- 晶体中电子在能级上的统计分布？
- T无限接近0K时，费米能级含义？
- T大于0K时，费米能级含义？
- 晶体中电子化学势含义？
- 定性说明为什么金属中费米能级随温度增加而减少？
- 定性说明为什么晶体中电子在绝对0K下，平均动能不等于零。

电子热容量

经典电子论：

能量均分定理，N个电子的能量 $3Nk_BT/2$

对热容量的贡献 $3Nk_B/2$

电子摩尔比热的贡献与晶格振动对比热的贡献在同一数量级。

$$U = R(E_F^0) + \frac{\pi^2}{6} R'(E_F^0)(k_B T)^2 + \{-[\frac{d}{dE} \ln N(E)]_{E_F^0} + [\frac{d}{dE} \ln R'(E)]_{E_F^0}\}$$

金属中电子总能量： $U = \int_0^{\infty} Ef(E)N(E)dE$

引入函数： $R(E) = \int_0^{E} EN(E)dE$

——能量E以下的量子态被电子填满时的总能量。

应用分部积分 $U = \int_0^{\infty} R(E)(-\frac{\partial f}{\partial E})dE$

$$U = R(E_F^0) + R'(E_F^0)(E_F - E_F^0) + \frac{\pi^2}{6} R''(E_F^0)(k_B T)^2$$

将 $E_F = E_F^0 \{1 - \frac{\pi^2}{6E_F^0}[\frac{d}{dE} \ln N(E)]_{E_F^0} (k_B T)^2$ 代入

$$U = R(E_F^0) + \frac{\pi^2}{6} R'(E_F^0)(k_B T)^2 \left\{ -\left[\frac{d}{dT} lnN(E)\right]_{E_F^0} + \left[\frac{d}{dT} lnR'(E)\right]_{E_F^0} \right\}$$

$$U = R(E_F^0) + \frac{\pi^2}{6} R'(E_F^0)(k_B T)^2 \left\{ -\left[\frac{d}{dT} lnN(E)\right]_{E_F^0} + \left[\frac{d}{dT} lnR'(E)\right]_{E_F^0} \right\}$$

$$R(E) = \int_0^E EN(E)dE, \quad R'(E) = EN(E)$$

简化为：$U = R(E_F^0) + \frac{\pi^2}{6} N(E_F^0)(k_B T)^2$

$R(E_F^0)$为$0K$时电子的总能量。

$\frac{\pi^2}{6} N(E_F^0)(k_B T)^2$为热激发能。

此结果表明，在温度T，只有E_F^0附近$k_B T$的能量范围内的电子受到热激发，激发能近似为$k_B T$。

电子热容量：$C_V = \left[\frac{\pi^2}{3} N(E_F^0)(k_B T)\right] k_B$

以自由电子为例 $N(E)=4\pi V(\frac{2m}{h^2})^{3/2}E^{1/2}$

$$N(E_F^0)=4\pi V(\frac{2m}{h^2})^{3/2}{E_F^0}^{1/2}$$

$$E_F^0=\frac{\hbar^2}{2m}(3n\pi^2)^{2/3}$$

$$N(E_F^0)=\frac{3}{2}\frac{N}{E_F^0}$$

$$C_V=\left[\frac{\pi^2}{3}N(E_F^0)(k_BT)\right]k_B$$

$$C_V=N\frac{\pi^2}{2}\left(\frac{k_BT}{E_F^0}\right)k_B$$

经典理论：$\boldsymbol{C_V=3Nk_B/2}$

电子：$\dfrac{C_V}{C_{V,\text{经典}}}\sim\dfrac{k_BT}{E_F^0}$ $E_F^0=\dfrac{h^2}{2m}(3n\pi^2)^{2/3}$

低温，接近0K

$$\begin{cases}C_{V,\text{电子}}=\gamma T\\ C_{V,\text{原子，德拜}}=bT^3\end{cases}$$

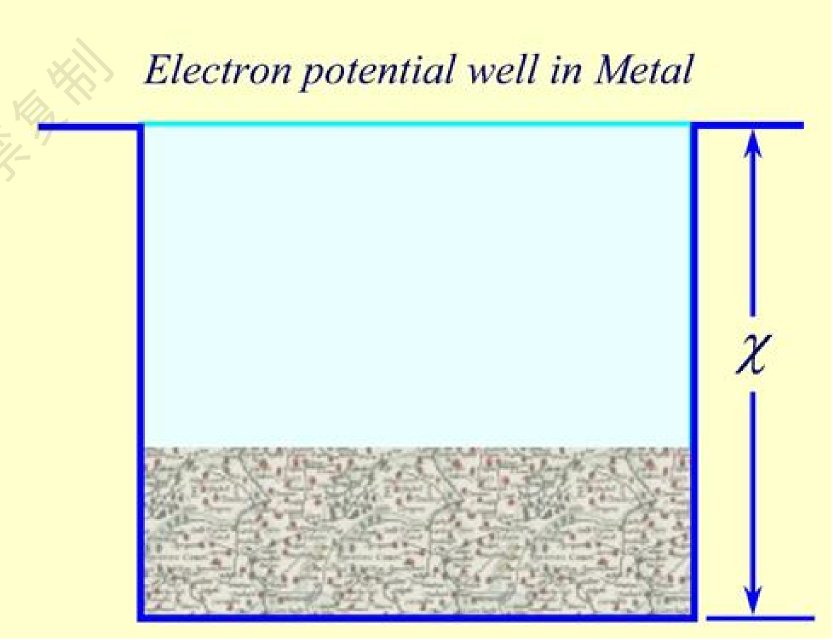
原子热容量：高温杜隆-珀替定律

$$C_V=3N_{\text{原子}}k_B$$

§ 6.2 功函数和接触势差

1. 热电子发射和功函数

热电子发射电流密度 $j \sim e^{-\frac{W}{k_B T}}$ **W** —— 功函数



金属中电子势阱高度为χ

—— 正离子的吸引

—— 电子从外界获得足够的能量，有可能脱离金属

—— 产生热电子发射电流

经典电子论热电子发射电流密度的计算

—— 电子服从麦克斯韦速率分布率

速度在 $\vec{v} \to \vec{v} + d\vec{v}$ 区间的电子数密度

$$dn = n_0 \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} d\vec{v} \qquad d\vec{v} = dv_x dv_y dv_z$$

—— 电子沿x方向发射，发射电流密度

$$j = n_0 \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} \int_{-\infty}^{+\infty} dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} dv_z \int_{\frac{1}{2}mv^2 > \chi} dv_x (-qv_x) e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}}$$

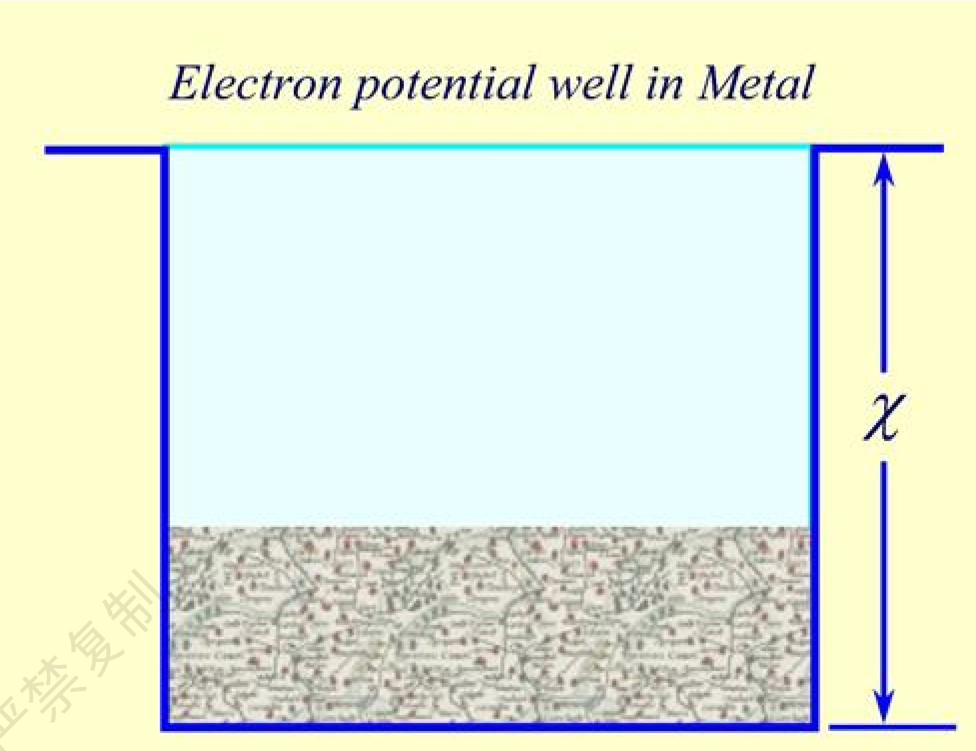
$$j = n_0\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} \int_{-\infty}^{+\infty} dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} dv_z \int_{\frac{1}{2}mv^2>\chi} dv_x(-qv_x)e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}}$$

$$j = -n_0 q\left(\frac{k_B T}{2\pi m}\right)^{1/2} e^{-\frac{\chi}{k_B T}}$$

——比较热电子发射电流密度 $j \sim e^{-\frac{W}{k_B T}}$

功函数 $W = \chi$

$$j = -n_0 q \left(\frac{k_B T}{2\pi m}\right)^{1/2} e^{-\frac{\chi}{k_B T}}$$



功函数 $W = \chi$

—— 经典电子论中的电子相当于导带中的电子，导带底与势阱对应

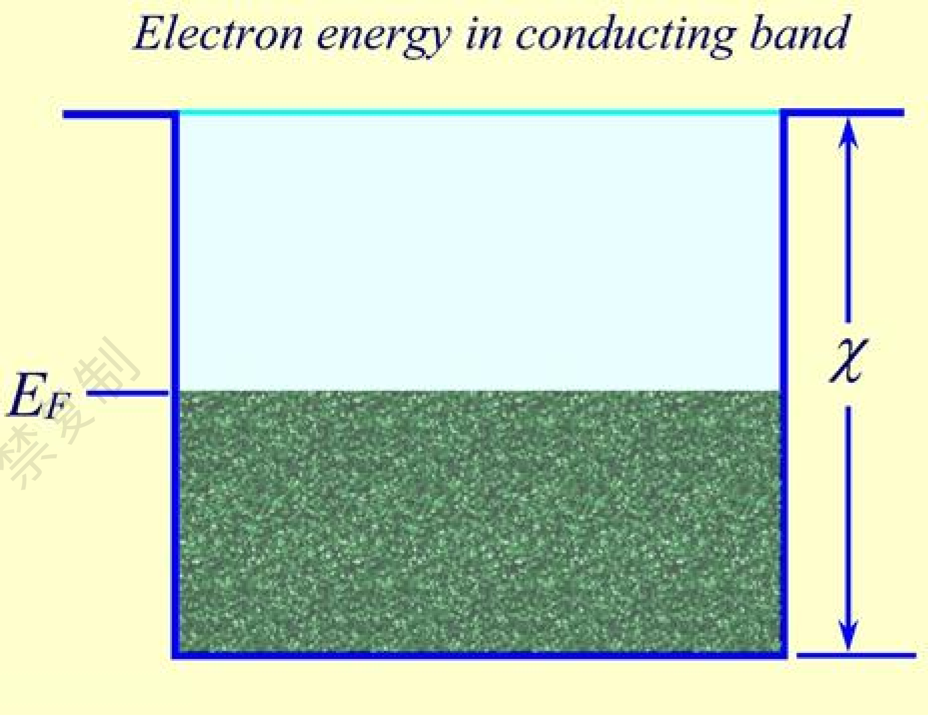
χ —— 导带底一个电子离开金属必须做的功

量子理论热电子发射电流密度的计算

—— 电子的能量 $E=\dfrac{\hbar^2k^2}{2m}$

—— 将电子看作准经典粒子

—— 电子的速度



$$\vec{v}(k)=\frac{1}{\hbar}\nabla_k E(\vec{k})=\frac{\hbar\vec{k}}{m}$$

$$E=\frac{1}{2}mv^2$$

单位体积（V=1）中，在 $d\vec{k} = dk_x dk_y dk_z$ 中量子态数

$$dZ = 2\cdot\frac{1}{(2\pi)^3}d\vec{k}$$

$$\vec{v}(k) = \frac{\hbar\vec{k}}{m}$$

对 $\vec{k} = \frac{1}{\hbar}m\vec{v}$ 两边微分

$$dk_x = \frac{1}{\hbar}mdv_x \qquad dk_y = \frac{1}{\hbar}mdv_y \qquad dk_z = \frac{1}{\hbar}mdv_z$$

$$dZ = 2\cdot(\frac{m}{2\pi\hbar})^3 d\vec{v}$$

$$d\vec{v} = dv_x dv_y dv_z$$

$$dZ = 2\cdot(\frac{m}{2\pi\hbar})^3 d\vec{v}$$

费米分布函数 $f(v) = \dfrac{1}{e^{(\frac{1}{2}mv^2 - E_F)/k_BT} + 1}$

平均电子数 $$dn = 2\cdot(\frac{m}{2\pi\hbar})^3 \frac{1}{e^{(\frac{1}{2}mv^2 - E_F)/k_BT} + 1} d\vec{v}$$

$$dn = 2\cdot(\frac{m}{2\pi\hbar})^3 e^{E_F/k_BT} e^{-mv^2/2k_BT} d\vec{v}$$

离开金属表面满足 $\dfrac{1}{2}mv^2 - E_F >> k_BT$

$$dn = 2\cdot\left(\frac{m}{2\pi\hbar}\right)^{3} e^{E_F/k_BT} e^{-mv^2/2k_BT} d\vec{v}$$

与经典结果 $$dn = n_0\left(\frac{m}{2\pi k_BT}\right)^{3/2} e^{-mv^2/2k_BT} d\vec{v}$$

$$j_{Classical} = -n_0 q\left(\frac{k_BT}{2\pi m}\right)^{1/2} e^{-\frac{\chi}{k_BT}}$$ 对比

$$2\cdot\left(\frac{m}{2\pi\hbar}\right)^{3} e^{E_F/k_BT} \xrightarrow{replace} n_0\left(\frac{m}{2\pi k_BT}\right)^{3/2}$$

$$j_{Quantum} = -\frac{4\pi m(k_B T)^2 q}{(2\pi\hbar)^3} e^{-\frac{\chi - E_F}{k_B T}}$$

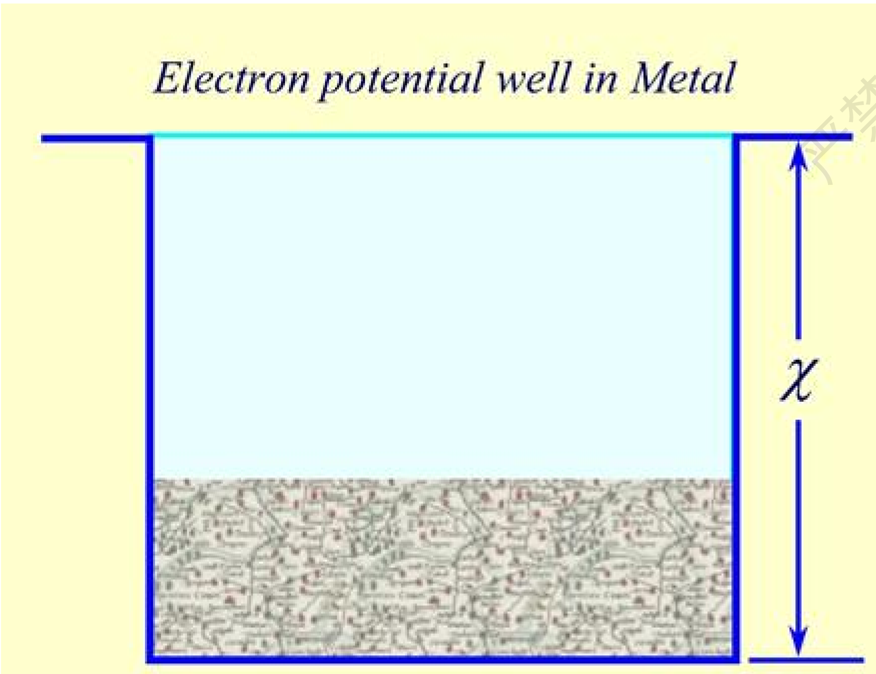
—— 比较热电子发射电流密度 $j \sim e^{-\frac{W}{k_B T}}$

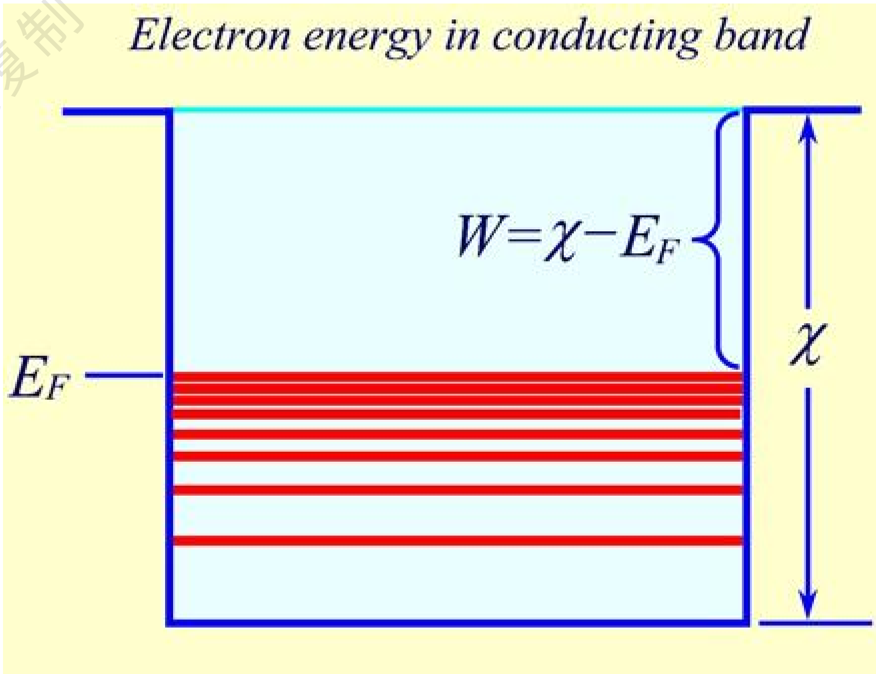
功函数 $W = \chi - E_F$

W —— 导带中费米能级附近的电子离开金属必须做的功

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

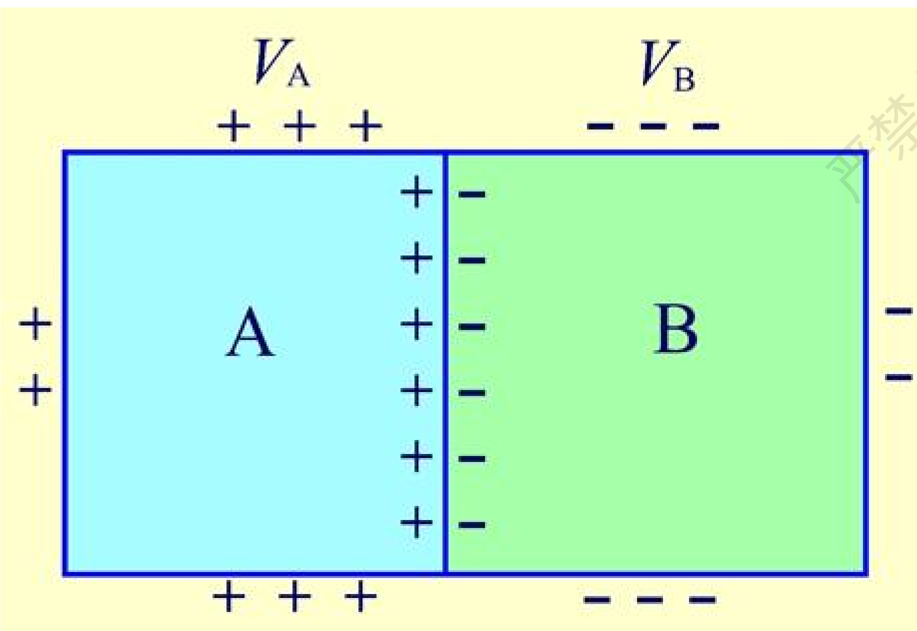
$$W = \chi \qquad\qquad W = \chi - E_F$$

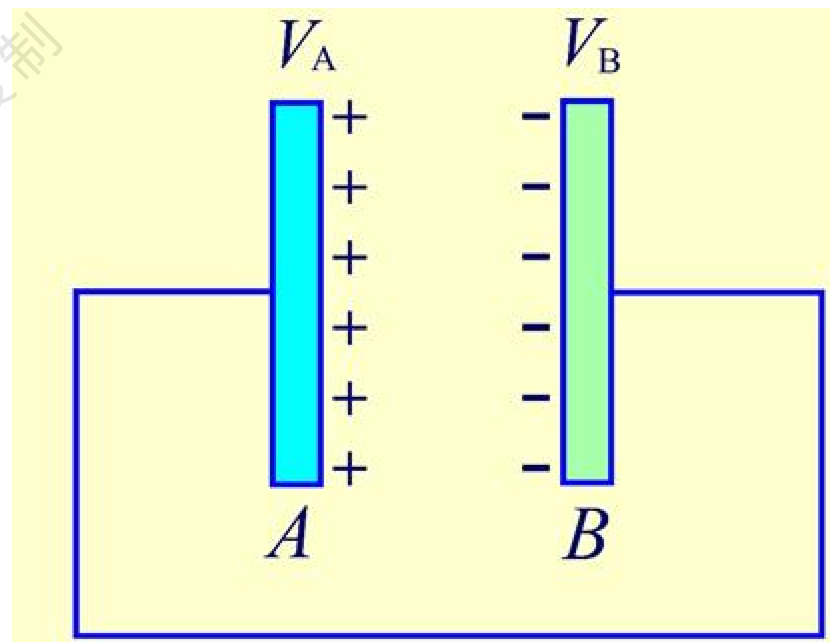


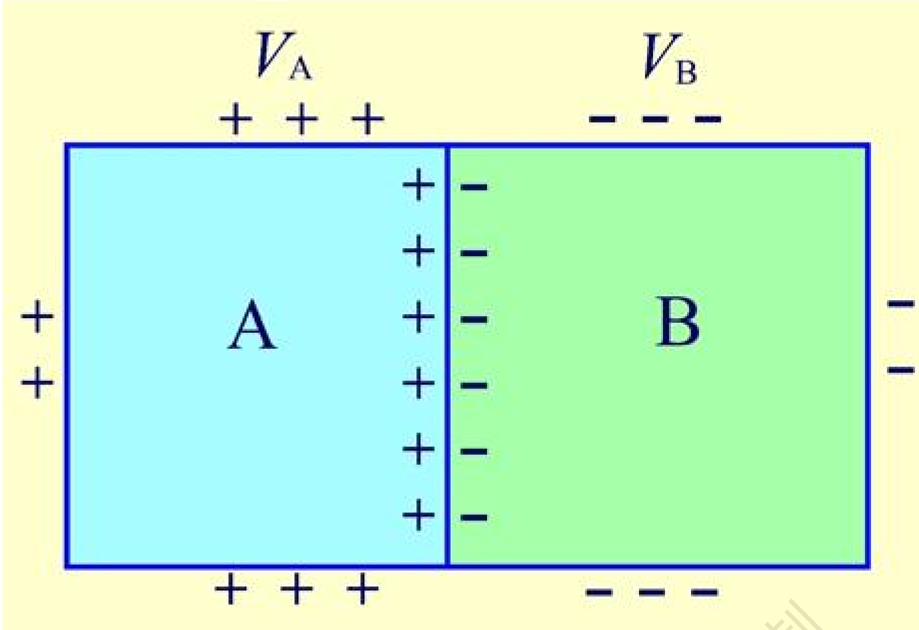


2. 不同金属中电子的平衡和接触电势

——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

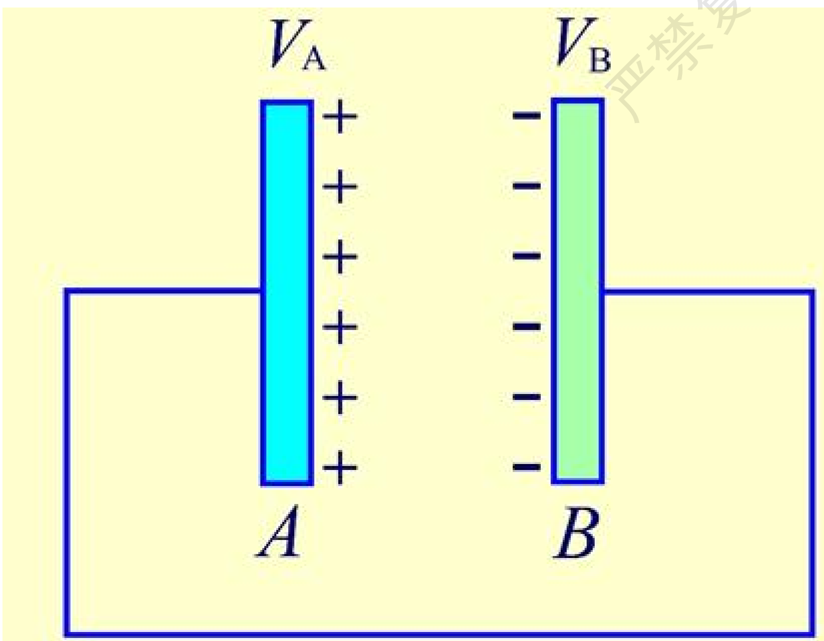




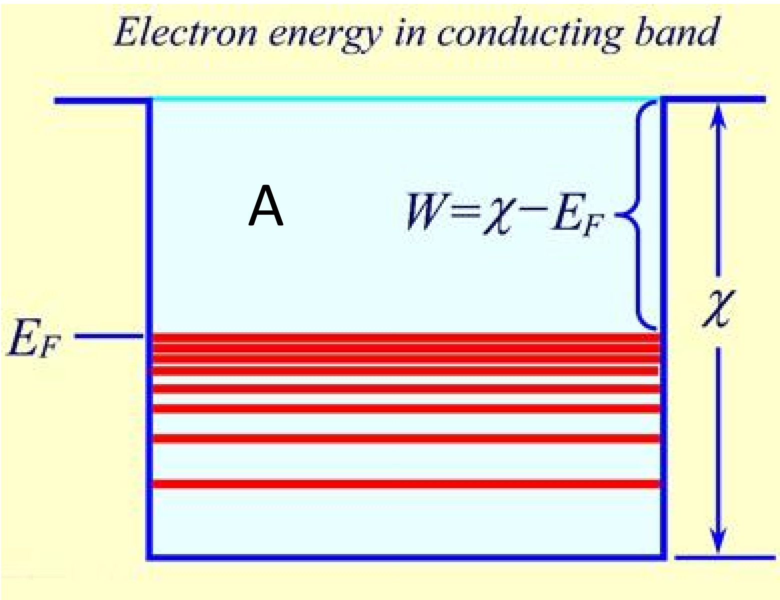


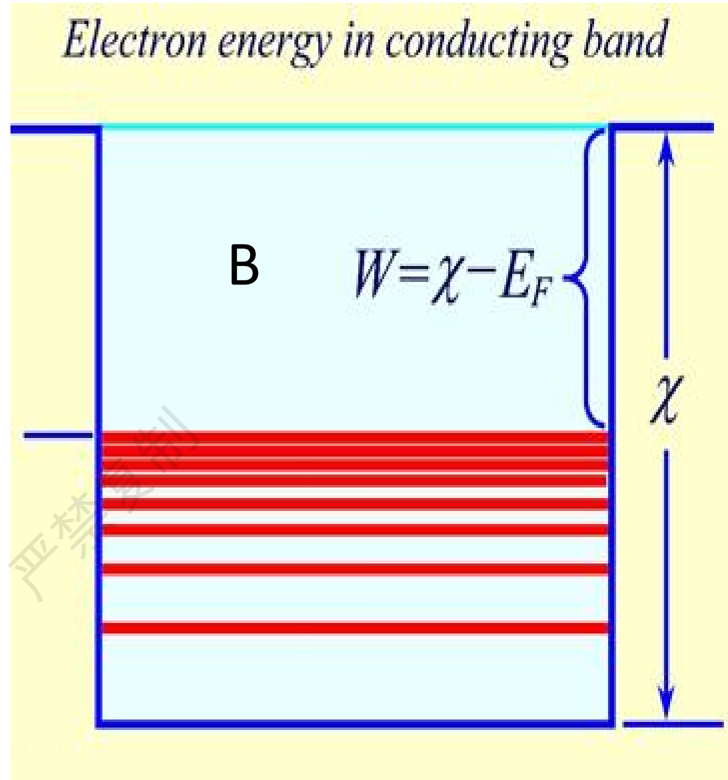
$$J \propto e^{-W/k_B T}$$

$$W_A < W_B$$



$$W_A < W_B$$


Electron energy in conducting band
A
$W=\chi-E_F$
χ
E_F


Electron energy in conducting band
B
$W=\chi-E_F$
χ

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

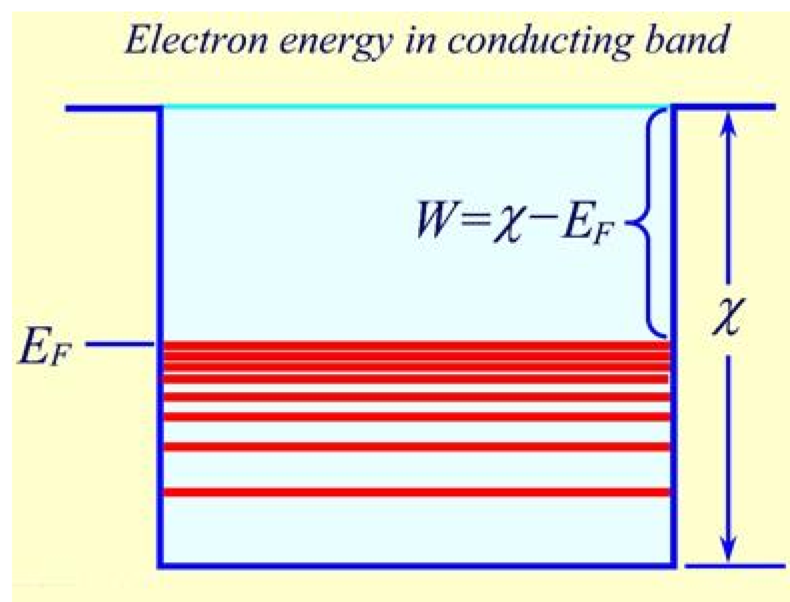
$$I_1 = \frac{4\pi m(k_B T)^2 q}{(2\pi\hbar)^3} e^{-\frac{W_A}{k_B T}}$$

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

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

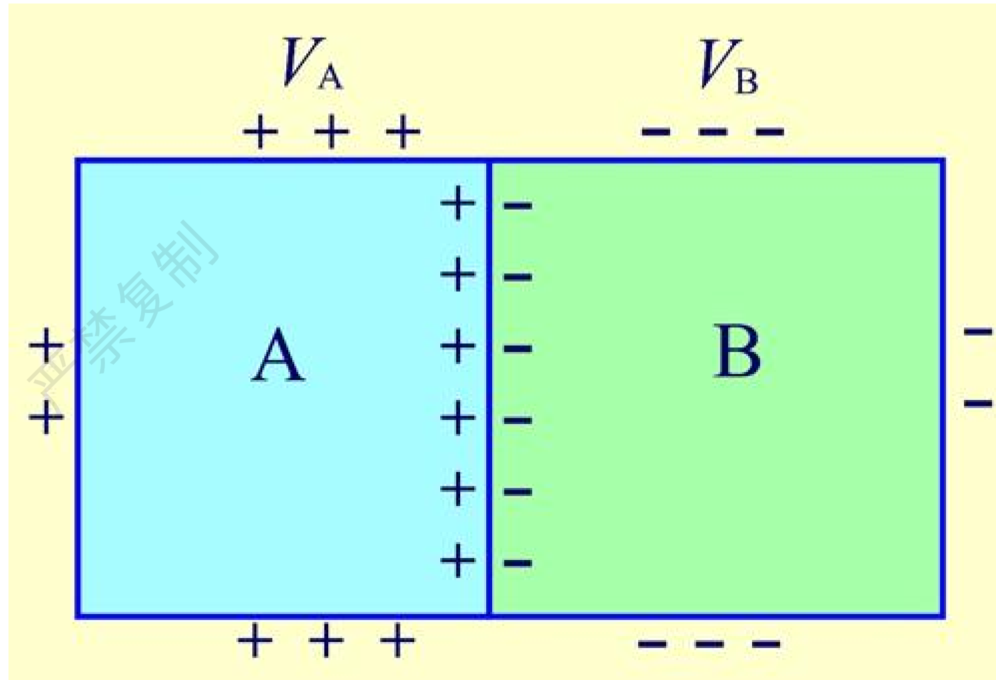
$$I_1 = \frac{4\pi m (k_B T)^2 q}{(2\pi\hbar)^3} e^{-\frac{W_A}{k_B T}} \qquad I_2 = \frac{4\pi m (k_B T)^2 q}{(2\pi\hbar)^3} e^{-\frac{W_B}{k_B T}}$$

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

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

—— A板接触面带正电

B板接触面带负电

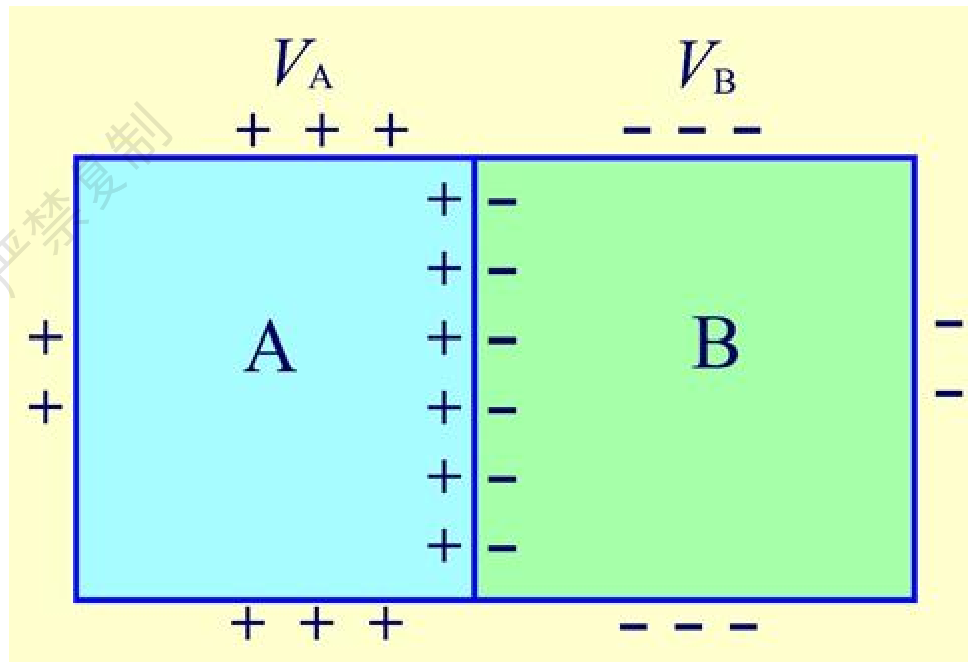


—— 金属的静电势 $\quad V_A > 0, \quad V_B < 0$

—— 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

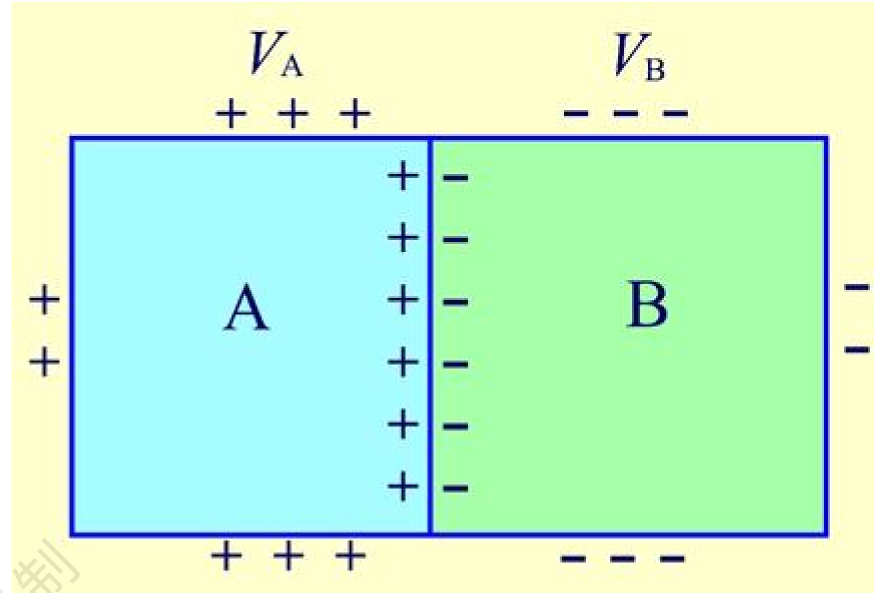


$$I_1' = \frac{4\pi m(k_B T)^2 q}{(2\pi\hbar)^3} e^{-\frac{W_A + qV_A}{k_B T}}$$

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

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

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



—— 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 $V_A - V_B = (W_B - W_A)/q$

—— 如果两种金属的导带底能级相同

—— 接触电势差来源于两块金属的费米能级不一样高

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

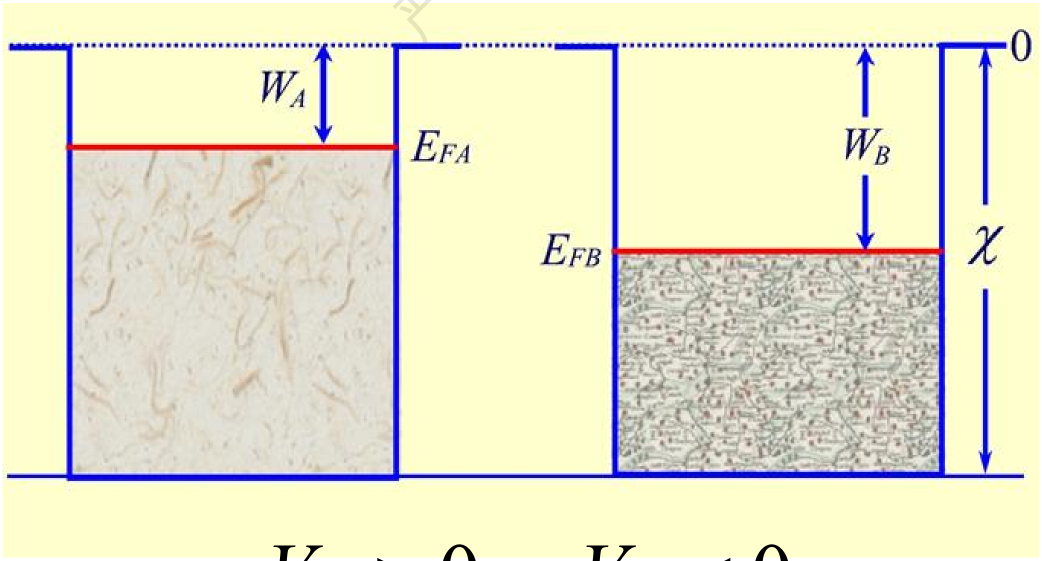
$$W_A = \chi_A - E_{FA}$$

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

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

—— 电子从费米能级较高的金属流向费米能级较低的金属

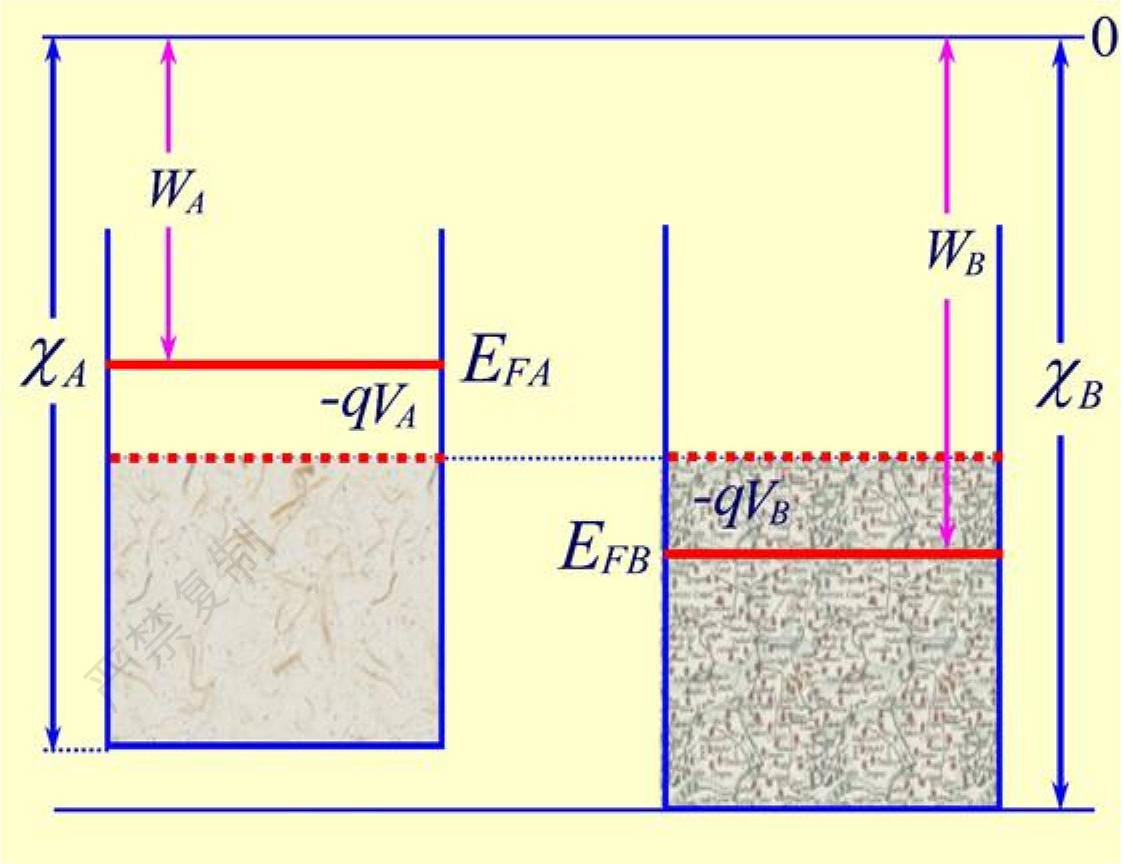
—— 达到平衡时，两块金属的费米能级相同，接触电势差补偿了原来两块金属的费米能级差



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

接触电势差

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



—— 如果两种金属的导带底能级不同

$$W_A = \chi_A - E_{FA}$$
$$W_B = \chi_B - E_{FB}$$

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

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。

温差电动势：金属塞贝克效应机理

①**电子从热端向冷端的扩散**。

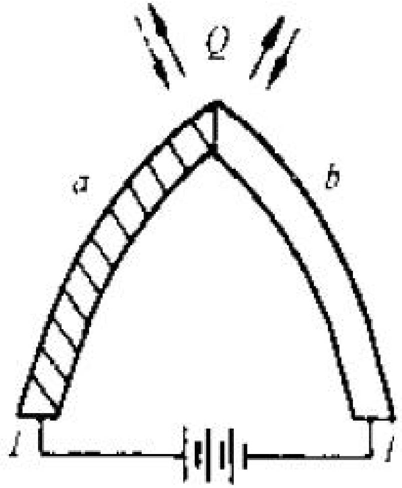
②**电子自由程的影响**。

热端平均自由程大：金属Al、Mg、Pd、Pt等。

热端平均自由程小：金属Cu、Au、Li等。

金属泊尔贴效应（Pettier Effect）

吸收或放出的热量，只与两种导体的性质及接头的温度有关，而与导体其它部分的情况无关。



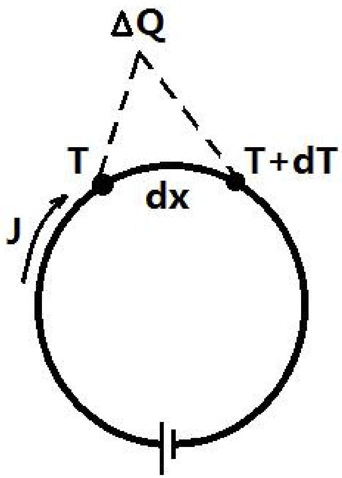
$$\frac{dH}{dt} = J\pi_{ab}$$

$\pi_{ab}(T)$为泊尔帖系数。

泊尔帖效应可逆性。

泊尔帖系数是温度的函数。

汤姆逊效应



温度梯度的均匀导体中通有电流时，导体中除了产生和电阻有关的焦耳热以外，还要吸收或放出热量。

在单位时间和单位体积内吸收或放出的热量与电流密度和温度梯度成比例。

$$\frac{dH}{dt} = \sigma_{aT} J_x \frac{dT}{dx}$$

σ_{aT}称为导体a的汤姆逊系数，单位V/K，其值随导体与温度而异。汤姆逊效应也是可逆的。