

J. M. 席 曼

金属中的电子

费米面简引

科学出版社

53.8172
435
C.3

金属中的电子

费米面简引

J. M. 席曼 著

张知羣 谷磊昭 译

陈仁烈 校

34589/27

科学出版社

1965

J. M. ZIMAN

ELCTRONS IN METALS

A Short Guide to The Fermi Surface

From "Contemporary Physics"

1 9 6 2

内 容 简 介

本书原文载于1962年英国“当代物理”杂志(双月刊),原文分五篇文章连载,现收集成单行本。作者在本书中运用极少量的数学,对金属的电子结构作了简明而深入浅出的论述和讨论,为物理学工作者和冶金工作者提供了一本介绍费米面理论的“简明指南”。

金 属 中 的 电 子

费 米 面 简 引

[英] J. M. 席 曼 著

张知羣 谷磊昭译

陈 仁 烈 校

*

科 学 出 版 社 出 版

北京朝阳门内大街117号

北京市书刊出版业营业许可证出字第061号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1965年3月第 一 版 开本: 850×1168 1/32

1965年3月第一次印刷 印张: 3

印数: 0001—4,700 字数: 76,000

统一书号: 13031·2089

本社书号: 3189·13—3

定价: [科七] 0.55 元

目 录

第一篇 电子气	1
§ 1. 引言	1
§ 2. 游动的电子	2
§ 3. 凝胶	4
§ 4. 魏德曼-佛兰茨定律	5
§ 5. 霍耳效应	7
§ 6. 比热和温差电效应	9
§ 7. 气体中的不相容原理	10
§ 8. 费米能	14
§ 9. 费米-狄喇克分布律	16
§ 10. 电子比热	18
第二篇 能带和布里渊区	20
§ 1. 自由电子模型的缺陷	20
§ 2. 波在点阵中的传播	20
§ 3. 一维周期势	21
§ 4. 能带和能间隙	25
§ 5. 布里渊区	27
§ 6. 金属或半导体	30
§ 7. 费米面	33
第三篇 布洛赫电子的动力学和能带结构的计算	37
§ 1. 对“理论”的需要	37
§ 2. 电子的动力学性质	37
§ 3. “电子”和“空穴”	40
§ 4. 计算能带结构的问题	43
§ 5. 紧束缚法和元胞法	44
§ 6. 松饼罐形势; 接合平面波法和正交平面波法	46
§ 7. 有效位势	48

§ 8. 屏蔽.....	50
第四篇 真实金属的性质.....	53
§ 1. 到此为止的故事.....	53
§ 2. 复杂的晶体结构和布里渊区.....	53
§ 3. 碱金属.....	56
§ 4. 迁移性质.....	59
§ 5. 声子的曳力.....	62
§ 6. 异常趋肤效应.....	65
第五篇 费米面的测繪.....	69
§ 1. 磁轨道和迴旋器共振.....	69
§ 2. 重复区图.....	72
§ 3. 磁致电阻.....	76
§ 4. 轨道的量子化: 德哈斯-范阿里芬效应	80
§ 5. 多价金属.....	84
§ 6. 磁声效应.....	87
参考文献.....	91

第一篇 电子气

§ 1. 引言

在翻閱書籍、評述文章和科學會議報告時，人們近來有時會看到一些和圖 1 相仿的圖畫。這一個奇怪的物體很可能被誤認成是一件近代的雕刻，實際上它的標題是“費米的費米面”。說費米有費米面這一句話的意義何在呢？而這又是怎樣測定的呢？本篇就是試圖闡明這些問題的一系列文章中的第一篇。

費米面是與金屬中傳導電子動力學性質有關的一個數學結構。為了理解費米面的意義，首先必須接受這樣一個概念：這些電子形成一種遵從費米-狄喇克統計法的气体。這種气体正是本篇所要論述的。在第二篇里，我們將考慮其中有電子運動的金屬離子的有規則晶態點陣對這個電子氣的影響。我們將證明，這種情形會在容許電子所具有的那些能量範圍內產生間隙；我們將闡明如何畫一個布里淵區——動量空間的多邊形，它的邊界就確定能量間隙的位置。

第三篇專用來研究在電場和磁場影響下在容許能帶中的電子的動力學性質。我們將在該篇里闡明怎樣根據費米面的形狀來導出這些性質，並且研究從基本原理出發來計算費米面形狀的問題。我們將發現，儘管電子和離子之間、傳導電子本身之間都存在着很強的相互作用，但是電子幾乎是自由的這一概念仍可在數學上得到證明。在第四篇里我們將考慮實際的金屬，尤其是鹼金屬，並指出象電導率和溫差電動勢率一類的性質是如何由費米面的形狀而確定的；該篇內還要敘述異常趨膚效應，這一效應提供了銅內複雜費米面形狀的第一個詳細圖象。

在最後一篇里，我們將考慮費米面實驗研究的其它方法。這

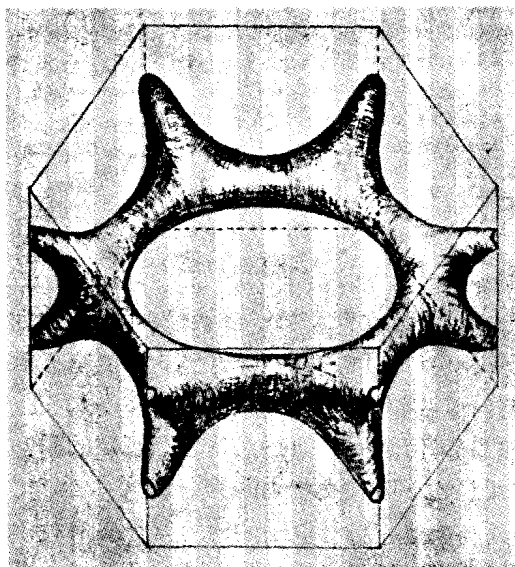


图1 镁的费米面

些方法都依赖于使用引起电子在金属中沿螺旋路线运动的强磁场。这些路线在动量空间中的表象就是费米面上的轨道，正是这些轨道引起了一些象回旋共振、磁致电阻、德哈斯-范阿里芬(de Hass-van Alphen)效应和磁声效应等等的特征现象。通过研究改变磁场方向时这些效应所起的变化，可以画出费米面，并且可以为每一种金属拟出它的模型。

这几篇文章不过是一些粗浅的介绍而已，并非什么详尽的指南。我只是试图使有关的一般理论易懂一些而已。目前已有许多好书以不同严格的程度研究了本专题，它们都将在本书之末列出。因此，有关原始文献的特定参考资料就没有在正文中列举出来；可以认为，这些材料都能够在我所列出的书中找到。

§2. 游动的电子

我们来研究钠。大家知道，钠是一价元素，因为在它的闭壳层外面只有一个电子。这个电子所受的束缚很弱，所以很容易失掉

而余下一个鈉离子。几乎所有关于鈉的普通化学性质都涉及到在水中以及在象 NaCl 这类的晶体中的这个离子。

现在把两个中性鈉原子放在一起，它们就会开始相互作用。原子A可能从原子B那里把价电子吸引过来，并使B电离。或者两个价电子都要集中到原子B处去，而使A暂时裸露。如果两个核(带着自己的闭壳层)靠攏得足够近，那么两个电子就有可能一同围绕两个离子旋转，仿佛我们有了一个带两个单位电荷的核(例如 He 核)，在围绕它的轨道上有两个电子。事实上，这是一个相当有利的组合，因为两个电子形成了一个几乎封闭的原子次壳层；在鈉蒸汽中存在着 Na_2 分子是正常的。

现在让我们把越来越多的鈉原子堆集在一起，使之就象是在固体或液体之中一样。每相邻的一对原子力图构成一个分子，并分享电子。但是每一个原子有八个近邻，而仅有一个电子可以由所有这八个原子分享。这样一来，这个电子就踏上一个十分复杂的历程，依次地走访每一个近邻。来自这些近邻的另外八个电子也在这复合体内游荡，它们之中每一个电子有八分之一左右的时间是和我們这个小集团的中心原子在一起消磨的。那么，由于这只是完整晶体点阵中的一个晶胞，所以其它电子将会从较远的晶胞那里进来，由此类推。换句话说，我们所具有的，并非是每个离子都有着“自己的”被牢固束缚住的电子的这样合适的配置，而是某种公有的集体，在这一集体中所有离子都公有全部的电子，而电子可以自由地从一个离子移近另一个离子。

这种概念就足能够用一般的说法解释金属的许多特性，其大部分的特性都是由于金属是电的良导体这一事实而发生的。显然，倘若电子很易游动，那么我们就可以加上一个电场来把电子从晶体的一边拉出来，而且只要我们从另一边将它们填补回去，就能继续把它们拉出来，从而保持整个晶体的电中性。这也就是说，我们可以容易地使电流通过固体。

把这种性能和绝缘体、例如 NaCl 中所发生的情况相对照，这里鈉的价电子被氯原子所吞食，因而形成了均具有完全闭壳层的

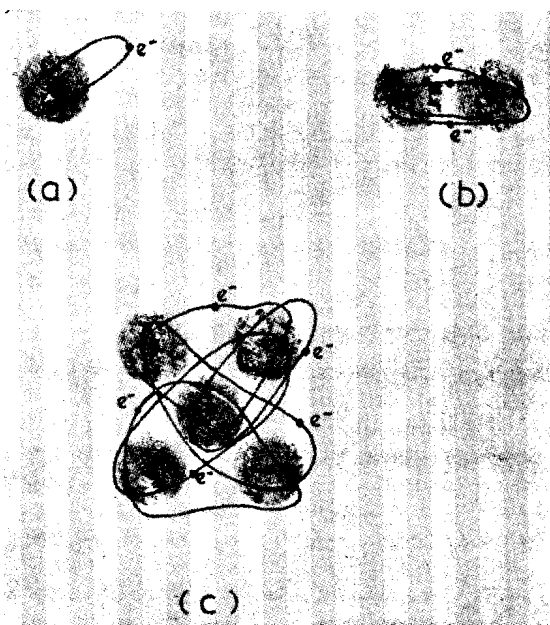


图 2 (a) 钠原子; (b) 钠分子; (c) 钠金属。

Na^+ 离子和 Cl^- 离子。欲使电流流动，我們要么得使氯离子擲还出电子来——这是一个在能量上需要花费很多电子伏特的过程；要么就得迫使整个离子穿过点陣运动——这是一个很緩慢的过程，只有在晶体結構不完整时才有可能实现。

§ 3. 凝 胶

設想我們有一个离子陣列，其中每个离子都具有足够的电荷可以独自束縛住一个电子，并設想有数量与离子相等而似乎能在离子之間微微移动的电子。于是，我們就抓住电子能微微移动这一点，干脆假定离子根本不存在！或是更确切些，我們把它們分散地涂抹成为不动而又均匀的阳电荷的背景——电子能够很自由地在其中移动的一种凝胶。我們需要这个凝胶，为的是使我們的系統呈电中性，只有这样电子才不会被庫仑力爆炸式地分开。有时想一想这个介質里弹性波的影响不是无教益的，但是一般說来，

可以忽略它。这样一来，凝胶的性质也就是一种自由电子气的性质。

这个模型在表面上似乎是很不现实的。我们怎么能轻率地忽视这些在每个离子附近迅速变化而又是很强的局部力呢？在第三篇里我们将会看到，这是一个比人们最初所料到的要好得多的金属表象。

§ 4. 魏德曼-佛兰茨定律

我们已经知道，高电导率是基本的“金属的”性质。很自然，我们希望计算出我们的自由电子气的电导率。这并不难；电导率会是无穷大的。但是倘若想到了凝胶，我们就会想起带正电荷的胶状物会出现由于热振动所激起的密度起伏。胶状物局部的稠密（也即是离子平均填充密度的局部增加），看起来就好像是一个局部的正电荷，而这种电荷就会散射传导电子。此外，在金属中可能有杂质——一种异价元素，它的离子不能涂抹成为背景。再者，也可能有空位、间隙原子、位错线或晶粒间界，在这样的物体里我们再也不能把介质看成是均匀而平整的了。所有这些缺陷都会散射气体中的电子¹⁾。

为了考虑这种效应，让我们引入一个弛豫时间 τ ，它是指电子在被散射之前仅仅自由地运动了 τ 秒钟（指平均）而言的。现在加上一个电场 $\mathbf{E}$ 。那么作用在电子上的力将是 $e\mathbf{E}$ ，而电子将被加速。在 τ 秒内电子将在场的方向上获得一个漂移速度

$$\mathbf{u} \sim e\mathbf{E}\tau/m.$$

在同杂质或其它缺陷碰撞之后，这个速度将会丧失掉，或者改变了方向以致于实际上就变成了零。如果在单位体积内有 n 个各载运电荷 e 的电子，那么这个漂移运动将相当于电流密度

$$\mathbf{J} \sim ne\mathbf{u}. \quad (1)$$

1) 但是点阵中原有的离子并不散射电子；它们只改变电子的动力学性质。这一点将在第二和第三篇中阐明。

換句話說，可以把我們的电子气的电导率写为

$$\sigma = J/E \sim ne^2\tau/m. \quad (2)$$

这个很简单而又很重要的公式告訴我們一件我們可以預料到的事情，就是金属的电导率正比于其单位体积內的自由电子数。但是为了将这个公式与实验加以比較，我們需要一个有关弛豫時間 τ 的理論，而这远远地超出了我們現在的論証水平。然而，还有一个可以很容易做到的很有教益的比較。

讓我們考慮一下，如果在我們的金属鐳內建立一个温度梯度 $\text{grad } T$ 来代替电场，会发生什么情况。在温度 T 之下，电子具有的能量是 $\frac{3}{2}kT$ ，这里 k 是玻耳茲曼常数。处在“較热”区域——温度 $T + \delta T$ 之下的电子将具有多余的能量 $\frac{3}{2}k\delta T$ ，它們将有向“較冷”区域扩散的傾向。在我們沿着金属鐳考虑时，这一多余的能量就发生变化，恰似有一个势場沿金属鐳作用着一样。这就象是有个大小为 $\frac{3}{2}k(\text{grad } T)$ 的力作用在每个电子上。这个热力学的力使电子沿金属鐳漂移而下，这一漂移，就象在通电的情形一样，被电子同杂质等的碰撞所节制。通过同样的論証，得出平均漂移速度为

$$u \sim \frac{3}{2} k(\text{grad } T)\tau/m.$$

每一个电子本身帶有热能 $\frac{3}{2}kT$ 。因此热流将是*)

$$U \sim \frac{3}{2} nk^2Tu, \quad (3)$$

这也就象是存在着一个电子气的热导率**):

$$\kappa = U/|\text{grad } T| \sim \left(\frac{3}{2}\right)^2 nk^2T\tau/m. \quad (4)$$

这个公式的絕妙之处在于我們可以消去未知的弛豫時間，并

*) 原文誤写作 $U \sim \left(\frac{3}{2}\right)^2 nk^2Tu$ ，茲改正——譯者注。

**) 原文誤写作 $U/(\text{grad } T)$ ——譯者注。

发现有下列的普遍关系式：

$$\kappa/\sigma T \sim \left(\frac{3}{2}\right)^2 k^2/e^2. \quad (5)$$

这个关系式告诉我们说：自由电子气的电导率和热导率并不是彼此无关的；它自从被魏德曼和佛兰茨在 1853 年发现以后，就被公认为是一个经验定律。我们的推导是很不严格的（所以用波浪线 ~ 代替等号 =，以示区别），但却得到了一个相当可靠的结果。以量子统计力学的完全法宝来进行严格的推导，仅仅是引进一个数字因子 $\pi^2/3$ 来代替 $(3/2)^2$ ，但严格推导告诉我们说：倘若电子被散射时带有能量的改变，那么该定律就不正确了。

我们现在看到高热导率也是金属的一种特性，它是与电子气的高电导率密切相关的。这个关系式的实验证明告诉我们：是同一种载流子引起这两种现象。

§ 5. 霍耳效应

还有一种能根据这个简单的经典模型加以讨论的迁移效应。假定我们有一个里面有电流均匀流动的金属条。我们垂直于金属条加上一个磁场。电子作为磁场中运动着的电荷，将会向一边偏斜。我们可能想到，这将会阻碍电流流动。但是接着电荷就会沿金属条边缘积累起来。向边缘移近的另外电子将会被挡回来。我们很快就得到一个稳恒状态：其中磁场所引起的偏离被金属条边缘上电荷系统的电场所平衡，而电流照常流动。这个电场可以作为一个与电流方向和磁场方向垂直的电势差而被察觉出来，并且被叫做霍耳场。

计算这个效应是不难的。由于每个电子以漂移速度 $\mathbf{u}$ 运动，因而，根据电动力学中标准罗伦兹公式，磁场施加的力为

$$\mathbf{F} = \frac{e}{c} [\mathbf{u} \times \mathbf{H}]. \quad (6)$$

此力将正好为霍耳场所平衡，倘若霍耳场强是

$$e\mathbf{E}_H = -\mathbf{F} = -\frac{e}{c} [\mathbf{u} \times \mathbf{H}]. \quad (7)$$

利用电流密度 $\mathbf{J} = ne\mathbf{u}$, 通过都乘以金属条中的电子密度 n , 我們可以把霍耳場表示为

$$\mathbf{E}_H = + \frac{1}{nec} [\mathbf{H} \times \mathbf{J}]. \quad (8)$$

在故意把 $\mathbf{J}$ 和 $\mathbf{H}$ 安排成互相垂直的标准配置中, 我們可以断言霍耳电压是与磁場強度和电流的大小成正比的, 其比例系数就是霍耳系数

$$R = \frac{1}{nec}. \quad (9)$$

該公式的这个推导仍是頗为粗糙的, 可是其結果对經典的或量子的自由电子气來說, 都是正确的。它之所以有价值, 是因为我們能够用它来看出載流子的符号及其密度。霍耳效应对于 e 是綫性的, 因而对电子來說, 它應該是負的(以符号相反的电荷設想图 3, 是一个很有益的思考練習!). 大多数金属都具有“正常”霍耳系数, 但也有一些普通的金属(Pb, Zn), 它們的行为好象是其載流子是带正电荷似的。甚至在正常的情况下, 我們也不总是能够发现电子密度和可以参与联合的价电子总数是相同的。在自由电子模型的范围之内, 不能解释这些反常現象; 以后我們将会看到, 这些反常現象是如何通过电子与离子点陣的相互作用而产生出来的。

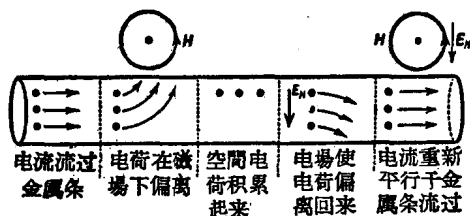


图 3 霍耳效应。

还可以注意到另一个反常現象。由于霍耳場正好平衡了磁場, 因而电子到最后絲毫受任何的横向力的作用。于是沿电流方向所測得的金属的电导率与磁場无关。然而, 在实验上, 所有的金属都表現有横向磁致电阻 (横切磁場放置的金属錄的电阻增加),

这个电阻在自由电子气中是不会出现的。

§ 6. 比热和温差电效应

单位体积中包含 N 个离子的离子点阵在高温下具有的比热为 $3Nk$ 。倘若电子在点阵中是自由的，那么电子就会对金属比热贡献出额外的 $\frac{3}{2}nk$ ，因为我们假定了这些电子组成了无内自由度的

粒子的经典气体。但是这些贡献在实际上并不是特别显著的；金属几乎和绝缘体一样好地遵从杜隆-珀替定律(1819!)；原子比热在高温下趋近于 $3Nk = 3R$ 。

这是对金属自由电子论的一个著名的抗议。的确，这是经典物理中的一个不能克服的障碍。如果电子有充分的自由来运载电流，那么它们必须把那些自由度贡献给比热。

一个有着相同的基本原因但又更为难解的矛盾却是发生在温差电动势率上。根据经典理论，温差电动势率应比实际上观测到的要大得多。我们可以由方程(1)和(3)(在这两个方程中，我们以电子的漂移速度来表示电流和热流)很简便地推出这个温差电动势率来。对于任意的 u 值，它们都具有比率

$$\Pi = U/J \sim \frac{3}{2} kT/e. \quad (10)$$

假定现在(图4)我们设置了一个由 A 和 B 两种金属组成的闭合电路，并使电流 J 环着它流动。那么即使我们把整个电路保持在近乎恒温之下，也总会有个大小为 ΠJ 的热流随同电子一起环绕着它。但是假定，由于某种原因，金属 A 里的 Π 不与金属 B 里的 Π 相同。那么到达 $A-B$ 接点处的热

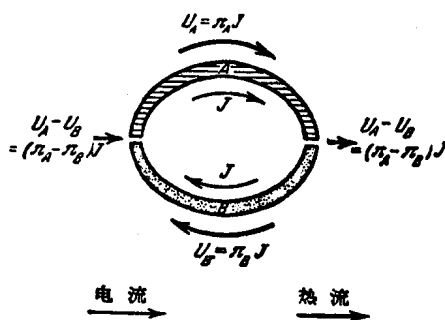


图4 珀尔帖效应

流 $U_A = \Pi_A J$ 将不同于离它而去的 $\Pi_B J$ 。撇开焦耳热(它取决于 J 的平方, 因而可以通过减小 J 来忽略它), 我們必須在該接点处放出热量 $(\Pi_A - \Pi_B)J$ 。而在另一接点处将吸收等量的热量。

这就是珀尔帖效应, 而(10)式立刻給出了我們的經典电子气的珀尔帖系数。有一个熟知的热力学的論証(开尔芬关系式), 它把珀尔帖效应同以绝对温差电动势率^{*)}为量度的塞貝克效应联系了起来:

$$Q = \Pi/T \sim \frac{3}{2} k/e. \quad (11)$$

由此可見, 在我們的自由电子模型中, 所有的金属都应该具有相同而又恆定的温差电动势率, 其大小約为 100 微伏/度; 而所观测到的量值則要小得多, 譬如說, 是小到 10 微伏/度左右, 而且还正比于绝对温度¹⁾。此外, 在某些金属中, Q 是正的, 并不象电子上带有的电荷那样有个負号。

§ 7. 气体中的不相容原理

电子气比热的謎只能在量子理論中求得解决。这是泡利不相容原理的一个結果。两个电子絕不会处于同一状态之中。在組成原子时, 我們把一个个的电子放到每一个状态中(由于自旋而把每个軌道状态算作是加了一倍); 当我們把一个壳层里的所有状态都填滿了以后, 就应该填充下一个壳层。

現在的問題是如何把这个原理应用到我們的自由电子气上。我們怎么能够确信每个电子是处于不同的“状态”中呢?

一个明显的作法是在每个电子周围豎立起不能穿透的壁来, 把每个电子限制在它自己的元胞里(图 5)。但是这样使电子定域化却要化費能量。倘若一个元胞的寬度为 a , 那么这个值就是电

^{*)} 即温差为 1° 时的温差电动势——译者注。

1) 当然这一矛盾从历史上看不会是很明显的, 因为人们过去只能测定温差电动势率的差; 因而就会把所测得的温差电偶的电动势当成是经典公式用于不同金属所产生的微小差异而一笔勾销。

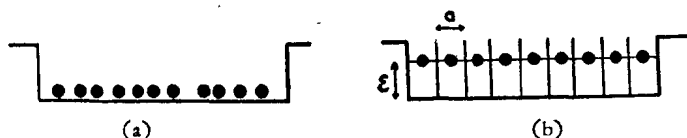


图5 (a)经典凝胶; (b)元胞式的凝胶.

子位置坐标(譬如如 x 坐标)的最大测不准度。相应地,在该方向中的粒子动量将具有一个最小测不准度 $\langle p_x \rangle$, 于是

$$a \langle p_x \rangle \sim \pi \hbar. \quad (12)$$

严格地讲,这些测不准度是方均根偏差,因而我们应该写成

$$\langle p_x^2 \rangle \sim \pi^2 \hbar^2 / a^2. \quad (13)$$

对 Y 和 Z 分量将有类似的关系式。把这些式子加起来,我们就得到电子平均动能的公式

$$\langle \mathcal{E} \rangle = \frac{1}{2m} \{ \langle p_x^2 \rangle + \langle p_y^2 \rangle + \langle p_z^2 \rangle \} \sim \frac{3}{2} \hbar^2 \pi^2 / m a^2 \quad (14)$$

(为了得出正确的答案,我故意把测不准关系式中的常数作了调整)。

这是一个颇大的能量——有好几个电子伏特的样子。所以在我们的凝胶模型中,通过放下屏障让电子随便游荡,我们就有许多能量可得到。我们不坚持电子状态在空间上是分开的,而允许它们自由地重迭。事实上,我们现在走到了另一个极端,研究盛有气体的整个“盒子”(即整个金属立方体)内的电子波函数。正如在典型的原子里一样,我们必须考虑在同一空间区域中可以建立的“不同”波函数,然后我们将两个自旋相反的电子填充到每一个这样的状态内。

“计算”盒子内的“状态数”的问题,是个可以追溯到弹性理论和光学振动理论的老问题。对于我们的目的来说,最简便的论证是利用德布罗意公式:动量为 p 的电子波长是

$$\lambda = 2\pi \hbar / p. \quad (15)$$

现在假定我们有一个边长为 La 的立方盒子。倘若说

$$s\lambda = La, \quad (16)$$

則我們就可以得到整数 s 个横过盒子的波。这一波长的波，从边上反射过来再反射回去，它本身将会很准确地重复着，并且就这样成为該系統的一个可接受的稳定态。倘若我們的波不是横穿过盒子的，那么将会有有一个支配波峰之間距离(沿盒子壁的法綫方向計算这个距离)的类似关系式(图 6 和图 7)：

$$s\lambda/\cos\theta = La. \quad (17)$$

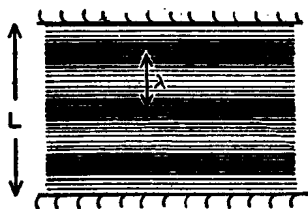


图 6 波横过盒子时的波长条件。

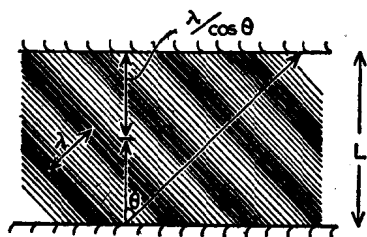


图 7 波在盒子內任意方向传播时的波长条件。

这样一来，若我們將該法綫方向取作 x 方向，我們得到一个关于动量的 x 分量的关系式：

$$p_x = \frac{2\pi\hbar}{\lambda} \cos\theta = 2\pi\hbar s_x / La, \quad (18)$$

这里 s_x 为一整数。对于 Y 和 Z 分量都将有着类似的关系式，其中每一个的值都必須是 $2\pi\hbar/La$ 的整数。这些状态都是“动量量子化了的”，其量子数为 s_x, s_y, s_z ，是可正或可負的整数¹⁾。

我們要計算一下状态，并依次地填充它們。我們必須用量子数 s_x, s_y, s_z 把每一个状态的能量表示出来。显然

- 1) 在这儿，让我来表白一下我曾有所隱瞞。倘若有人在一个具有理想反射壁的盒子里寻找稳定态，那么它們就是形如 $\cos(xp_x/\hbar + \dots)$ ，…等等的驻波，这些驻波在每个半波长处具有波节。因为这些 p_x 是以 $\pi\hbar/La$ 为单位而量子化的，因而我們仿佛有兩倍于此的状态。但是，当然 $p_x, \dots$ 的負值仅重复着函数的同一个区间，所以不能分开計算。较为方便的是把驻波分解为两个具有相同能量和不同数学函数的行波对，如 $\exp(ip_x/\hbar + \dots)$ 和 $\exp(-ip_x/\hbar + \dots)$ 。行波并不滿足“反射的”边界条件，但是，人們可以建立起其它边界条件(“玻恩-卡門”条件，或“循环”边界条件)，它們在直观上不是那么明显，但是却导致上述的量子化規律。有一个定理是：在大盒子里，不管界面的形状和边界状况如何，我們总得到相同的能級分布。