



中国科学技术大学

UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY OF CHINA

# 七、金属电子理论



## 一、金属简介

金属最基本物质状态之一。元素周期表中有2/3是金属元素。金属是人们最早广泛使用的材料: Cu, Fe, Au, Ag, ...。

金属有很多优良的性质:

1. 良好的导电和热导性质
2. 优良的机械性能
3. 金属光泽

我们需要理解为什么金属具有以上的性质!



## 金属性质的经典理论

1897年Thomson发现电子，1900年Drude 就大胆地将当时已经很成功的气体分子运动论用于金属，提出用自由电子气模型来解释金属的导电性质。他假定：

1. 独立电子近似：电子与电子无相互作用
2. 自由电子近似：除碰撞的瞬间外，电子与离子无相互作用
3. 弛豫时间近似：一给定电子在单位时间内受一次碰撞的几率为 $1/\tau^*$ 。

成功的解释了金属的电导。



几年之后Lorentz 又假定自由电子的运动速度服从Maxwell-Boltzman分布， 由此解释了Wiedemann-Franz 定律。这些成功使自由电子模型得到承认。虽然之后发现经典模型并不能解释金属比热、顺磁磁化率等多种金属性质，不过这些困难并不是自由电子模型本身造成的，而是采用经典气体近似所造成的。改用自由电子的量子理论后，上述困难得到了圆满解决。因此自由电子模型成为固体理论研究一个成功尝试，是理解金属、特别是简单金属物理性质的有力工具。



**Wiedemann–Franz law:** is the ratio of the electronic contribution of the **thermal conductivity** ( $\kappa$ ) to the **electrical conductivity** ( $\sigma$ ) of a metal, and is proportional to the temperature ( $T$ ), i.e.,

$$\frac{\kappa}{\sigma} = LT$$

Theoretically, the proportionality constant  $L$ , known as the Lorenz number, is equal to

$$L = \frac{\pi^2}{3} \left( \frac{k_B}{e} \right)^2 = 2.44 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega\text{K}^{-2}$$



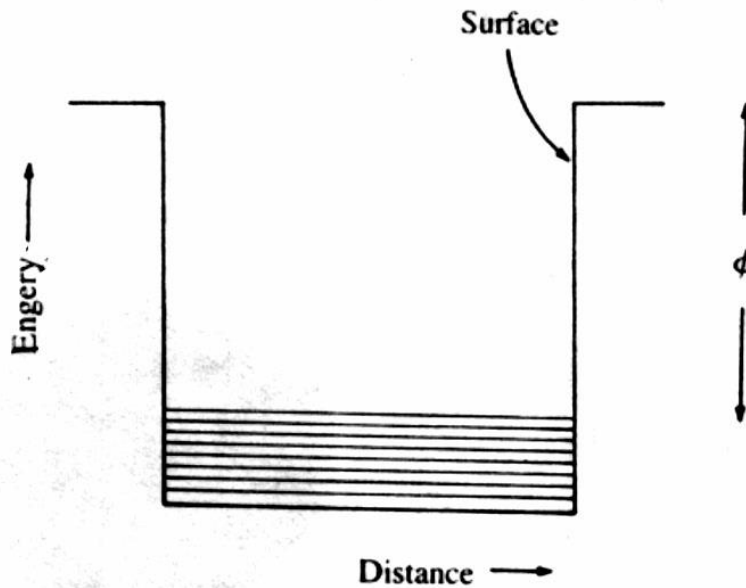
## 金属自由电子气

既然Drude 模型在定性方面是正确的，那么问题的来源就是不能把电子气看作是经典粒子，不应服从Maxwell-Boltzman 经典统计规律，而应该服从量子统计规律。1927年，Sommerfeld应用量子力学重新建立了自由电子论，正确地解释了金属的大多数性质，使自由电子论成为解释金属物理性质的一个方便而直观模型。虽然以后能带论以更加严格的数学处理得到了更加完美的理论结果，但在很多情形下，我们仍然乐于方便地使用自由电子论来讨论金属问题。



## 自由电子的量子理论

Sommerfeld认为，电子气应该服从量子力学规律，在保留独立电子近似和自由电子近似基础上应通过求解薛定谔方程给出电子本征态和本征能量，从而来解释金属性质。



自由电子的波函数

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}}$$



## 1. 自由电子的能态密度

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad \text{能量色散关系}$$

在  $k$  空间中，能量为  $E$  的等能面是半径为  $k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$  的球面，

在球面上  $|\nabla_k E| = \frac{dE}{dk} = \frac{\hbar^2 k}{m}$  (对给定  $E$  是常数)

$$N(E) = \frac{V}{4\pi^3} \int \frac{dS}{|\nabla_k E|} = \frac{V}{4\pi^3} \frac{m}{\hbar^2 k} 4\pi k^2 = \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2}$$

即:  $N(E) \sim E^{1/2}$





## 2、费米面

电子是费米子，满足Pauli 不相容原理。在固体中，它们基态的填充方式是由低能级向高能级填充。

例：自由电子气：

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

$N$ 个电子在 $k$ 空间填充半径为  $k_F$  的球，球内包含的状态数恰好为 $N$ ，

$$2 \times \frac{V}{(2\pi)^3} \cdot \frac{4\pi}{3} k_F^3 = N$$

$$\Rightarrow k_F = 2\pi \left( \frac{3}{8\pi} \right)^{1/3} \left( \frac{N}{V} \right)^{1/3} = 2\pi \left( \frac{3}{8\pi} \right)^{1/3} n^{1/3}$$



几个重要概念：

费米球：自由电子在k 空间的填充方式

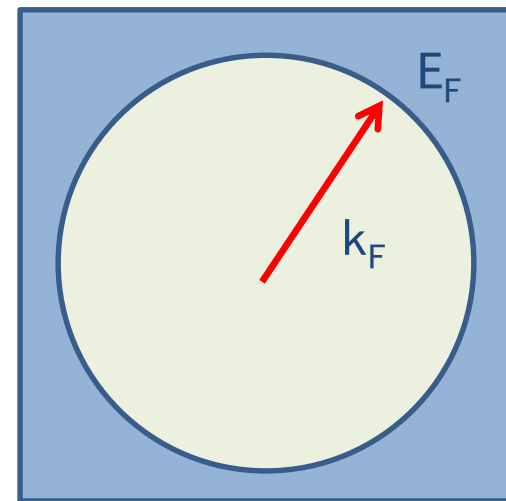
费米面：基态时k空间中电子占据与非占据的分界面。

费米能 $E_F$ ：费米面对应的能量

费米动量：费米面对应的动量（费米球的半径）

费米动量  $\mathbf{p}_F = \hbar \mathbf{k}_F$  ← 费米波矢

费米速度量  $\mathbf{v}_F = \frac{\mathbf{p}_F}{m}$



费米球

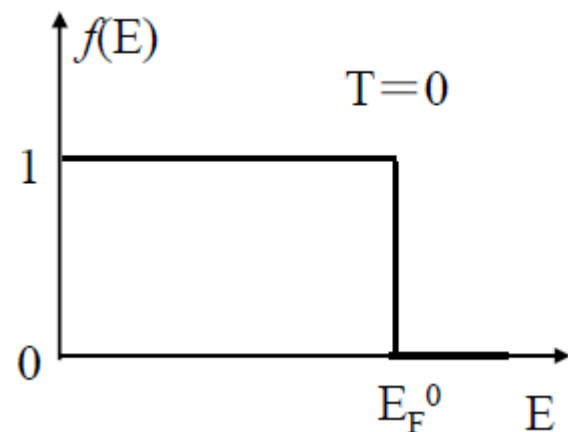
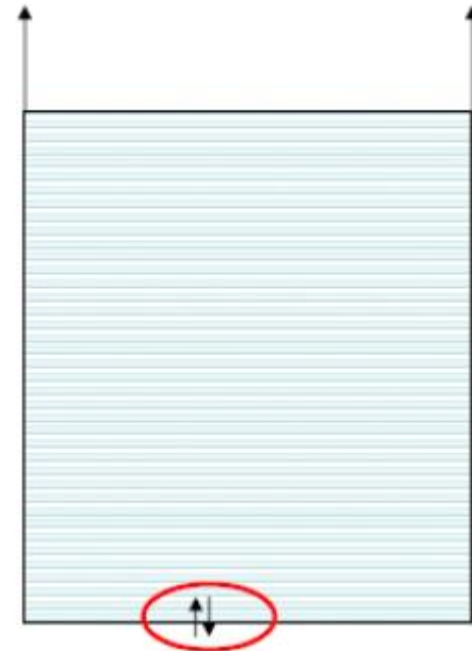


## 费米分布函数

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

在零温下:

$$f(E) = \begin{cases} 1, & E < \mu \\ 1/2, & E = \mu \\ 0, & E > \mu \end{cases}$$



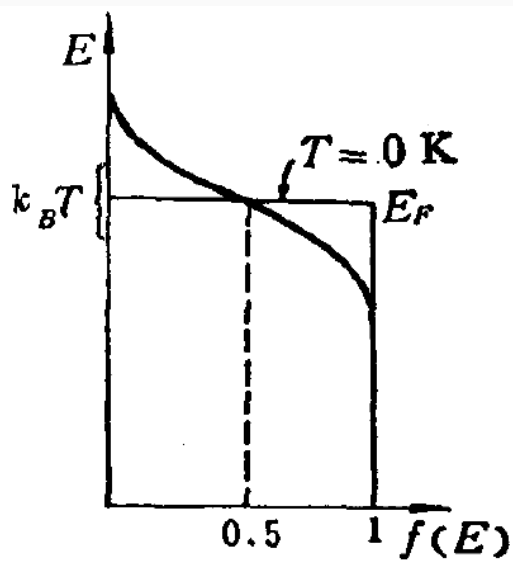


图 6-1 费米分布函数

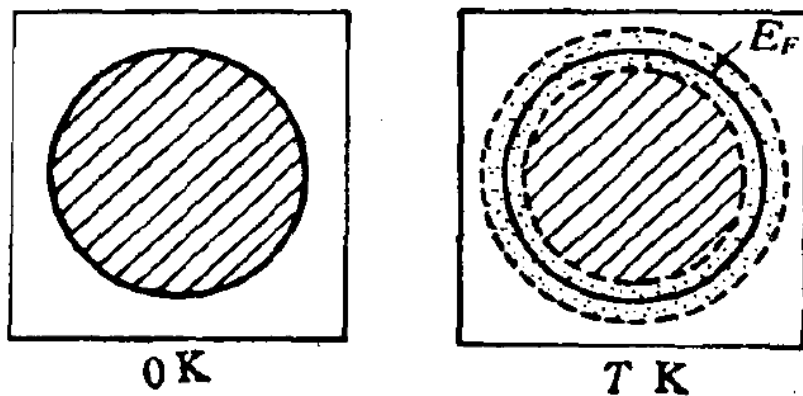
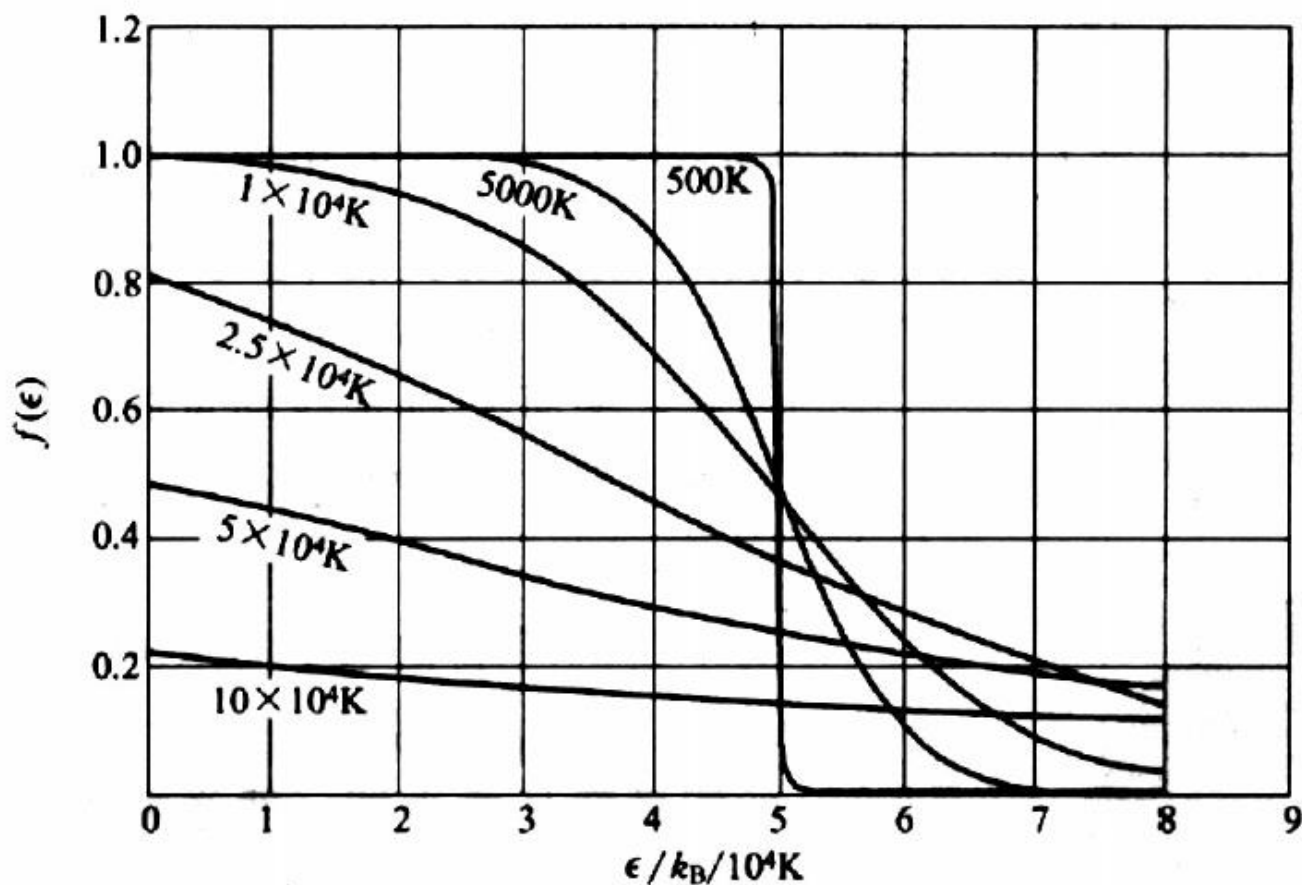


图 6-2 费米面和热激发

当 $T > 0$ 时，电子热运动的能量 $\sim k_B T$ ，在常温下 $k_B T \ll E_F$ 。因此，只有费米面附近的电子才能被激发到高能态，即只有 $|E - E_F| \sim k_B T$ 的电子才能被热激发，而能量比 $E_F$ 低几个 $k_B T$ 的电子则仍被Pauli原理所束缚，其分布与 $T = 0\text{K}$ 时相同。



**图 3** 在不同温度下的费米-狄拉克分布函数， $T_F \equiv \epsilon_F/k_B = 50000 \text{ K}$ 。这些结果也可用于三维情况下的电子气。粒子总数为恒值，与温度无关。在每个温度下，取  $f=0.5$ ，由此对应的能量即为相应的化学势。



表 1.1 一些金属元素的自由电子密度  $n$ , 相关的  $r_s, r_s/a_0$ , 费米波矢  $k_F$ ,  
费米能量  $\epsilon_F$ , 费米速度  $v_F$  和费米温度  $T_F$

元素	$Z$	$n$ / $10^{22} \text{ cm}^{-3}$	$r_s$ / $10^{-1} \text{ nm}$	$r_s/a_0$	$k_F$ / $10^8 \text{ cm}^{-1}$	$\epsilon_F$ /eV	$v_F$ / $(10^8 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1})$	$T_F$ / $10^4 \text{ K}$
Li	1	4.70	1.72	3.25	1.12	4.74	1.29	5.51
Na	1	2.65	2.08	3.93	0.92	3.24	1.07	3.77
K	1	1.40	2.57	4.86	0.75	2.12	0.86	2.46
Rb	1	1.15	2.75	5.20	0.70	1.85	0.81	2.15
Cs	1	0.91	2.98	5.62	0.65	1.59	0.75	1.84
Cu	1	8.47	1.41	2.67	1.36	7.00	1.57	8.16
Ag	1	5.86	1.60	3.02	1.20	5.49	1.39	6.38
Au	1	5.90	1.59	3.01	1.21	5.53	1.40	6.42
Be	2	24.7	0.99	1.87	1.94	14.3	2.25	16.6
Mg	2	8.61	1.41	2.66	1.36	7.08	1.58	8.23
Ca	2	4.61	1.73	3.27	1.11	4.69	1.28	5.44
Zn	2	13.2	1.22	2.30	1.58	9.47	1.83	11.0
Al	3	18.1	1.10	2.07	1.75	11.7	2.03	13.6
In	3	11.5	1.27	2.41	1.51	8.63	1.74	10.0
Sn	4	14.8	1.17	2.22	1.64	10.2	1.90	11.8
Pb	4	13.2	1.22	2.30	1.58	9.47	1.83	11.0
Bi	5	14.1	1.19	2.25	1.61	9.90	1.87	11.5

取自 N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, "Solid State Physics" (Holt, Rinehart and Winston, 1976)



## 费米能级的确定

$$T=0 \text{ K} \quad N = \int_0^{E_F^0} N(E) dE$$

自由电子

$$N(E) = \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2}$$

$$N = C \int_0^{E_F^0} E^{1/2} dE = \frac{2C}{3} (E_F^0)^{3/2}$$

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



## 费米能级的确定

$$T \neq 0 \text{ K} \quad N = \int_0^{\infty} f(E) N(E) dE$$

费米面的电子  
占据数为 1/2

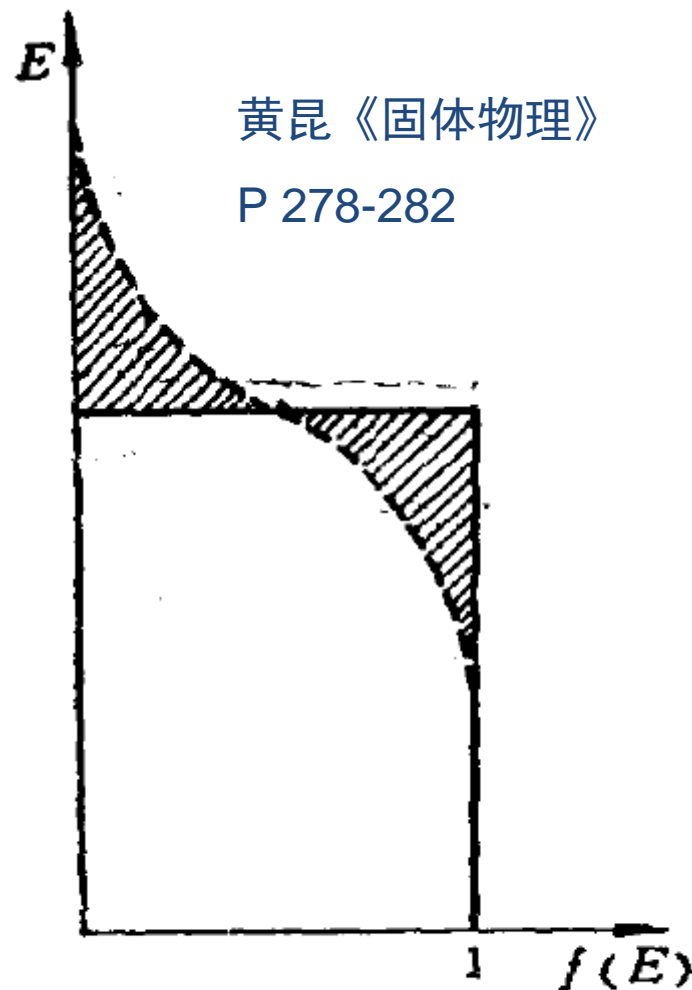
$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-\mu)/k_B T} + 1}$$

对近自由电子



$$E_F = E_F^0 \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{k_B T}{E_F^0} \right)^2 \right]$$

费米面随温度升高略有降低！



黄昆《固体物理》

P 278-282

图 6-5 费米分布函数





0 K时电子的总能量:

$$N(E) = \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2}$$

$$U_0 = \int_0^{E_F^0} E N(E) dE = C \int_0^{E_F^0} E^{3/2} dE = C \frac{2}{5} (E_F^0)^{5/2}$$

带入到费米能的表达式:

$$N = C \int_0^{E_F^0} E^{1/2} dE = \frac{2C}{3} (E_F^0)^{3/2}$$

显然，即使在绝对零度，电子仍有相当大的平均动能。这与经典结果是截然不同的。根据经典理论，电子的平均动能为： $3k_B T/2$ ，当温度 $T \rightarrow 0K$ 时，应为零。而根据量子理论，电子分布必须服从泡利原理，即使在绝对零度也不可能所有电子都处于最低能量状态，计算表明， $T \rightarrow 0K$ 时电子仍有惊人的平均速度， $v \sim 106m/s$



有限温度时，电子的总能量：

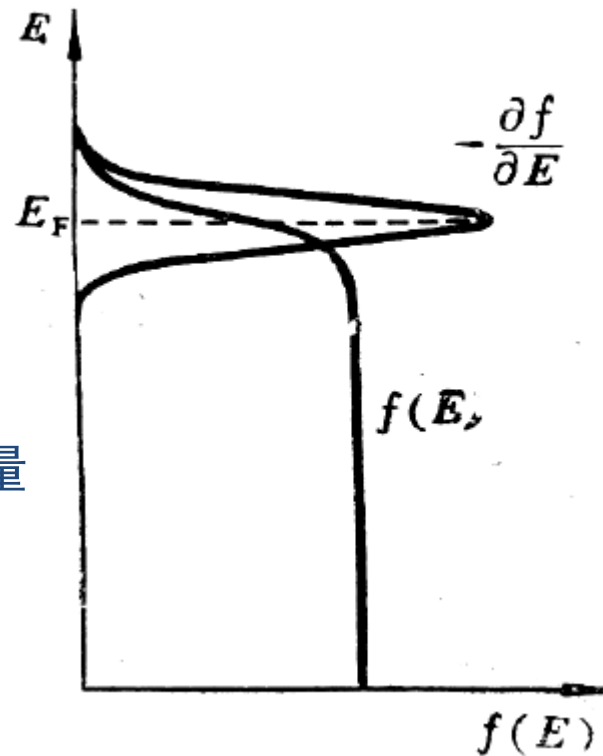
$$U = \int_0^{\infty} E f(E) N(E) dE$$

引入函数  $R(E) = \int_0^E E N(E) dE$

表示能量E以下量子态被电子填满时的总能量

对总能量表达式分部积分得到：

$$U = f(E)R(E)|_0^{\infty} + \int_0^{\infty} R(E) \left( -\frac{\partial f}{\partial E} \right) dE$$





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

对自由电子

$$E_F = E_F^0 \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{k_B T}{E_F^0} \right)^2 \right]$$

$$R'(E) = EN(E) \sim E^{3/2} \quad (N(E) \sim E^{1/2})$$

$$R''(E) = \frac{3}{2} N(E)$$

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



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

物理含义：在温度为T时，只有费米面附近，大致 $k_B T$ 能量范围内的电子受到热激发，激发能约为 $k_B T$ 。热激发的电子数目为  $N(E_F^0) k_B T$ ，总激发能为  $N(E_F^0) (k_B T)^2$ 。

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

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

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



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

1. 和经典理论的比值约为:  $k_B T / E_F^0$

只有费米面附近少数电子被热激发!

2. 电子热容  $= \gamma T$

晶格热容  $= b T^3$

通过测量金属的热容可以研究费米面附近的态密度。

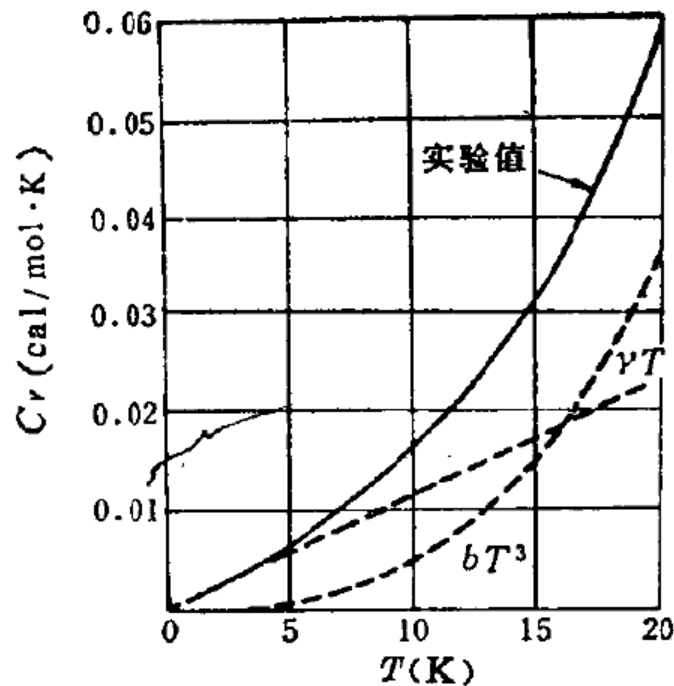
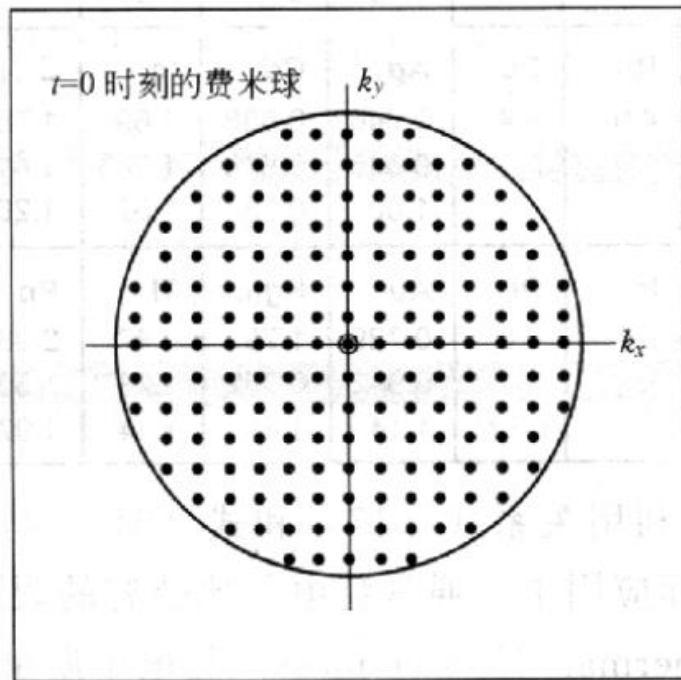


图 6-6 Fe 金属低温热容量



## 自由电子的电导率

当外电场 $E=0$ 时，费米球的球心在 origin，这时任何一个量子态 $k$ ，都有一个反方向 $-k$ 态与之对应，处在这两种量子态的电子具有大小相等、方向相反的速度，所以，系统的总电流为0。



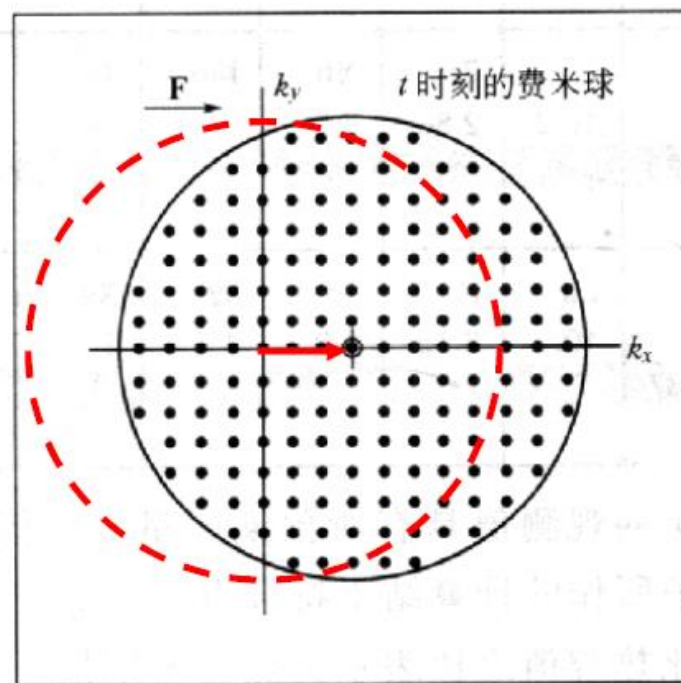


当存在恒定电场时，电子在电场的作用下沿电场的反方向作加速运动：

$$\hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt} = e \left\{ -\mathbf{E} - \left[ \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) \times \mathbf{B} \right] \right\}$$

$$\delta \mathbf{k}(t) = -eEt / \hbar$$

这表明，在电场作用下，整个电子分布将在k空间沿电场的反方向移动。所以，费米球的球心将偏离原点位置，从而使原来对称的分布偏向一边，这样就有一部分电子对电流的贡献不能被抵消，而产生宏观电流。





另一方面，电子由于碰撞而失去其定向运动。设电子相邻两次碰撞之间的时间间隔为  $\tau$ ，且一旦发生碰撞，电子就完全失去其定向运动。粗略假想，所有电子都在  $\tau$  时间内同时发生碰撞，其结果使分布回到平衡状态。可求出费米球心移动的距离为

$$\Delta \mathbf{k}(t) = -\frac{eE}{\hbar} \tau$$

准经典近似下外场下电子的漂移速度：
$$\frac{d\mathbf{v}(\mathbf{k})}{dt} = \frac{\mathbf{F}}{m^*}$$

$$\mathbf{v}_d(\mathbf{k}) = -\frac{eE}{m^*} \tau$$

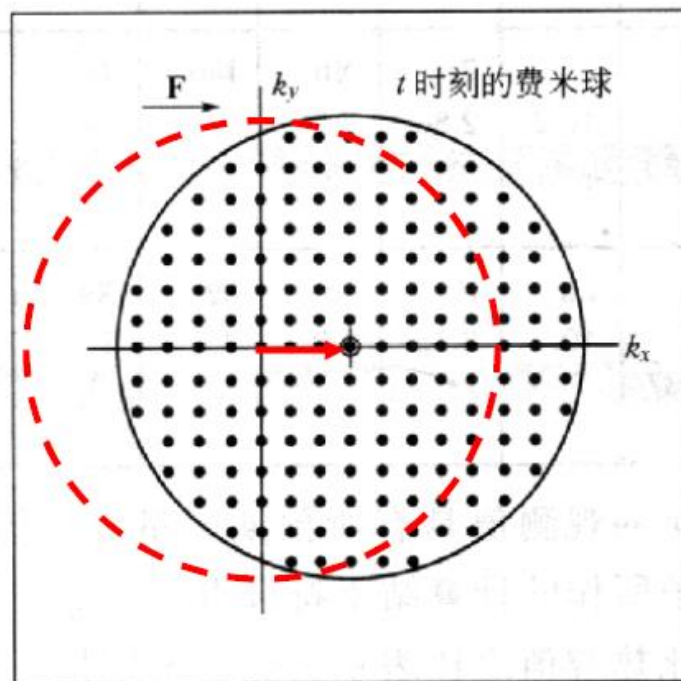
相应的电流为：
$$\mathbf{j} = -ne\mathbf{v}_d(\mathbf{k}) = \frac{ne^2\tau}{m^*} \mathbf{E}$$

电导率：
$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m^*}$$





另一种看法则认为，并非所有电子都参与了传输电流的过程，只有在费米面附近的电子才对金属的导电有贡献，但由于在费米面附近的电子具有很高的速度（ $V_F \sim 10^6 \text{ m/s}$ 的数量级），所以，虽然参与导电的电子数少，其效果与大量的低漂移速度的电子对电流的贡献相当。





## 金属的热导率

当存在温度梯度时，可在金属中产生热流。当温度梯度较小时：

$$\mathbf{j}_Q = -\kappa \nabla T$$

$\kappa$ 是材料的热导率。负号表示热总是由高温流向低温。

金属的热导率远远大于绝缘体的热导率，说明电子对热导的贡献，远远大于声子的贡献。借用气体分子运动的结论，对自由电子气，

$$\kappa = \frac{1}{3} c_V v l = \frac{1}{3} c_V v^2 \tau \quad \Rightarrow \quad \kappa = \frac{\pi^2 k_B^2 n \tau}{3m} T$$

$(v \sim v_F)$

$$E_F^0 = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{m}{2} v_F^2$$

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



假设电导与热导有相同的弛豫时间

**Wiedemann–Franz law**

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m^*} \quad \kappa = \frac{\pi^2 k_B^2 n \tau}{3m} T$$

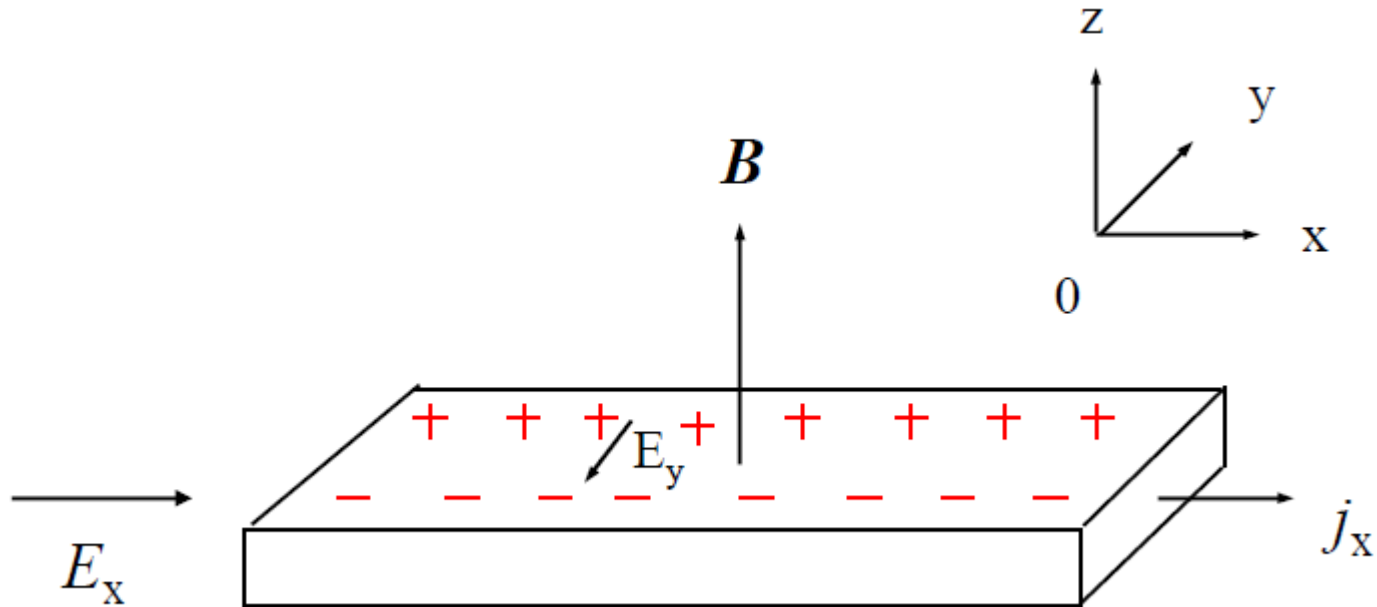
$$\frac{\kappa}{\sigma T} = \frac{1}{3} \left( \frac{\pi k_B}{e} \right)^2 = 2.45 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \Omega \cdot \text{K}^{-2}$$

电导是电场驱动的，热导是温度驱动的！



## Hall效应

将一通电的导体放在磁场中，若磁场方向与电流方向垂直，那么，在第三个方向上会产生电位差，这种现象称为Hall效应。



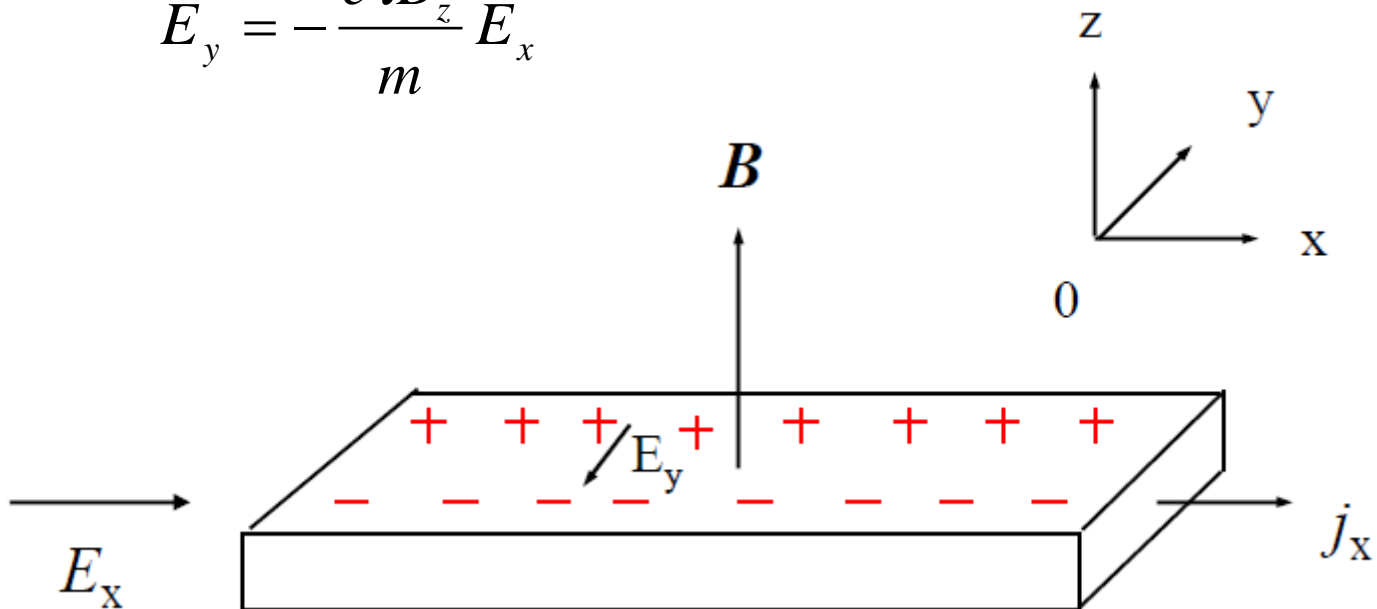


在如下图所示装置下，导体中电荷 $e$  受的洛伦兹力  $\mathbf{F}_B = -e(\mathbf{v} \times \mathbf{B})$

受到的电场力为  $\mathbf{F}_E = -e\mathbf{E}$

平衡条件下:  $\mathbf{F}_E + \mathbf{F}_B = 0 \Rightarrow \mathbf{E} = -(\mathbf{v} \times \mathbf{B})$

$$E_y = -\frac{e\tau B_z}{m} E_x$$





Hall 系数:  $R_H = \frac{E_y}{j_x B_z}$

假设弛豫时间  
是一个常数

$$E_y = -\frac{e\tau B_z}{m} E_x$$

因为  $j_x = \frac{ne^2\tau}{m} E_x$



$$R_H = -\frac{1}{ne}$$

负数—电子

正数—空穴

Hall系数只与载流子浓度相关，是测量载流子浓度与符号的重要手段。

$$\rho_H = BR_H = \frac{E_y}{j_x}$$

被称为Hall电阻(Hall resistance)，或磁阻。

**Table 4 Comparison of observed Hall coefficients with free electron theory**

[The experimental values of  $R_H$  as obtained by conventional methods are summarized from data at room temperature presented in the Landolt-Bornstein tables. The values obtained by the helicon wave method at 4 K are by J. M. Goodman. The values of the carrier concentration  $n$  are from Table 1.4 except for Na, K, Al, In, where Goodman's values are used. To convert the value of  $R_H$  in CGS units to the value in volt-cm/amp-gauss, multiply by  $9 \times 10^{11}$ ; to convert  $R_H$  in CGS to  $\text{m}^3/\text{coulomb}$ , multiply by  $9 \times 10^{13}$ .]

Metal	Method	Experimental $R_H$ , in $10^{-24}$ CGS units	Assumed carriers per atom	Calculated $-1/nec$ , in $10^{-24}$ CGS units
Li	conv.	-1.89	1 electron	-1.48
Na	helicon	-2.619	1 electron	-2.603
	conv.	-2.3		
K	helicon	-4.946	1 electron	-4.944
	conv.	-4.7		
Rb	conv.	-5.6	1 electron	-6.04
Cu	conv.	-0.6	1 electron	-0.82
Ag	conv.	-1.0	1 electron	-1.19
Au	conv.	-0.8	1 electron	-1.18
Be	conv.	+2.7	—	—
Mg	conv.	-0.92	—	—
Al	helicon	+1.136	1 hole	+1.135
In	helicon	+1.774	1 hole	+1.780
As	conv.	+50.	—	—
Sb	conv.	-22.	—	—
Bi	conv.	-6000.	—	—



## 金属的功函数和接触电势

真空能级是指电子处在离开金属表面足够远的某一点上的静止能量。

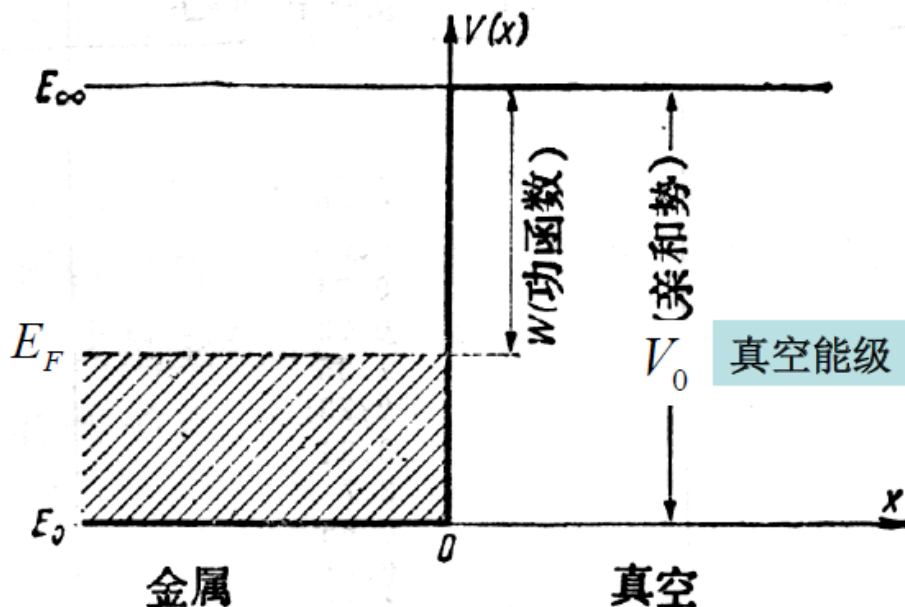
功函数是费米面能级到真空能级之差：

$$W = E_{\infty} - E_F$$

功函数一般为几个eV。电子热发射的几率：

$$j = AT^2 e^{-\frac{W}{k_B T}}$$

Richardson-Dushman公式



一个电子在金属表面的势能（模型）





## 接触电势

当两块不同金属A和B 相接触或用导线相连接时，这两块金属就会同时带电，而具有不同的电势 $V_A$ 和 $V_B$ ，这种电势称为接触电势。

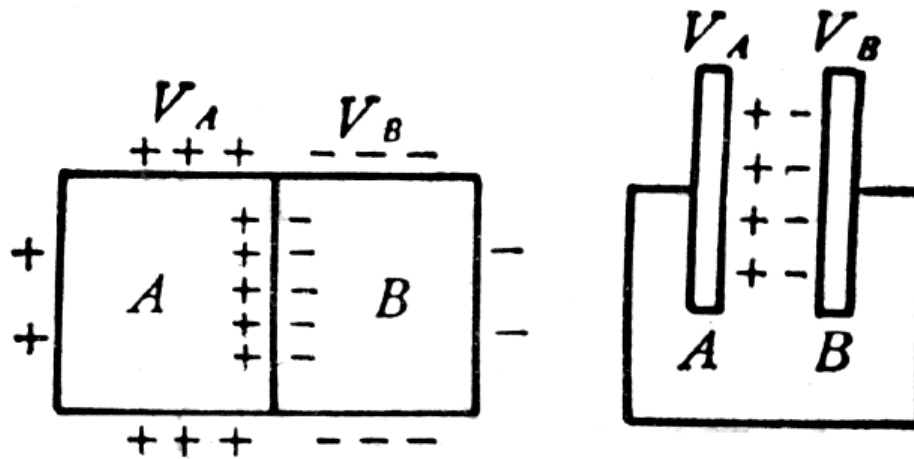
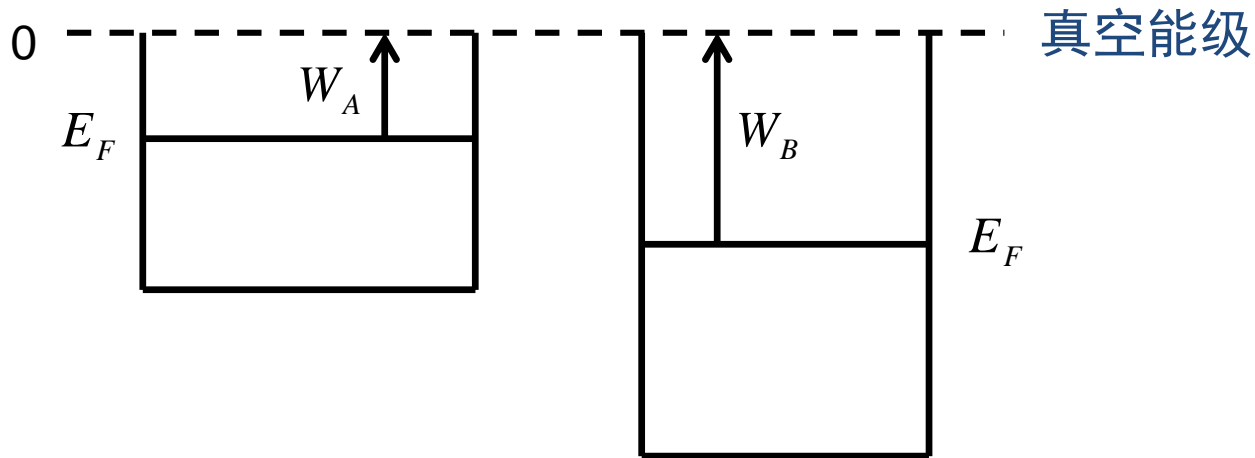


图 6-10 接触电势



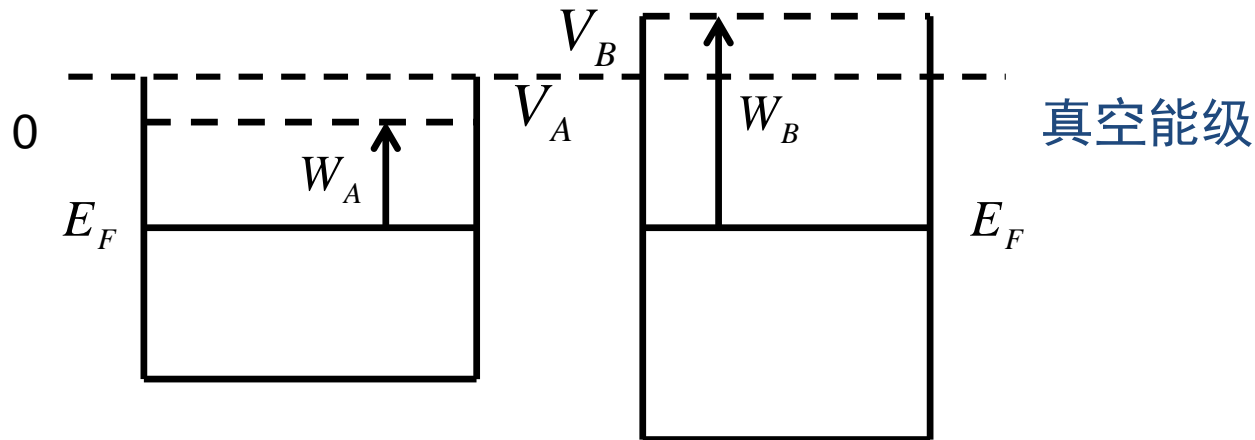
## 没有接触时，金属A，B的能级图



用两金属的真空能级作参考，设 $W_A < W_B$ ，则 $(E_F)_A > (E_F)_B$ 。当两金属接触后，电子将从化学势高的金属A流向化学势低的金属B，从而导致金属A带正电，金属B带负电。于是在两金属的界面处附加了一个静电场，以阻止电子继续从A流向B。



金属A和B 接触后的能级图，由于内建电场，两金属的费米能级变得一致



$$\Delta V = V_A - V_B = \frac{1}{e}(W_B - W_A) \quad \text{是A, B的接触电势}$$



中国科学技术大学

UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY OF CHINA

谢谢大家！

THE END

# 2017 春季 固体物理C 期末考试安排

时 间： 2017-06-13 8:30 – 10:30

地 点： 5207

自 带： 草稿纸、直尺、计算器