模型	102
5.3	電洞傳導之模型	103
5.4	外質半導體	104
5.5	載子遷移率	108
5.6	Hall 效應	109
5.7	溫度對遷移率的影響	111
5.8	溫度對載子濃度與導電性的影響	113
5.9	少數載子	114

第六章 半導體裝置

6.1	引 言	121
6.2	障壁整流與接觸電位	124
6.3	半導體內之Fermi水平	127
6.4	$p-n$ 接面整流	131
6.5	電晶體	134
6.6	透納二極體	137
6.7	光電管與光導體	139
6.8	熱阻體	140
6.9	微電子	140

第七章 半導體材料

7.1	引 言	146
7.2	半傳導化合物	147
7.3	其他半傳導化合物	150
7.4	區域精煉	152
7.5	晶體成長	158
7.6	接面	161
7.7	積體電路	164

第八章 熱電性

8.1	引 言	170
8.2	Thomson 效應	172
8.3	Peltier 效應	173
8.4	Kelvin (Thomson) 關係	175
8.5	熱子拖曳	175

8.6	半導體內的熱電性	176
8.7	熱電加熱與冷凍	178
8.8	熱電產生器	180
8.9	特性值	180

第九章 磁性

9.1	引 言	190
9.2	磁化	193
9.3	磁單位	194
9.4	反磁性	196
9.5	順磁性	196
9.6	鐵磁性	198
9.7	Weiss 場與磁分域	200
9.8	反鐵磁性與鐵滲氧磁性	204
9.9	鐵磁的各向異性與磁伸縮	205
9.10	磁能與分域結構	207

第十章 磁性材料

10.1	引 言	215
10.2	硬與軟磁材料	217
10.3	鐵 - 矽合金	219
10.4	軟鐵 - 鎳合金	221
10.5	軟鐵滲氧磁物與石榴石	223
10.6	硬磁鐵	227
10.7	細粒子磁鐵	232
10.8	磁帶與薄膜	233

第十一章 超導電材料

11.1	引 言	238
11.2	臨界場與電流密度	240
11.3	超導電性與週期表	241
11.4	超導體的磁性質	244
11.5	超導體的熱力學	246
11.6	貫穿深度與薄膜	249
11.7	表面能	251
11.8	硬與軟超導體	255
11.9	超導電磁鐵	257

第十二章 介電質

12.1	引 言	263
12.2	場向量	267
12.3	偏極化	269
12.4	ϵ_r 的頻率與溫度依賴性	271
12.5	能量損失	274
12.6	鐵電	275
12.7	壓電性	278
12.8	介電質的使用	279

第十三章 光的性質

13.1	引 言	284
13.2	折射	285
13.3	吸收	290
13.4	介電質的吸收	292

13.5	照相原理.....	293
13.8	發光.....	295
13.7	雷射.....	297
附錄 A	物理量的定義方程式與單位.....	306
附錄 B	物理常數與換算因數.....	312
中英文名詞對照表		314

第一章 電子在固體內之能量

假如一個電子被以任何方式拘束住，其能量僅限於個別能階（Discrete energy level）或帶（Band）。因此當一電子向一原子之原子核接近時，僅能存在於一序列很明確區分的能態。若要改變其能量，電子必須從一能態跳到另一個。在這過程中，它可以放射或吸收一個電磁輻射的光子，其頻率和能態間之能量差成正比。光子被視為一能包（Energy packet），亦即，一種粒子。在另一方面，一個移動中的粒子可以被認為是一波包（Wave packet），可以被賦予波長，此波長和粒子之動量成正比。電子能階模型可以被推廣到雙原子與多原子分子，並推廣到固體。這一推廣的關鍵在於能階的整數倍增加，發生於原子集合一起以形成一分子或一固體時；以及在於電子在固體內之波性質。如此的一個模型有助於解釋材料的許多電、熱、磁、與光等方面的性質。

1.1 引言：量子與波

Planck 在西元 1900 年發現，電磁輻射被物質放射出或吸收時，僅能以個別的小單位產生或消失，這種小單位被稱為光子，根據下式：

$$E_p = h\nu \quad (1.1)$$

式中 ν 為輻射之頻率， h 是 Planck 常數（ 6.63×10^{-34} 焦耳·秒）。因此電磁輻射被認為是像粒子般量子化之光子的，其能量為 E_p 。De Broglie 於 1924 年提出了一個相反的關係，即質量為 m 、速度為 v

之粒子像波一般行動，粒子之波長為

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (1.2)$$

Davisson 和 Germer (1927)，以及 G.P. Thompson，從一束能量都相同之電子可以被一晶體繞射之現象，證實了電子的波性質。圖 1-1 為電子被單晶鋁與複晶的金繞射之圖案。

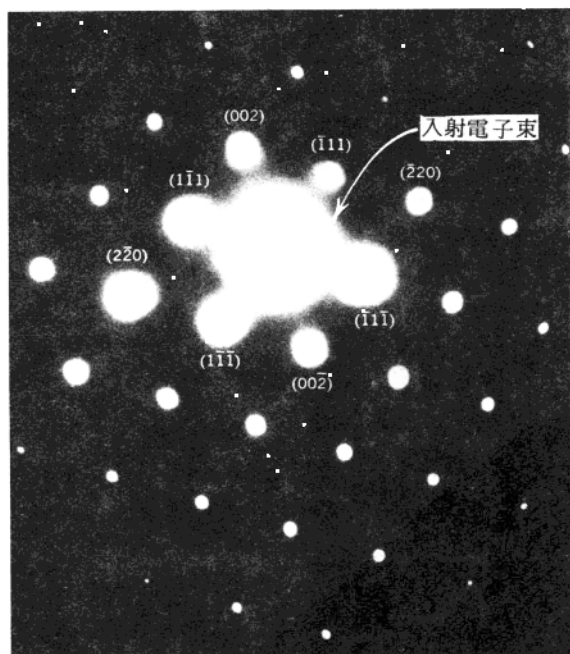


圖 1-1 (a) 電子從一個鋁單晶繞射之圖案；入射電子束靠近 $[100]$ 方向。

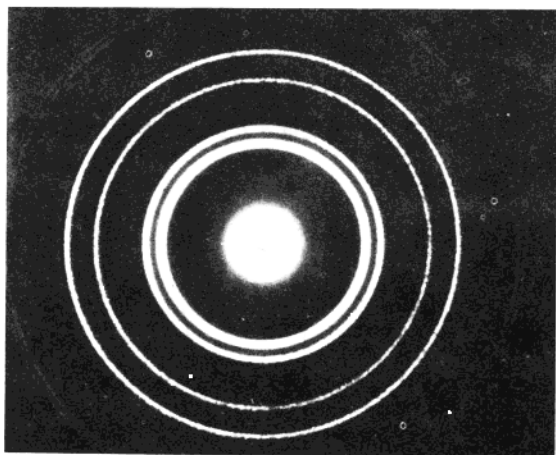


圖 1-1 (b) 複晶材料 (金) 的一幅典型的透射電子繞射圖案。

必須認識的是，量子力學的關係代表有用的數學模型。它們被用來描述某些特性，僅是因為它們預測出正確的結果，這也就是我們對任何模型所能要求的全部。量子力學的應用在原子的尺度有效，但是擴展到巨觀尺寸就須要特別小心了。

以波數 (Wave number) k 來描述波是很有用的。 k 是一向量，其大小藉下式和波長關連起來：

$$|k| = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (1.3)$$

k 的方向和速度 v 相同。參考第 (1.2) 式，我們可看出波數和動量

mv 成正比。一個自由電子的動能，根據 (1.2) 與 (1.3) 式為

$$\text{K.E.} = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{h^2 \kappa^2}{8\pi^2 m} \quad (1.4)$$

這實際上也就是自由電子的總能量。 E 與 κ 之間的關係為拋物綫性的，如圖 1-2 所示。

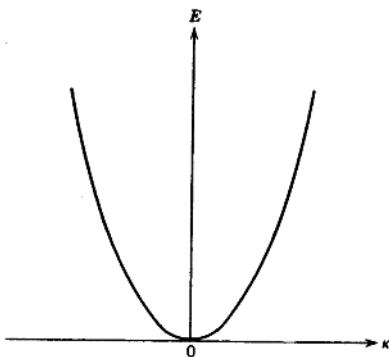


圖 1-2 自由電子之能量與波數間的拋物綫性關係。

1.2 原子的能階

原子的發射光譜 (Emission spectrum) 可以於電弧、放電火發被激發產生，藉氣體放電管之助，或於火焰。從光譜綫之波長的測量，光譜綫特有的頻率可以被計算出來。如我們已在第一冊第一章中說過的，於原子與分子內之電子是存在於明顯劃分的能態。每一光譜綫對應於一能態的改變；當一電子藉變化能態以改變其能量時，能量是以光子的形式被放射或吸收。光子的頻率從 (1.1) 式知為

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} \equiv \frac{E_p}{h} \quad (1.5)$$

因此一條光譜綫之頻率可以被算出，假如能階為已知的話，或者是反過來。

應用一特定的模型於氫原子，Bohr 於 1913 年已經能夠指出，氫原子內之電子可以存在於一序列能態之一，其總能量為

$$E_n = -\frac{2\pi^2 m_e e^4}{n^2 h^2} = -\frac{13.6}{n^2} \text{ eV (電子伏特)} \quad (1.6)$$

主量子數， n ，為一非零的正整數。能量， E_n ，為電子能態之

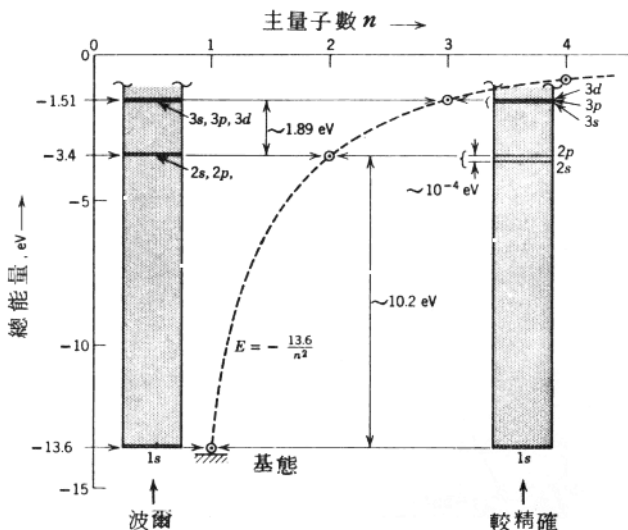


圖 1-3 氫原子之激動態的能階圖。

能量； e 為電子的電荷； m_e 為電子質量。量子數 $n = 1$ 對應於最低能量之態。放射發生於當電子藉改變態而失去能量時，放射之輻射的頻率由失去之能量決定（(1.5) 與 (1.6) 式）。圖 1-3 為氫的能階圖，圖上有箭頭指出導致幾種頻率的轉換，因此（由於 $\nu\lambda = c$ ， c 為光速）波長可用光譜儀觀察出來。

Bohr 的計算在氫原子成立，但是不適用於較複雜的原子，因此有較完整的解釋被發展出來。不過儘管越重的原子其敘述也越複雜，電子態之一序列個別能量的觀念仍然有效，如圖 1-4 之 Na 原子。除了主量子數 n （(1.6) 式），角（或軌道）量子數， l ，也應用到。 l 代表原子電子的軌道角動量，可以取自 0 至 $n - 1$ 之整數值。縮寫

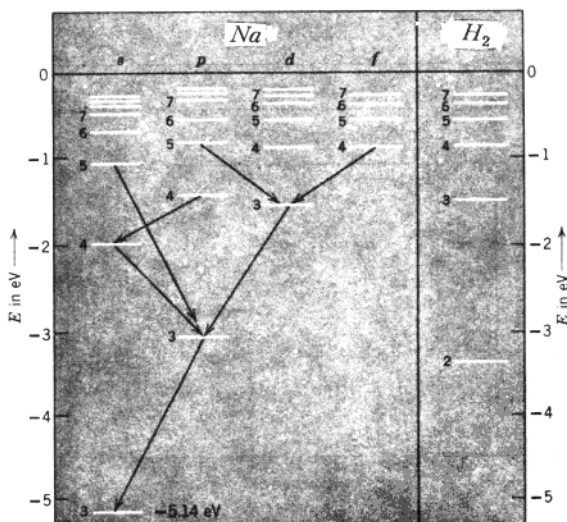


圖 1-4 原子鈉之能階圖。

的光譜儀符號 s , p , d 與 f , 分別代表 $l = 0, 1, 2$ 與 3 之態, 如圖上所示的。其次爲了顧及當光譜被一磁場激動時光譜線分裂成多條線, 還必須介紹一磁量子數, m_l , 它決定了軌道角動量在平行於一外加磁場方向上之分量; m 可以爲 $-l$ 與 $+l$ 之間的任何整數值。如我們將在第九、十一章看到的, 有一磁矩伴隨着軌道角動量, 而 m_l 僅定出該磁矩對於磁場之指向。而且還發現到, 電子有固有的角動量與磁矩, 不論它們是在什麼地方; 此一現象被稱爲電子自轉。因此爲了考慮及自轉的效應, 在此應用了第四個量子數, m_s 。於是每一原子態可以被一組四個量子數: n, l, m_l, m_s 確定出來。我們可以引用 Pauli 不相容原理: 每一態僅能被不多於一個之電子佔有。若不是這樣, 我們將可期望任何原子內的所有電子都降到最低態 $1s$ ($n = 1, l = 0$)。在鈉內, 11 個電子佔有了兩個 $1s$ 態, 兩個 $2s$ ($n = 2, l = 0$) 態, 六個 $2p$ ($n = 2, l = 1$) 態, 以及 $3s$ ($n = 3, l = 0$) 態之一。(參閱第一冊的第一章與附錄。)因爲在較低能階之電子有很低的位能, 而且很緊地被拘束於原子的核心, 所以火焰或電弧之低熱能通常僅激動起 $3s$ 電子, 將其推到較高態。然後從這個激動的 $3s$ 電子的向下轉換產生一光譜。由於能量的大小僅爲幾個電子伏特, 光譜的波長在 $6000 \text{ \AA}$ 數量級。較靠近原子核之電子僅能被高能量電子或光子 (X 射線) 的撞擊移開。假如它們被如此移開, 它們將升到更高能階, 然後其中之一降入空能態, 能量又喪失掉, 變成光子放射出去。由於這個情況之能量轉換相對地大, 放射之波長僅幾個埃, 在 X 射綫之範圍。

1.3 分子的能階

原子數 Z 越高, 原子越複雜, 其填滿之能階的數目越大。分子比原子還要複雜, 而且有爲數更多的能階, 因爲一個在多原子核的場中移動的電子其位能頗不單純。尤有甚者, 原子核彼此間之振動與旋轉

能量也是量子化的，相似於原子電子能量的量子化。一個激動態之分子可能發生的轉換如是之多，因此分子光譜之綫族被稱為帶。

爲了顯示一個帶結構如何產生，我們可以從相隔很遠之原子開始，將它們帶到一起以形成分子。在相隔無限遠時，原子各自獨立，各有原子能階。當它們接近一些，電子對其他原子核與電子的影響起了反應。隨着原子被帶到一起，電子逐漸改變能態。Pauli 不相容原理於是應用到整個分子。因此每一原子能階必須分裂成複分子能階，以適應所有的電子，它們原來是在相同的單原子能階。因之，在一 N 個相同原子之分子，每一原子能階分裂成 N 個分子能階，每一個可以被一對相反自轉 ($m_s = \pm \frac{1}{2}$) 之電子佔有。例如雙原子 H_2 分子，每一能階分裂成二，如圖 1-5 a 所示，可應用於 $1s$ 階。對一假想的六原子 H_6 分子，每一階必須分裂成六個，如圖 1-5 b 所示，包括了 $1s$ 與 $2s$ 態。 $2s$ 態分裂之原子間距大於 $1s$ 態，因爲平均來講， $2s$ 電

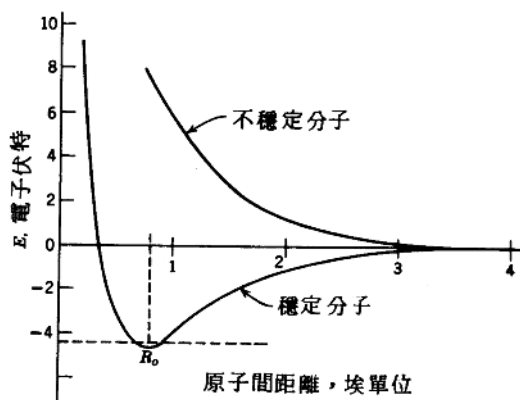


圖 1-5 (a) 氫分子之能量，爲原子核間距之函數。