课程信息

- **第六次作业：**

  1. 阅读黄昆《固体物理》第六章6-1至6-6小结，并总结其主要知识结构或知识点（不超过半页A4纸）

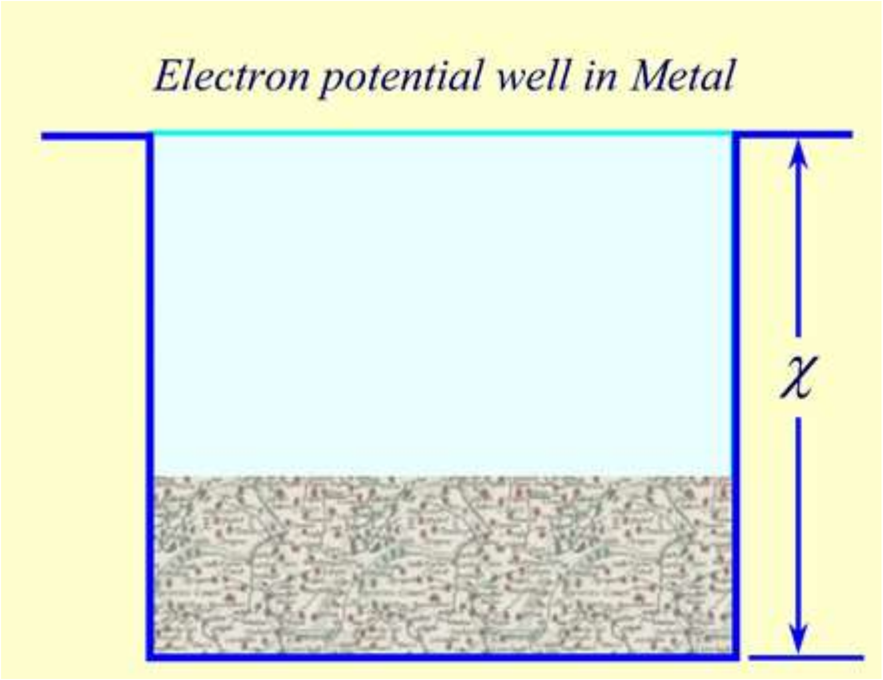
  2.以能量E为横坐标，画出T = 0 K时和有限温度下的费米分布函数。

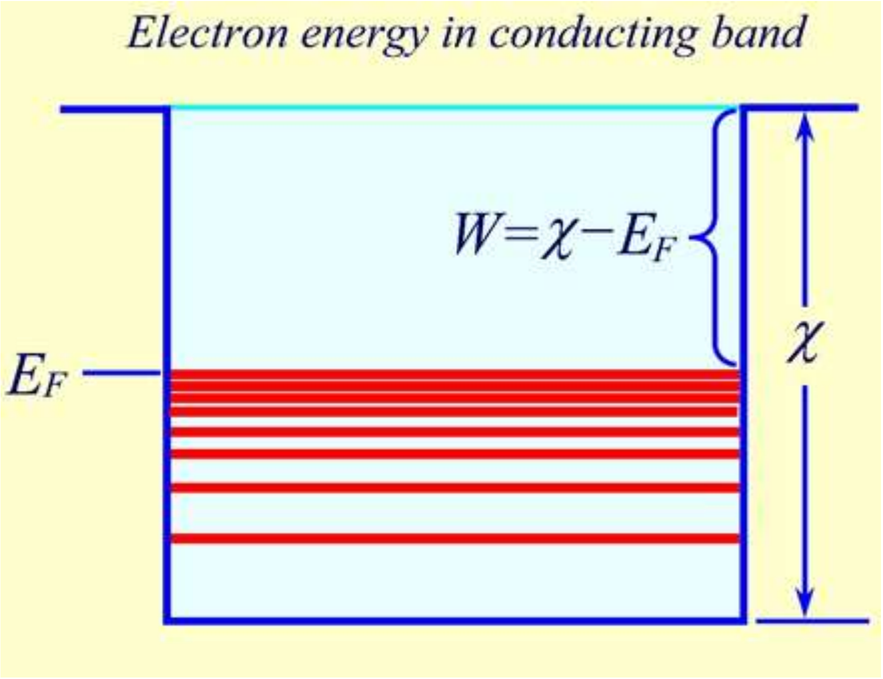
  3. 常温下，为什么金属中的每个原子（或离子）都贡献热容量，而绝大部分电子却不贡献热容量？

  4. 书后习题6.1

$$j_{Classical} = -n_0 q \left(\frac{k_B T}{2\pi m}\right)^{1/2} e^{-\frac{\chi}{k_B T}} \qquad j_{Quantum} = -\frac{4\pi m (k_B T)^2 q}{(2\pi\hbar)^3} e^{-\frac{\chi - E_F}{k_B T}}$$

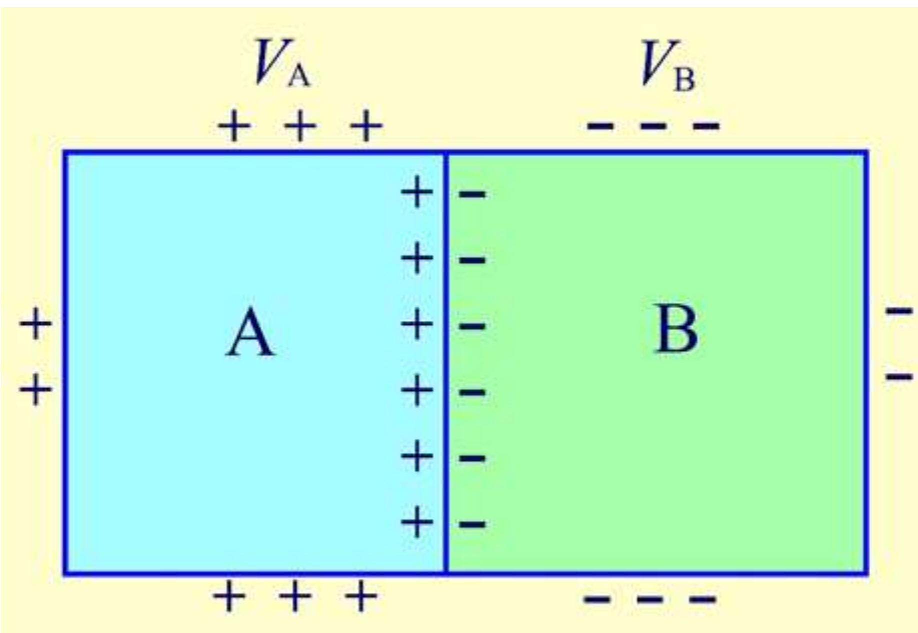
$$W = \chi \qquad\qquad W = \chi - E_F$$

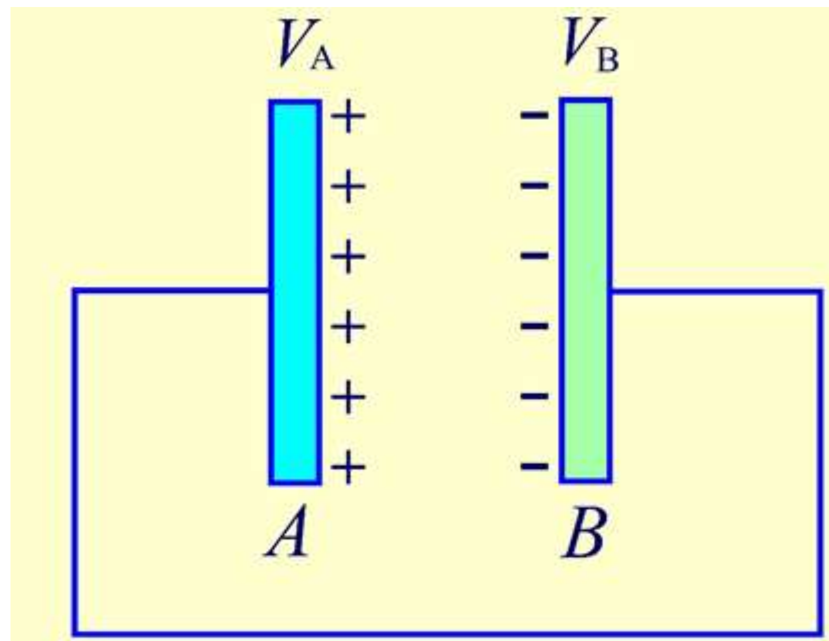




2. 不同金属中电子的平衡和接触电势

—— 任意两块不同的金属A和B相互接触，由于两块金属的费米能级不同，相互接触时发生电子交换，达到平衡后，在两块金属中产生了接触电势差





接触电势差的计算

单位时间从金属A单位表面逸出的电子数 —— 电流密度

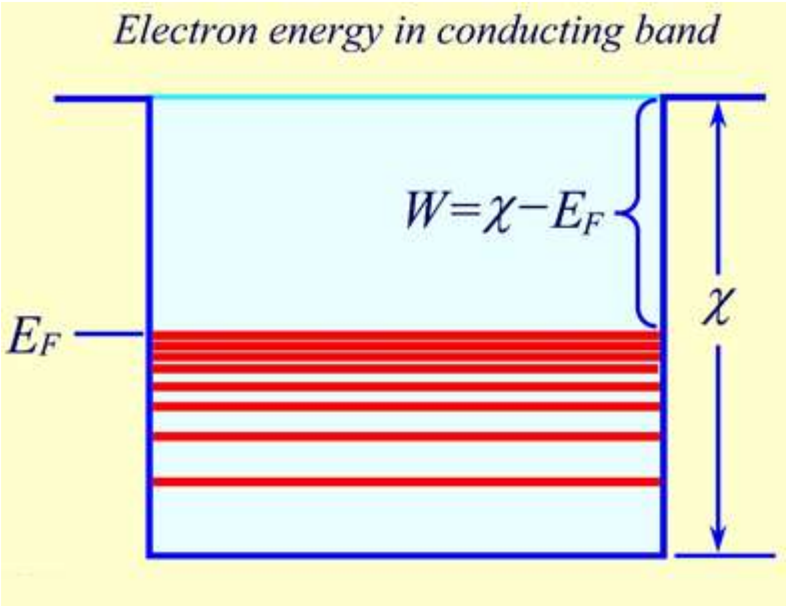
$$I_1 = \frac{4\pi m (k_B T)^2 q}{(2\pi\hbar)^3} e^{-\frac{W_A}{k_B T}}$$

$$W_A = \chi - E_{FA}$$

单位时间从金属B单位表面逸出的电子数

$$W_B = \chi - E_{FB}$$

$$I_2 = \frac{4\pi m (k_B T)^2 q}{(2\pi\hbar)^3} e^{-\frac{W_B}{k_B T}}$$



如果 $W_A < W_B$ $\quad E_{FA} > E_{FB}$

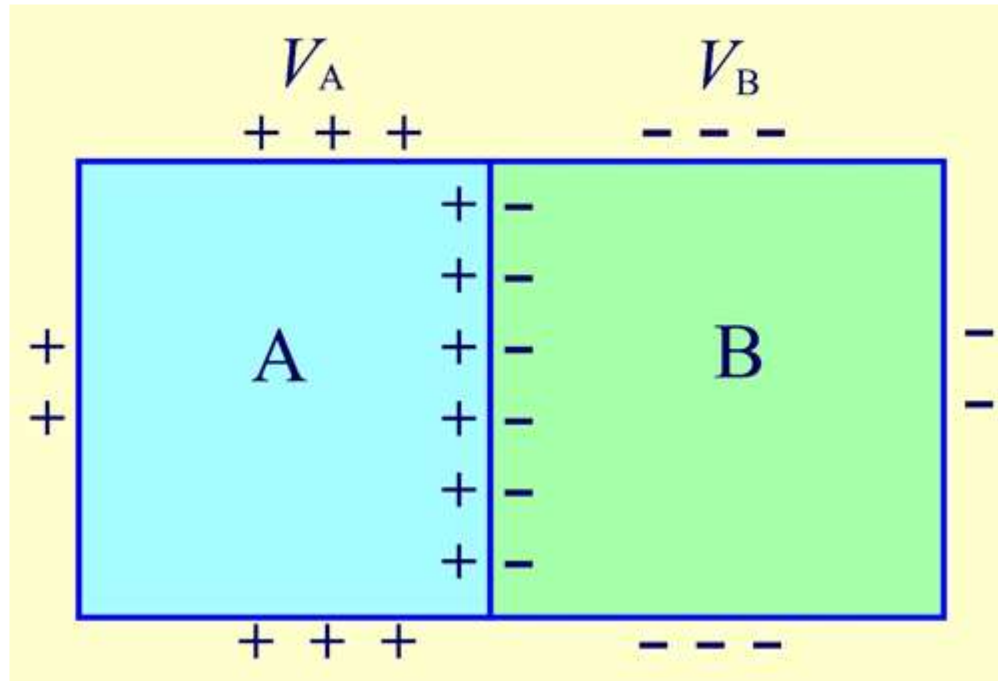
$$I_1 = \frac{4\pi m(k_B T)^2 q}{(2\pi\hbar)^3} e^{-\frac{W_A}{k_B T}} \qquad I_2 = \frac{4\pi m(k_B T)^2 q}{(2\pi\hbar)^3} e^{-\frac{W_B}{k_B T}}$$

$W_A < W_B \quad W = \chi - E_F$

$E_{FA} > E_{FB} \quad I_1 > I_2$

—— **A板接触面带正电**

B板接触面带负电



—— 金属的静电势 $\quad V_A > 0, \quad V_B < 0$

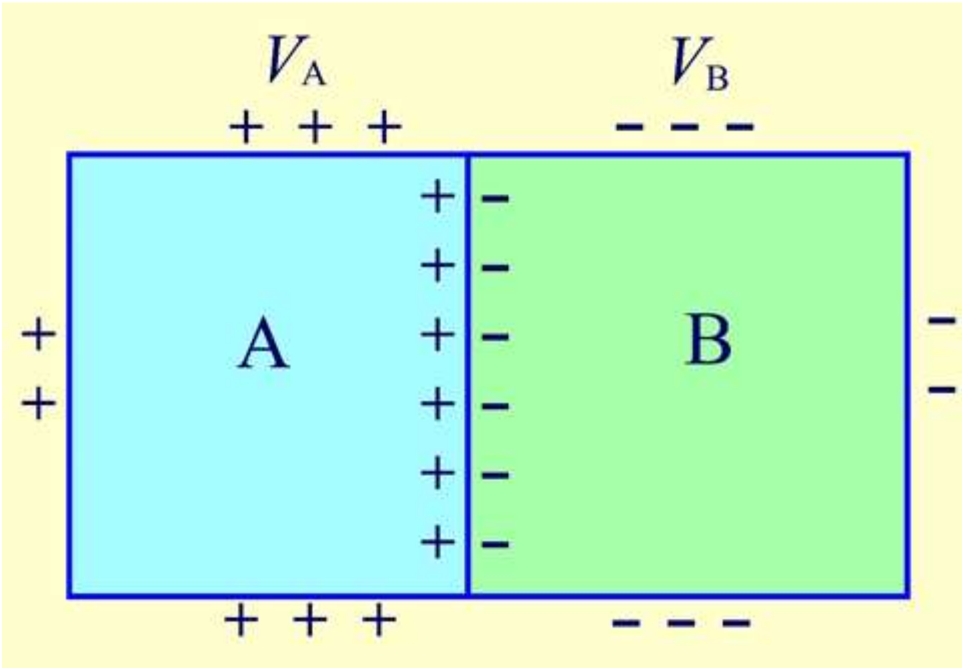
—— 两块金属中的电子分别具有附加的静电势能

$$-qV_A < 0 \quad and \quad -qV_B > 0 \qquad\qquad V_A > 0, \quad V_B < 0$$

金属A和金属B发射电子数

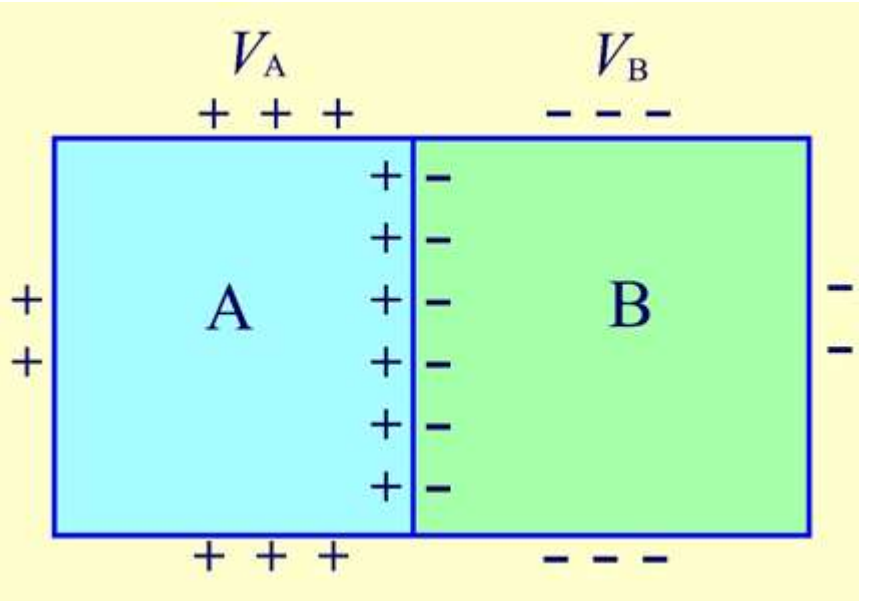
$$I_1' = \frac{4\pi m (k_B T)^2 q}{(2\pi\hbar)^3} e^{-\frac{W_A + qV_A}{k_B T}}$$

$$I_2' = \frac{4\pi m (k_B T)^2 q}{(2\pi\hbar)^3} e^{-\frac{W_B + qV_B}{k_B T}}$$



$$I_1' = \frac{4\pi m(k_B T)^2 q}{(2\pi\hbar)^3} e^{-\frac{W_A + qV_A}{k_B T}}$$

$$I_2' = \frac{4\pi m(k_B T)^2 q}{(2\pi\hbar)^3} e^{-\frac{W_B + qV_B}{k_B T}}$$

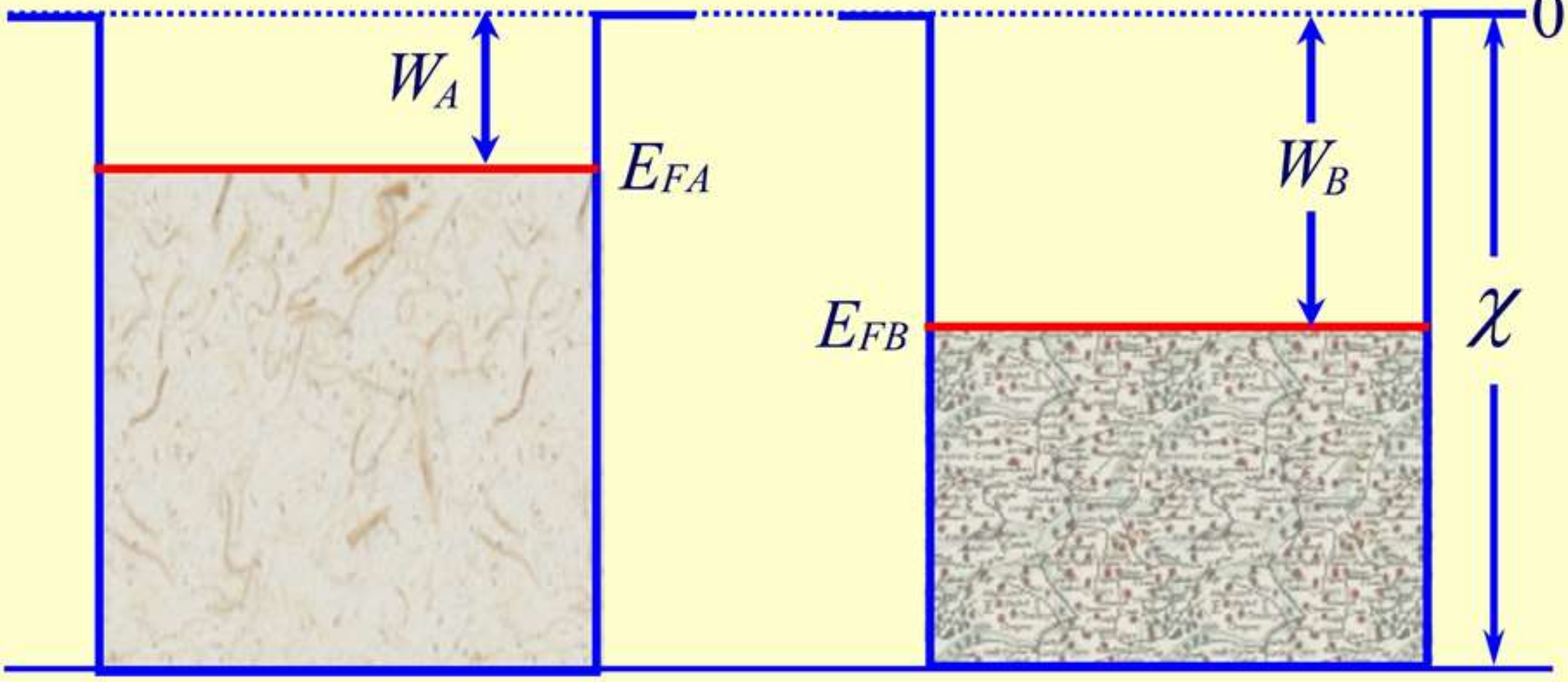


—— 当两块金属达到平衡时 $I_1' = I_2'$

$$W_A + qV_A = W_B + qV_B$$

接触电势差 $V_A - V_B = (W_B - W_A)/q$

接触电势差 $V_A - V_B = (W_B - W_A)/q$

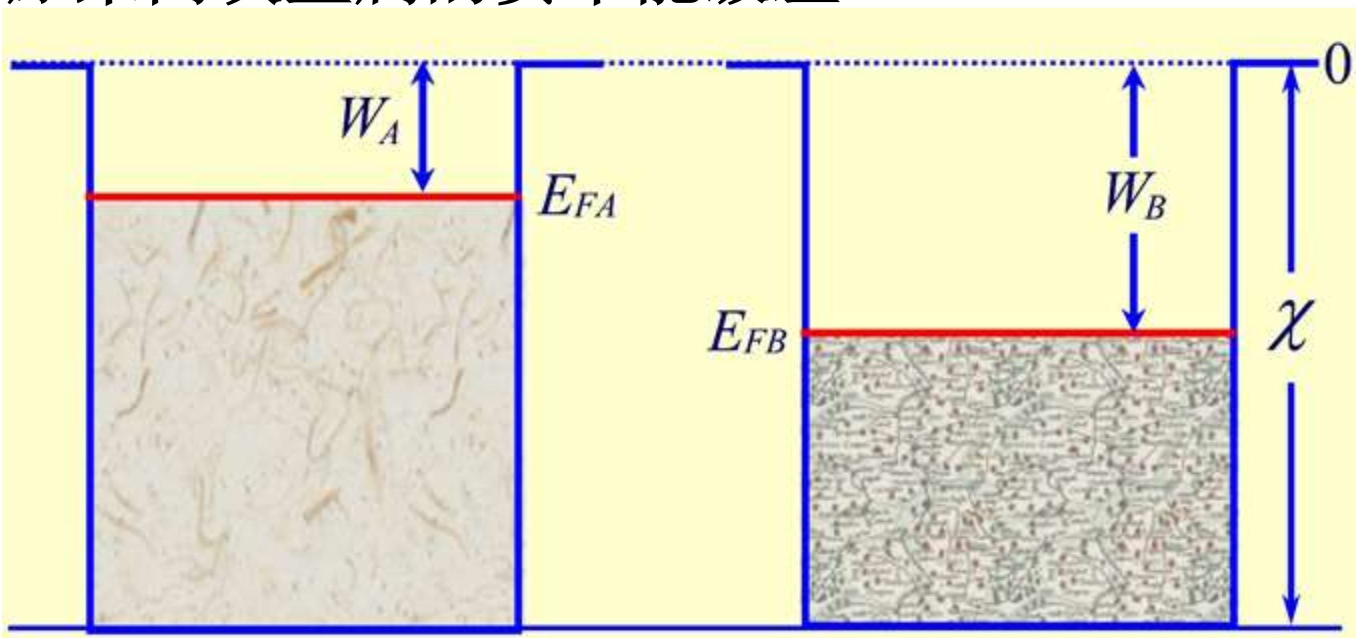


$$W_A + qV_A = W_B + qV_B$$

—— 接触电势差来源于两块金属的费米能级不一样高

—— 电子从费米能级较高的金属流向费米能级较低的金属

—— 达到平衡时，两块金属的费米能级相同，接触电势差补偿了原来两块金属的费米能级差



$$V_A > 0, \quad V_B < 0$$

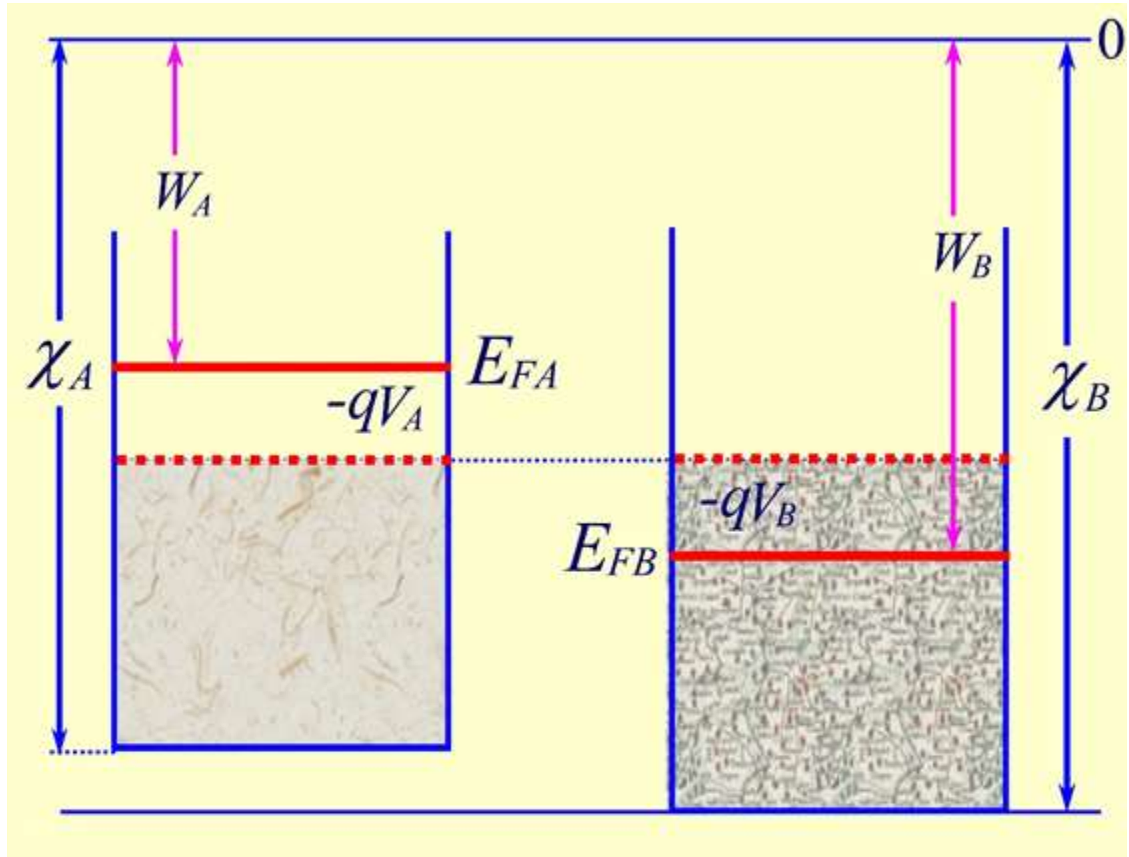
接触电势差

$$V_A - V_B = \frac{W_B - W_A}{q}$$

—— 如果两种金属的真空能级不同

$$W_A = \chi_A - E_{FA}$$

$$W_B = \chi_B - E_{FB}$$



$$V_A - V_B = \frac{E_{FA} - E_{FB}}{q} + \frac{\chi_A - \chi_B}{q}$$

金属化学势

- 金属化学势序列：铝，锌，锡，镉，铅，锑，铋，汞，铁，铜，银，金，铂，钯。
- 当其中任何一种金属与排在其后的金属接触时，它本身的电势将高于后者。
- 温差电动势：两种不同的金属接成闭合回路，并在两个接触点处于不同温度时，回路产生温差电动势。
- 泊尔贴效应：当电流流过两个金属接触点时，一个点吸热，一个点放热。它是温差电动势的逆效应。
- 汤姆孙效应：当电流流过具有温度梯度的导体时，导体中除放出焦耳热外，还会在导体内出现放热和吸热现象。

§ 6.4 玻尔兹曼方程

金属中的电子，在外场作用下会产生附加运动。如在外加电场中，产生电流；在外加温度场中，产生热流。这种由外场引起的电荷或能量从一个区域到另一个区域的迁移现象称为输运现象。

电流密度：$\vec{j} = \sigma \vec{E}$　　　σ为金属的电导率。

$\vec{k} \sim \vec{k} + \mathrm{d}\vec{k}$中的电子数：　$f(\vec{k}) \dfrac{2V_C}{(2\pi)^3} \mathrm{d}\vec{k}$

取单位体积$V_C = 1$

$\mathrm{d}\vec{k}$中的电子对电流密度的贡献为：

$$-ev(\vec{k}) f(\vec{k}) \frac{2}{(2\pi)^3} \mathrm{d}\vec{k}$$

$$\vec{j} = \int -ev(\vec{k}) f(\vec{k}) \frac{2}{(2\pi)^3} \mathrm{d}\vec{k}$$

$$\vec{j}=\int -ev(\vec{k})\,f(\vec{k})\frac{2}{(2\pi)^3}\mathrm{d}\vec{k}$$

不同状态电子的分布函数不同，$f(\vec{k})$是在外场下的非平衡分布函数。

如何确定非平衡状态下电子的分布函数呢？

玻尔兹曼方程是用来研究非平衡状态下电子的分布函数的方程。由于玻尔兹曼方程比较复杂，我们只限于讨论电子的等能面是球面，且在各向同性的弹性散射以及弱场的情况。

6.4.1 玻尔兹曼方程的微分积分方程

在外电场 $\vec{\varepsilon}$ 和磁场 $\vec{B}$ 中，电子的运动规律是

$$\vec{F} = \hbar \frac{\mathrm{d}\vec{k}}{\mathrm{d}t} = -e(\vec{\varepsilon} + \vec{v} \times \vec{B})$$

$\vec{\varepsilon}, \vec{B} \Longrightarrow \vec{k}$ 变化 $\Longrightarrow f$ 变化

温度梯度 $\Longrightarrow \vec{r}$ 变化 $\Longrightarrow f$ 变化

电子分布函数 f 是波矢 $\vec{k}$、空间坐标 $\vec{r}$ 和时间 t 的函数。

1.相空间

以波矢$\vec{k}$坐标$\vec{r}$为变量组成的空间称为相空间。

在相空间中讨论非平衡条件下电子的分布函数。

$f(\vec{r},\vec{k},t)$ 描述 t 时刻电子在晶体内 $\vec{r}$处波矢为$\vec{k}$的概率。

2.分布函数的变化

电子分布函数的变化表示为

$$\frac{\partial f}{\partial t}=\left.\frac{\partial f}{\partial t}\right|_{碰}+\left.\frac{\partial f}{\partial t}\right|_{漂}$$

漂移作用引起的分布函数的变化

碰撞引起的分布函数的变化

$$\frac{\partial f}{\partial t}=\left.\frac{\partial f}{\partial t}\right|_{碰}+\left.\frac{\partial f}{\partial t}\right|_{漂}$$

漂移项=外场作用力引起的电子波矢的漂移

+速度引起的电子位置的漂移

$$\left.\frac{\partial f}{\partial t}\right|_{漂}=-\dot{\vec{r}}\nabla_{\vec{r}}f-\dot{\vec{k}}\nabla_{\vec{k}}f$$

碰撞项：由于晶格原子的振动或杂质的存在等具体的原因，电子不断发生从 $\vec{k}\rightarrow\vec{k}'$ 态的跃迁，电子态的这种变化常称为散射。

(1) $\vec{r}$ 处单位体积中处在 $\vec{k} \sim \vec{k} + \mathrm{d}\vec{k}$ 间的电子数

$$\mathrm{d}n = \frac{2}{(2\pi)^3} f(\vec{k}) \mathrm{d}\vec{k}$$

(2) $\vec{\mathrm{k}} \rightarrow \vec{k'}$ 态的散射概率为 $\Theta(\vec{k}, \vec{k'})$

(3) $\vec{k'}$ 态空状态数为 $\dfrac{2\mathrm{d}\vec{k'}}{(2\pi)^3}\left[1 - f(\vec{k'})\right]$

(4) 单位时间内由于碰撞而进入 $\mathrm{d}\vec{k'}$ 态的电子数为

$$f(\vec{k}, t)\left[1 - f(\vec{k'}, t)\right]\Theta(\vec{k}, \vec{k'}) \frac{\mathrm{d}\vec{k}'}{(2\pi)^3} \frac{2\mathrm{d}\vec{k}}{(2\pi)^3}$$

(只考虑自旋相同的跃迁)

(4) 单位时间内由于碰撞而离开 $d\vec{k}$态的电子数为

$$\int_{\vec{k}'} f(\vec{k},t)\left[1-f(\vec{k}',t)\right]\Theta(\vec{k},\vec{k}')\frac{d\vec{k}'}{(2\pi)^3}\left[\frac{2d\vec{k}}{(2\pi)^3}\right]=a\left[\frac{2d\vec{k}}{(2\pi)^3}\right]$$

(5) 单位时间内由于碰撞而进入 $d\vec{k}$态的电子数为

$$\int_{\vec{k}'} f(\vec{k}',t)\left[1-f(\vec{k},t)\right]\Theta(\vec{k}',\vec{k})\frac{d\vec{k}'}{(2\pi)^3}\left[\frac{2d\vec{k}}{(2\pi)^3}\right]=b\left[\frac{2d\vec{k}}{(2\pi)^3}\right]$$

$$a=\int_{\vec{k}'} f(\vec{k},t)\left[1-f(\vec{k}',t)\right]\Theta(\vec{k},\vec{k}')\frac{d\vec{k}'}{(2\pi)^3}$$

$$b=\int_{\vec{k}'} f(\vec{k}',t)\left[1-f(\vec{k},t)\right]\Theta(\vec{k}',\vec{k})\frac{d\vec{k}'}{(2\pi)^3}$$

$$\left(\frac{\partial n}{\partial t}\right)_C = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_C \left[\frac{2d\vec{k}}{(2\pi)^3}\right] = (b-a)\left[\frac{2d\vec{k}}{(2\pi)^3}\right] \qquad \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_C = b-a$$

如果系统处于稳定状态，则 $\frac{\partial f}{\partial t}=0$ 即 $\left.\frac{\partial f}{\partial t}\right|_{碰}+\left.\frac{\partial f}{\partial t}\right|_{漂}=0$

$$\left.\frac{\partial f}{\partial t}\right|_{漂} = -\dot{\vec{r}}\nabla_{\vec{r}} f - \dot{\vec{k}}\nabla_{\vec{k}} f \qquad \left.\frac{\partial f}{\partial t}\right|_{碰} = b-a$$

$$\boxed{\dot{\vec{r}}\nabla_{\vec{r}} f + \dot{\vec{k}}\nabla_{\vec{k}} f = b-a}$$

它是一个微分—积分方程。由于难于求出此方程的解，因此常采用近似方法。最常用的方法为弛豫时间近似方法。

6.4.2 弛豫时间近似

1.无外场，无温度梯度 $\left.\frac{\partial f}{\partial t}\right|_{漂} = 0$

电子的分布函数偏离了平衡分布，系统

依赖碰撞恢复平衡分布 $f = f_0 + (\Delta f)_0$

$(\Delta f)_0$表示分布函数对平衡的偏离

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \left.\frac{\partial f}{\partial t}\right|_{碰} = -\frac{f - f_0}{\tau(k)}$$

$$\frac{\partial f}{\partial t}=\left.\frac{\partial f}{\partial t}\right|_{\text{碰}}=-\frac{f-f_0}{\tau(k)}$$

式中 f_0 是平衡时的费米—狄拉克分布函数 τ 是一个参量，称为弛豫时间，是 k 的函数。

总之有了外场和温度梯度，系统的分布才会偏离平衡，无休止的漂移；有了碰撞，就会使漂移受到遏制，被限制在一定程度而达到稳定分布。

2.外场和温度梯度存在

$$\boxed{\dot{\vec{r}}\nabla_{\vec{r}} f+\dot{\vec{k}}\nabla_{\vec{k}} f=b-a=-\frac{f-f_0}{\tau}}$$

$$\dot{\vec{r}}=\frac{1}{\hbar}\nabla_{\vec{k}}E \quad \nabla_r f=\frac{\partial f}{\partial T}\nabla_r T \quad \dot{\vec{k}}=-\frac{e}{\hbar}(\vec{\varepsilon}+\vec{v}\times\vec{B})$$

玻尔兹曼方程为:

$$\frac{1}{\hbar}(\nabla_{\vec{k}}E\cdot\nabla T)\frac{\partial f}{\partial T}-\frac{e}{\hbar}(\vec{\varepsilon}+\vec{v}\times\vec{B})\cdot\nabla_{\vec{k}} f=-\frac{f-f_0}{\tau(k)}$$

§6.6纯金属的电导率和热导率

6.6.1 纯金属的电导率

电流密度 $\vec{j} = \sigma \vec{E}$

电导率

电流密度：某点电流密度大小等于通过与该点场强方向垂直的单位截面积的电流强度。

电流密度可用垂直于电流方向单位时间通过单位面积的电子数来计算。

按经典理论 $j = ne\bar{v}$

$$\vec{j} = \int -ev(\vec{k})\, f(\vec{k}) \frac{2}{(2\pi)^3} \mathrm{d}\vec{k}$$

此处设金属的体积为单位体积。

那么 $f(\vec{k}) = ?$

1.分布函数

设均匀金属，无温度梯度，只有弱电场

玻尔兹曼方程

$$\frac{1}{\hbar}(\nabla_{\vec{k}}E\cdot\nabla T)\frac{\partial f}{\partial T}-\frac{e}{\hbar}(\vec{\varepsilon}+\vec{v}\times\vec{B})\cdot\nabla_{\vec{k}}f=-\frac{f-f_0}{\tau(k)}$$

$$\vec{B}=0 \qquad \nabla T=0 \qquad f=f_0+\frac{e\tau}{\hbar}\vec{\varepsilon}\cdot\nabla_{\vec{k}}f$$

外电场一般总是比原子内部的电场小得多，可以认为 f 偏离平衡分布 f_0 不大，上式右边的 f 可用 f_0 代替所以

$$f=f_0+\frac{e\tau}{\hbar}\vec{\varepsilon}\cdot\nabla_{\vec{k}}f_0$$

$$\boxed{f = f_0 + \frac{e\tau}{\hbar}\vec{\varepsilon}\cdot\nabla_{\vec{k}} f_0}$$

根据泰勒定理，上式可以看成式

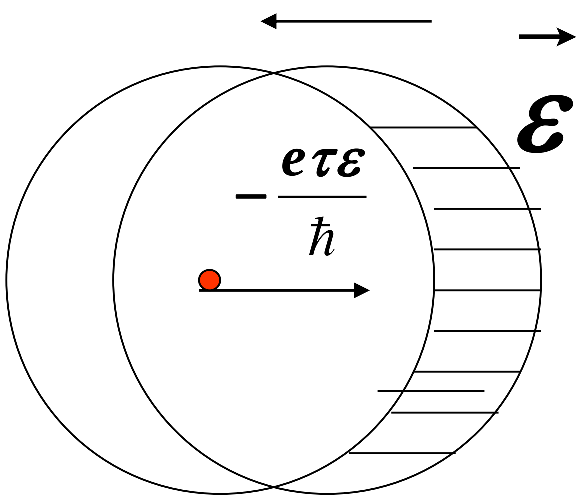
$$f(\vec{k}) = f_0(\vec{k} + \frac{e\tau}{\hbar}\vec{\varepsilon}) = f_0(\vec{k} - \frac{-e\tau}{\hbar}\vec{\varepsilon})$$ 泰勒展开的结果

上式说明，当施加电场后，波矢空间内稳定态的电子分布波函数，是平衡态分布函数 $f_0(\vec{k})$ 发生刚性平移产生的。

如果平衡态 $f(\vec{k})$ 对应一个费米球分布，

则稳定态 $f(\vec{k})$ 也对应一个费米球分布，

球心沿电场相反的方向刚性移动 $-\dfrac{e\tau}{\hbar}\vec{\varepsilon}$



$$\nabla_{\vec{k}} f_0 = \frac{\partial f_0}{\partial E}\frac{\partial E}{\partial k_x}\vec{i} + \frac{\partial f_0}{\partial E}\frac{\partial E}{\partial k_y}\vec{j} + \frac{\partial f_0}{\partial E}\frac{\partial E}{\partial k_z}\vec{k} \quad = \frac{\partial f_0}{\partial E}\nabla_{\vec{k}} E = \hbar\vec{v}_{\vec{k}}\frac{\partial f_0}{\partial E}$$

$$f_{(\vec{k})} = f_0 + e\tau(\vec{\varepsilon}\cdot\vec{v})\frac{\partial f_0}{\partial E}$$

2.电流密度

$$\vec{j} = -\frac{2}{(2\pi)^3}\int e\vec{v}f(\vec{k})\mathrm{d}\vec{k} = -\frac{e}{4\pi^3}\int \vec{v}\left[f_0 + e\tau(\vec{\varepsilon}\cdot\vec{v})\frac{\partial f_0}{\partial E}\right]\mathrm{d}\vec{k}$$

由于 f_0 是波矢的偶函数，$\vec{\mathrm{v}}$ 是波矢的奇函数，所以上式积分中的第一部分为零，

$$\vec{j} = -\frac{e^2}{4\pi^3}\int \tau\vec{v}(\vec{\varepsilon}\cdot\vec{v})\frac{\partial f_0}{\partial E}\mathrm{d}\vec{k} \quad = -\frac{e^2}{4\pi^3}\int \tau\vec{v}(\vec{\varepsilon}\cdot\vec{v})\frac{\partial f_0}{\partial E}\frac{\mathrm{d}S\mathrm{d}E}{\left|\nabla_{\vec{k}}E\right|}$$

$-\dfrac{\partial f_0}{\partial E} = \delta(E - E_{\mathrm{F}})$，所以积分的贡献主要来自 $E=E_{\mathrm{F}}$ 附近，这样上述积分简化为在费米面 S_{F} 上的面积分。

$$\vec{j} = \frac{e^2}{4\pi^3} \int_{s_F} \tau \vec{v}(\vec{\varepsilon} \cdot \vec{v}) \frac{\mathrm{d}s}{\left|\nabla_{\vec{k}} E\right|}$$

如果外电场沿x轴方向，则上式变为

$$j_x = \frac{e^2}{4\pi^3} \int_{s_F} \tau v_x^2 \frac{\mathrm{d}s}{\left|\nabla_{\vec{k}} E\right|} \varepsilon_x$$

将上式与立方晶系金属中电流与电场的关系式

$$\begin{bmatrix} j_x \\ j_y \\ j_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sigma & 0 & 0 \\ 0 & \sigma & 0 \\ 0 & 0 & \sigma \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \varepsilon_z \end{bmatrix}$$

比较可得到立方结构金属的电导率

$$\boxed{\sigma = \frac{e^2}{4\pi^3} \int_{s_F} \tau v_x^2 \frac{\mathrm{d}s}{\left|\nabla_{\vec{k}} E\right|}}$$

由此可见，对金属电导有贡献的只是费米面附近的电子，这一点与电子对比热的贡献类似。

$$\boxed{\sigma = \frac{e^2}{4\pi^3}\int_{s_F} \tau v_x^2 \frac{\mathrm{d}s}{\left|\nabla_{\vec{k}} E\right|}}$$

如果金属电子的等能面是球面，则

$$E = \frac{1}{2}m^*(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = \frac{1}{2}m^* v^2,$$

在费米面上积分 $v_x^2 = \frac{1}{3}v_F^2$

$$v = \frac{1}{\hbar}\nabla_{\vec{k}} E = \frac{\hbar k}{m^*} \qquad \left|\nabla_{\vec{k}} E\right| = \hbar v$$

$$\sigma = \frac{e^2}{4\pi^3}\int_{s_F} \tau v_x^2 \frac{\mathrm{d}s}{\left|\nabla_{\vec{k}} E\right|} = \frac{e^2}{4\pi^3}\tau_F \frac{1}{3}v_F^2 \frac{4\pi k_F^2}{\hbar v_F} = \frac{e^2\tau_F}{3\pi^2} v_F \frac{k_F^2}{\hbar}$$

$$\sigma = \frac{e^2}{4\pi^3}\int_{s_F} \tau v_x^2 \frac{ds}{\left|\nabla_{\vec{k}} E\right|} = \frac{e^2}{4\pi^3}\tau_F \frac{1}{3} v_F^2 \frac{4\pi k_F^2}{\hbar v_F} = \frac{e^2 \tau_F}{3\pi^2} v_F \frac{k_F^2}{\hbar}$$

$$= \frac{e^2 \tau_F}{3\pi^2}\frac{k_F^3}{m^*} = \frac{e^2 \tau_F n}{m^*}$$

$$\boxed{k_F = (3n\pi^2)^{1/3}}$$

$$\boxed{\sigma = \frac{ne^2 \tau_F}{m^*}}$$

$$\boxed{\rho = \frac{m^*}{ne^2 \tau_F}}$$

§ 6.7 电子与晶格相互作用

电子与晶格相互作用 $\Longrightarrow$ 电子与声子相互作用

此处只讨论每个原胞包含一个原子的情况。

6.7.1 电子与晶格相互作用满足能量守恒

设格点 $\vec{R}_n$处的原子实在其平衡位置时，其原子势场为 $V\left(\vec{r}-\vec{R}_n\right)$

t 时刻，$\vec{R}_n$ 处原子的位移为 $\vec{\mu}_n$

若原子势场随原子的位移作刚性变化，则势场变为：

$$V\left(\vec{r}-\vec{R}_n-\vec{\mu}_n\right)$$

$$\Delta V_n = V\left(\vec{r}-\vec{R}_n-\vec{\mu}_n\right) - V\left(\vec{r}-\vec{R}_n\right) = -\vec{\mu}_n \cdot \nabla V\left(\vec{r}-\vec{R}_n\right)$$

设 $\vec{\mu}_n = \vec{e} A \cos\left(\vec{q} \cdot \vec{R}_n - \omega t\right)$

A表示振幅，$\vec{e}$ 表示振动方向上的单位矢量。

哈密顿量的变化为：

$$\Delta H = \sum_n \Delta V_n = -\sum_n \vec{\mu}_n \cdot \nabla V\left(\vec{r} - \vec{R}_n\right)$$

$$= -A \sum_n \cos\left(\vec{q} \cdot \vec{R}_n - \omega t\right) \vec{e} \cdot \nabla V\left(\vec{r} - \vec{R}_n\right)$$

$$= -\frac{A}{2} \mathrm{e}^{-i\omega t} \sum_n \mathrm{e}^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_n} \, \vec{e} \cdot \nabla V\left(\vec{r} - \vec{R}_n\right)$$

$$- \frac{A}{2} \mathrm{e}^{i\omega t} \sum_n \mathrm{e}^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}_n} \, \vec{e} \cdot \nabla V\left(\vec{r} - \vec{R}_n\right)$$

由微扰论知：

跃迁矩阵元：$H_{kk'} = \langle k|\Delta H|k'\rangle = \int \psi_k^*(\vec{r})\Delta H \psi_{k'}(\vec{r})\mathrm{d}\vec{r}$

跃迁概率：

$$\Theta(\vec{k},\vec{k}') = \frac{4|H_{kk'}|^2 \sin^2 \frac{1}{2}\left[\frac{E(\vec{k})-E(\vec{k'})}{\hbar} \pm \omega\right]t}{[E(\vec{k})-E(\vec{k'}) \pm \hbar\omega]^2}$$

跃迁概率最大的条件：

$E(\vec{k'}) = E(\vec{k}) + \hbar\omega$　　电子吸收一个声子的散射；

或 $E(\vec{k'}) = E(\vec{k}) - \hbar\omega$　　电子发射一个声子的散射；