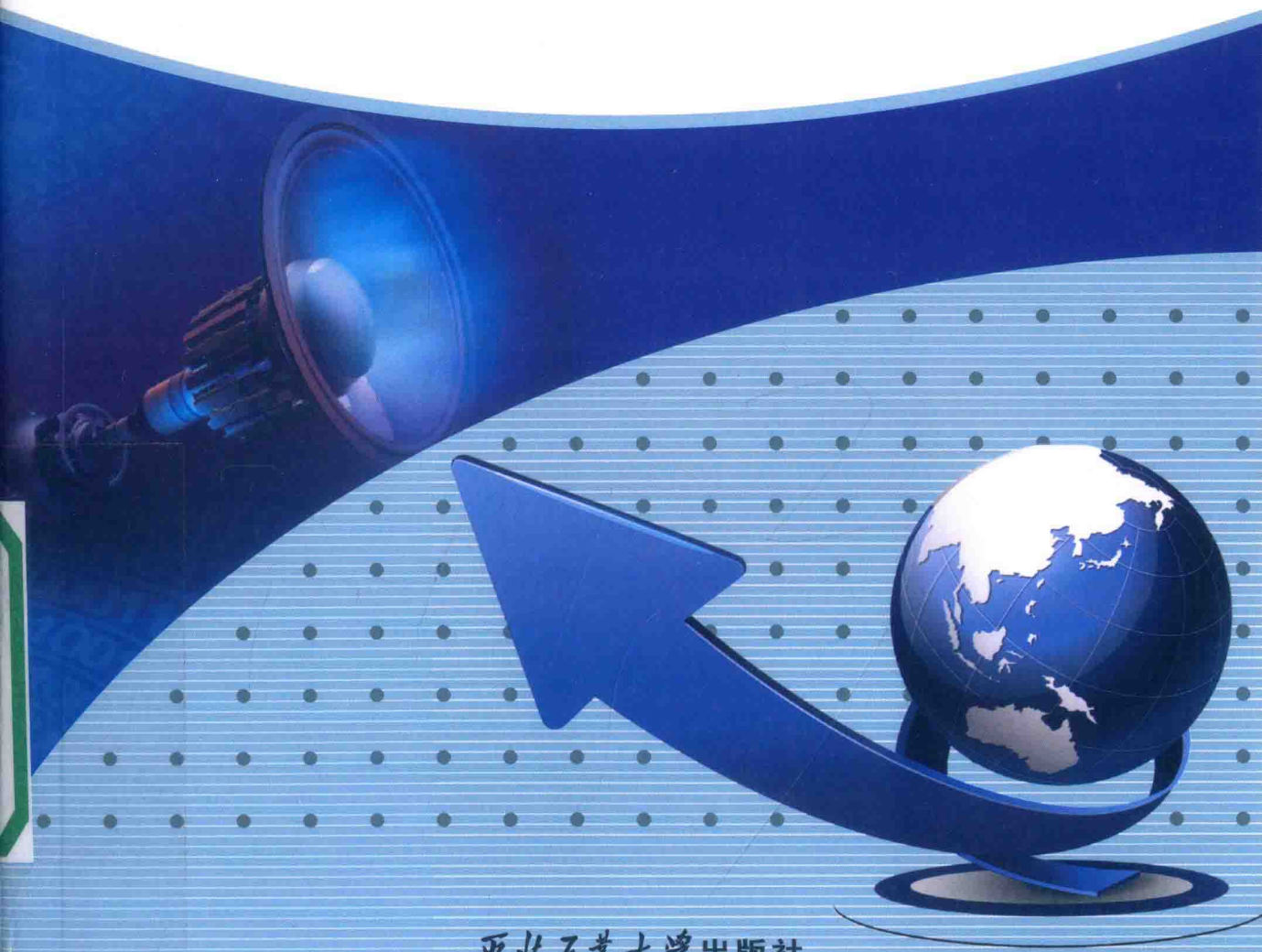




工业和信息化部“十二五”规划教材

材料物理

刘正堂 李阳平 冯丽萍 樊慧庆◎主编



西北工业大学出版社

工业和信息化部“十二五”规划教材

CAILIAO WULI

材料物理

刘正堂 李阳平 冯丽萍 樊慧庆 主编

常州大字图书馆
藏书章

西北工业大学出版社

西安

【内容简介】 本书主要内容包括固体电子理论、固体中原子的结合(化学键理论)、非晶态结构、半导体基础、超导电性、材料的光学性质、介电特性和磁学性质等。全书在取材上注意反映学科的新进展,叙述上力求简洁,突出基本概念。

本书可作为高等院校材料科学与工程学科研究生的教材,也可供该领域大专院校教师和科技工作者参考。

图书在版编目(CIP)数据

材料物理 / 刘正堂等主编. —西安:西北工业大学出版社, 2017.9

(工业和信息化部“十二五”规划教材)

ISBN 978-7-5612-5668-8

I. ①材… II. ①刘… III. ①材料科学—物理学—研究生—教材 IV. ①TB303

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 239329 号

策划编辑: 杨 军

责任编辑: 张珊珊

出版发行: 西北工业大学出版社

通信地址: 西安市友谊西路 127 号 邮编: 710072

电 话: (029)88493844 88491757

网 址: www.nwpup.com

印 刷 者: 陕西金德佳印务有限公司

开 本: 787 mm×1 092 mm 1/16

印 张: 16

字 数: 387 千字

版 次: 2017 年 9 月第 1 版

2017 年 9 月第 1 次印刷

定 价: 40.00 元

前 言

材料科学与工程所探讨的是材料的制备、结构、性能和功效之间的相互关系,涉及的领域十分宽广、内容非常丰富,其中材料物理是将固体物理与材料科学相结合形成的一门课程,从宏观和微观两方面分析材料的内部结构及其运动规律、固体材料的性质,在大多数院校的材料类研究生培养中作为一门专业基础课。

学习材料物理课程需要具备一定的量子力学基础知识。本课程是在本科的大学物理、普通化学、材料科学基础等课程基础上开设的,因此,有关固体材料的晶体结构及缺陷、扩散与相变等内容将不再赘述。全书主要内容包括固体电子理论、固体中原子的结合(化学键理论)、非晶态结构、半导体基础、超导电性、材料的光学性质、介电特性和磁学性质等。

本书具体编写分工如下:第四章由冯丽萍教授编写,第七章由樊慧庆教授编写,第八章和第九章由李阳平副教授编写,其余各章均由刘正堂教授编写。谭婷婷副教授绘制了部分插图。

本书承蒙西安理工大学赵康教授和西北工业大学陈长乐教授精心审阅,两位专家对本书的编写提出了不少宝贵意见。在编写本书的过程中还参考了相关教材和专著,在此谨向两位评审者和被引用参考文献的作者表示衷心感谢!

本书已列入工业和信息化部“十二五”规划教材,同时得到西北工业大学研究生高水平课程建设项目支持。

由于水平和经验所限,书中不当之处在所难免,恳请读者批评指正。

编 者

2017年6月

目 录

第一章 金属自由电子理论

第一节 经典自由电子理论.....	1
第二节 量子自由电子理论.....	4
习题	13

第二章 固体能带理论

第一节 布洛赫(Bloch)定量.....	14
第二节 克龙尼克-潘纳模型.....	17
第三节 近自由电子近似	20
第四节 紧束缚近似	30
第五节 晶体中电子的运动	33
第六节 金属、半导体和绝缘体.....	36
第七节 电子密度泛函理论	40
习题	44

第三章 原子间的键合

第一节 结合能	46
第二节 共价键理论	48
第三节 离子晶体的结合能	63
习题	67

第四章 非晶态固体的结构

第一节 非晶态的结构特点与表征	69
第二节 非晶态的结构转变与结构弛豫	81
第三节 非晶态固体的电子态	95
习题.....	100

第五章 半导体基础

第一节	概论	101
第二节	半导体材料的基本特性参数	103
第三节	半导体的界面特性	113
第四节	半导体的光电性质	119
第五节	霍尔效应	122
习题		126

第六章 超导电性

第一节	超导态的基本特性	128
第二节	超导电性理论	131
第三节	约瑟夫森效应	141
习题		146

第七章 固体的介电性质

第一节	电荷与极化	148
第二节	介电常数与有效场	153
第三节	瞬态电场与弛豫现象	158
第四节	离子电导与电荷注入	163
第五节	耦合电性质	168
习题		174

第八章 材料的光学性质

第一节	固体中的一般光学现象	176
第二节	材料中的光吸收	186
第三节	材料中的光发射	200
第四节	材料的红外光学性质	208
习题		216

第九章 材料的磁性

第一节	材料磁性的分类	217
第二节	原子和离子的固有磁矩	218
第三节	抗磁性和顺磁性	221
第四节	金属中自由电子的磁性	225
第五节	铁磁性	228
第六节	反铁磁性和亚铁磁性	241
习题		247

参考文献		248
------	--	-----

第一章 金属自由电子理论

金属是日常生活中使用较多的固体材料,对金属的研究一直处在固体材料研究的中心。众所周知,金属具有良好的导电性和导热性。为什么金属容易导电和导热?这曾经是物理学家极其关心的问题。1897年电子被发现以后,20世纪初,特鲁德(Drude)和洛伦兹(Lorentz)等人受气体分子运动论的启发,假想金属中存在自由电子气,提出了金属的经典自由电子理论(简称特鲁德模型),并用这一理论来说明金属的导电和导热性质。1928年,在量子力学和量子统计的概念建立以后,索末菲(Sommerfeld)提出了量子自由电子理论(简称索末菲模型),给出了电子能量和动量分布的基本图像。

本章扼要介绍自由电子理论以及应用,重点介绍量子自由电子理论,并用该模型解释金属的电导、热导、热容、功函数等基本概念。

第一节 经典自由电子理论

特鲁德认为,当金属原子凝聚在一起时,原子封闭壳层内的电子(芯电子)和原子核一起在金属中构成不可移动的离子实,原子封闭壳层外的电子(价电子)脱离原子而会在金属中自由运动。这些电子构成自由电子气系统,可以用理想气体的动力学理论进行处理。在这种假设下,把价电子和离子实分离开来。例如,金属钠原子的电子组态是 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$,其中 $3s^1$ 是自由的价电子,其余的束缚电子称作芯电子,与原子核一起称作离子实。金属是电中性的,价电子在金属中自由运动,当其试图离开金属时,就会被留在金属中的净的正电荷拉回来。也就是说,要使电子离开金属必须对它做功,这样金属中的价电子就犹如关在一个方盒子中的自由电子。

特鲁德模型还有如下假设:①电子在没有发生碰撞时,电子与电子、电子与离子实间的相互作用完全被忽略,电子的能量只是动能;②电子只与离子实发生弹性碰撞,碰撞过程用平均自由时间 τ 和平均自由程 l 来描述;③电子气是通过和离子实的碰撞达到热平衡的,碰撞前后电子速度毫无关联,运动方向是随机的,速度是和碰撞发生处的温度相适应的,其热平衡分布遵从玻耳兹曼统计。

特鲁德把理想气体的动力学理论运用于自由电子气,由此可立刻得出金属中每个自由电子的平均能量是 $\frac{3}{2}k_B T$,即有

$$E_m = \frac{3}{2}k_B T = \frac{mv_m^2}{2}$$

式中, m 是电子质量, k_B 是玻耳兹曼常数,据此可算出在室温下电子热运动的平均速度 v_m 为

10^7 cm/s 。下面根据特鲁德理论讨论金属的电导和热导。

一、直流电导

金属电导的实验规律是

$$J = \sigma E \quad (1-1)$$

式中, E 是外加电场, J 是电流密度, σ 是电导率。按照特鲁德模型, 在无外电场的情况下, 金属中的每个电子作无规则的热运动, 同时不断地与离子实发生碰撞, 这种碰撞后电子运动的方向是随机的。显然这时在金属中不存在电流。

在有外电场 E 时, 金属中的自由电子在电场作用下, 不断沿电场方向加速运动, 同时也不断受到离子实的碰撞而改变运动方向。结果导致电子在原有的平均热运动速度的基础上沿电场方向获得一个额外的附加平均速度 v_D , 金属中产生电流, v_D 常称为漂移速度。作用在每个电子上的力除电场力 $-eE$ 外, 还有由于碰撞所导致的阻力 $-\frac{m}{\tau}v_D$, 这里的 e 和 m 分别是电子的电荷和质量, τ 是两次碰撞之间的平均自由时间, 电子的经典运动方程为

$$m \frac{dv_D}{dt} = -eE - \frac{m}{\tau}v_D \quad (1-2)$$

在稳定条件下 $\frac{dv_D}{dt} = 0$, 方程式(1-2)的解为

$$v_D = -\frac{e\tau}{m}E \quad (1-3)$$

若金属中的电子浓度为 n (单位体积中的自由电子数), 那么电流密度可写成为

$$J = -nev_D = \frac{ne^2\tau}{m}E \quad (1-4)$$

$$\text{取} \quad \sigma = \frac{ne^2\tau}{m}, \quad \rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{m}{ne^2\tau} \quad (1-5)$$

$$\text{则} \quad J = \sigma E, \quad E = \rho J \quad (1-6)$$

式(1-6)是微分形式的欧姆定律, σ 为电导率, ρ 为电阻率, 与实验结果一致。

二、金属的热容

电子气既然和离子晶格之间建立起热平衡关系, 电子必然要参与晶体的热行为。按照玻耳兹曼统计规律的能量按自由度均分原理, 每个电子有 3 个自由度, 每个自由度对应的平均热动能为 $\frac{1}{2}k_B T$, 每摩尔金属所含自由电子的内能为

$$U = \frac{3}{2}N_0 Z k_B T \quad (1-7)$$

式中, N_0 为阿伏伽德罗常数, Z 为每个原子的价电子数, k_B 为玻耳兹曼常数, T 为热力学温度。每摩尔电子对定容热容的贡献应该是

$$C_{V,m} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2}N_0 Z k_B \quad (1-8)$$

在室温下, 一价金属的摩尔定容热容为

$$C_V = C_{V,m} + C_{V,m} = \frac{3}{2}N_0 k_B + 3N_0 k_B = \frac{3}{2}R + 3R \quad (1-9)$$

式中, $C_V = 3N_0 k_B$ 为晶格(原子)贡献的热容, R 为气体普适常数。实验表明, 在室温下金属的热容恒接近于 $3R$, 也就是说热容几乎全部是由晶格所贡献。精确的实验还指出, 每个电子对热容的贡献要比 $\frac{3}{2}k_B$ 小两个数量级。金属中自由电子起着电和热的传导作用, 对热容却几乎没有贡献, 这是经典自由电子理论无法解释的主要困难之一。

三、威德曼-弗朗兹定律

1853 年, 威德曼(Wiedemann)和弗朗兹(Franz)确定了一个经验公式:

$$\frac{\kappa}{\sigma} = C_{WF} T$$

这个公式将金属的热导率 κ 和电导率 σ 联系起来, 称作威德曼-弗朗兹定律。式中 C_{WF} 为普适常数, 称为洛伦兹数。对金属进行精确测定, 其平均值为 $2.31 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \Omega / \text{K}^2$ 。

根据理想气体分子运动理论, 可得自由电子气热导率的表达式为

$$\kappa = \frac{1}{3} n_e v_m l C_V^e$$

式中, n_e 为自由电子浓度, v_m 为电子热运动平均速度, l 为电子平均自由程, C_V^e 为电子对热容的贡献。考虑到 $l = v_m \tau$, 可得

$$\kappa = \frac{1}{3} n_e C_V^e v_m^2 \tau \quad (1-10)$$

由此可得出

$$\frac{\kappa}{\sigma} = \frac{1}{3} \frac{C_V^e m v_m^2}{e^2} \quad (1-11)$$

根据气体动力学原理, 每个电子对热容的贡献为 $C_V^e = \frac{3}{2} k_B$, $\frac{1}{2} m v_m^2 = \frac{3}{2} k_B T$, 代入式(1-11)可得

$$\frac{\kappa}{\sigma} = \frac{3}{2} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 T \quad (1-12)$$

上式中 $\frac{3}{2} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2$ 是一个普适常数, 这样就得到威德曼-弗朗兹定律。通常用 L 表示洛伦兹数, 即

$$L \equiv \frac{\kappa}{\sigma T} = \frac{3}{2} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 \quad (1-13)$$

把 k_B 和 e 的值代入得 $L = 1.11 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \Omega / \text{K}^2$ 。由式(1-13)计算出的理论值只有实验值的一半, 考虑到特鲁德模型的简化程度, 这样的结果是比较令人满意的。从式(1-13)也可以看出, 热导率大的金属电导率也大, 这与特鲁德的假设也是一致的。

经典自由电子理论取得了较大的成功, 在当时较好地解释了金属的导电、导热等问题。但这一理论受限于当时的科学水平, 存在不少问题。例如, 推导的电子气对金属热容的贡献与实验不符, 也无法解释洛伦兹数与温度有关等。这些问题产生的根本原因是把电子气当作经典理想气体处理的结果。实际上电子是一种微观粒子, 它是不遵守经典力学理论的。量子力学建立后, 人们开始从电子的波动性出发来讨论金属中自由电子的运动, 把量子力学用于自由电子气, 这就是下面要讨论的量子自由电子理论。

第二节 量子自由电子理论

1928年,索末菲借鉴特鲁德模型的假设,重新考虑了金属中电子气的性质。他认为金属中自由电子的运动应服从量子力学规律和相应的能量分布规律。价电子在金属内恒定势场中彼此独立地自由运动,只是在金属表面处被势垒反射,这个势垒就是该金属的功函数。求解电子运动的薛定谔方程,得到电子的波函数和能量分布状态。按照量子力学的泡利不相容原理以及费米-狄拉克统计,可求出在不同温度时的电子能量分布。据此可从理论上计算由价电子所决定的金属性质。

一、自由电子的波函数和能量

根据索末菲模型,金属中的价电子为自由电子,彼此之间没有相互作用,各自独立地在离子实和其他电子建立的平均势场中运动。作为近似,假设金属晶体内的势场 $V(r)$ 是一个常数,势能的零点可以任意选择,不妨选取这个常数为零。金属中的电子要逸出金属表面则必须克服一个势垒,这就是我们熟知的功函数。为方便计算,设势垒的高度是无限的。根据这样的近似,金属中的自由电子就像是在三维无限深势阱中运动的粒子。设金属是边长为 L 的立方体,体积 $V_c = L^3$ 。这样电子的势能函数可写为

$$V = \begin{cases} 0 < x, y, z < L \\ 0, \\ \infty, x, y, z \leq 0; x, y, z \geq L \end{cases} \quad (1-14)$$

在方箱内,电子的薛定谔方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(x, y, z) = E \psi(x, y, z) \quad (1-15)$$

用分离变量法来解方程(1-15),令

$$\psi(x, y, z) = \varphi_1(x) \varphi_2(y) \varphi_3(z)$$

电子的能量 E 可写为

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$$

上式中 k 是自由电子的波矢, k_x, k_y, k_z 是波矢的三个分量。将波函数 $\psi(x, y, z)$ 和能量 E 的表达式代入式(1-15),可得到三个方程式

$$\begin{cases} \frac{d^2 \varphi_1(x)}{dx^2} + k_x^2 \varphi_1(x) = 0 \\ \frac{d^2 \varphi_2(y)}{dy^2} + k_y^2 \varphi_2(y) = 0 \\ \frac{d^2 \varphi_3(z)}{dz^2} + k_z^2 \varphi_3(z) = 0 \end{cases} \quad (1-16)$$

$$\begin{cases} \varphi_1(x) = A_1 e^{ik_x x} \\ \varphi_2(y) = A_2 e^{ik_y y} \\ \varphi_3(z) = A_3 e^{ik_z z} \end{cases} \quad (1-17)$$

根据周期性边界条件 $\varphi_1(x+L) = \varphi_1(x)$, 可得

$$k_x = \frac{2\pi n_x}{L} \quad (1-18)$$

同理可得

$$k_y = \frac{2\pi n_y}{L} \quad (1-19)$$

$$k_z = \frac{2\pi n_z}{L} \quad (1-20)$$

n_x, n_y, n_z 为零及正负整数。电子的波函数

$$\psi(r) = Ae^{ikr} = Ae^{i(k_x x + k_y y + k_z z)} \quad (1-21)$$

利用归一化条件 $\int_V \psi^*(r)\psi(r)dr = 1$, 可得

$$A = L^{-\frac{3}{2}} = \frac{1}{\sqrt{V_c}}$$

电子能量

$$E = \frac{2\hbar^2 \pi^2}{mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (1-22)$$

由波函数的统计解释知道, 在金属中发现电子的概率与波函数的模方成正比。波函数的模方

$$|\psi(r)|^2 = \psi^*(r)\psi(r) = A^2 = \frac{1}{L^3} = \frac{1}{V_c}$$

这表明, 电子在金属中各处出现的概率一样, 电子是自由的。

式(1-22)说明金属中自由电子的能量依赖于—组量子数(n_x, n_y, n_z), 能量 E 是不连续的, 只能取一系列分立的值, 这些分离的能量称为能级。

电子波函数式(1-21)是行进的平面波, 波矢 $\mathbf{k}$ 只能具有确定的分立值。每一组许可的 $\mathbf{k}$ 值(k_x, k_y, k_z)或量子数(n_x, n_y, n_z)确定了电子的一个可能的空间运动状态 $\psi(r)$ 。处于这个状态中的电子沿 $\mathbf{k}$ 方向运动, 具有确定的动量 $\hbar k$ 和确定的速度 $v = \hbar k/m$, 并对应着一定的能量 $\frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ 。这种由波矢 $\mathbf{k}$ 所代表的自由电子可能的空间运动状态称为空间电子态。在以 k_x, k_y, k_z

为坐标轴的空间(通常称为波矢空间或 k 空间), 每一电子态(k_x, k_y, k_z)可用一个点来代表, 点的坐标由式(1-18)~式(1-20)确定。图 1-1 为二维波矢空间中电子态分布图。沿 k_x 轴和 k_y 轴相邻两个代表点的间距为 $\frac{2\pi}{L}$ 。

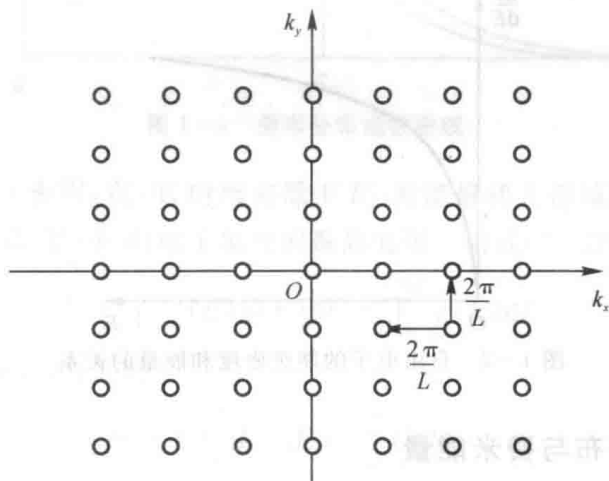


图 1-1 二维波矢空间中的电子态分布

在三维波矢空间每个状态的—代表点占有体积为

$$\frac{2\pi}{L} \times \frac{2\pi}{L} \times \frac{2\pi}{L} = \left(\frac{2\pi}{L}\right)^3$$

k 空间单位体积中含有代表点的数目为

$$\frac{1}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3$$

在 k 到 $k+dk$ 的体积元 $dk = dk_x dk_y dk_z$ 中含有的状态数目为 $\left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 dk$, 考虑到每个状态可容纳自旋相反的两个电子, 在体积元 dk 中可容纳的电子数是

$$dz = 2 \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 dk = \frac{V_c}{4\pi^3} dk$$

式中 $V_c = L^3$ 是晶体的体积。

自由电子的能量 $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$, 在 k 空间等于某个定值的曲面是一个球面, 其半径是 $k = \sqrt{2mE}/\hbar$, 在图 1-1 中的二维波矢空间是一个圆。在能量 E 到 $E+dE$ 之间的区域, 是半径为 k 和 $k+dk$ 的两个球面之间的球壳层, 其体积是 $4\pi k^2 dk$ 。状态数目为

$$dz = \frac{V_c}{4\pi^3} \times 4\pi k^2 dk$$

$$dk = \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \frac{dE}{2\sqrt{E}}$$

$$dz = 4\pi V_c \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}} dE$$

$g(E) = \frac{dz}{dE}$ 定义为态密度函数(能级密度), 由此可得自由电子的态密度函数为

$$g(E) = \frac{dz}{dE} = 4\pi V_c \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}} = CE^{\frac{1}{2}} \quad (1-23)$$

式中 $C = 4\pi V_c \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}$ 。

式(1-23)所表示的自由电子的能级密度和能量的关系可用图 1-2 表示。

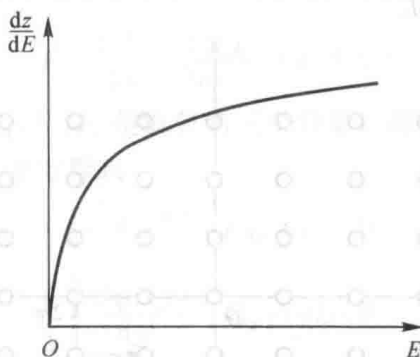


图 1-2 自由电子的能级密度和能量的关系

二、电子的费米分布与费米能量

自由电子满足泡利不相容原理。索末菲首先提出自由电子的分布应服从费米-狄拉克(Fermi-Dirac)统计。在热平衡时, 电子占据能量为 E 的状态的概率为

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{k_B T}} + 1} \quad (1-24)$$

式中 $f(E)$ 称为电子的费米分布函数,它是有关能量 E 和温度 T 的函数; E_F 称为费米能量或化学势,是一个很重要的物理量,其意义是在体积不变的条件下,系统增加一个电子所需要的自由能。

将 $f(E)$ 乘以能量为 E 的电子态密度函数 $g(E)$,可得到电子态密度分布

$$N(E) = f(E)g(E) \quad (1-25)$$

表示在温度 T 时,分布在能量 E 附近单位能量间隔内的电子数目。在能量 $E \sim E + dE$ 间的电子数为

$$dN = N(E)dE = f(E)g(E)dE$$

系统中的总电子数可表示为

$$N = \int_0^\infty N(E)dE = \int_0^\infty f(E)g(E)dE \quad (1-26)$$

下面讨论在绝对温度为零或大于零时电子的分布及能量状态。

(1) $T=0K$ 时。

在 $T=0K$ 时的费米能量用 E_F^0 表示,由式(1-24)可得出此时的费米分布函数为

$$f(E) = \begin{cases} 1, E \leq E_F^0 \\ 0, E > E_F^0 \end{cases} \quad (1-27)$$

其曲线如图 1-3 中 a 所示。

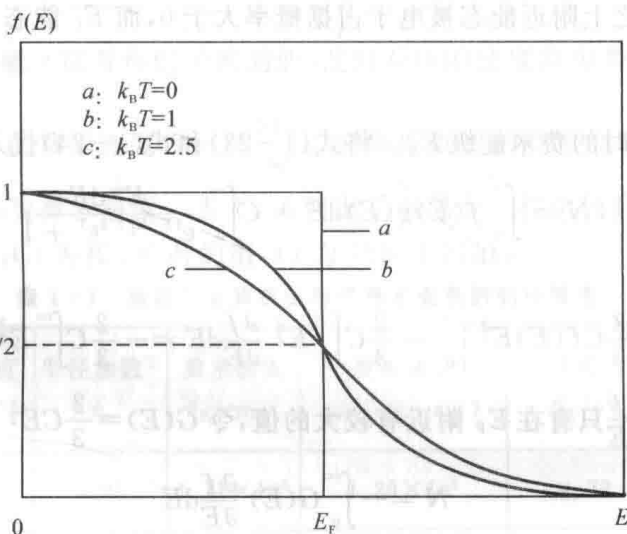


图 1-3 费米分布函数曲线

式(1-27)和图 1-3 表明,在 $0K$ 时所有低于 E_F^0 的能量状态都填满电子,而所有高于 E_F^0 的能量状态都是空的。 E_F^0 是 $0K$ 时电子填充的最高能级。由式(1-26)和式(1-27)有

$$N = \int_0^\infty f(E)g(E)dE = \int_0^{E_F^0} g(E)dE$$

再将式(1-23)代入上式,可得

$$N = C \int_0^{E_F^0} E^{\frac{1}{2}} dE = \frac{2}{3} C (E_F^0)^{\frac{3}{2}} \quad (1-28)$$

用 $n = \frac{N}{V_c}$ 代表系统的电子浓度,则 $0K$ 时的费米能量 E_F^0 可表示为

$$E_F^0 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3n}{8\pi} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (1-29)$$

一般金属中的电子浓度为 $10^{28}/\text{m}^3$ 数量级, 则 E_F^0 的数量级为几个电子伏特。每个电子的平均能量(即平均动能)为

$$\begin{aligned}\bar{E}_0 &= \frac{1}{N} \int_0^\infty E dN = \frac{1}{N} \int_0^{E_F^0} E g(E) dE = \frac{C}{N} \int_0^{E_F^0} E^{\frac{3}{2}} dE \\ &= \frac{C}{N} \frac{2}{5} (E_F^0)^{\frac{5}{2}} = \frac{3}{5} E_F^0\end{aligned}\quad (1-30)$$

这说明即使在绝对零度, 电子仍具有相当大的平均能量, 而按经典统计理论此时电子的平均能量等于零。这是由于电子必须满足泡利不相容原理, 每个状态只允许容纳两个自旋相反的电子。因此, 在绝对零度时, 不可能所有电子都填充在最低的能量状态。

(2) $T > 0\text{K}$ 时。

当温度高于绝对零度时, 费米分布函数 $f(E)$ 随能量的变化如图 1-3 中 b, c 所示。结合式(1-24)可发现, 如果温度很低, $f(E)$ 从 $E \ll E_F$ 时接近于 1 下降到 $E \gg E_F$ 时的接近于零, 在 $E = E_F$ 附近发生很大的变化; 温度上升时, $f(E)$ 发生变化的能量范围变宽, 但在任何情况下, 此能量范围约为 E_F 附近 $\pm k_B T$; 当 $E = E_F$ 时, $f(E) = \frac{1}{2}$ 。

这表明在 $T > 0\text{K}$ 时, 有一部分在费米能级 E_F 附近能量低于 E_F 的电子, 获得了大小为 $k_B T$ 数量级的热能跃迁到了能量高于 E_F 的能态上去, 使得在 E_F 之下附近能态被电子占据的概率小于 1, 而在 E_F 之上附近能态被电子占据概率大于 0, 而 E_F 能态被电子占据的概率正好是 $\frac{1}{2}$ 。

下面计算温度 T 时的费米能级 E_F 。将式(1-23)和式(1-24)代入式(1-26)得

$$N = \int_0^\infty f(E) g(E) dE = C \int_0^\infty \frac{E^{\frac{1}{2}} dE}{e^{(E-E_F)/k_B T} + 1}$$

利用分部积分法

$$N = \frac{2}{3} C f(E) E^{\frac{3}{2}} \Big|_0^\infty - \frac{2}{3} C \int_0^\infty E^{\frac{3}{2}} \frac{\partial f}{\partial E} dE = -\frac{2}{3} C \int_0^\infty E^{\frac{3}{2}} \frac{\partial f}{\partial E} dE$$

当 $k_B T \ll E_F$ 时, $\frac{\partial f}{\partial E}$ 只有在 E_F 附近有较大的值, 令 $G(E) = \frac{2}{3} C E^{\frac{3}{2}}$, 得

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

将 $G(E)$ 在 $E = E_F$ 附近用泰勒级数展开, 计算得

$$N = \frac{2}{3} C E_F^{\frac{3}{2}} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} (k_B T / E_F)^2 \right] \quad (1-31)$$

利用式(1-28)得

$$(E_F^0)^{3/2} = E_F^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} (k_B T / E_F)^2 \right] \quad (1-32)$$

一般温度下总满足 $k_B T \ll E_F$, 可得

$$E_F \approx E_F^0 \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{E_F^0} \right)^2 \right] \quad (1-33)$$

式(1-33)表明, 费米能级 E_F 是温度 T 的函数, 温度升高 E_F 下降, 而且 E_F 小于 E_F^0 。电子的平均能量可由下式给出

$$\bar{E} = \frac{1}{N} \int E dN = \frac{C}{N} \int f(E) E^{\frac{3}{2}} dE \quad (1-34)$$

将 $E = -\frac{2}{5} \frac{C}{N} \int_0^\infty \frac{\partial f}{\partial E} E^{\frac{5}{2}} dE$ 代入上式,求得

$$\bar{E} = \frac{2}{5} \frac{C}{N} E_F^{5/2} \left[1 + \frac{5}{8} \left(\frac{\pi k_B T}{E_F} \right)^2 \right]$$

$k_B T \ll E_F$,并用 E_F^0 代替上式括号中的 E_F ,结合式(1-28),得

$$\bar{E} = \frac{3}{5} E_F^0 \left[1 + \frac{5}{12} \left(\frac{\pi k_B T}{E_F^0} \right)^2 \right] = \bar{E}_0 \left[1 + \frac{5}{12} \left(\frac{\pi k_B T}{E_F^0} \right)^2 \right] \tag{1-35}$$

上式 $\bar{E}_0 = \frac{3}{5} E_F^0$ 是绝对零度时每个电子的平均能量,第二项表示热激发的能量。在温度 T 时,只有 E_F 附近大约 $k_B T$ 能量范围内的电子受到热激发,被激发的电子数目与总电子数之比约为 $\frac{k_B T}{E_F^0}$ 。每个激发电子获得的热能为 $k_B T$,故金属中平均每个电子的热激发能应正比于 $k_B T \left(\frac{k_B T}{E_F^0} \right)$ 。

在 k 空间具有相同能量的 k 值所构成的曲面为等能面。自由电子的等能面是球面,能量为费米能 E_F 的等能面称为费米面。由前面的讨论可知,自由电子的费米面是半径为 $|k_F| = \sqrt{\frac{2mE_F}{\hbar^2}}$ 的球面, k_F 称为费米波矢,又称为费米半径。

如果把电子的费米能全部看作电子的动能,此时对应的速度称为费米速度 v_F ,由 $\frac{1}{2} m v_F^2 = E_F$, $E_F = \frac{k_F^2 \hbar^2}{2m}$,可知电子的费米速度为 $v_F = \frac{\hbar k_F}{m}$ 。如果把电子的费米能看作是在温度 T_F 时的热能($k_B T_F = E_F$), T_F 称为费米温度。表 1-1 列出了室温下一些金属自由电子费米面参数的计算值,其中 Ca, K, Rb, Cs 为在 5K 时的值, Li 为 78K 下的值。

表 1-1 室温下金属自由电子费米面参数的计算值

原子价	金属	电子浓度 n/cm^{-3}	半径参数 ^① r_s	费米波矢 k_F/cm^{-1}	费米速度 $v_F/(\text{cm} \cdot \text{s}^{-1})$	费米能 E_F/eV	费米温度 $T_F = E_F/k_B (\text{K})$
1	Li	4.70×10^{22}	3.25	1.11×10^8	1.29×10^8	4.72	5.48×10^4
	Na	2.65	3.93	0.92	1.07	3.23	3.75
	K	1.40	4.86	0.75	0.86	2.12	2.46
	Rb	1.15	5.20	0.70	0.81	1.85	2.15
	Cs	0.91	5.63	0.64	0.75	1.58	1.83
	Cu	8.45	2.67	1.36	1.57	7.00	8.12
	Ag	5.85	3.02	1.20	1.39	5.48	6.36
	Au	5.90	3.01	1.20	1.39	5.51	6.39

续 表

原子价	金属	电子浓度 n/cm^{-3}	半径参数 ^① r_s	费米波矢 k_F/cm^{-1}	费米速度 $v_F/(\text{cm} \cdot \text{s}^{-1})$	费米能 E_F/eV	费米温度 $T_F=E_F/k_B(\text{K})$
2	Be	24.2	1.88	1.93	2.23	14.14	16.41
	Mg	8.60	2.65	1.37	1.58	7.13	8.27
	Ca	4.60	3.27	1.11	1.28	4.68	5.43
	Sr	3.56	3.56	1.02	1.18	3.95	4.58
	Ba	3.20	3.69	0.98	1.13	3.65	4.24
	Zn	13.10	2.31	1.57	1.82	9.39	10.90
	Cd	9.28	2.59	1.40	1.62	7.46	8.66
3	Al	18.06	2.07	1.75	2.02	11.63	13.49
	Ga	15.30	2.19	1.65	1.91	10.35	12.01
	In	11.49	2.41	1.50	1.74	8.60	9.98
	Pb	13.20	2.30	1.57	1.82	9.37	10.87
4	Sn(w)	14.48	2.23	1.62	1.88	10.03	11.64

注：①无量纲半径参数定义为 $r_s=r_0/a_H$ ，其中 a_H 是第一波尔半径， r_0 为包含一个电子的球的半径。

三、金属的热容和电导

根据经典自由电子理论，每摩尔金属中自由电子对热容的贡献为 $\frac{3}{2}N_0Zk_B$ ，其中 N_0 为阿伏伽德罗常数， Z 为每个原子的价电子数， k_B 为玻耳兹曼常数。但实验中观察到的电子对金属热容的贡献远小于此值。下面利用量子自由电子理论的结果讨论金属的热容。

金属的热容 C_V 应当包括晶格(原子)振动对热容的贡献 C_V^a 和自由电子对热容的贡献 C_V^e 。根据金属晶格振动理论，已经得到晶格摩尔热容 C_V^a 在室温时接近杜隆-珀替定律，即

$$C_V^a \approx 3N_0k_B = 3R \tag{1-36}$$

而在温度低于德拜温度 Θ_D 时， C_V^a 符合德拜定律，即

$$C_V^a = \frac{12}{5}\pi^4R\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 = bT^3 \tag{1-37}$$

对于电子的热容 C_V^e ，由式(1-35)所表示的一个自由电子所具有的平均能量，根据摩尔热容的定义，得到自由电子的摩尔定容热容为

$$C_{V,m}^e = ZN_0\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = \frac{\pi^2}{2}ZN_0k_B\left(\frac{k_BT}{E_F^0}\right) = \frac{\pi^2}{2}ZR\left(\frac{k_BT}{E_F^0}\right) = \gamma T \tag{1-38}$$

$$\gamma = \frac{\pi^2 Z R k_B}{2 E_F^0} \quad (1-39)$$

式中, N_0 为每摩尔的原子数, Z 为原子的价电子数, γ 称为电子的热容系数。式(1-38)所表示的 C_V 值与经典电子理论所得的 C_V 值($\frac{3}{2} Z N_0 k_B$)相比, 大约要低两个数量级, 同时指出了电子比热容与温度成正比的关系。这同实验结果是符合的。在温度 T 时, 由于只有费米面附近的 $k_B T$ 范围的电子参与热激发, 对热容有贡献, 它们只是全部电子的极小一部分, 因此对热容的贡献很小, 这就解决了经典电子理论对电子热容估计过高的困难。

在室温或当温度大于德拜温度 Θ_D 时, 电子热容与晶格热容相比很小, 可以忽略, 金属热容近似就是晶格热容 $C_V \approx C_V^a = 3R$ 。但是在低温, 电子热容是不容忽略的。在温度远低于德拜温度时, 式(1-38)与式(1-37)之比为

$$\frac{C_V}{C_V^a} = \frac{5Z k_B T}{24\pi^2 E_F^0} \left(\frac{\Theta_D}{T} \right)^3 \quad (1-40)$$

式(1-40)表明, 随着温度的下降比值 $\frac{C_V}{C_V^a}$ 增加, 即电子对金属热容的贡献只有在低温时才是重要的, 低温时金属的热容可写为

$$C_V = C_V^a + C_V^e = \gamma T + b T^3 \quad (1-41)$$

或

$$\frac{C_V}{T} = \gamma + b T^2 \quad (1-42)$$

式(1-42)表明, 只要从实验中测得不同温度下的热容, 作出 $\frac{C_V}{T} \sim T^2$ 的关系图, 就可得到一条直线, 从直线的斜率可确定系数 b , 将直线延伸至 $T=0K$ 的范围, 可得直线的截距 γ , 即电子的热容系数。

自由电子的动量与波矢之间的关系为 $p = mv = \hbar k$ 。在无外加电场的情况下, 为讨论方便设金属中自由电子都处于基态, 即 k 空间费米面内所有电子态均被电子占有, 则电子在费米球中的分布相对于原点对称的。对应于一个 k , 电子的速度为 $v_k = \frac{\hbar k}{m}$, 必然有一个 $-k$, 电子的速度 $v_{-k} = -\frac{\hbar k}{m}$, 它们成对相消, 电子的平均速度为零, 因而金属在宏观上不显现电流。

当给金属加上一个均匀而恒定的电场 E 时, 作用于电荷为 $-e$ 的电子上的力为 $F = -eE$, 牛顿第二定律可以写成

$$F = m \frac{dv}{dt} = \hbar \frac{dk}{dt} = -eE \quad (1-43)$$

显然, 这时电子波矢 k 将随时间 t 而变化。在不考虑碰撞时, 恒定的外加电场 E 使 k 空间中的费米球以匀速率运动。考虑在时刻 $t=0$ 到时刻 t 时电子波矢的改变, 即对式(1-43)进行积分, 则得

$$\Delta k = k(t) - k(0) = -\int_0^t \frac{eE}{\hbar} dt = -\frac{et}{\hbar} E \quad (1-44)$$

上式表明, 恒定的外加电场 E 使金属中费米面内的所有电子的波矢都改变了 Δk , 这相当于整个费米球沿电场 E 的相反方向移动了距离 $|\Delta k|$, 电子占据电子态的分布相对于 k 空间的