

固態物理學

沈威宇

2025 年 4 月 15 日

目錄

第一章 固態物理學 (Solid-state physics)	1
第一節 能帶理論 (Energy band theory)	1
一、 能帶結構 (Electronic band structure)	1
二、 電洞/空穴 (Hole) /電子電洞 (Electron hole)	2
三、 載子產生 (Carrier generation)	2
四、 光生伏打效應/光伏效應 (Photovoltaic effect)/內光電效應 (Internal photoelectric effect)	2
五、 載子複合 (Carrier recombination) 與電致發光 (Electroluminescence)	2
第二節 晶體 (Crystal)	2
一、 分類	3
二、 晶胞 (Cell) /晶格 (Lattice)	3
三、 晶格能	3
四、 晶族 (crystal family)、晶系 (crystal system) 與晶格系 (lattice system)	4
第三節 金屬 (Metal)	6
一、 金屬光澤	6
二、 金屬的用途	6
三、 合金 (Alloy)	6

第一章 固態物理學 (Solid-state physics)

第一節 能帶理論 (Energy band theory)

能帶理論描述固體材料中電子的能量分布和電子在材料中的行為。

一、 能帶結構 (Electronic band structure)

能帶

多個原子的原子軌域依分子軌域理論產生鍵結、反鍵結等分子軌域，當數目非常巨大（通常數量級 10^{20} 或更多）的原子結合成固體時，分子軌域間的能階能量差將會變的非常小，一群能量相鄰的能階，可以被視為一個連續能帶 (Band)，分為：

- **價帶 (Valence band)**：充滿電子的最高能帶。
- **導帶/傳導帶 (Conduction band)**：空的或部分填充的能帶。其中電子為自由電子 (Free electron)，可以自由移動形成電流。
- **能隙 (Band gap) E_g** ：導帶底部 (Conduction Band Minimum) 的能量減去價帶頂部 (Valence Band Maximum) 的能量。

以 Li 為例，單一原子則電子位於固定能階的 2s 軌域， Li_2 分子則兩個 2s 軌域結合成兩個能量不同的分子軌域，一個較原本高，另一較原本低。若有極多個 Li 原子時，可視為形成兩個能量幾乎連續的能帶，其中較低能量者為價帶，被電子填滿，較高能量者無電子或部分填充電子為導帶，兩能帶間的能量差即能隙。

絕緣體 (Insulators)、半導體 (Semiconductors) 和導體 (Conductors)

- 絕緣體 (Insulators)：具有大的能隙，電子不易躍遷到導帶。
- 半導體 (Semiconductors)：具有較小的能隙，電子在適當條件下可以激發到導帶。
- 導體 (Conductors)：價帶和導帶重疊或能隙極小，電子可以自由移動到導帶。

費米能階 (Fermi level)

一個電子的假設能階，使得在 0 K 溫度且熱力學平衡時，該能階有 50% 的機率在任何給定時間都被占用。令費米能階 E_f 。

- 絕緣體中， E_f 位於能隙上，與導帶和價帶相距甚遠。
- 金屬或退化半導體中， E_f 位於導帶上。

- 無雜質半導體或少量摻雜的半導體中， E_f 雖位於能隙上，但與導帶和價帶較近。

功函數 (Work function)

令材料的費米能階 E_f 、基本電荷 e 、電子在無限遠真空處的能量 E_{vac} ，則功函數 W 為：

$$W = E_{vac} - E_f$$

功函數與光電效應底限頻率關係為：

$$W = hf_0$$

二、 電洞/空穴 (Hole) /電子電洞 (Electron hole)

一種缺乏電子的位置或空間，是正電荷載子。電洞可以在晶格中移動，像正電荷一樣在外部電場存在時沿電場方向移動。

三、 載子產生 (Carrier generation)

指一個電子從價帶中被激發到導帶，會在價帶中留下一個電洞，產生兩個等值異號的電荷載子。

四、 光生伏打效應/光伏效應 (Photovoltaic effect) /內光電效應 (Internal photoelectric effect)

指在光的照射下，物質材料中電子的被激發而自價帶躍遷至導帶，稱光生電子，並在價帶留下電洞，稱光生電洞，即產生光生電子電洞對的現象。有時也被視為光電效應的一種。

若入射光頻率大於等於該物質的底限頻率 (threshold frequency) f_0 則立即產生光生電子電洞對，若入射光頻率小於該物質的底限頻率則永不產生光生電子電洞對。類似於光電效應，可用光量子論和能帶理論解釋。令物質能隙 E_g ，則底限頻率為：

$$f_0 = \frac{E_g}{h}$$

常用於太陽能電池 (Solar cell)、電荷耦合元件 (Charge coupled device, CCD)、光敏電阻 (Photoresistor)、光控繼電器 (Light-controlled relay)。

五、 載子複合 (Carrier recombination) 與電致發光 (Electroluminescence)

指電子和電洞複合，會以光子的形式釋放能量，釋放的能量等於能隙 $E_g = hf$ ，故能隙不同的物質放出不同頻率的光。常用於發光二極體 (Light emitting diode, LED)。

第二節 晶體 (Crystal)

成分粒子（如原子、分子或離子）以高度有序的微觀結構排列的固體，形成向各個方向延伸的晶格。

一、 分類

- 離子晶體：陽離子與陰離子整齊交替排列，呈現出規則的幾何外形，稱離子晶體。使用硬球模型於晶體結構時，每一球代表一離子核心。
- 金屬晶體：金屬陽離子規則排列於金屬晶體中，自由電子在金屬晶體中自由移動。使用硬球模型於晶體結構時，每一球代表一離子核心。
- 分子晶體：構成單位為分子。原子間以共價鍵鍵結，但分子間僅以微弱的凡德瓦力或氫鍵維持，故分子晶體質地軟且結構鬆散，熔沸點低。
- 共價網狀固體。

二、 晶胞 (Cell) /晶格 (Lattice)

指構成晶體重複結構的單位。

原始晶胞 (primitive cell)

指構成晶體重複結構的最小單位。其表示方法不指一種，但均包含相同數量的晶格點，且對二維晶體，其面積固定；對三維晶體，其體積固定。配位數為與一個晶格點最接近的晶格點數量。

二維晶胞常見表示法

- 平行四邊形晶胞：有四個頂點，且該四個頂點占其所屬之晶格點之比例之和為一，每個頂點所屬的晶格點對每個不與另一已考慮的方向平行的方向尋找距離該方向上的晶格點中與其最接近的晶格點形成集合，每個集合包含一個方向上的該等點，同一集合中每個元素與該晶格點的距離均同，稱該集合之距離。一個頂點所屬的晶格點之距離最小的兩個集合，必各包含平行四邊形晶胞中另外三個頂點所屬之晶格點中的一個。
- 維格納-賽茨晶胞 (Wigner-Seitz cell)：晶格點 (lattice point) 周圍的維格納-賽茨晶胞被定義為平面上距離該晶格點比距離任何其他晶格點更近的點的軌跡。

三維晶胞常見表示法

- 平行六面體晶胞：有八個頂點，且該六個頂點占其所屬之晶格點之比例之和為一，每個頂點所屬的晶格點對每個不與另一已考慮的方向平行且不與另二已考慮的方向共平面的方向尋找距離該方向上的晶格點中與其最接近的晶格點形成集合，每個集合包含一個方向上的該等點，同一集合中每個元素與該晶格點的距離均同，稱該集合之距離。一個頂點所屬的晶格點之距離最小的三個集合，必各包含平行六面體晶胞中另外七個頂點所屬之晶格點中的三個。
- 維格納-賽茨晶胞：晶格點周圍的維格納-賽茨晶胞被定義為空間中距離該晶格點比距離任何其他晶格點更近的點的軌跡。

三、 晶格能

晶格能 (Lattice energy)

一莫耳氣體成分形成晶體時的能量變化（為負）。晶格能量值愈大，熔沸點愈高，晶格愈穩定，硬度愈大。

水合能 (Hydration energy)

一莫耳氣體成分溶解於水中的能量變化（一般為負）。對離子化合物而言即晶格能與溶解能之和。

波恩-哈伯循環 (Born-Haber cycle)

根據赫斯定律 (Hess's law) /反應熱加成性定律 (the law of additivity of reaction heat)，以相變能、游離能、電子親和力、氫鍵鍵能等計算晶格能或其他待求反應能量變化的方法。

四、 晶族 (crystal family)、晶系 (crystal system) 與晶格系 (lattice system)

分類

晶族	晶系 (由點群決定)	點群所需的對稱性
三斜 (Triclinic)	三斜 (Triclinic)	無
單斜 (Monoclinic)	單斜 (Monoclinic)	1 個雙重旋轉軸或 1 個鏡像平面
斜方/正交 (Orthorhombic)	斜方/正交 (Orthorhombic)	3 個雙重旋轉軸或 1 個雙重旋轉軸和 2 個鏡像平面
四方/正方 (Tetragonal)	四方/正方 (Tetragonal)	1 個四重旋轉軸
六方 (Hexagonal)	三方 (Trigonal)	1 個三重旋轉軸
六方 (Hexagonal)	六方 (Hexagonal)	1 個六重旋轉軸
立方/等軸 (Cubic)	立方/等軸 (Cubic)	4 個三重旋轉軸

金屬晶體立方晶族

金屬晶體立方晶族如：

- 簡單/原始立方 (Simple/Primitive cubic, cP) 結構：正立方體每個頂點各八分之一個晶格點。一個平行六面體晶胞中有一個晶格點。堆積密度約 52%。
- 面心立方 (Face-centered cubic, cF, fcc) 結構/立方最密堆積/密排 (cubic closepacked) 結構：簡單立方平行六面體晶胞每面中心再加半個晶格點。一個平行六面體晶胞中有四個晶格點。1A 族金屬晶體均為面心立方。堆積密度為最密的 $\frac{\pi}{3\sqrt{2}} \approx 74\%$ 。
- 體心立方 (Body-centered cubic, cL, bcc) 結構：簡單立方平行六面體晶胞中心再加一個晶格點。一個平行六面體晶胞中有二個晶格點。堆積密度約 68%。
- 鑽石立方 (diamond cubic) 結構：在面心立方結構中，取左前上、右後上、左後下、右前下四個頂點，分別與三個與該頂點相鄰的面的中心作四面體，在該等四面體之中心各增加一個晶格點。一個平行六面體晶胞中有八個晶格點。堆積密度約 34%。

離子晶體立方晶族

離子晶體立方晶族如：

- B1/氯化鈉型、岩鹽結構：是一種互穿面心立方結構，每個離子的配位數為六，維格納-賽茨晶胞為正八面體。

- B2/氯化鉍型結構：是一種互穿簡單立方結構，若將不同離子同視則是體心立方結構，立方之頂點在異性離子之立方之中心。
- B3/硫化鋅型/閃鋅礦結構：是一種互穿面心立方結構，若將不同離子同視則是鑽石立方結構，每個離子的配位數為四，維格納-賽茨晶胞為正四面體。

金屬晶體六方晶族

金屬晶體六方晶族如：

- 簡單六方（simple hexagonal）結構：平行六面體晶胞同一頂點有兩個直角與一個 120° 角，除頂點外無晶格點。一個平行六面體晶胞中有一個晶格點。六個平行六面體晶胞可形成上下底面中心各有半個晶格點的六面體柱。
- 六方最密堆積/密排（hexagonal closepacked）結構：簡單六方的平行六面體晶胞中，取包含 120° 夾角的一個底面上，取包含 120° 夾角的兩個頂點與一個與該二點均相鄰的頂點，作三角形，取其中心點，將該點以與該底面垂直的方向投影至另一個包含 120° 夾角的底面得一投影點，兩點之中點上多一晶格點。兩相鄰平行六面體晶胞，其排列方式為較簡單六方增加的晶格點相距較遠的方式。一個平行六面體晶胞中有二個晶格點。六個平行六面體晶胞可形成上下底面中心各有半個晶格點的六面體柱，且一底面上不相鄰易不相對的三個三角形各自中心，以與該底面垂直的方向投影至另一底面，其與投影點之中點，各有一晶格點。堆積密度為最密的 $\frac{\pi}{3\sqrt{2}} \approx 74\%$ 。

離子晶體堆積判斷

陽離子半徑除以陰離子半徑	配位數	維格納-賽茨晶胞形狀	晶族
[0.155, 0.225)	3	平面三角形	二維六方
[0.225, 0.414)	4	四面體	B3 (ZnS 型)
[0.414, 0.732)	6	八面體	B1
[0.732, 1)	8	六面體	B2
1	12		立方八面體

立方八面體/截半立方體（Cuboctahedron）：將正方體每個頂點以其三個相鄰邊之中點之平面切除該頂點，得到 12 個頂點、24 個邊、14 個面（六個正方八個三角）。

冰

冰的晶格中，1 個氧原子的 l.p. 和 b.p. 排列成四面體，四個氫鍵向四面體四個方向之空間延伸（二氫鍵/分子），形成類似金剛石的結構，所以有較大的硬度。以氧為中心的 4 個氫原子為不等距離的圍繞，稱網狀固體，且為中空結構，其中留有較大的空間，而液態破壞部分氫鍵使水分子填入中空處，密度較固態大。

第三節 金屬 (Metal)

一、 金屬光澤

因原子振動能階吸收可見光區各頻率，電子返回基態放出光，多為銀灰色高光澤，除了銅為紅色、金與銻為金色。

二、 金屬的用途

- 鑄造：銅、鐵、鋁、錫等。
- 飾品：金、鉑、銀，其化學性小，光澤美麗。
- 還原劑：鉀、鈉、鋁，其失去電子的傾向大。
- 燈絲：鎢的熔點高，白熾燈泡的燈絲材料通常是鎢。
- 燈管：日光燈管內含汞蒸氣。
- 催化劑：很多過渡元素是一些反應的催化劑。如鉑、鈀、銠等貴金屬常作為汽、機車觸媒轉化器之催化劑，將 CO 、 NO_x 、烴類轉換成 CO_2 、 H_2O 、 N_2 。

三、 合金 (Alloy)

合金 (Alloy) 是一種由兩種或多種元素組成的材料，其中至少有一種是金屬。分為金屬間化合物 (intermetallic compound)、固溶體 (solid solution) 和非勻相混合物，後兩者較常見，末者為前兩者之混合物。相較於成分元素的線性加權平均，通常硬度較大，熔點較低，導電度下降。

金屬間化合物

- 組成：金屬間化合物由兩種或多種金屬元素以固定的比例組成，組成元素之間形成較強的金屬鍵或共價鍵，形成具有特定化學計量比的化合物，具有特定有序的晶體結構。具有共價鍵的金屬間化合物會變得較硬與脆。通常，與金屬形成共價鍵的多為 C、P、S 等非金屬，如在製造過程中加入 C、 P_4 、 S_8 製成。
- 性質：通常具有高硬度、高熔點和良好的耐腐蝕性，但脆性較大，不易變形。例如：TiAl (鈦鋁) 和 Ni₃Al (鎳鋁)。

金屬固溶體

- 組成：固溶體由一種金屬元素作為溶劑，溶解另一種或多種作為溶質的元素形成，溶質可以是金屬或非金屬，並且它們的比例不須固定。固溶體保持溶劑金屬的晶體結構，溶質元素隨機地占據溶劑的晶格點或晶格間隙中，鍵合方式與溶劑金屬相似，形成均勻的單相固體。
- 特性：固溶體通常具有比純金屬更好的機械強度、延展性和耐腐蝕性。例如：黃銅 (銅和鋅的固溶體) 和不銹鋼 (鐵和鉻的固溶體)。

合金的製造

- 熔融法：將組成金屬加熱至熔點，使其混合形成均勻的熔液，然後冷卻成固體。

- 粉末冶金法：將金屬粉末混合，然後在高壓和高溫下燒結成合金。

常見合金

- 鋼：由鐵和碳組成，常加入鉻、鎳等元素以改進性能。
- 黃銅：由銅和鋅組成，具有良好的延展性和耐蝕性。
- 青銅：由銅和錫組成，具有良好的硬度和抗磨損性。
- K 金：由金和銅組成，24K 金為純金， nK 金含有 $\frac{n}{24}$ 的金。