晶体中电子的速度、加速度和有效质量

1.电子运动速度 $\boxed{\vec{v}_k = \frac{1}{\hbar}\nabla_{\vec{k}} E(\vec{k})}$ $\vec{v}(-\vec{k}) = -\vec{v}(\vec{k})$

2.电子有效质量与加速度

$$\begin{bmatrix} a_x \\ a_y \\ a_z \end{bmatrix} = \frac{1}{\hbar^2}\begin{bmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial k_x^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_z} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial k_y \partial k_x} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_y^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_y \partial k_z} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial k_z \partial k_x} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_z \partial k_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_z^2} \end{bmatrix}\begin{bmatrix} F_x \\ F_y \\ F_z \end{bmatrix}$$

$$\boxed{\frac{1}{m^*_{\alpha\beta}} = \frac{1}{\hbar^2}\frac{\partial^2 E}{\partial k_\alpha \partial k_\beta}}$$

$$\vec{a} = \frac{1}{m^*}\vec{F}$$

有效质量m^*是固体物理学中的一个重要的概念。

（1）m^*不是电子的惯性质量，而是能量周期场中电子受外力作用时，在外力与加速度的关系上相当于牛顿力学中的惯性质量；

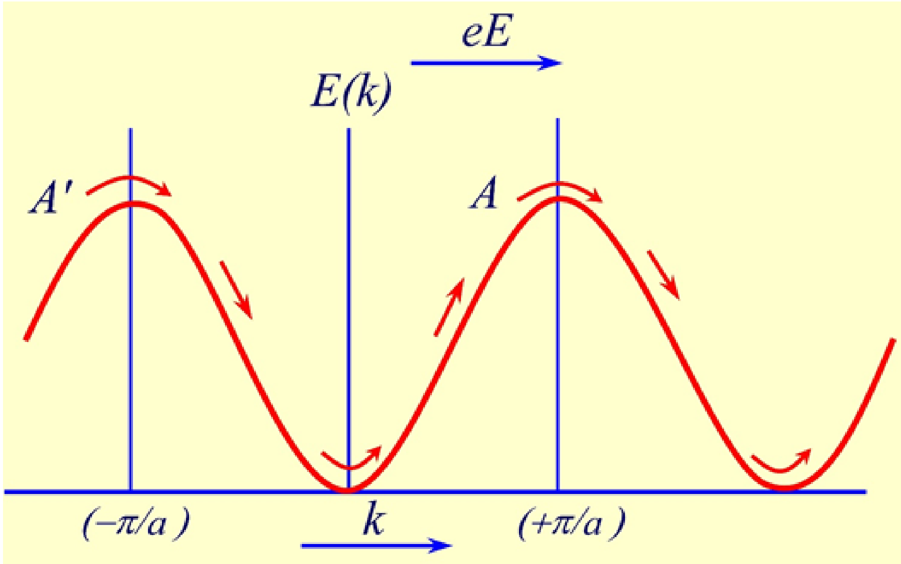
（2）m^*不是一个常数，而是$\vec{k}$的函数。一般情况下，它是一个张量，只有特殊情况下，它才可化为一标量的形式

（3）m^*可以是正值，也可以是负值，特别有意义的是：在能带底附近，m^*总是正值，表示电子从外场得到的动量多于电子交给晶格的动量，而在能带顶附近，m^*总是负的，表示电子从外场得到的动量少于电子交给晶格的动量。

在外加电场作用下电子的运动

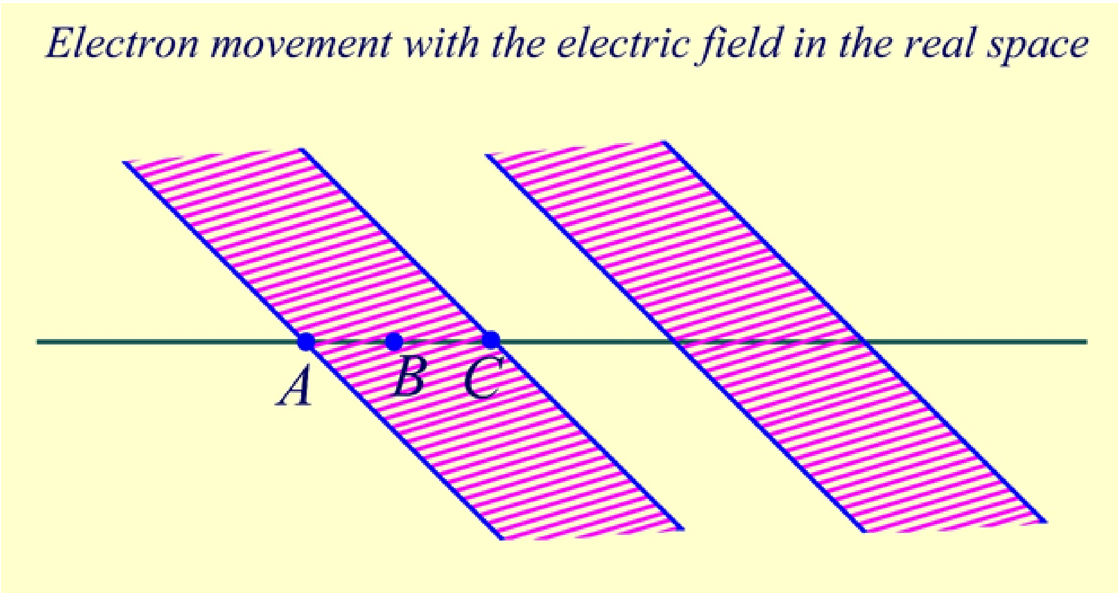
k空间的运动

$$\frac{\hbar dk}{dt} = F$$



实空间的运动

$$v(k) = \frac{2J_1 a}{\hbar}\sin(a\frac{1}{\hbar}Ft)$$



第六章

金属电子论

§ 6.1 费米统计和电子热容量

—— 能带理论是一种单电子近似，每一个电子的运动近似看作是独立的，具有一系列确定的本征态

—— 一般金属只涉及导带中的电子，所有电子占据的状态都在一个能带内

1. 费米分布函数

电子气体服从泡利不相容原理和费米—狄拉克统计

—— 热平衡下时，能量为**E**的本征态被电子占据的几率

$$f(E)=\frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{k_BT}}+1}$$

$$f(E)=\frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{k_BT}}+1}$$ —— 费米分布函数

物理意义：能量为**E**的本征态上电子的数目

—— 平均占有数

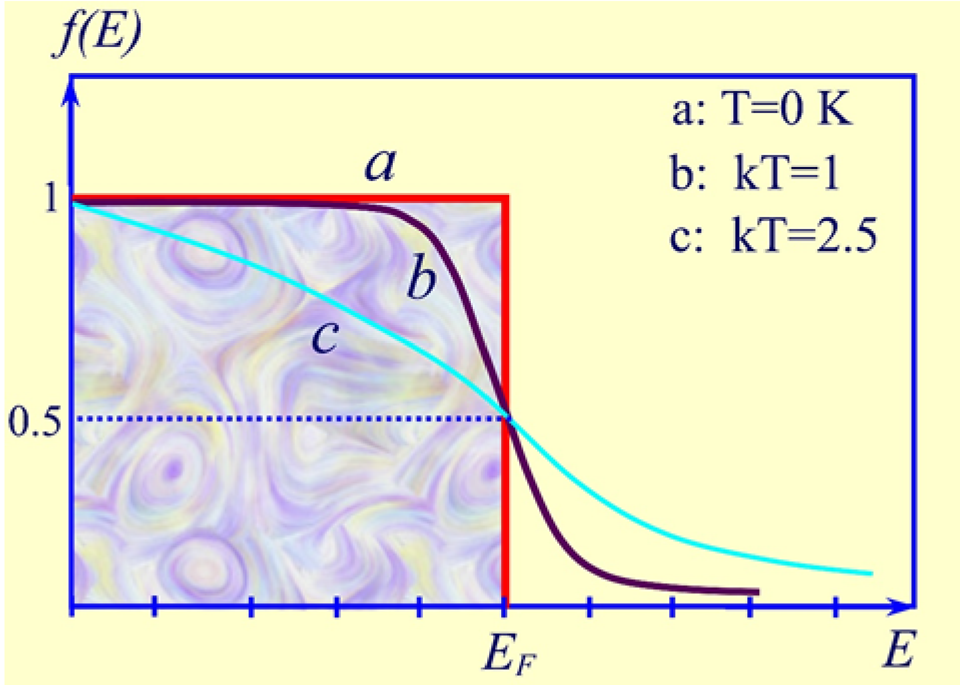
E_F 费米能量或化学势

—— 体积不变时，系统增加一个电子所需的自由能

电子的总数 $N=\sum_i f(E_i)$ —— 对所有的本征态求和

费米分布函数

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{k_B T}} + 1}$$



1) $T > 0K$

电子填充能量 $E = E_F$ 几率

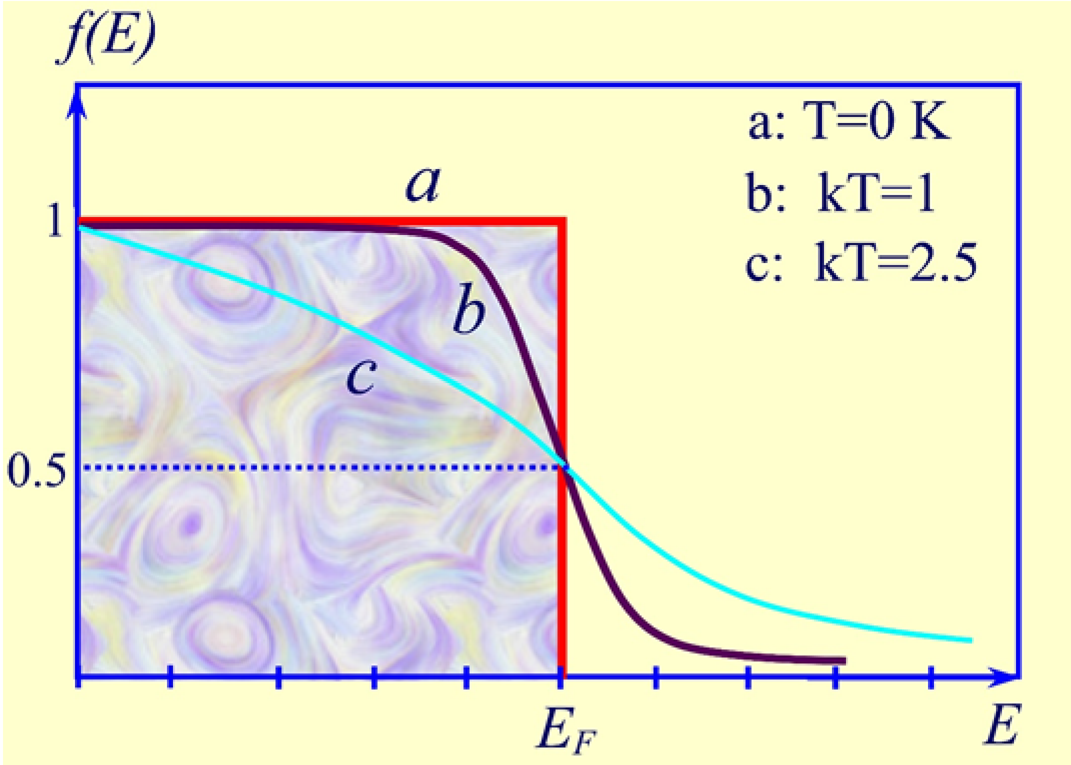
$$f(E_F) = 1/2$$

$E - E_F > several\ k_B T$ $\quad e^{\frac{E-E_F}{k_B T}} >> 1 \quad f(E) \approx 0$

$E - E_F < several\ k_B T$ $\quad e^{\frac{E-E_F}{k_B T}} << 1 \quad f(E) \approx 1$

费米分布函数

$$f(E)=\frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{k_BT}}+1}$$



2) $T=0K$

$E<E_F$ $\quad f(E)=1$

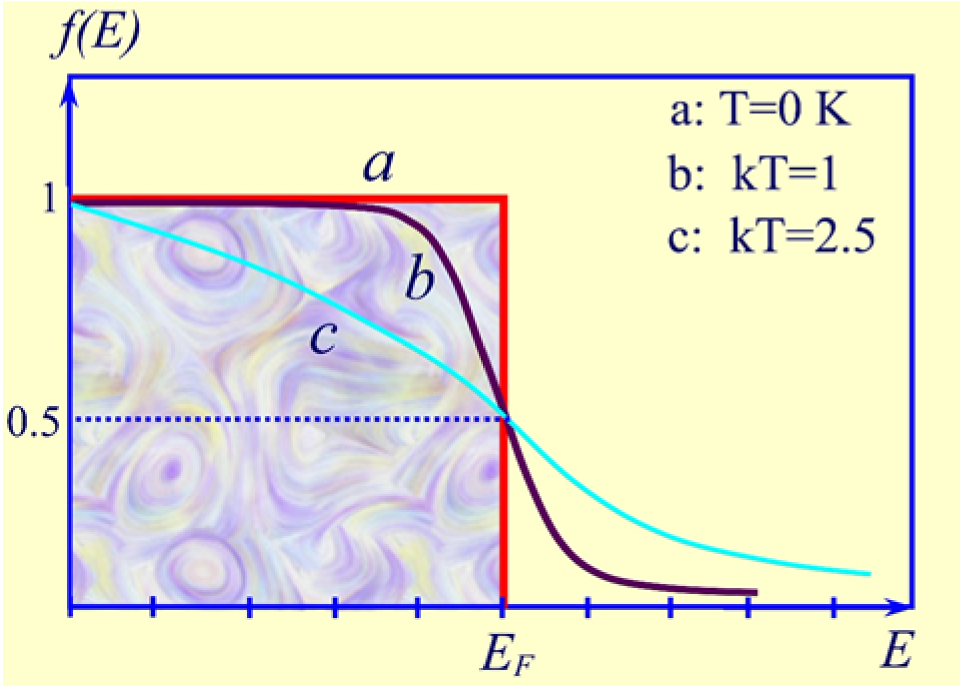
$E>E_F$ $\quad f(E)=0$

3) 在较低温度时，分布函数在 $E=E_F$ 处发生很大变化

费米分布函数

$$f(E)=\frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{k_BT}}+1}$$

能量变化范围



$$f(E \ll E_F)=1 \longrightarrow f(E \gg E_F)=0$$

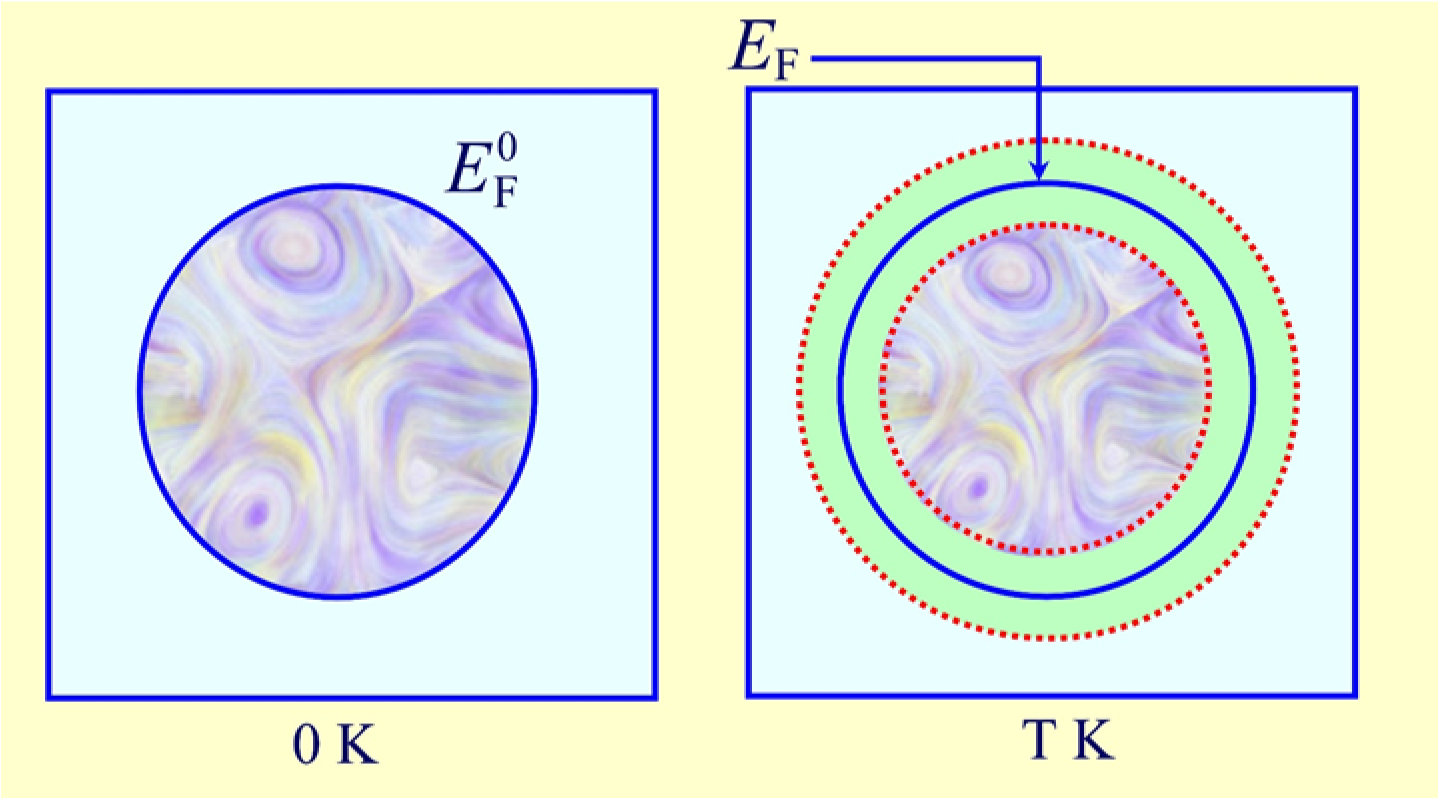
任何温度下，该能量范围约为 $\pm k_BT$

—— 温度上升，能量变化范围变宽

k空间的费米面 $E = E_F$

$T = 0\ K$ 的费米面内所有状态均被电子占有

$T \neq 0\ K$ 费米能量降低，一部分电子被激发到费米面外附近



2. E_F 的确定

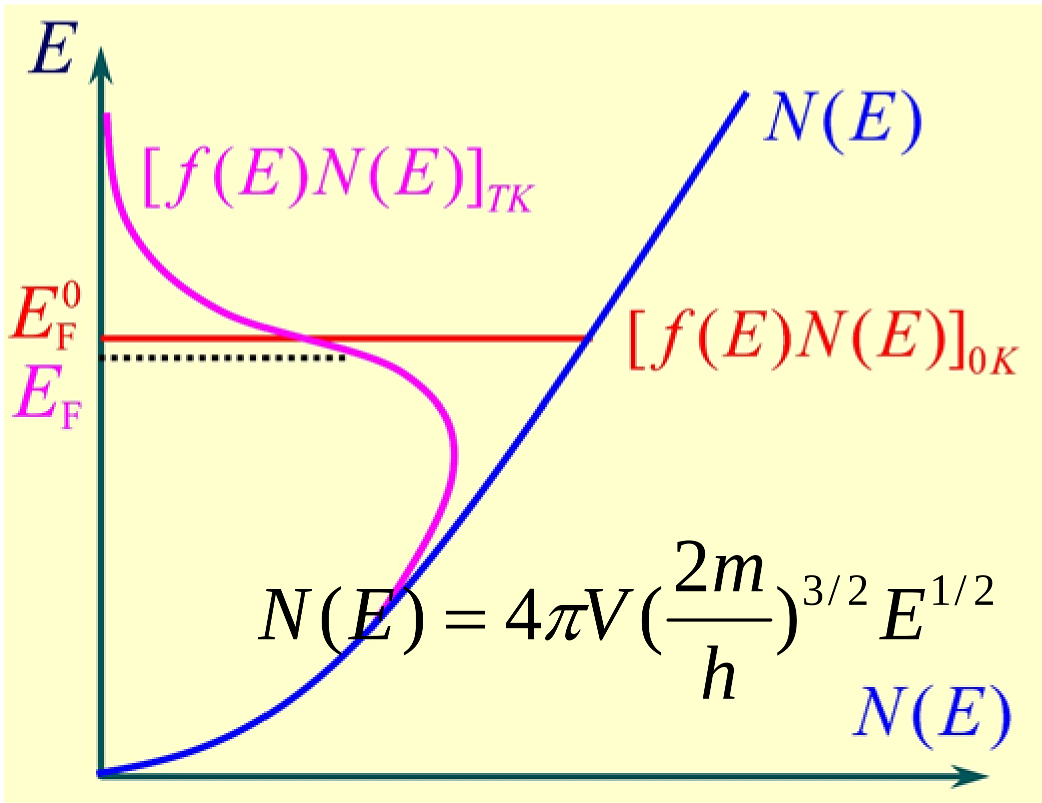
E 到 $E+dE$ 之间状态数 $dZ = N(E)dE$

E 到 $E+dE$ 之间的电子数 $dN = f(E)N(E)dE$

金属中总的电子数

$$N = \int_0^\infty f(E)N(E)dE$$

—— 取决于费米统计分布函数和电子的能态密度函数



$T=0\,K$ 费米能级 E_F^0

$$\begin{cases} f(E)=1, & E<E_F^0 \\ f(E)=0, & E>E_F^0 \end{cases}$$

金属中总的电子数 $N=\int_0^{\infty} f(E)N(E)dE=\int_0^{E_F^0} N(E)dE$

自由电子的能态密度 $N(E)=\boxed{4\pi V(\frac{2m}{h^2})^{3/2}}E^{1/2}$

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

自由电子的费密能级 $E_F^0=\frac{h^2}{2m}(3n\pi^2)^{2/3}$ $n=\frac{N}{V}$

$T = 0\,K$ 电子的平均能量 —— 平均动能

$$dN = N(E)dE \qquad dN = CE^{1/2}dE$$

$$E_{Kin} = \frac{\int EdN}{N} = [C\int_0^{E_F^0} E^{3/2}dE]/[C\int_0^{E_F^0} E^{1/2}dE] \qquad E_{Kin} = \frac{3}{5}E_F^0$$

结论：在绝对零度下，电子仍具有相当大的平均能量

—— 电子满足泡利不相容原理，每个能量状态上只能容许两个自旋相反的电子

—— 所有的电子不可能都填充在最低能量状态

$T \neq 0\,K$ 电子的费米能量 E_F

总的电子数 $N = \int_0^\infty f(E)N(E)dE$

引入函数 $Q(E) = \int_0^E N(E)dE$

—— 能量E以下的量子态总数

能态密度 $N(E) = Q'(E)$

应用分部积分 $N = f(E)Q(E)\Big|_0^\infty + \int_0^\infty Q(E)(-\frac{\partial f}{\partial E})dE$

$$N = f(E)Q(E)\Big|_0^{\infty} + \int_0^{\infty} Q(E)(-\frac{\partial f}{\partial E})dE$$

$$Q(E) = \int_0^E N(E)dE$$

$$N(E) = Q'(E)$$

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{k_B T}} + 1}$$

因为

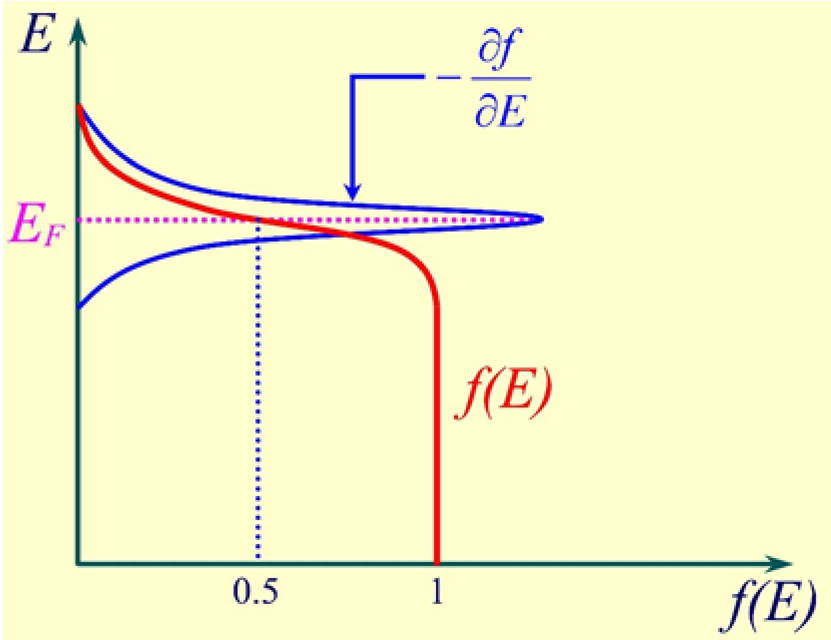
$$E \Rightarrow 0,\ \ Q(E) \Rightarrow 0$$

$$E \Rightarrow \infty,\ \ f(E) \Rightarrow 0$$

$$f(E)Q(E)\Big|_0^{\infty} = 0$$

$$N = \int_0^{\infty} Q(E)(-\frac{\partial f}{\partial E})dE$$

$$N = \int_0^{\infty} Q(E)(-\frac{\partial f}{\partial E})dE$$



分布函数 $f(E) = \dfrac{1}{e^{\frac{E-E_F}{k_B T}}+1}$

$$-\frac{\partial f}{\partial E} = \frac{1}{k_B T} \cdot \frac{1}{(e^{\frac{E-E_F}{k_B T}}+1)(e^{-\frac{E-E_F}{k_B T}}+1)}$$

—— $E-E_F$ 的偶函数

$$N = \int_{-\infty}^{\infty} Q(E)(-\frac{\partial f}{\partial E})dE$$

—— 只在 $E-E_F$ 附近有显著的值，具有δ函数特点

$$N=\int_{-\infty}^{\infty} Q(E)(-\frac{\partial f}{\partial E})dE \quad Q(E)=\int_{0}^{E} N(E)dE$$

——将 $Q(E)$ 在 E_F 附近按泰勒级数展开

$$Q(E)=Q(E_F)+Q'(E_F)(E-E_F)+\frac{1}{2}Q''(E_F)(E-E_F)^2+\cdots$$

——保留到二次项

$$N=Q(E_F)\int_{-\infty}^{\infty}(-\frac{\partial f}{\partial E})dE+Q'(E_F)\int_{-\infty}^{\infty}(E-E_F)(-\frac{\partial f}{\partial E})dE$$

$$+\frac{1}{2}Q''(E_F)\int_{-\infty}^{\infty}(E-E_F)^2(-\frac{\partial f}{\partial E})dE$$

$$N = Q(E_F)\boxed{\int_{-\infty}^{\infty}(-\frac{\partial f}{\partial E})dE} + Q'(E_F)\boxed{\int_{-\infty}^{\infty}(E-E_F)(-\frac{\partial f}{\partial E})dE}$$

$$+\frac{1}{2}Q''(E_F)\int_{-\infty}^{\infty}(E-E_F)^2(-\frac{\partial f}{\partial E})dE$$

第一项 $-[f(\infty)-f(-\infty)] = -[0-1] = 1$

第二项$(-\frac{\partial f}{\partial E})$是 $E-E_F$ 的偶函数 $\int_{-\infty}^{\infty}(E-E_F)(-\frac{\partial f}{\partial E})dE = 0$

$$N = Q(E_F) + \frac{1}{2}Q''(E_F)\int_{-\infty}^{\infty}(E-E_F)^2(-\frac{\partial f}{\partial E})dE$$

$$N = Q(E_F) + \frac{1}{2}Q''(E_F)\int_{-\infty}^{\infty}(E - E_F)^2\left(-\frac{\partial f}{\partial E}\right)dE$$

$$-\frac{\partial f}{\partial E} = \frac{1}{k_B T}\cdot\frac{1}{\left(e^{\frac{E-E_F}{k_B T}} + 1\right)\left(e^{-\frac{E-E_F}{k_B T}} + 1\right)}$$

引入积分变数 $\xi = \dfrac{E - E_F}{k_B T}$ $d\xi = \dfrac{1}{k_B T}dE$

$$N = Q(E_F) + \frac{(k_B T)^2}{2}Q''(E_F)\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\xi^2 d\xi}{(e^{\xi} + 1)(e^{-\xi} + 1)}$$

$$N = Q(E_F) + \frac{(k_B T)^2}{2} Q''(E_F) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\xi^2 d\xi}{(e^{\xi}+1)(e^{-\xi}+1)}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\xi^2 d\xi}{(e^{\xi}+1)(e^{-\xi}+1)} = \frac{\pi^2}{3}$$

$$N = Q(E_F) + \frac{\pi^2}{6} Q''(E_F)(k_B T)^2$$

令 $T \to 0K \quad N = Q(E_F^0) \qquad N = Q(E_F^0) = \int_0^{E_F^0} N(E)dE$

对于一般温度 $T = 300\ K \qquad k_B T = 2.6 \times 10^{-2}\mathrm{eV}$

将 $Q(E_F)$ 按泰勒级数在 E_F^0 附近展开，只保留到第二项

$$N = Q(E_F) + \frac{\pi^2}{6} Q''(E_F)(k_B T)^2$$

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

将**Q”(E$_\mathbf{F}$)**按泰勒级数展开，只保留 $Q''(E_F) \approx Q''(E_F^0)$

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

$$N = Q(E_F^0) \qquad E_F = E_F^0 - \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{Q''}{Q'}\right)_{E_F^0} (k_B T)^2$$

$$E_F = E_F^0 \{1 - \frac{\pi^2}{6 E_F^0} [\frac{d}{dE} \ln Q'(E)]_{E_F^0} (k_B T)^2\}$$

$$E_F = E_F^0\{1-\frac{\pi^2}{6E_F^0}[\frac{d}{dE}\ln Q'(E)]_{E_F^0}(k_BT)^2\}$$

因为 $Q(E)=\int_0^E N(E)dE \qquad Q'(E)=N(E)$

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

对于近自由电子 $N(E)\propto E^{1/2}$

$$E_F = E_F^0[1-\frac{\pi^2}{12}(\frac{k_BT}{E_F^0})^2]$$ —— 温度升高费米能级下降

$$E_F = E_F^0\left[1-\frac{\pi^2}{12}\left(\frac{k_B T}{E_F^0}\right)^2\right]$$ —— 温度升高费米能级下降

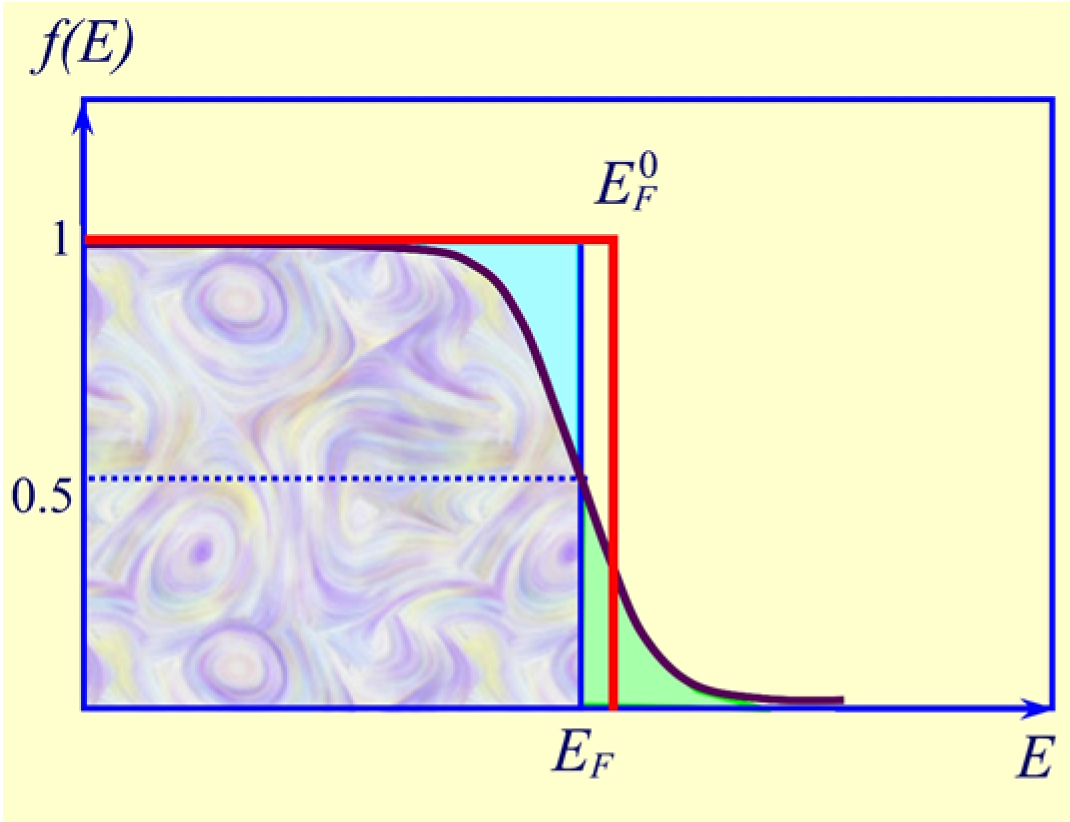
$$T = 300\ K$$

$$k_B T = 2.6\times 10^{-2}\ \text{eV}$$

$$E_F^0 \sim several\ eV$$

$$\frac{k_B T}{E_F^0} << 1$$

$$E_F \approx E_F^0$$



3. 电子热容量

金属中电子总能量 $U=\int_0^\infty f(E)EN(E)dE$

引入函数 $R(E)=\int_0^E EN(E)dE$

—— **E以下的量子态被电子填满时的总能量**

$$EN(E)=R'(E)$$

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

金属中电子总能量 $U=\int_0^\infty R(E)(-\frac{\partial f}{\partial E})dE$

与 $N=\int_0^\infty Q(E)(-\frac{\partial f}{\partial E})dE$ 比较

应用费米能量的结果

$$N=Q(E_F^0)+Q'(E_F^0)(E_F-E_F^0)+\frac{\pi^2}{6}Q''(E_F^0)(k_BT)^2$$

$$R(E_F^0)\xrightarrow{replace}Q(E_F^0)$$

$$U=R(E_F^0)+R'(E_F^0)(E_F-E_F^0)+\frac{\pi^2}{6}R''(E_F^0)(k_BT)^2$$

$$U=R(E_F^0)+R'(E_F^0)(E_F-E_F^0)+\frac{\pi^2}{6}R''(E_F^0)(k_BT)^2$$

因为 $E_F=E_F^0-\frac{\pi^2}{6}[\frac{d}{dE}\ln N(E)]_{E_F^0}(k_BT)^2$

$$U=\boxed{R(E_F^0)}+\frac{\pi^2}{6}\boxed{R'(E_F^0)}(k_BT)^2$$

$$\times\{-[\frac{d}{dE}\ln N(E)]_{E_F^0}+[\frac{d}{dE}\ln \boxed{R'(E)]_{E_F^0}}\}$$

$$R(E_F^0)=\int_0^{E_F^0}EN(E)dE \qquad R'(E)=EN(E)$$

—— **T＝0K** 时电子总能量

$$U = R(E_F^0) + \boxed{\frac{\pi^2}{6} N(E_F^0)(k_B T)^2} \text{ —— 热激发能}$$

$$N(E_F^0)(k_B T)^2 = [N(E_F^0)(k_B T)](k_B T)$$

$$N(E_F^0)(k_B T) \text{ —— 热激发电子的数目}$$

$$k_B T \text{ —— 每个电子获得的能量}$$

总的激发能 $\sim N(E_F^0)(k_B T)^2$

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

近自由电子模型下电子热容量

能态密度函数 $N(E)=4\pi V(\frac{2m}{h^2})^{3/2}E^{1/2}$

从 $N_0=\int_0^{E_F^0}N(E)dE$ 得到 $E_F^0=\frac{h^2}{2m}(\frac{3N_0}{8\pi V})^{2/3}$

$T=0\,K, E=E_F^0$ 的能态密度 $N(E_F^0)=3N_0/2E_F^0$

热容量 $C_V=[\frac{\pi^2}{3}N(E_F^0)(k_BT)]k_B=N_0\frac{\pi^2}{2}(\frac{k_BT}{E_F^0})k_B$

$$\frac{C_V^{Quantum}}{C_V^{Classical}}\sim\frac{k_BT}{E_F^0}\sim\frac{10^{-2}\ eV\big|_{T=300\,K}}{1\sim10\ eV}<<1$$

近自由电子模型下电子热容量

$$C_V = N_0 \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{k_B T}{E_F^0}\right) k_B$$

—— 金属中大多数电子的能量远远低于费密能量，由于受到泡利原理的限制不能参与热激发

—— 只有在附近约~$\mathbf{k_B T}$范围内电子参与热激发，对金属的热容量有贡献

—— 一般温度下，晶格振动的热容量比电子的热容量大得多

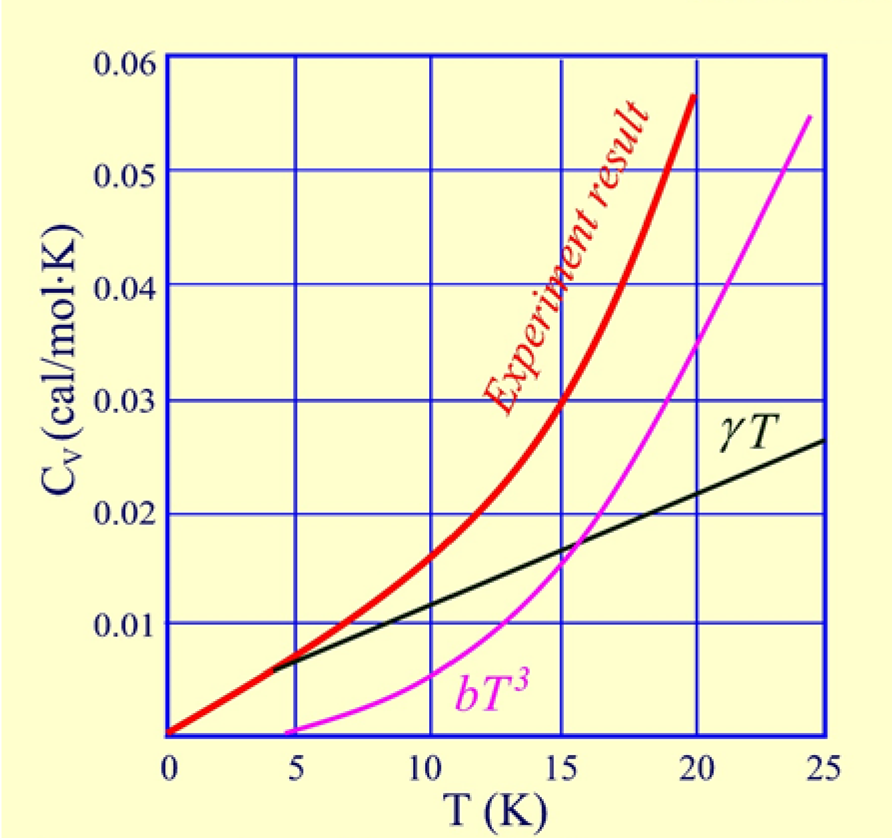
—— 在温度较高下，晶格振动的热容量是主要的

—— 热容量基本是一个常数

低温范围下

$$C_V^{Metal} = \begin{cases} C_V^{Phonon} = bT^3 \\ C_V^{Electron} = \gamma T \end{cases}$$

—— 不能忽略电子的热容量



Heat capacity of Iron under low temperature

研究金属热容量的意义

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

—— 许多金属的基本性质取决于能量在$\mathbf{E_F}$附近的电子，电子的热容量与 $N(E_F^0)$ 成正比

—— 从电子的热容量可获得费米面附近能态密度的信息

过渡元素 —— **Mn、Fe、Co**和**Ni**具有较高的电子热容量

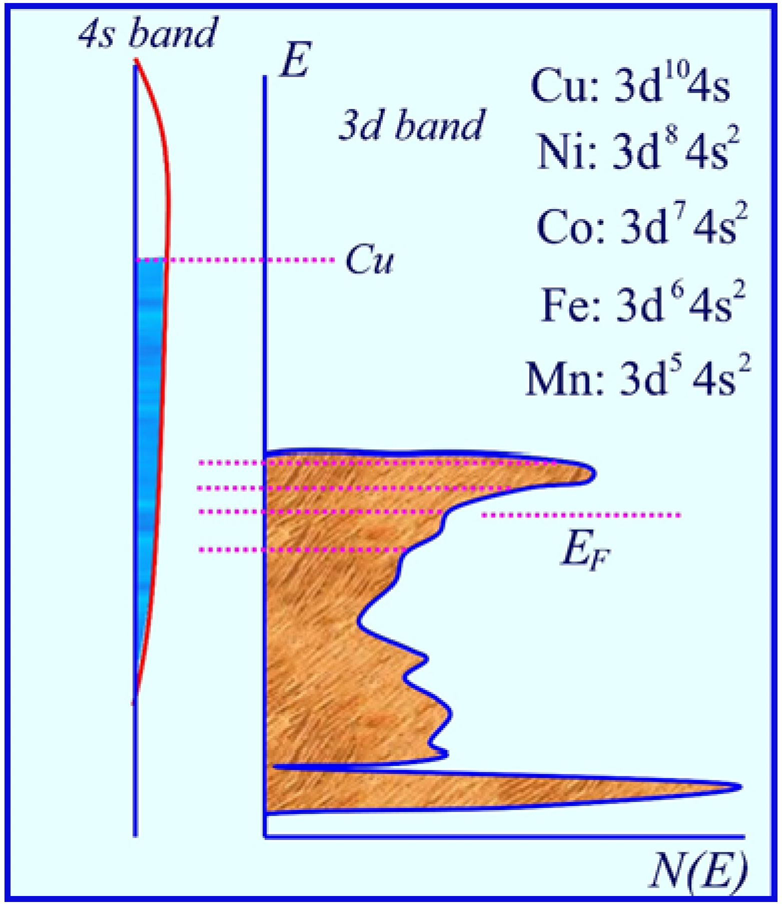
— E_F^0 附近有较大的能态密度

$$C_V \sim N(E_F^0)$$

—— **d**壳层电子填充不满 **d**态(**5**重简并)形成晶体时相互重叠较小

—— 产生较窄能带，**5**个能带发生一定的重叠

—— **d**能带具有特别大的能态密度



重费米子系统

1975年发现化合物**CeAl$_3$**低温下电子比热系数 $\gamma \sim 1620\ mJ/K$

$$C_V = [\frac{\pi^2}{3} N(E_F^0)(k_B T)] k_B \propto N(E_F^0) \qquad \gamma \sim N(E_F^0)$$

按照近自由电子近似模型 $N(E) = 4\pi V (\frac{2m}{h^2})^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}}$

$$E_F^0 = \frac{h^2}{2m} (\frac{3N_0}{8\pi V})^{\frac{2}{3}} \qquad N(E_F^0) \propto m$$

—— 电子比热系数越大，相应的电子的有效质量越大

$\gamma > 400\ mJ\ /\ K$—— 材料称为重费米子系统

目前发现的八种材料中均含有 f 态电子，具有 f 态电子的材料，其原子间距 $> 0.4\ nm$

—— 可能有一个电子相互之间的作用很小，与之对应的能带较窄，因而具有较大的能态密度

§ 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

$$j \sim e^{-\frac{W}{k_B T}}$$

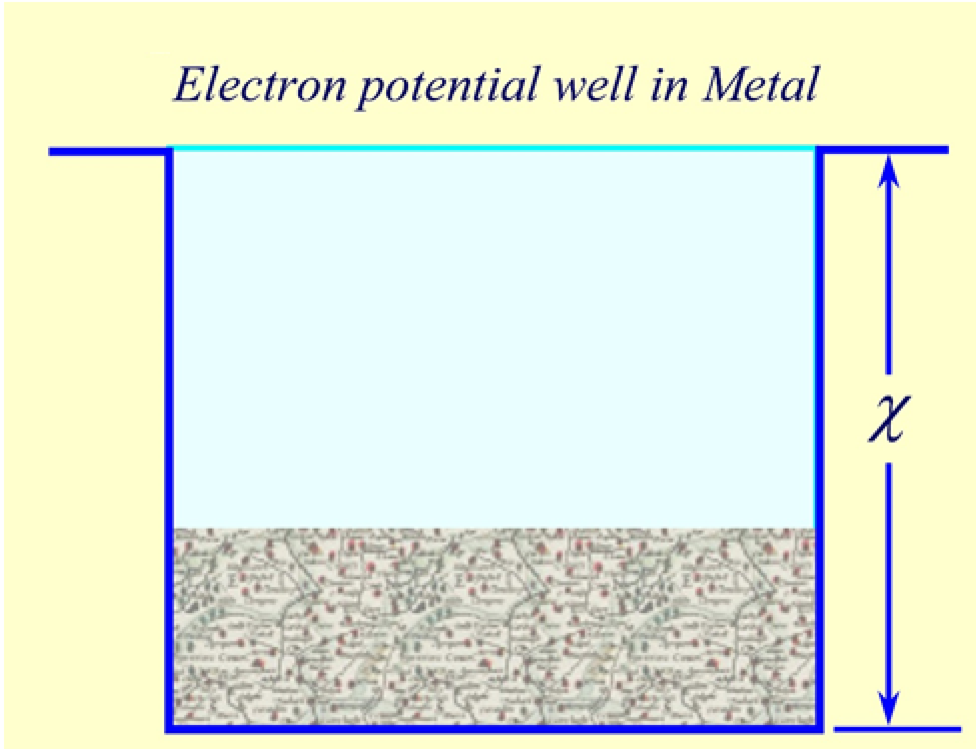
W —— 功函数

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 $\vec{v} \rightarrow \vec{v} + d\vec{v}$ 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

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

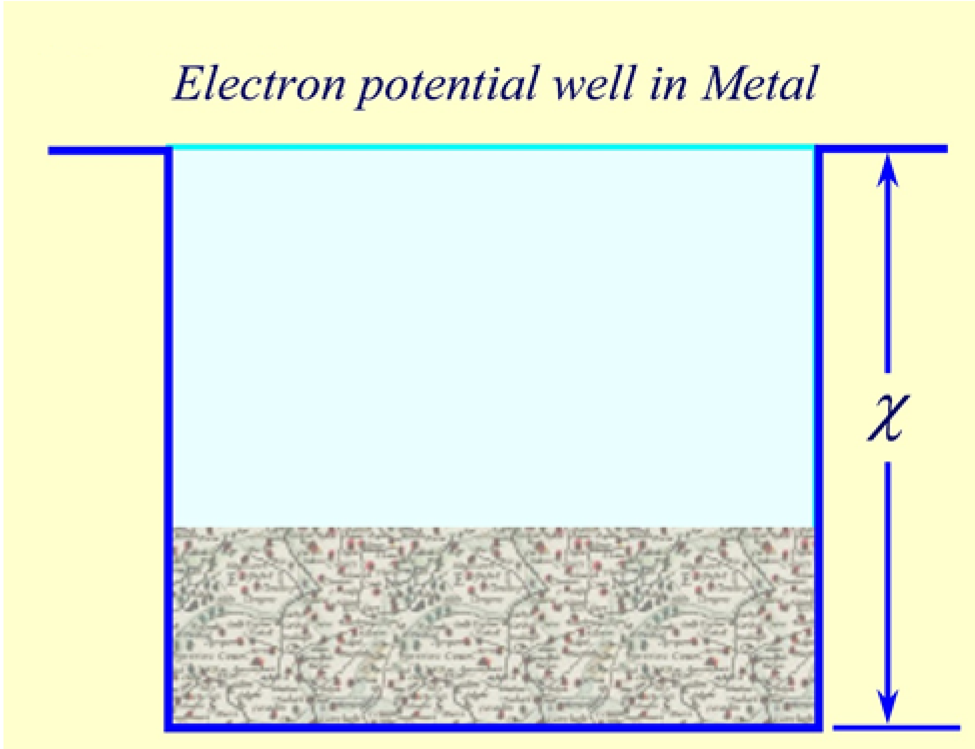
$$j = n_0\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} \int_{-\infty}^{+\infty} dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} dv_z \int_{\frac{1}{2}mv^2>\chi} dv_x(-qv_x)e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}}$$

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

——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

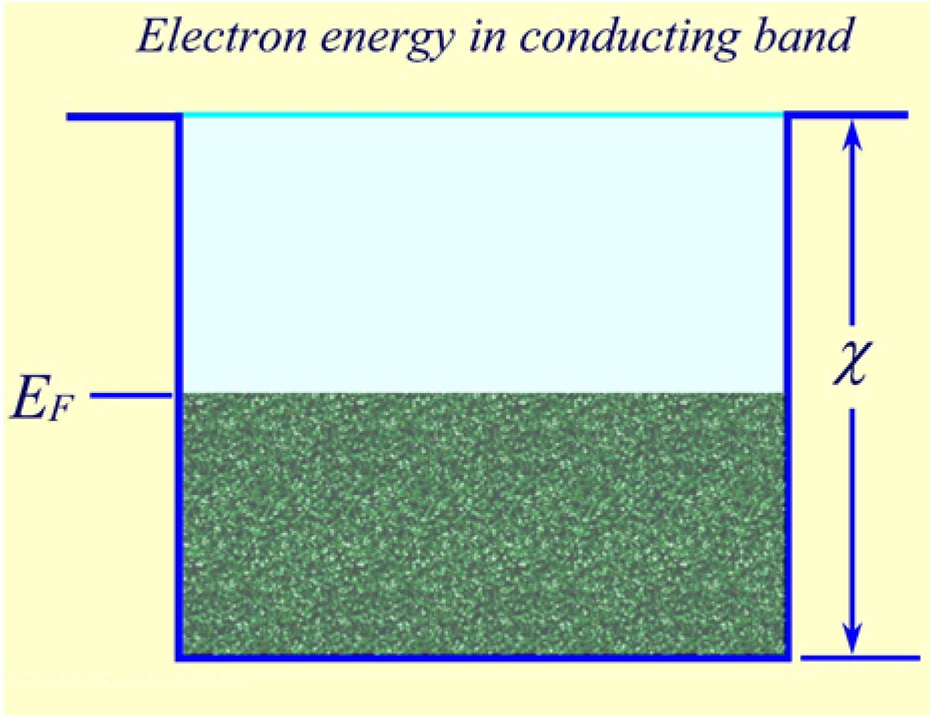
χ —— 导带底一个电子离开金属必须做的功

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



$$\vec{v}(k)=\frac{1}{\hbar}\nabla_k E(\vec{k})=\frac{\hbar\vec{k}}{m}\qquad E=\frac{1}{2}mv^2$$

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

$$dk_x = \frac{1}{\hbar} m dv_x \qquad dk_y = \frac{1}{\hbar} m dv_y \qquad dk_z = \frac{1}{\hbar} m dv_z$$

$$dZ = 2 \cdot \left(\frac{m}{2\pi\hbar}\right)^3 d\vec{v} \qquad d\vec{v} = dv_x dv_y dv_z$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

—— 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