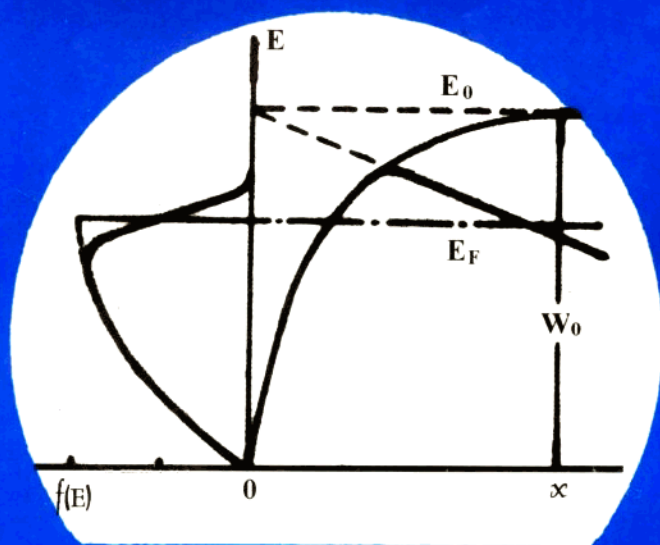


电子发射原理与应用

PRINCIPLE AND APPLICATIONS OF ELECTRON EMISSION

杨德清 庄 伟 编著



云南大学出版社

序

电子发射是研究从金属或半导体乃至绝缘体中获得自由电子的一门学科。现代许多重大科学和技术进展直到人们的日常生活,几乎都离不开电子发射及其应用。没有在场作用下的场致电子发射,就不可能发明使人们能直观地看到构成物质大千世界的原子形貌,并因此而获得1986年诺贝尔物理学奖的扫描隧道显微镜;同样,如果没有氧化物阴极的热电子发射,也不可能使黑白以及彩色电视以如此惊人的速度和广度渗入到电子计算机显示、医学图象诊断显示和家庭电视显示等人们的工作和生活领域,以致成为人类生活中不可缺少的组成部分。事实表明,电子发射及其应用不仅在生产实践中已经和正在发挥着重要作用,而且它还是电子显微学、图像显示学、微电子学、表面物理和材料科学等的基础,它与精细加工技术、光电子技术、大规模集成电路技术和超高真空技术等众多学科有着密切的联系,进行着相互渗透、相互促进,在不断完善自身发展过程中充分显示出能将科学与技术,理论与实践融为一体的特点。

看到该书的出版感到异常地高兴。本书是作者根据自己在长期教学实践经验以及从事科学技术研究工作的基础上,认真参考了自本世纪八十年代以来国内外有关本学科的新理论、新技术和新应用而进行编著,并经多次试用和修改而成。书中除较全面和系统地介绍了热电子发射、场致电子发射、次级电子发射和光电子发射等的经典发射理论,发射机理和所遵循的发射规律;介绍各类电子发射体的材料选择、制作工艺、性能测量以及它们在生产实践中的应用以外,有相当内容是作者本人在场致电子发射特性;尖端制作;场发射电子枪的研制;金属材料功函数的测量方法和理论计算;金属玻璃次级电子发射系数的测试;物质的晶态、准晶态和非晶态结构的次级电子发射特性的比较等方面进行科学研究的成果。在内容和取材上还力求使书中的叙述尽可能反映当代电子发射的新水平,选了不少自八十年代至九十年代的文献资料,以适应当前的实际需要。本书是近些年来在该领域内新出版的一本好书。除可作大学本科生教材外,也是从事该领域的研究生、科技工作者和工程人员较好的参考书。

陈尔纲

1995年7月30日 昆明

目 录

绪 论	(1)
第一章 金属自由电子的运动分布	(3)
§1.1 电子的基本性质	(3)
§1.2 金属自由电子模型	(4)
§1.3 金属自由电子的状态描述和态密度	(7)
§1.4 费米-狄拉克(Fermi-Dirac)量子统计	(8)
§1.5 金属自由电子的统计分布	(10)
第二章 固体能带的形成	(16)
§2.1 孤立原子中的电子状态和能级	(16)
§2.2 晶体中电子的共有化运动和能带的形成	(17)
§2.3 周期场模型和布洛赫(F.Bloch)定律	(20)
§2.4 准自由电子近似	(22)
§2.5 电子在能带中的运动	(28)
§2.6 空穴概念和能带中的能级数	(32)
第三章 半导体中的电子特性	(34)
§3.1 导体和绝缘体	(34)
§3.2 半导体及其性质	(35)
§3.3 杂质半导体	(37)
§3.4 氧化物N型和P型半导体	(40)
§3.5 杂质半导体中电子的统计分布	(41)
第四章 固体接触与界面效应	(45)
§4.1 金属表面势垒的形成	(45)
§4.2 金属逸出功的计算及其影响因素	(46)
§4.3 金属的接触效应	(54)
§4.4 金属-半导体的接触	(56)
§4.5 N型与P型半导体接触的P-N结效应	(59)
§4.6 固体的界面(表面)效应	(61)

§4.7	表面吸附对逸出功的影响	(63)
第五章	热电子发射(TEE)	(65)
§5.1	金属的热电子发射	(65)
§5.2	逸出金属表面电子的性质	(69)
§5.3	外电场对电子发射的影响	(71)
§5.4	空间电荷对热电子发射的影响	(76)
§5.5	电子初速对热发射的影响	(78)
§5.6	纯金属热阴极	(79)
§5.7	原子薄膜阴极	(81)
§5.8	氧化物阴极的结构、材料和制备工艺	(85)
§5.9	氧化物阴极的发射模型及发射公式	(89)
§5.10	氧化物阴极的发射特性	(92)
§5.11	其它热电子阴极	(94)
第六章	场致电子发射(FEE)	(97)
§6.1	引言	(97)
§6.2	场致发射机理的定性说明	(98)
§6.3	金属场致发射理论	(101)
§6.4	热一场致电子发射	(106)
§6.5	场致发射电子的能量分布	(109)
§6.6	场发射尖端的制备	(110)
§6.7	场发射尖端的闪烁与重建处理	(112)
§6.8	场发射尖端场强和表面发射面积的确定	(114)
§6.9	尖端场发射特性的实验测量	(115)
§6.10	场发射电子源虚源半径的计算与测量	(117)
§6.11	实用三极场发射电子枪的虚源半径和亮度的计算	(119)
§6.12	影响场发射的主要因素	(120)
§6.13	空间电荷和真空电弧对场发射的影响	(122)
§6.14	场致电子发射的实际应用	(124)
§6.15	场发射显微镜(FEM)和场离子显微镜(FIM)	(125)
§6.16	扫描隧道显微镜(STM)和原子力显微镜(AFM)	(127)
§6.17	液态金属场发射离子源(LMFIS)	(129)

§6.18 半导体场致发射	(130)
§ 6.19 内场致电子发射	(133)
§6.20 半导体场发射的应用	(135)
第七章 次级电子发射(SEE)	(138)
§7.1 次级电子发射现象	(138)
§7.2 影响次级发射系数的各种因素	(140)
§7.3 次级电子发射的基本性质	(143)
§7.4 次级电子发射理论	(147)
§7.5 次级电子发射的实验方法	(153)
§7.6 实用次级发射体的制备与特性	(158)
§7.7 非正常次级电子发射—Malter效应	(160)
§7.8 次级电子发射的应用	(161)
§7.9 利用次级电子发射测定材料逸出功	(163)
第八章 光电子发射(PEE)	(165)
§8.1 光电子发射的基本规律	(165)
§8.2 金属光电子发射理论	(167)
§8.3 利用光电发射测定材料逸出功	(171)
§8.4 半导体的光电发射	(173)
§8.5 实用光电阴极的制备和特性	(176)
§8.6 负电子亲和势光电阴极	(180)
附录 I 阴极温度的测量	(184)
附录 II 基本物理常数	(189)
主要参考书及参考文献	(191)

绪 论

电子发射原理与应用是一门以量子力学和固体物理学为理论基础的学科。起源于本世纪初,四十年代后逐渐发展成为电子物理学的一个重要组成部分。它主要研究金属、半导体和绝缘体的电子发射现象、所遵循的发射规律、以及这些发射在科学技术和生产实践中的具体应用等。故有时人们又把它称为电子发射学或叫阴极电子学。

学习和研究电子发射原理与应用的目的,是为了更深入地认识和掌握如何从固体里获得大量电子,使它们存在于真空中,以形成较理想的电子源,有利于人们在进行各种科学实验和生产实践中更有效的研究、控制和利用。例如有了理想的电子源,才能研制和生产各种电真空器件,各类电子显微镜和电子谱议等等。

尽管从固体电子学可知,在固体里含有大量电子。但这些电子在常态下所具有的能量是不足以逸出物体的,要使它们释放出来,必须给予激励,赋予额外能量,或设法消除阻碍它们逸出的力作用。因此,分析和研究如何使用外界能量去激发固体的电子使其发射;了解影响电子逸出的各种因素以及寻找有效的发射体等就构成电子发射原理与应用的主要内容。目前,从外界能有效地激励固体电子发射的主要方式有:

- 1、加热固体使其产生热电子发射。把物体加热到足够高的温度,物体内的电子能量也必将随着温度的升高而增大,其中获得能量较多的那一部分电子就有可能克服抑制它们逸出的障碍由体内进入真空。这样得到的电子发射叫热电子发射。它是从外界赋予电子能量最简单,也是应用得最广泛的一种发射方式。

- 2、在固体表面施加很强的电场,使其产生场致电子发射。在物体的表面上外加很高电压,使其产生非常强($>10^5\text{V/cm}$)的电场。体内的电子在电场的作用下也能有效地消除表面的阻碍作用而透射入真空。这种发射叫场致电子发射。场致发射不仅可以获得 10^7A/cm^2 以上的发射电流密度,制成较理想的点状电子源,而且还可以用来做成场电子、离子显微镜,扫描隧道显微镜等,可作为研究固体表面状态和结构的有力手段。

- 3、用高能电子轰击固体表面,使其产生次级电子(离子)发射。用具有一定能量的电子(或离子)、从外部轰击固体表面,将其动能赋予体内电子,使它们发射出来。这种发射方式叫次级发射。目前,次级电子发射已广泛应用于各种电真空器件。例如光电倍增管,微通道板等,同时也以该发射为基础逐步发展了一系列表面分析仪器,如俄歇电子谱仪,电子衍射仪等。有力地促进了表面科学的发展。

- 4、用光辐射固体表面使其产生光电子发射。以光辐射的形式赋予固体内电子以能量,使其从体内逸出。这种发射叫光电子发射。它的发现比较早,对它的研究也比较多。在光电子发射方面不仅有许多重要的技术应用,例如光电变换器,电视发送管等,而且已经出现一门新兴学科——光电学。

除上述几种重要发射方式以外,当对固体表面进行机械加工、或固体表面有相变、氧化等过程时,或者是经紫外线、X射线照射后,固体电子也会获得额外能量,产生电子发射现象。称这类发射叫自释电子发射;还有若某些原子与炽热金属表面接触时,前者也会产生电离,并发射正的或负的离子等,这一切都属于本学科的研究范围。但限于时间和篇幅,本书不再给予讨论。

电子发射虽因外界能量激励方式不同而有上述不同形式,并各具特点;但它们彼此之间既有密切的内在联系,又有明显的共性。表现在:其一,一切能发射出来的电子都是原来在固体里就具有较高能量,它们的逸出几率与在体内的运动和能量分布状态有关;其二,当它们发射出来时,固体施加于它们的作用力也都是相同的;其三,在逸出过程中,都必须经过固体表面,必然要受到表面状况、外来原子吸附和表面态的影响;其四,在实际应用中不论是那一种发射形式,其最有效的发射体并不是金属而是半导体。特别是以Ⅲ~Ⅴ族化合物半导体材料为代表的负电子亲和势阴极的出现,更使电子发射原理与应用从内容到技术都有重大的飞跃。为了能从理论与实践结合的高度,更深刻地揭示各种电子发射的机理,剖析它们的共性和特殊性,力图做到既能科学地说明在本学科领域的各种电子离子发射现象和本质,又能为将来的发展作必要的准备。故在本书的开头编了金属自由电子的运动分布、能带的形成、半导体中的电子特性和固体接触与界面效应四章,以作为电子离子发射的物理基础。

随着现代科学技术的发展,电子发射原理与应用已经和正在与其它学科进行互相结合、互相渗透和互相促进,不断地造就着新的理论和新的应用成果,促使自身向更高的阶段发展。目前,向本学科提出的要求是:在理论方面更深入研究各种发射机理,综合各种电子发射发展发射理论;在应用方面研制出性能更优良的发射体,开发更新的发射应用领域和应用技术,为人类的进步作出新的贡献。

第一章 金属自由电子的运动分布

§1-1 电子的基本性质

电子自1897年由物理学家约翰·汤姆逊(J·J·Thomson)发现以来,已有近百年的历史了。百年以来,随着科学技术和生产实践的不断发展,人们对电子的认识也在不断地深化。到目前为止,发现电子除能与电场和磁场发生作用以外,还具有许多极重要的性质。这些性质主要有:

1. 电子具有静止质量,是最轻粒子之一。其静止质量为:

$$m = 9.1095 \times 10^{-31} \text{ 千克}$$

2. 电子带有最小单位电荷。其值为:

$$e = -1.601 \times 10^{-19} \text{ 库伦}$$

负号表示电子的电荷为负电荷。

故电子的荷质比为:

$$e/m = 1.7588 \times 10^{11} \text{ 库伦 / 千克}$$

3. 电子还象小陀螺一样,具有自旋角动量。其值恰好是 $\hbar/2\pi = 0.5273 \times 10^{-34}$ (焦耳·秒) 其中 $\hbar = 6.625 \times 10^{-34}$ 焦耳·秒。为普朗克(Planck)常数。

而且,电子自旋方向是量子化的。当电子通过磁场时, $\hbar/2\pi$ 的自旋只可能有两个取向,一个是顺磁场方向;一个是逆磁场方向。

4. 电子具有磁性。其磁矩为:^[1]

$$\mu_0 = e\hbar / 4\pi mc = 9.2848 \times 10^{-24} \text{ 焦耳/特斯拉}$$

这里c为光速。物质的磁性主要来源于电子的磁矩。这种磁矩是由于电子具有自旋,它本身的电荷绕着自转轴快速旋转而产生的。

另外,还必须强调的是:

1. 电子具有波粒二象性

实验证明,在电磁场中运动的电子除具有粒子性外,还具有波动性。在一定条件下,它也象光一样可以产生干涉和绕射现象。其波长与动量间的关系满足德布罗意(L·de Broglie)公式。即:^[2]

$$\lambda = h/p = h/(2meU)^{1/2} = 12.26/(U)^{1/2} \text{ (埃)}$$

这里U为加速电位,其单位为伏特。

2. 电子具有湮没效应

在一定条件下,当一个电子和一个正电子相遇时,便会产生新的粒子——两个光子。这种现象称为湮没效应。即:

$$e^- + e^+ \sim 2h\nu$$

其中 ν 为频率。

3. 实验还发现当电子绕原子核在其量子化轨道上运动时,两者的转动方向是相反的。即电子运动的方向与原子核旋转的方向相反。

§ 1-2 金属自由电子模型

人们发现自然界中的物质有的导电性能很好,有的则很差。例如金属和合金的导电性就非常好,其电阻率为 $10^{-6} \sim 10^{-3} (\Omega \cdot \text{cm})$,特别是铅—铋(Pb—Bi)合金,在低温下具有超导特性,其电阻率为0;而塑料、石英、云母和玻璃等则不导电,其电阻率为 $10^{10} \sim 10^{18} (\Omega \cdot \text{cm})$ 。为什么金属的导电性会很好呢?这是因为金属内部有大量自由电子的缘故。当不加外电场时,它们在金属内部作任意方向的运动,犹如气体分子运动一样,结果不形成电流。而当有外电场时,电子就在电场力的作用下作定向运动,形成电流。它们在不受外力激发,没有获得更多能量时,是永远也不会跑出金属的。也就是说,当它们一旦运动到金属界面,就会立即被反射回来。这种在金属内可以自由运动,而在界面被反射的电子就称为金属自由电子。它们与真空中的真正自由电子是不同的。

金属中的自由电子是怎样形成的呢?这是因为金属是由大量原子按一定的点阵排列组成所致。为清楚起见,让我们先来讨论孤立原子的情况。众所周知,任何一种元素的原子都是由原子核和绕核运动的电子所组成的。原子内的电子分布状态由四个量子数:(主量子数 n 、角量子数 l 、磁量子数 m 、和自旋量子数 S)决定;而不同原子的电子壳层结构则又由泡利(W·Pauli)不相容原理来区分,依次可分为K、L、M……。假定某一元素的原子其原子序数为 Z ,原子核电荷为 Ze 。显然这种孤立原子中电子所处的势场分布,近似如图1-1所示,具有库仑场性质。它只是随着与原子核距离不同其场的势能函数形式不同罢了。下分几个区域来分别说明:

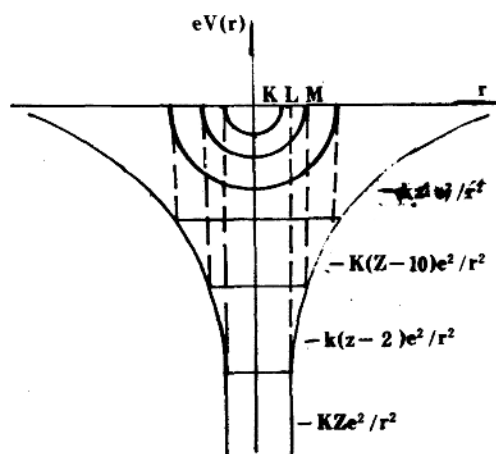


图1-1 孤立原子的势能分布

1. 当 $r < r_k$ 时(r_k 为K壳层的半径),核场的势能完全由整个原子核电荷 Ze 所决定,其场的势能函数为:

$$eU(r) = KZe^2 / r \quad (K \text{ 由单位制决定})$$

用国际单位制时, $K = 1 / 4\pi\epsilon_0$, ϵ_0 为真空介电常数。

2. 当 $r_k < r < r_l$ 时(r_l 为L壳层的半径),由于核电场被K层上两个电子的场所屏蔽,故势能函数为:

$$eU(r) = K(Z-2)e^2 / r$$

3. 当 $r_l < r < r_m$ 时(r_m 为M壳层的半径),这时核电场不仅被K层上的两个电子所屏蔽,同时也被L层上的8个电子所屏蔽,故势能函数为:

$$eU(r) = (Z-10)e^2 / r$$

4. 当 $r > r_m$ 时,其势能函数为 $eU(r) = KZ'e^2 / r$, Z' 称为有效核电荷数。

从上述可见,随着离开原子核距离越远,势场也就越弱。然而,当大量相同的原子,按一定规则排列并形成空间点阵而组成金属以后,情况就不同了。这时,对于原子内层电子的势场与孤立原子相比变化很小,但对于最外层的价电子而言,其所受到影响就很大,它们所在处的势场可近

似地认为是由单个原子势能叠加而成。如图1-2所示。从图可见,在两个相邻原子之间的电势变化很小,可以近似看作是等势的,只是在每个正离子的位置处有一个势阱。如果严格地讲,金属内的势场是周期性的场,但对于最外层的价电子而言,因势场起伏很小,对电子的运动影响不大,故可以认为金属内的势场是均匀的,为常数。从电子受力情况看,也可以认为金属的价电子既受到晶格正离子的吸引力,同时也受到其它价电子的排斥力。当吸引力和排斥力相等时,其合力为零。故可认为其电子不受力的作用,

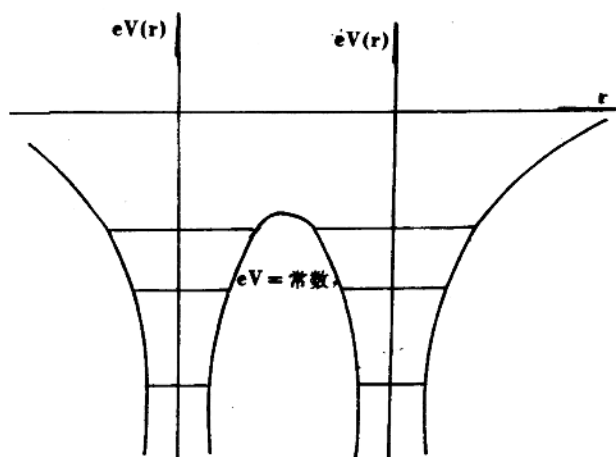


图1-2 金属电子势能图

运动是自由的。正是由于金属每一个原子贡献出自己的价电子为所有晶格正离子所共有,并在势场中作自由运动的电子,就构成了金属自由电子。

金属自由电子的运动处在怎样的状态,是彼此都一样还是有一定的统计分配呢?对于这个问题,曾有过不同的看法,提出过不同模型。

一、德鲁特(P·Drude)的热平衡自由电子模型^[3]

他的学说的主要内容是:

1、认为在金属内部有许多同金属原子处于热平衡的“自由电子”。这些自由电子除与金属离子碰撞外,就象理想气体分子一样基本上不受力的作用,可在金属内部作自由运动。

2、金属内的“自由电子”具有一定的平衡能量或以一个平均速度运动。

德鲁德模型虽然能够解释金属的导电性和导热性,但因没有考虑金属中自由电子的能量分布,显然这样的模型是过于粗糙和简单。后来,洛伦兹(Lorentz)于1905年在德鲁德的基础上作了进一步改进,提出了“电子气”概念。

二、洛伦兹(Lorentz)的“电子气”模型^[4]

他的学说要点是:

1、认为金属内的自由电子基本上不受力的作用,运动是自由的。

2、它们的速度分布符合麦克斯韦-玻尔兹曼(Maxwell-L.Boltzmann)统计规律。

3、假定电子和金属离子的碰撞是弹性的,犹如气体分子一样。

按洛伦兹的电子气模型可以定量求出金属的热导率和电导率,并推导出热电子发射的定量关系。但所得的理论结果与实验事实不符合,这就使人不得不对上述理论产生疑问。直到1928年,索末菲(A.Sommerfeld)根据量子力学观点,提出金属自由电子模型。

三、索末菲(A·Sommerfeld)自由电子模型^[5]

他的学说要点是:

1、认为金属内部势能恒定。

2、金属内的自由电子犹如理想气体分子一样组成“电子气”。它们近似不受力的作用,可在金属内作自由运动。

3. 它们具有一定能量,其分布满足费米-狄拉克(E·Fermi-M·Dirac)量子统计。

4. 金属界面存在一个足够高的势垒,当自由电子运动到金属界面时,它们就受到势垒的反射。如果要把电子从金属内部移到外部就必须作功。

从这个模型出发,可以用量子力学的方法来求解电子在金属中的运动规律,从而说明金属的电子发射问题。由此模型所推导的热发射公式与实验结果很一致,而且还证明了发射常数 A 的数值等于 $120\text{A}/\text{cm}^2\cdot\text{K}^2$ 。它与实验数值相差不过一倍。这表明他的理论虽还有不完美之处,但在非常大的范围内是符合客观实际的。

上述的基本假定,从电子的微粒学说来看,相当于将自由电子组成的电子气,视为被约束在一个体积与金属体相等的容器内作自由运动;而从电子的波动力学来看,则又相当于一个处在三维势阱中运动的电子波。当电子波传播到势阱边界时,就受到反射。这两种看法显然是对立统一的。当然,至于金属边界势垒的确切形状,或电子在金属表面附近所受力的确切性质,目前仍不完全清楚。好在对于推导发射公式来说,势垒的确切形状并没有什么影响,因为决定发射的不是势垒形状,而仅是它的最后高度。

假定金属边界势垒的形状如图1-3所示,纵坐标表示电子总能量 E 。为方便起见,取金属内部的位能为零。这样,自由电子在金属内部的全部能量就等于它的动能。当电子运动到金属表面时,部分动能将转化为势能,如果电子的总能量小于势垒高度 W_0 ,即使它冲出金属表面并到达某一距离,把全部动能都转变为势能时,它的速度也就降到零。这时它仍处在金属表面的势场里,结果将被吸引回去,只有那些能量等于和大于 W_0 的电子才有可能冲出金属表面,而以真正自由电子的形态存在于空间。也只有这些电子才是各种电子束器件能加以控制和利用的。势垒的高度 W_0 也叫金属对电子的亲合势。

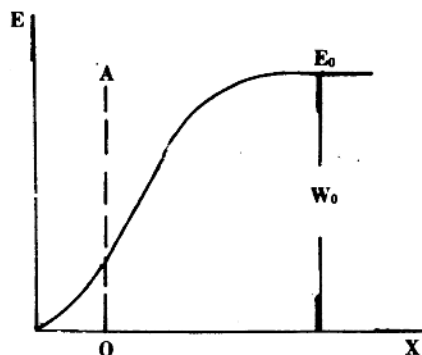


图1-3 金属边界势垒形状,OA为界面

当然,从严格意义上讲,只有当电子逸出金属到达无限远时才算完全脱离金属的力场。但实际上,只要电子脱离金属到 10^{-6} 厘米时,电象力已小到这样的地步,即对一切实际问题而言,这些电子都可以被看作是完全脱离金属了。因为在实际情况下不可能没有其它力的作用,当这些力与金属表面位场里的力可以比拟时,就可以认为电子是完全逸出金属了。对于一般金属的势垒 W_0 值,见表1-1。

表1-1 一些金属的 W_0 值

金 属	价电子	$E_F(\text{eV})$	$W_0(\text{eV})$
Na	1	3.1	5.38
K	1	2.1	4.32
Ca	2	7.0	11.45
Ag	1	9.91	14.46
Ba	2	3.8	6.31
Al	3	11.7	15.9

§ 1-3 金属自由电子的状态描述和态密度

一、金属自由电子的状态描述

要确定电子在金属内的运动状态,可根据索末菲自由电子模型,认为金属内自由电子的势能恒定,并令它等于零;而在边界上存在一个势垒。

对这样的金属块就可以看作是一“平底势垒箱”,其形状如图1—4所示。只要通过求解薛定谔方程($E \cdot$ Schrodinger)方程,就能完全确定。

由薛定谔方程出发:

$$\nabla^2 \psi + (8\pi^2 m / h^2)(E - eU)\psi = 0 \quad (1-1)$$

式中 ψ 为描述电子运动状态的波函数; m 为电子质量; h 为普朗克常数。

假定电子的总能量 E 和势能 eU 都是常数,并令

$$(8\pi^2 m / h^2)(E - eU) = 4\pi^2 k^2 \quad (1-2)$$

其中 k 为波数,将上式代入薛氏方程得:

$$\nabla^2 \psi + 4\pi^2 k^2 \psi = 0 \quad (1-3)$$

显然该方程的解为:

$$\psi = A \exp[i2\pi \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}] = A \exp[i2\pi(k_x x + k_y y + k_z z)] \quad (1-4)$$

可见,这与真空中的自由电子波函数是一样的。即 ψ 是一个沿矢量 $\mathbf{r}$ 方向传播的平面波。 $\mathbf{k}$ 是波数矢量,它与动量 $\mathbf{p}$ 之间有以下关系:

$$|\mathbf{k}| = 2\pi |\mathbf{p}| / h \quad (1-5)$$

由于假定金属内的势能为零,即 $eU=0$,故可求得电子的总能量 E 为:

$$E = h^2 k^2 / 8\pi^2 m = p^2 / 2m \quad (1-6)$$

由此可见,只要 $\mathbf{k}$ 一定,金属内自由电子的波函数 ψ ,动量 $\mathbf{p}$ 和能量 E 也就确定了。所以波矢 $\mathbf{k}$ 能够完全确定一个自由电子在金属内部的状态。通常可以用状态空间(简称 $\mathbf{k}$ 空间),即用 k_x, k_y, k_z 为座标所组成的空间来描述电子。也可以用动量空间(称相空间)即 p_x, p_y, p_z 来描述电子的运动状态。

二、态密度(或能级密度)

假定在能量介于 E_i 到 $E_i + \Delta E_i$ 之间有 C_i 条能级,则能级密度定义为:

$$\rho(E) = C_i / \Delta E_i \quad (1-7)$$

它表示在单位能量间隔内的能级数(或称量子状态数)。

为了求出 $\rho(E)$ 的具体表达式,可先求出总的能级数 C ,为此,在动量空间中以 o 为原点,动量 p_i 为半径作一圆球,如图1—5所示。

因 p_i 与 E_i 之间有如下关系:

$$E_i = p_i^2 / 2m \quad (1-8)$$

可见,电子的能量仅与 p_i 的大小有关,而与其方向无关。它表示所有能量为 E_i 的电子状态点都落在这个球面上。

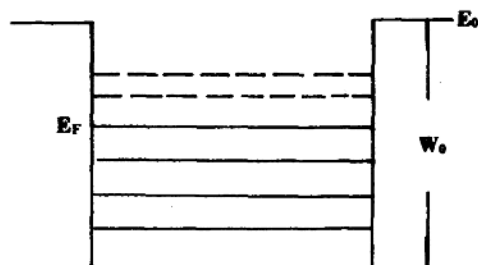


图1—4 金属“平底势垒箱”模型

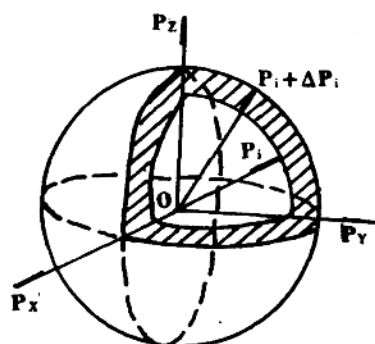


图1—5 动量球壳示意图

同理,以 $p_i + \Delta p_i$ 为半径再作一圆球,则一切能量为 $E_i + \Delta E_i$ 的电子状态点也都落在这个球面上。因此,能量介于 E_i 到 $E_i + \Delta E_i$ 之间,电子总的状态数都会落在上述两个球面所包围的球壳中。它们在动量空间所占相体积为 $(4\pi p_i^2 \Delta p_i)$ 。另外,根据海森伯(W·Heisenberg)的测不准原理,动量分量和坐标分量之间的测不准关系为: $\Delta p_x \Delta x \geq \hbar$; $\Delta p_y \Delta y \geq \hbar$; $\Delta p_z \Delta z \geq \hbar$; 将三式相乘得: $\Delta x \Delta y \Delta z \Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z \geq \hbar^3$ 。

假定金属块的总体积为 V , $\Delta x \Delta y \Delta z$ 为粒子所占体积的测不准量。若这个测不准量的最大值为 V ,并取 $\Delta x \Delta y \Delta z = V$ 。代入上式则得: $\Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z > \hbar^3 / V$ 。这就是粒子动量的测不准量在动量空间所占的元体积,称为相格。因在同一个相格内的粒子,其动量是不能区分的,能量也不能区分。故体积为 $(\hbar^3 / V)$ 的一个相格,就表示一个能量状态,代表着一条能级。所以,在 E_i 到 $E_i + \Delta E_i$ 能量间隔内,所可能的总能级数为:

$$C_i = 4\pi V p_i^2 \Delta p_i / \hbar^3 \quad (1-9)$$

因为

$$E_i = p_i^2 / 2m; \quad \Delta E_i = p_i \Delta p_i / m$$

代入上式得:

$$C_i = 4\pi V (2m^3 E_i)^{1/2} \Delta E_i / \hbar^3$$

故能级密度为:

$$\rho(E) = C_i / \Delta E_i = 4\pi V (2m^3 E_i)^{1/2} / \hbar^3 \quad (1-10)$$

从而可得:能量介于 E 到 $E + dE$ 间隔内的能级数为:

$$dC = \rho(E) dE = [2\pi V (2m^3)^{1/2} / \hbar^3] \cdot \frac{1}{E^2} \cdot dE \quad (1-11)$$

若用动量表示,动量介于 p_i 到 $p_i + dp_i$; p_i 到 $p_i + dp_i$; p_i 到 $p_i + dp_i$ 间隔内的能级数目为:

$$dc = V dp_x dp_y dp_z / \hbar^3 \quad (1-12)$$

从(1-10)式可见, $\rho(E)$ 与 E_i 的关系为抛物线关系, E_i 越大, $\rho(E)$ 越大,即能级越密。而且 $\rho(E)$ 与体积 V (电子运动范围)成正比。因此,对于真空中的自由电子,因运动是自由的,不受势垒的限制,故 $V \rightarrow \infty$, $\rho(E) \rightarrow \infty$ 。表示能量变化是连续的。而对于孤立原子体系中的电子,因受核力的束缚,其运动范围很小,故 V 很小, $\rho(E)$ 也很小。表示能级很稀,并且是分立的。对于金属内的自由电子,因其可以在整个金属中运动, V 较大, $\rho(E)$ 也是很密的。能级可视为是准连续的。

§ 1-4 费米-狄拉克(Fermi-Dirac)量子统计

上述所讨论的问题仅是金属自由电子所可能的各种能量分布,在这些分布状态上并不一定都被电子占有。因此在建立固体电子发射理论时,还必须考虑电子占据能量为 E 能级的几率,也就是讨论其分布函数。

一、费米分布函数

在金属中自由电子的数目是非常大的,每立方厘米约有 $10^{22} \sim 10^{23}$ 个左右。在一定温度下,这些自由电子不停地作无规则的热运动。它们既可从晶格振动获得能量,从能量低的能级跃迁到能量高的能级;也可以从能量高的能级跃迁到能量低的能级,将多余的能量释放出来,交还给晶格离子。因此,从一个电子来看,它所具有的能量可能时大时小,所占据的能级时高时低,经常变化。但从大量自由电子的整体来看,在热平衡状态下,电子是按能量的大小具有一定统计分布规律性的。即这些电子在不同能量的能级上的统计分布几率是一定的。根据泡利不相容原理和电子的全同性,认为金属自由电子的能量分布遵从费米-狄拉克量子统计率,即能量为 E 的一个量子状态被一个电子占据的几率为:

$$f(E) = 1 / [\exp(\frac{E - E_F}{kT}) + 1] \quad (1-13)$$

其中 k 为波尔兹曼(L· Boltzmann)常数; T 为金属的绝对温度; E_F 为费米能级或费米能量。它与温度、金属材料 and 能量零点的选取有关。 E_F 是一个很重要的物理量,只要知道在一定温度下 E_F 的数值,电子在能级的量子态上分布也就完全确定了。 $f(E)$ 称为电子的费米分布函数。它是描述在热平衡条件下,电子在所允许的能级量子态上如何分布的一个统计分布函数。其物理意义则表示能量为 E 的某一条能级被电子占据的几率。

费米分布函数的特点是: 1) 不论能量 E 是大是小, $f(E)$ 的值永远小于1; 2) 当 $E = E_F$ 时,不论温度 T 是高还是低, $f(E)$ 的值永远等于1/2。因此,又称电子占据几率为1/2的能级为费米能级。

二、玻尔兹曼分布函数

从费米分布函数 $f(E) = 1 / [\exp(E - E_F) / kT + 1]$ 中可知。若令 $A = \exp(-E_F / kT)$ 并代入上式则得: $f(E) = 1 / A [\exp(E / kT) + 1 / A]$

若 $A \gg 1$, 则 $f(E)$ 分母中的1就可忽略。这时

$$f(E) = f_B(E) = (1 / A) \exp(-E / kT) \quad (1-14)$$

表明,在一定温度下电子占据能量为 E 的几率主要由指数因子 $\exp(-E / kT)$ 所决定。这正是大家所熟知的M-B经典统计。因此, $f_B(E)$ 称为电子的玻尔兹曼分布函数。

从(1-13)和(1-14)式可见,费米统计率与玻尔兹曼统计率的主要差别在于:前者受泡利不相容原理限制,而后者则不受这种限制。当在 $A \gg 1$ 的条件下,泡利原理失去作用,故两种统计结果就变成一样了。由此可见, $A \gg 1$ 是由F-D量子统计过渡到M-B经典统计的条件。

为了找出决定上述过渡的主要因素,可先求电子的总数。按照F-D量子统计可知,在一个体积为 V ,质量为 m ,由 N 个电子所组成的体系中,能量在 $E + dE$ 之间的电子数目为:

$$dN = 2\rho(E) \cdot f(E) \cdot dE \quad (1-15)$$

其中 $f(E)$ 为费米分布函数, $\rho(E)$ 为能级密度, dE 为能量宽度,故系统的总电子数为:

$$\begin{aligned} N &= \int dN = [4\pi(2m)^{3/2}V / h^3] \int f(E) \cdot E^{1/2} \cdot dE \\ &= [4\pi(2m)^{3/2}V / Ah^3] \int \exp(-E / kT) E^{1/2} \cdot dE \end{aligned} \quad (1-16)$$

进行变量变换,令 $E = u^2$ $dE = 2u du$ 。代入(1-16)式并进行积分得:

$$N = 2V(2\pi mkT)^{3/2} / Ah^3$$

或

$$A = 2(2\pi mkT)^{3/2} / nh^3 \quad (1-17)$$

其中 $n = N / V$ 为粒子的密度。

从(1-17)式可见, $A \gg 1$ 的条件是:或温度 T 甚高;或粒子质量 m 甚大,或粒子密度 n 甚小。当上述三个条件中,只要有一个以上满足,F-D量子统计就可以过渡到M-B经典统计。

例如,对于室温($T = 300K$)下的气体,因气体分子的质量 m 甚大,而压强不太大时(n 很小),故可采用M-B的统计。对于真空中的自由电子或半导体中的电子,因电子质量 m 小,而电子密度 n 很小,一般 n 为 $10^{12} \sim 10^{18}$ 个/cm³,代入(1-17)式得:

$$A = [2(2\pi km)^{3/2} / h^3] \cdot T^{3/2} / n = 10^7 \sim 10^8 > 1$$

故在这种体系中,电子的运动状态也是遵从M-B分布的。但在金属中,因电子密度 n 很大。一般为 $10^{22} \sim 10^{23}$ 个/cm³左右,故代入(1-17)式得 $A \ll 1$ 。因此,在金属中的自由电子不满足过渡条件,它们仅遵从F-D量子统计。

通常把服从费米统计率的电子系统称为简并性系统,而服从玻尔兹曼统计率的电子系统称为非简并性系统。量子统计率与经典统计率之间的本质区别,归结起来主要有:

(1) 对所取描述微观粒子运动状态的相宇(或相包)的大小认识不同。所取的相宇愈小,电子的状态愈肯定。然而相宇是否可无限小呢?经典统计率认为,相宇 $\Delta\tau = \Delta x \Delta y \Delta z \Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z$ 可以无限的小,并取近于0,仅受不使存在几率失去意义的限制;而量子统计率则认为不可以,它除受几率不失去意义的限制外,还受海森伯的测不准关系的限制,即必须满足 $\Delta\tau \geq h^3$ 的关系。

(2) 对在同一相格中所能容纳的电子数认识不同。经典统计率认为在同一相格($\Delta\tau$)中,可以容纳无数个能量状态相同的电子;而量子统计率认为要受泡利不相容原理的限制,在同一个相格中,最多只能容纳两个能量相同而自旋方向相反的电子。

(3) 对电子能否识别的认识不同。经典统计率认为电子是可以识别的;量子统计率则根据玻色-爱因斯坦(Bose-Einstein)不可区别原理,认为电子是全同性粒子,彼此不可识别。

§ 1-5 金属自由电子的统计分布

一、费米能级

前面已讲过费米能级 E_F 是一个很重要的物理量。现对它的性质作进一步讨论。由(1-13)式知,费米分布函数为:

$$f(E) = 1 / \{ \exp [(E - E_F) / kT] + 1 \}$$

$f(E)$ 与 kT 的关系如图1-6所示。

(1) $T=0K$

(2) $T=300K$

(3) $T=1000K$

(4) $T=1500K$

从图可见,当 $kT=0$ 时, $f(E)=1$,表明电子填满了所有低于 E_F 的能级,而高于 E_F 的能级则是空的。随着温度升高,从低于 E_F 能级上跃迁到较高能级的电子数也随之增多。温度越高,占据高于 E_F 能级的电子也越多。但不管温度如何变化,电子占据费米能级的几率永远是 $1/2$ 。这是费米分布函数的一个十分重要的性质。

1. 在绝对零度时,费米分布函数的性质

当 $T=0$ 时,若 $(E - E_F) > 0$,则

$$f(E) = 1 / (e^{+\infty} + 1) = 0$$

表示高于 E_F 以上的能级全部空着。

若 $(E - E_F) < 0$,则 $f(E) = 1 / (e^{-\infty} + 1) = 1$ 表示低于 E_F 以下的能级全部为电子所填满。

可见,在绝对零度时费米能级 E_F 是电子所填满的最高能级。

2. 绝对零度时,费米能级 E_F 的表达式。^[6]

该表达式可以通过求系统的电子总数来确定。因为当 $T=0$ 时,能量介于 E 到 $E+dE$ 间隔内的电子数为:

$$dN = 2\rho(E)f(E) \cdot dE = [4\pi(2m)^{3/2}V/h^3] \cdot E^{1/2} \cdot dE \quad (1-18)$$

此时因电子所占据的最高能级为 E_F ,故积分限为0到 E_F 。对上式进行积分得:

$$N = \int dN = (4\pi V(2m)^{3/2}/h^3) \int_0^{E_F} E^{1/2} \cdot dE \quad (1-18)$$

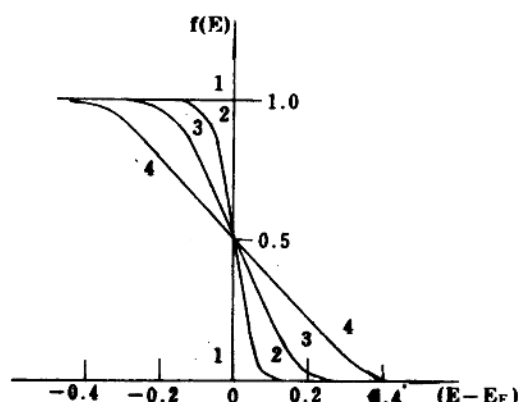


图1-6 $f(E)$ 与 E 的关系

$$= (4\pi V(2m) / h^3) 2 / 3 (E_F^0)^{3/2}$$

从而得

$$E_F^0 = (h^2 / 2m)(3n / 8\pi)^{2/3} \quad (1-19)$$

其中 $n = N / V$, 为金属自由电子密度。对一般金属而言, E_F^0 为几个电子伏特。

$$\text{若令 } E_F^0 = kT_F, \text{ 则} \quad T_F = E_F^0 / k \quad (1-20)$$

这里 T_F 称为费米温度。为了计算方便, 有时也可将(1-19)式简化为:

$$E_F^0 = 26 \cdot 1 (\delta Z / A_w)^{2/3} \quad (\text{电子伏}) \quad (1-21)$$

其中, A_w 为原子量, δ 为材料密度(克 / cm^3), Z 为每个原子所具有的自由电子数。

例如, 已知钨的原子量为184, 每个钨原子有两个价电子, 比重为18.8克 / cm^3 。求钨的自由电子密度 n , 费米能级 E_F^0 和费米温度 T_F 。

$$\text{由于钨的电子密度 } n = (N_A \delta \times Z / A_w) = \left(\frac{6.022 \times 10^{23}}{184} \times 18.8 \times 2 \right) = 12.3 \times 10^{28} \text{ 个 / 米}^3$$

将 n 和 m 值代入 E_F^0 的表达式得:

$$E_F^0 = \frac{(6.625 \times 10^{-34})^2}{2 \times 9.11 \times 10^{-31}} \left(\frac{12.3 \times 10^{28}}{8\pi} \right)^{\frac{2}{3}} = 14.4 \times 10^{-19} (\text{焦耳}) = 8.98 (\text{电子伏})$$

可见, 即使在绝对零度下, 金属内自由电子能量并不是0, 仍然是很大的。再求费米温度 T_F 。

因 $k = 1.381 \times 10^{-10}$ 尔格 / K = 8.623×10^{-5} 电子伏 / K, 故

$$T_F = 8.988 / 8.623 \times 10^{-5} = 1.024 \times 10^5 \text{ K}$$

它表明即使在绝对零度, 金属自由电子的固有动能可与温度高达几万度的粒子振动能相当。因此, 在常温下电子的振动能只占总能量的很少一部分。故可以忽略。

3. 绝对零度时金属自由电子的平均能量

定义, 当 $T = 0 \text{ K}$ 时, 金属自由电子的平均能量为:

$$\bar{E}_0 = \int E \cdot dN / N = (4\pi V(2m)^{3/2} / h^3 N) \int_0^{E_F^0} E^{3/2} \cdot dE = (3/5) E_F^0 \quad (1-22)$$

上式说明, 即使绝对零度时金属自由电子的平均能量并不象经典理论所说那样为零, 而仍然是相当大的。其值为 $\bar{E}_0 = 3E_F^0 / 5$ 。这主要是由于金属自由电子受泡利不相容原理限制所致。

4. 当温度 $T > 0$ 时, 费米分布函数 $f(E)$ 的性质。

(1) 当 $E = E_F$ 时, 则 $f(E) = 1 / (e^0 + 1) = 1/2$

表示费米能级 E_F 被电子占据几率永远是 $1/2$ 。

(2) 若 $E > E_F$, 且 $(E - E_F) \approx kT$, 则

$$f(E) = 1 / (e^{+1} + 1) = 1 / 3.7 < 1/2$$

表示当 $T \approx 0$ 时, 电子占据高于费米能级 E_F 以上的能级的几率小于 $1/2$ 。这些电子仅是由费米能级附近的很少一部分被激发到高能级上去的电子。

(3) 若 $E < E_F$, 且 $(E - E_F) \approx kT$, 则

$$f(E) = 1 / (e^{-1} + 1) = 1 / 1.368 > 1/2$$

表示当 $T \approx 0$ 时, 低于费米能级 E_F 的能级被电子占据的几率大于 $1/2$ 。

5. 当温度 $T > 0$ 时, 费米能级 E_F 的表达式^[6]

求解 $T \approx 0$ 时 E_F 表达式的方法, 与求解 E_F^0 的方法是一样的, 也是通过计算自由电子总数来得到。所区别的是积分限的取法不同。因为 $dN = 2 \cdot \rho(E) \cdot f(E) \cdot dE$ 。代入 $\rho(E) \cdot f(E)$ 值, 并对电子的能量从0到 ∞ 进行积分, 得:

$$N = \int dN = \int 2 \cdot \rho(E) \cdot f(E) \cdot dE = \frac{4\pi V(2m)^{3/2}}{h^3} \cdot \int_0^\infty f(E) \cdot E^{1/2} \cdot dE \quad (1-23)$$

令:

$$c = 4\pi V(2m)^{3/2} / h^3$$

代入(1-23)式得:

$$N = c \int_0^\infty f(E) \cdot E^{1/2} dE = c \int_0^\infty \frac{2}{3} f(E) \cdot dE^{3/2} \quad (1-24)$$

经过部分积分又得:

$$N = \frac{2}{3} c f(E) E^{3/2} \Big|_0^\infty - \frac{2}{3} c \int_0^\infty E^{3/2} (\partial f(E) / \partial E) \cdot dE$$

由于当 $E = \infty$ 时, $f(E) = 0$, 故上式第一项代入积分上限后等于零, 故

$$N = -\frac{2}{3} c \int_0^\infty E^{3/2} (\partial f(E) / \partial E) \cdot dE \quad (1-25)$$

为了计算 N , 这时只需研究下列形式的积分。即:

$$I = - \int_0^\infty y(E) (\partial f(E) / \partial E) \cdot dE \quad (1-26)$$

从费米分布函数图 1-7 可见, 只有在 E_F 处, $f(E) - \partial f(E) / \partial E$ 才有显著的相应值, 而在 E_F 两边很快地下降为零。故上式的被积函数, 实际上只有 $E = E_F$ 附近才取有限值, 在其它地方很快地趋近于零。因此, 可以将 $y(E)$ 在 E_F 附近按泰勒级数展开, 并只取前面几项, 便可得到较准确的结果。即:

$$\begin{aligned} y(E) &= (E^{3/2}) \\ &= y(E_F) - y'(E_F)(E - E_F) \\ &\quad + \frac{1}{2!} y''(E_F)(E - E_F)^2 + \dots \end{aligned} \quad (1-27)$$

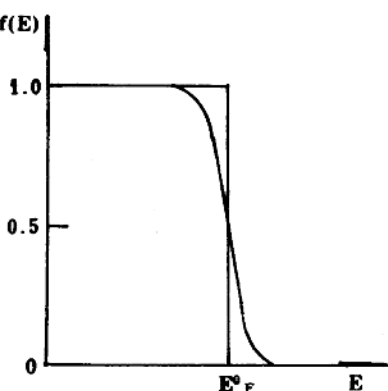


图1-7 费米分布函数图

并代入(1-26)式得:

$$I = y(E_F) I_0 - y'(E_F) I_1 - y''(E_F) I_2 + \dots \quad (1-28)$$

其中: $I_0 = - \int_0^\infty (\partial f / \partial E) dE \quad (1-29)$

$$I_1 = - \int_0^\infty (E - E_F) (\partial f / \partial E) \cdot dE \quad (1-30)$$

$$I_2 = - \int_0^\infty \frac{1}{2} (E - E_F)^2 (\partial f / \partial E) dE \quad (1-31)$$

如果令 $x = (E - E_F) / kT$

当: $E \rightarrow \infty$ 时, $x \rightarrow \infty$; $E = 0$ 时, $x = -E_F / kT$

再代入(1-29)式得:

$$I_0 = - \int_{-\frac{E_F}{kT}}^\infty (\partial f / \partial x) \cdot dx \approx - \int_{-\infty}^\infty (\partial f / \partial x) dx \quad (1-32)$$

同理可得:

$$I_1 = - \int_{-\infty}^\infty kT x (\partial f / \partial x) \cdot dx \quad (1-33)$$