

4.5 金属的热电子发射和接触电势

- 一. 功函数
- 二. 热电子发射
- 三. 接触电势

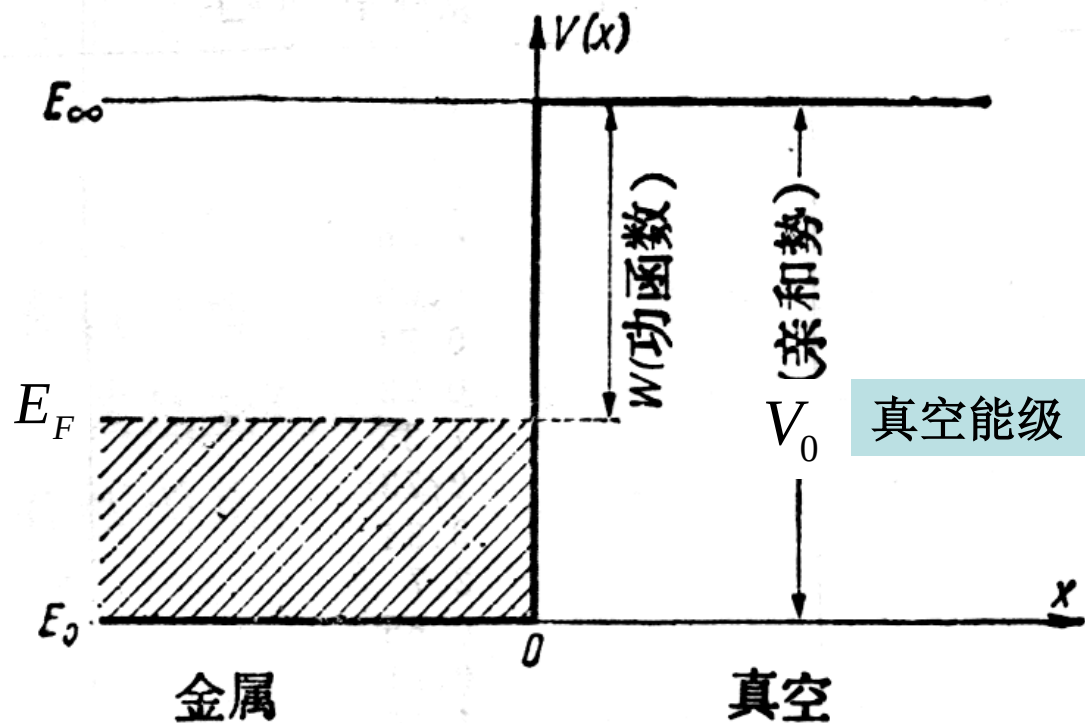
参考：黄昆书 6.2节 p286-290

Kittel 8版 17.3.1; 17.3.2 节 p336-337

在前面的讨论中，由于使用了周期性边界条件，我们所推导的金属性质仅适合于无限大的金属，故没有关注金属表面势场的影响，箱式模型假定电子气存在于不能穿透的壁的箱内，即是说对电子而言，箱外的势能比箱内的势能无限地大，但实验否定了这个假定，**有限的能量足以使电子脱离金属**，因此为了从理论上讨论电子发射，**修改箱式模型为一个具有一定穿透性的箱壁是必要的。**

一. 功函数:

对于一个金属的均匀表面, 其功函数 (一些文献中也称脱出功) 定义为真空能级 (有的文献称之为电子亲和势) 与费米能级之间的电子势能之差。定义这个函数的意义我们下面会陆续解释。



一个电子在金属表面的势能 (模型)

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。此时电子受到的静电力可以忽略 (大约离开表面 10nm 以上即可)。也可**理解为电子在金属内部的势能与电子在真空中无穷远处势能之差, 对于自由电子模型, 金属内部势能定义为常数, 这个数值可以严格定义。**

功函数的详细说明：

在金属内部，自由电子受到正离子的吸引，由于各金属离子的吸引力相互抵消，电子所受的净合力为 0。但金属表面的电子由于有一部分离子的吸引力不能被抵消而受到净吸引力，阻止其逸出金属表面。如同在金属表面形成一个势垒一样。因此金属中的电子可以看成是处于深度为 V_0 势阱中的电子系统。

实际上有可能被激发而逸出金属的电子只是在费米能附近，因此，有 $W = V_0 - E_F$

其中 V_0 为真空能级，即电子跑到无穷远处所具有的势能， V_0 也可看成是势阱的深度；功函数 $W \sim$ 几个 eV。

这是部分金属的功函数数值，单位是电子伏（eV）

电子功函数^①

除钨的值由场发射获得之外，其他元素的值均通过光电发射得到。			除钨的值由场发射获得之外，其他元素的值均通过光电发射得到。		
元 素	表面晶面	功 函 数	元 素	表面晶面	功 函 数
Ag	(100)	4.64	Ge	(111)	4.80
	(110)	4.52		(100)	5.22
	(111)	4.74		(110)	5.04
Cs	多晶体	2.14	W	(111)	5.35
Cu	(100)	4.59		(100)	4.63
	(110)	4.48		(110)	5.25
	(111)	4.98		(111)	4.47

① 引自 H. D. Hagstrum。

该表摘自Kittel 书p337。请注意：不同表面的功函数数值不同。不同文献中给出的数值也稍有差别。

金属中的电子克服束缚跳出金属，根据其获得能量的方式可以区分为：

1. 高温导致的热电子发射；
2. 强电场导致的场致发射；
3. 光照导致的光致发射；
4. 电子撞击产生的次级电子发射；
5. 表面上的放热反应导致的外激发射，或更一般地说，表面上的力学作用（如摩擦或范性形变）或化学反应所导致的电子发射。

前两种情形，可以完全在自由电子模型的范畴内得到解释，其余的效应则相对复杂些，必须考虑电子和其它粒子的相互作用才可解释。

二、热电子发射：

实验表明，热电子发射的电流密度为

$$j = AT^2 \exp\left(-\frac{W}{k_B T}\right) \quad \text{Richardson-Dushman公式}$$

其中A为常数，W为功函数（或脱出功），即电子逸出金属所需克服的势垒。

根据实验数据作图可以得到一条直线，其斜率给出功函数：

$$\ln\left(\frac{j}{T^2}\right) \propto \frac{1}{T}$$

对于该实验规律，金属自由电子论可以给出合理的解释。

$T=0$ 时，所有电子的能量都不会超过费米能级： E_F^0 没有电子可以脱离金属。

$T>0$ 时，会有一些电子通过吸收热能获得高于 V_0 的能量，逸出金属表面。

现在从自由电子模型出发推出热电子发射电流密度与温度关系：

$$\because E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{1}{2}mv^2, \therefore v(k) = \frac{\hbar k}{m}$$

根据 5.2 节中给出的分析，系统在波矢空间 d^3k 体积内的状态数为：

$$\rho(k)dk_x dk_y dk_z = \frac{V}{8\pi^3} dk_x dk_y dk_z$$

各能级电子占有的几率应服从F-D 公式:

$$f(k) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E(k) - \mu}{k_B T}\right) + 1} \quad \text{这里, 化学势 } \mu \text{ 可取作 } E_F^0$$

因此, **单位体积内** 电子运动速度在

$$v_x \rightarrow v_x + dv_x, v_y \rightarrow v_y + dv_y, v_z \rightarrow v_z + dv_z,$$

$$\text{区间内的电子数目应为: } dn = 2 \frac{1}{8\pi^3} \left(\frac{m}{\hbar}\right)^3 f(v) dv_x dv_y dv_z$$

设 x 方向垂直于金属表面, 所以只有 x 方向上速度大于某一特定值 (即动能大于特定值) 的电子方可逸出金属表面, 即:

$$\frac{1}{2} m v_x^2 > V_0 \approx E_F^0 + W \quad v_x \geq \sqrt{\frac{2V_0}{m}}$$

而对 y 和 z 方向电子的速度没有要求, 可以是任意值。

所以热电子发射电流密度的理论表达式应为：

$$j_x = - \int e v_x dn$$

要考虑单位时间内从金属内部可以到达金属表面的那部分电子，所以乘 v_x 。

$$= - \frac{2e}{8\pi^3} \int v_x f(\mathbf{v}) \left(\frac{m}{\hbar} \right)^3 dv_x dv_y dv_z$$
$$= - \frac{m^3 e}{4\pi^3 \hbar^3} \int_{-\infty}^{\infty} dv_y \int_{-\infty}^{\infty} dv_z \int_{\sqrt{\frac{2V_0}{m}}}^{\infty} v_x \cdot \frac{dv_x}{\exp\left(\frac{\frac{1}{2}mv^2 - E_F^0}{k_B T}\right) + 1}$$

因为功函数的量级为几个eV, 而一般温度下 $k_B T \sim \text{meV}$
所以上式可以得到简化：

$$\approx -\frac{m^3 e}{4\pi^3 \hbar^3} \int_{-\infty}^{\infty} dv_y \int_{-\infty}^{\infty} dv_z \int_{\sqrt{\frac{2V_0}{m}}}^{\infty} v_x \exp\left(\frac{E_F^0}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) dv_x$$

于是得到：

（见后面详细说明）

$$j_x = -\frac{me(k_B T)^2}{2\pi^2 \hbar^3} \exp\left(-\frac{V_0 - E_F^0}{k_B T}\right) \quad (\text{见黄昆书p288})$$

$$\therefore j = AT^2 \exp\left(-\frac{W}{k_B T}\right) \quad \text{—— Richardson—Dushman公式}$$

$$\text{其中} \quad A = -\frac{mek_B^2}{2\pi^2 \hbar^3} \quad W = V_0 - E_F^0$$

在上面的推导中，用到两个积分公式：

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{mv_y^2}{2k_B T}\right) dv_y = \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{mv_z^2}{2k_B T}\right) dv_z = \sqrt{\frac{2\pi k_B T}{m}}$$

$$\int_{\sqrt{\frac{2V_0}{m}}}^{\infty} v_x \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right) dv_x = \frac{k_B T}{m} \exp\left(-\frac{V_0}{k_B T}\right)$$

不同的金属有不同的功函数，由于热膨胀， ϕ 是温度的函数。

几种金属功函数的平均值（eV）

Li	Na	K	Mg	Al	Cu	Ag	Au	Pt
2.48	2.28	2.22	3.67	4.20	4.45	4.46	4.89	5.36

注意，该表数值与前表相比稍有不同。

详细求解：

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{mv_y^2}{2k_B T}\right) dv_y \quad \text{令：} \quad \xi = \left(\frac{m}{2k_B T}\right)^{\frac{1}{2}} v_y$$

$$= \left(\frac{2k_B T}{m}\right)^{\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\xi^2) d\xi$$

利用积分公式：

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-a^2 x^2) dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2a}$$

$$= \left(\frac{2k_B T}{m}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot 2 \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{2} = \left(\frac{2\pi k_B T}{m}\right)^{\frac{1}{2}}$$

同理，有：

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{mv_z^2}{2k_B T}\right) dv_z = \left(\frac{2\pi k_B T}{m}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$j_x = -\frac{m^3 e}{4\pi^3 \hbar^3} \cdot \left(\frac{2\pi k_B T}{m} \right) \exp\left(\frac{E_F^0}{k_B T} \right) \int_{\sqrt{\frac{2V_0}{m}}}^{+\infty} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T} \right) \cdot v_x dv_x$$

$$= -\frac{m^2 e k_B T}{2\pi^2 \hbar^3} \exp\left(\frac{E_F^0}{k_B T} \right) \int_{\sqrt{\frac{2V_0}{m}}}^{+\infty} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T} \right) \cdot v_x dv_x$$

其中： $\int_{\sqrt{\frac{2V_0}{m}}}^{+\infty} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T} \right) \cdot v_x dv_x = \int_{\sqrt{\frac{2V_0}{m}}}^{+\infty} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T} \right) \cdot \frac{1}{2} dv_x^2$

利用公式： $\int e^{au} du = \frac{e^{au}}{a} + c$

$$= \frac{1}{2} \frac{\exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T} \right)}{-\frac{m}{2k_B T}} \bigg|_{\sqrt{\frac{2V_0}{m}}}^{\infty} = \frac{k_B T}{m} \exp\left(-\frac{V_0}{k_B T} \right)$$

（代入 ∞ 时该式为零）

于是，得到了前面结果。

三、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。黄昆书p289 图表示出这种情况：

自由电子论可以很好地解释接触电势的形成。

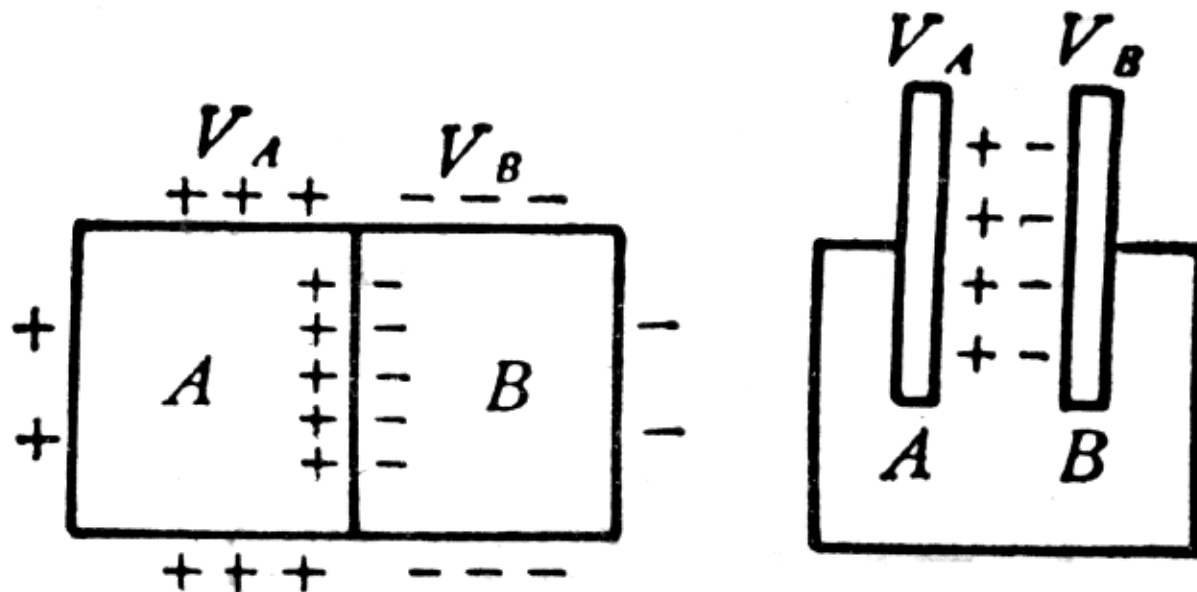


图 6-10 接触电势

定性解释：

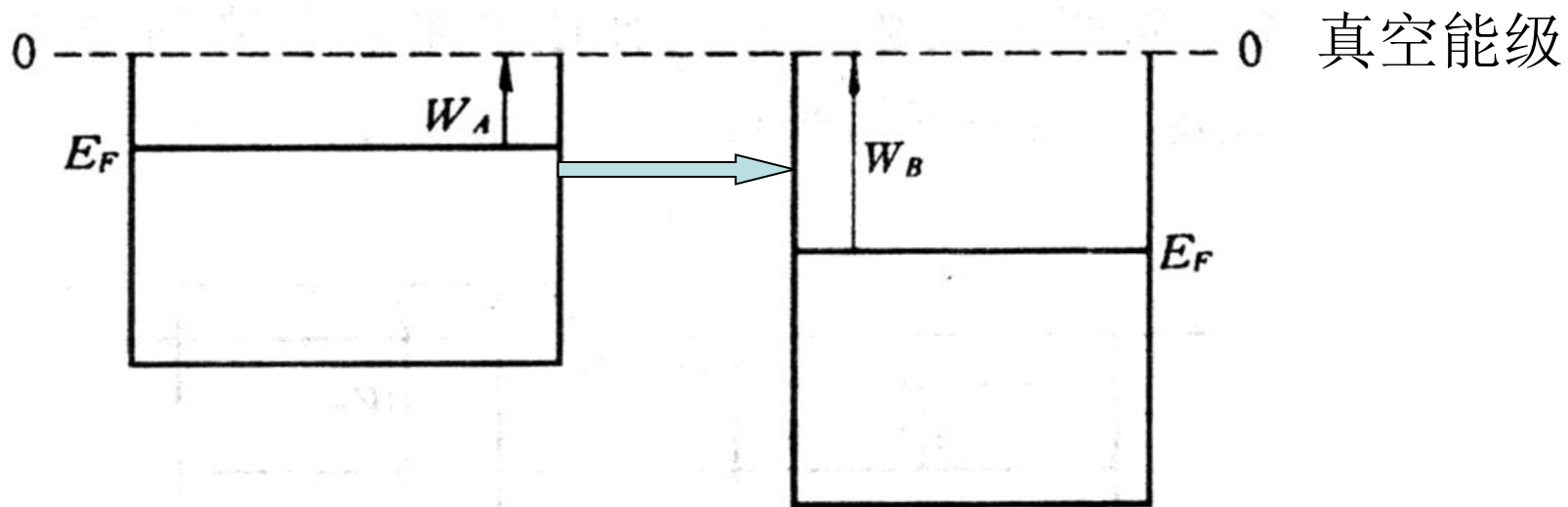


图 6-11 金属的能级图和功函数

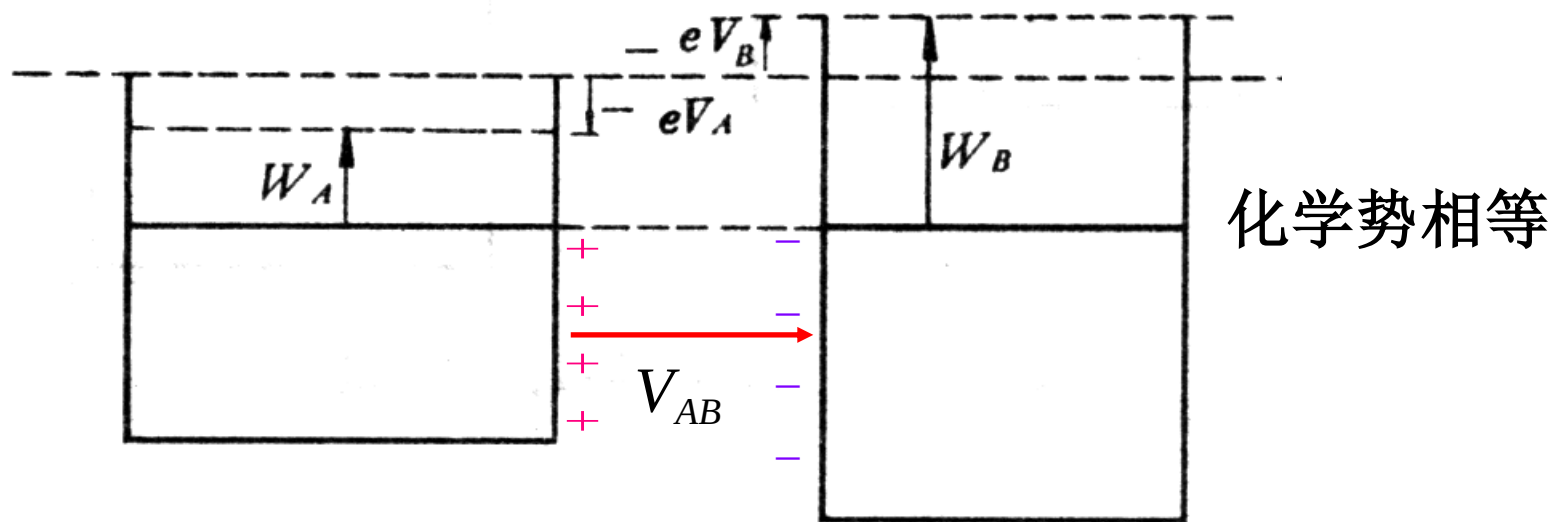


图 6-12 接触电势差和功函数

见黄昆书p289-290

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。

电子在金属A中的静电势能为 $-eV_A < 0$ ，使其能级图下降；电子在金属B中的电势能 $-eV_B > 0$ ，能级图上升。当两金属的费米能相等时，电子停止从A流向B。金属A的能级图下降 eV_A ，而金属B的能级图上升 $-eV_B$ ，使得两金属的化学势相等，电子停止流动。这时两金属的接触电势差为：

$$V_{AB} = V_A - V_B = \frac{1}{e}(W_B - W_A)$$

4.6 金属的交流电导率和光学性质

- 一. 交流电导率
- 二. 金属的介电系数
- 三. 金属的光学性质
- 四. 等离子振荡和等离激元 (Plasmon)

参考：阎守胜《固体物理基础》1.5 节
Kittel 8 版 14.1; 14.2节 p269-276
黄昆 书 11.3节 p522

4.4节中讨论了稳恒电流下的电导率，现在考虑金属在交变电场时的电导性能，即将看到，它与金属的光学性质密切相关，这里的“光学”一词包含了电磁波的整个频率范围，并不仅仅限于可见光范围。除此外我们还将讨论金属中的元激发：等离激元。

一. 金属的交流电导率:

仍从电子在电场作用下的准经典运动方程出发:

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = -e\vec{E} - \frac{m\vec{v}}{\tau}$$

外加电场为交流电场时: $\vec{E} = E_0 e^{-i\omega t}$

相应的电子漂移速度为: $\vec{v}_d = \vec{v}_{d0} e^{-i\omega t}$

代入方程后, 有: $-i\omega m \vec{v}_d = -e\vec{E} - \frac{m\vec{v}_d}{\tau}$

$$\vec{v}_d = \frac{-e\vec{E}\tau}{m(1-i\omega\tau)}$$

所以: $J = -nev_d = \frac{ne^2\tau}{m(1-i\omega\tau)} \vec{E}$

所以交变电场作用下电导率成为复数：

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m} \frac{1}{1-i\omega\tau} = \frac{\sigma_0}{1-i\omega\tau} = \sigma' + i\sigma''$$

$$\sigma_0 = \frac{ne^2\tau}{m}$$

其中 σ_0 是直流电导率。以上推导见阎守胜书 p15

$$\sigma' = \frac{\sigma_0}{1+\omega^2\tau^2}, \sigma'' = \frac{\sigma_0\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2},$$

实数部分体现了与电压同位相的电流，也就是产生焦耳热的那个电流，而虚部则体现的是与电压有 $\pi/2$ 位相差的电流，也就是感应电流。

低频范围： $\omega\tau \ll 1, \sigma'' \ll \sigma'$ 金属中的电子基本表现为电阻特性，由于 $\tau \sim 10^{-14}\text{s}$ ，所以这个频率范围包括了直到远红外区的全部频率。

高频范围： $\sigma' \ll \sigma''$ ，即在可见光和紫外区域，电子基本表现为电感性，即不从场吸收能量，也不出现焦耳热。

上面推导中叙述不够严格，应修正为：

沿 x 方向传播、并在 y 方向偏振的电磁横波，其电场可以表

示为：
$$\vec{E}_y = E_0 \exp[i(qx - \omega t)]$$

运动方程的稳态解为：

$$\vec{v}_y = -\frac{e\tau}{m} \frac{1}{1 - i\omega\tau} \vec{E}_y$$

电流密度
$$\vec{j}_y = n(-e)\vec{v}_y$$

$$\therefore \sigma = \frac{ne^2\tau}{m} \frac{1}{1 - i\omega\tau} = \frac{\sigma_0}{1 - i\omega\tau} = \sigma' + i\sigma''$$

$$\sigma' = \frac{\sigma_0}{1 + \omega^2\tau^2}, \sigma'' = \frac{\sigma_0\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2},$$

二. 金属的介电系数:

我们再从另外的观点来讨论电子的这个频率特性:

从麦克斯韦方程出发: $\nabla \times \vec{H} = \varepsilon_0 \varepsilon_l \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \vec{j}$

其中右边第一项表示与离子实极化有关的位移电流, 对于

金属离子可以认为: $\varepsilon_l = 1$

第二项为传导电子的位移电流, 现将两部分归纳在一起:

对于交变电场: $\vec{j} = \sigma \vec{E} = \frac{\sigma}{-i\omega} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad \therefore \nabla \times \vec{H} = \left(\varepsilon_0 + i \frac{\sigma}{\omega} \right) \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$

故相对介电常数为: $\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = \left(1 + i \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega} \right)$

$$\sigma' = \frac{\sigma_0}{1 + \omega^2 \tau^2}, \sigma'' = \frac{\sigma_0 \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2},$$

将上面求出的交流电导率代入该式, 有:

$$\varepsilon_r = \varepsilon_r' + i \varepsilon_r'' = \left(1 - \frac{\sigma_0 \tau}{\varepsilon_0 (1 + \omega^2 \tau^2)} \right) + i \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0 \omega (1 + \omega^2 \tau^2)}$$

电子气的介电函数 $\varepsilon_r(\omega, k)$ 以及它对频率和波矢的依赖性，对金属的性质有着显著的影响，先讨论电磁波在金属中的传播——光学性质（三），再讨论 $\varepsilon_r(\omega, 0)$ 极限下，自由电子的集体激发——体积及表面等离子子（四）。

附录：介电函数的定义：

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \vec{E}$$

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho_{\text{ext}}$$

ε_r 叫相对介电常数， ρ_{ext} 是外加电荷密度。

三. 金属的光学性质:

和第三章的情形一样, 我们写出金属介质的相关参数:

复数折射率: $n = \sqrt{\epsilon_r} = n + ik$, n 是通常的折射率, k 是消光系数,

光学实验中, 通常直接测量的是反射率 R 和吸收系数 α

$$\left\{ \begin{array}{l} R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \\ \alpha = \frac{2\omega}{c} k \end{array} \right.$$

这里 c 是真空中的光速。

这两个公式反映了金属在整个频率范围内的性质, 我们可以通过在不同频段中的表现来理解金属的光学性质。

引入一个参量 $\omega_p^2 = \frac{ne^2}{\epsilon_0 m}$ 称之为等离子体频率

$$\epsilon_r = \left(1 - \frac{\omega_p^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \right) + i \frac{\omega_p^2 \tau}{\omega (1 + \omega^2 \tau^2)}$$

$$\epsilon_r = \epsilon_r' + i\epsilon_r'' = \left(1 - \frac{\sigma_0 \tau}{\epsilon_0 (1 + \omega^2 \tau^2)} \right) + i \frac{\sigma_0}{\epsilon_0 \omega (1 + \omega^2 \tau^2)}$$

在低频段, $\omega\tau \ll 1$,

$$\epsilon_r \approx i\epsilon_r'', \quad |n| \approx |k| = \left(\frac{\epsilon_r''}{2} \right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{\sigma_0}{2\epsilon_0 \omega} \right)^{\frac{1}{2}}$$

吸收系数的倒数是电磁波在介质中的穿透深度:

$$\delta = \frac{1}{\alpha} = \left(\frac{\epsilon_0 c^2}{2\sigma_0 \omega} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Cu; } \omega = 10^7 \text{ s}^{-1},$$

$$\delta = 100 \text{ } \mu\text{m}$$

频率较低的电磁波只能贯穿到表面下很小的距离。

高频区： $1 \ll \omega\tau$ 此区包括可见光和紫外区，

$$\varepsilon_r \text{ 可简化为实数值} \quad \varepsilon_r \approx 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}$$

高频区又可分为两区：

$\omega < \omega_p, \varepsilon_r < 0 \quad n = 0, R = 1$ 电磁波不能在金属中传播
完全被金属表面反射，即金属呈现有光泽。

$$\omega_p < \omega, 0 < \varepsilon_r \quad k = 0, \alpha \approx 0, 0 < R < 1$$

金属对于频率大于 ω_p 的电磁波是透明的，与无吸收的透明介质如玻璃相像， ω_p 是电磁波能否在金属中传播的临界频率，相应的临界波长是：

$$\lambda_p = \frac{2\pi c}{\omega_p}$$

$\omega = \omega_p$ 时，反射率 R 垂直下降，这是一个重要的参数，也称作等离子体反射限，**其数值与电子密度成正比。**

理论色散关系见下图，从中可以明显的看出三个不同的区域

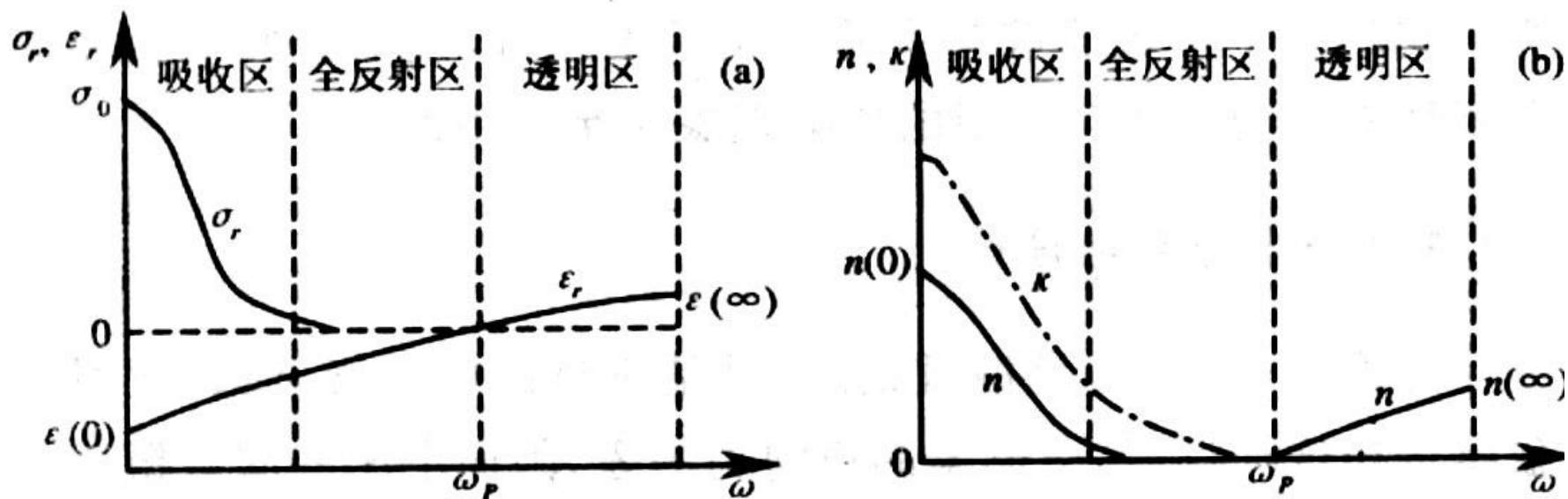
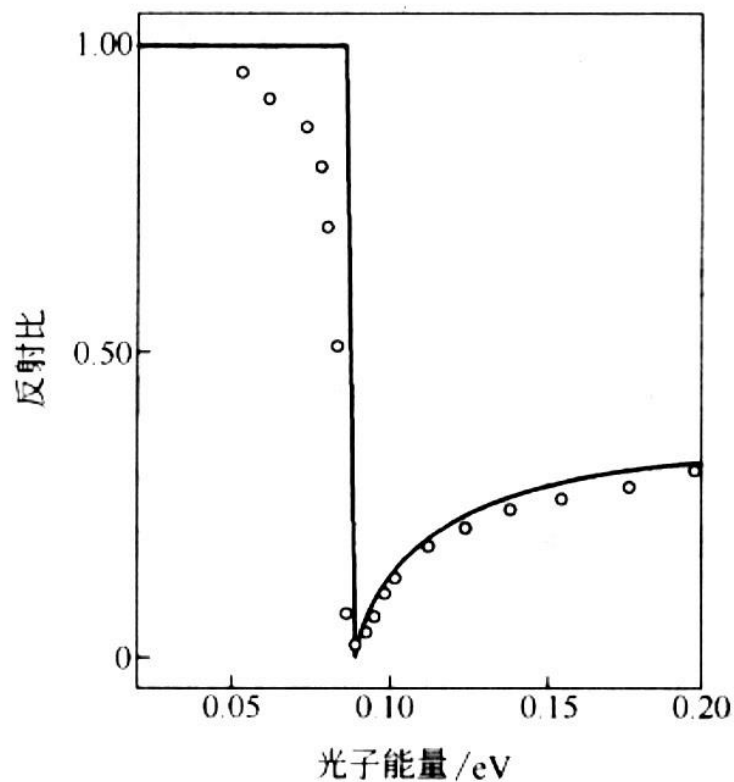


图 1.4 $\sigma_r(\omega)$ 、 $\epsilon_r(\omega)$ 、 $n(\omega)$ 、 $\kappa(\omega)$ 的理论色散曲线

表 1 碱金属紫外透射极限 (单位 $\text{\AA}$)

	Li	Na	K	Rb	Cs
λ_p (计算值)	1550	2090	2870	3220	3620
λ_p (观测值)	1550	2100	3150	3400	—



以上见Kittel 书8版 p273

图 3 铯化铷的反射比, 样品中 $n = 4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 。引自 J. N. Hodgson。

附录： Kittel 书中的推导： 电子气的长波长介电响应可由自由电子在电场

中的运动方程给出：
$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -eE$$

交变电场作用下：
$$-\omega^2 m x = -eE \implies x = \frac{eE}{m\omega^2}$$

极化强度（单位体积的偶极矩）为：
$$P = -n e x = -\frac{n e^2}{m \omega^2} E$$

根据定义：
$$\epsilon_r(\omega) = \frac{D(\omega)}{\epsilon_0 E(\omega)} = 1 + \frac{P(\omega)}{\epsilon_0 E(\omega)}$$

于是给出了金属的介电函数表达式：
$$\epsilon_r(\omega) = 1 - \frac{n e^2}{\epsilon_0 m \omega^2} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}$$

其中

$$\omega_p^2 = \frac{n e^2}{\epsilon_0 m}$$

和前面给出的结果是一致的。

摘自Kittel 书p270-272

四. 等离子振荡和等离子激元 (Plasmon)

等离(子)体 (Plasma) 是由密度相当高的正、负电荷所组成的气体，其中正、负带电粒子数目几乎相等，且至少有一种电荷是可以迁移的。如果我们把金属中的价电子看成是均匀正电荷背景中运动的电子气体，这实际上也是一种等离子体。

由于交变电场的干扰或热的起伏，金属中的电子密度分布并不是均匀的，设想在某一区域电子密度低于平均值，这样便形成局部的正电荷过剩，由于库仑引力作用，会把紧邻的电子吸引到该区域，但是被吸引的电子由于获得了附加的动量，又会使该区域聚集过多的负电荷，而电子之间的排斥作用又会使电子再度离开该区域，从而形成了价电子相对于正电荷背景的密度起伏振荡。由于库仑势是长程作用，这种局部的电子密度振荡将形成整个电子系统的纵向集体振荡，并以密度起伏波的形式表现出来。

不难看出，这与导电气体中的等离子振荡相似，故称为金属中的等离子振荡。

二者也是有区别的，**金属是低温等离子体**，而气体放电是高温等离子体，金属中正、负电荷密度约为 10^{29}m^{-3} ，**粒子间的相互作用很强，是一个量子系统**，而放电气体中，电荷密度要低若干个数量级，粒子间相互作用很弱，是经典系统。

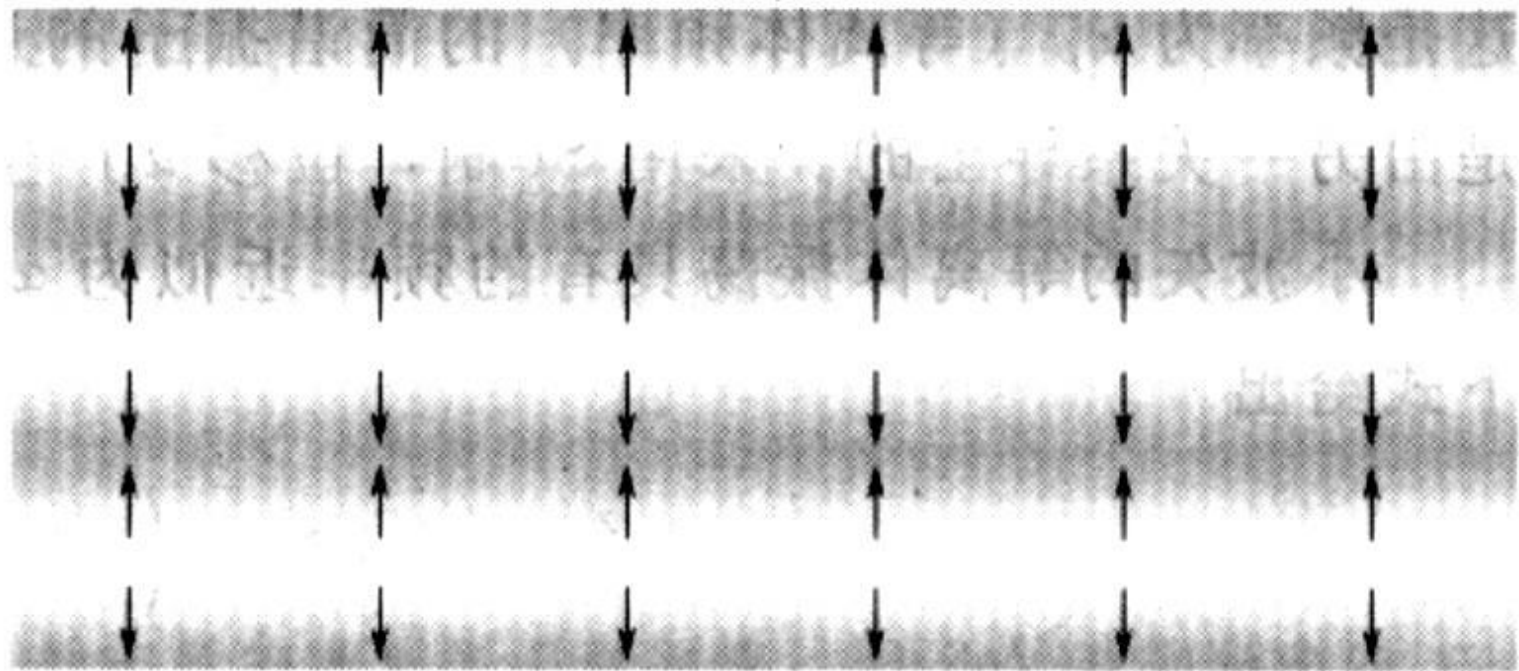


图 4 等离子体振荡。图示箭头表示电子位移的方向

金属中的等离子体振荡是传导电子气的一个纵向集体激发，
等离体子（**Plasmon**，俗称等离激元）是等离子体振荡的能量量子。

当电子穿越金属薄膜，或在金属表面反射时，可以激发一个等离体子，电子电荷与等离体振荡的静电场起伏耦合，反射或透射的电子将发生能量损失，其大小等于等离体子能量的整数倍。

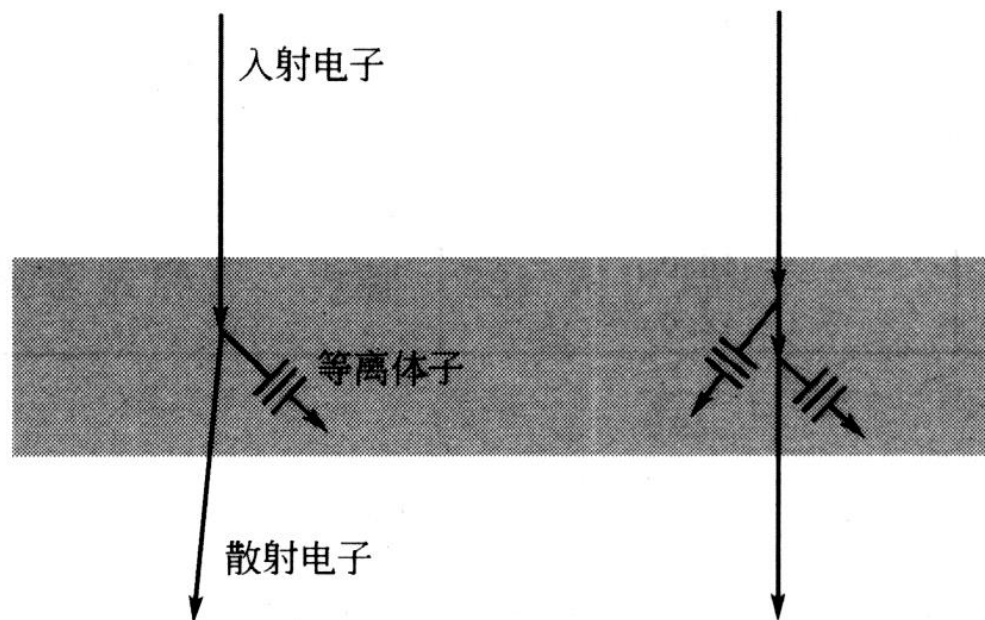
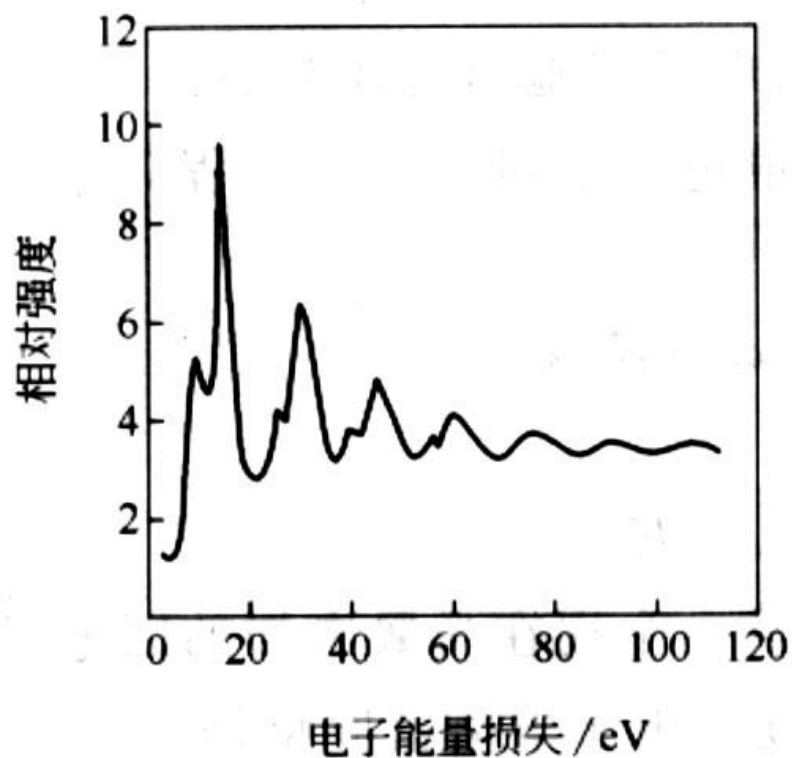
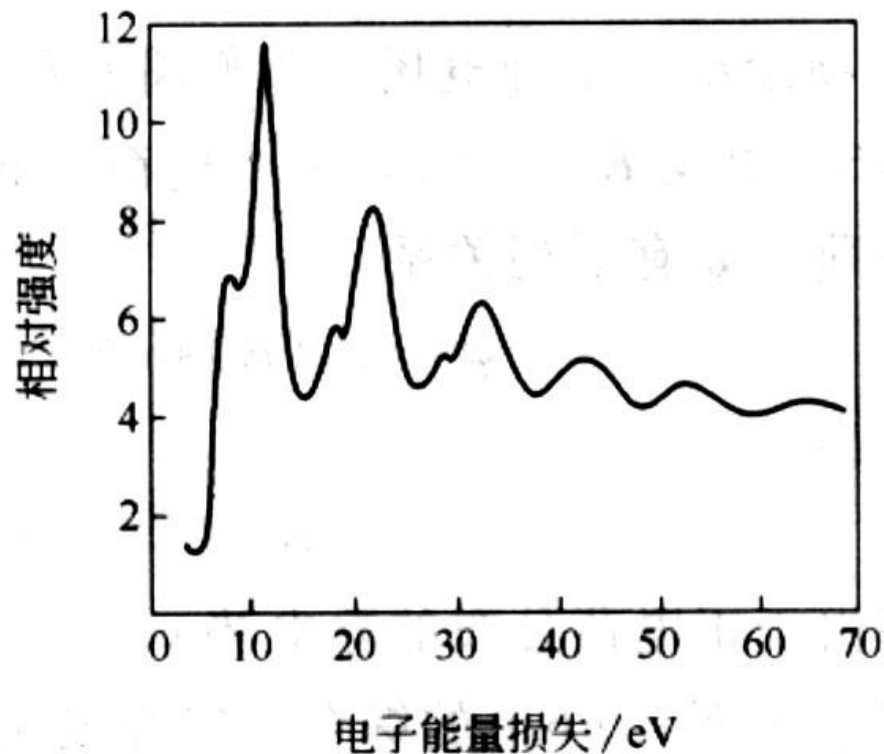


图 6 在金属膜中借助电子的非弹性散射产生的等离体子。入射电子能量通常为 $1\sim 10\text{eV}$ ；等离体子能量数量级为 10eV 。图中还示出了产生两个等离体子的事例。



(a)



(b)

由金属膜反射的电子的能量损失谱 a: Al; b: Mg

铝中观察到12个损耗峰，由10.3和15.3eV处出现的损耗所组合而成，前一个是表面等离激元引起，後一个是体积等离激元引起。镁中观察到10个损耗峰，由7.1eV的表面等离激元和10.6eV的体积等离激元组合而成。

见Kittel 书p275

附录：

自由电子交流导电模型一个重要应用是解释了电磁波在金属中的行为。

实际上，前面的讨论中有一个蕴含的假定，即每个电子所受的电场力是相同的，没有考虑交变电场在空间的变化。

为了讨论电磁波在金属中的传播，我们考虑交变电场在空间变化缓慢的情况，即波长远大于电子的平均自由程。此时有：

$$\vec{J}(\vec{r}, \omega) = \sigma(\omega) \vec{E}(\vec{r}, \omega)$$

上式表示在 $\vec{r}$ 处的电流密度完全取决于该处的电场强度。

这是因为到达 r 处的电子经受的最后一次碰撞，发生在距离 r 大约 ℓ 远处，在电子的平均自由程 ℓ 远小于电磁波波长 λ 时近似成立，在这个范围内，电场近似等于 r 处的电场。

因此在 $\ell \ll \lambda$ 条件下，从Maxwell方程组可导出自由电子气波动方程：

$$\nabla^2 \vec{E} - \mu_0 \sigma \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} - \varepsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = 0$$

对于单色波解

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}$$

代入波动方程后给出

$$k^2 = \varepsilon_0 \mu_0 \omega^2 + i \mu_0 \sigma \omega = \mu_0 \omega^2 \left(\varepsilon_0 + i \frac{\sigma}{\omega} \right)$$

与不导电介质情形 $k^2 = \varepsilon_0 \mu_0 \omega^2$ 相比

自由电子气有复介电常数: $\varepsilon = \varepsilon_0 + i \frac{\sigma}{\omega}$

相对介电常数:

$$\begin{aligned}\varepsilon_r &\equiv \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = 1 + i \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega} = 1 + i \frac{\sigma_0}{1 - i \omega \tau} \cdot \frac{1}{\varepsilon_0 \omega} \\ &= 1 - \frac{\sigma_0 \tau}{\varepsilon_0 (1 + \omega^2 \tau^2)} + i \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0 \omega (1 + \omega^2 \tau^2)}\end{aligned}$$

引入参数:

$$\omega_p^2 = \frac{ne^2}{\varepsilon_0 m}$$

ω_p 称为等离子体频率（Plasma frequency），它相应于自由电子气相对于正电荷背景的集体振荡频率。

因此，相对介电常数可写为：

$$\varepsilon_r = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \tau^{-2}} + i \frac{\omega_p^2 \tau}{\omega(1 + \omega^2 \tau^2)}$$

对于高频区域 $\omega\tau \gg 1$ ，上式的一级近似为：

$$\varepsilon_r = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}$$

当 $\omega < \omega_p$ ， ε_r 取负值，对应于衰减波，即电磁波无法传播。当 $\omega > \omega_p$ ， ε_r 取正值，对应于电磁波可以传播的波段。当然，这样讨论的前提是高频假设成立，即 ω 在 ω_p 附近的范围内。

我们可以计算 $\omega_p\tau$ 的值为：

$$\omega_p\tau = 1.6 \times 10^2 \left(\frac{r_s}{a_0} \right)^{3/2} \cdot \left(\frac{1}{\rho} \right)$$

对于碱金属，实验确定电磁波透过区在紫外波段。我们可以计算等离子体振荡频率为：

$$f_p = \frac{\omega_p}{2\pi} = 11.4 \times \left(\frac{r_s}{a_0} \right)^{-3/2} \times 10^{15} \text{ Hz}$$

or

$$\lambda_p = \frac{c}{f_p} = 0.26 \times \left(\frac{r_s}{a_0} \right)^{3/2} \times 10^2 \text{ nm}$$

对于电子密度存在一个振荡解，我们可把电子密度对时间的依赖考虑为 $e^{-i\omega t}$ 形式。由电荷密度和电流密度的连续性方程：

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{J} = 0$$

得

$$\nabla \cdot \vec{J} = i\omega \rho(\omega)$$

由Gauss定律

$$\nabla \cdot \vec{E}(\omega) = \rho(\omega) / \epsilon_0$$

结合(1.4.6), $\vec{J}(\vec{r}, \omega) = \sigma \vec{E}(\vec{r}, \omega)$ 得

$$1 + i \frac{\sigma}{\omega \epsilon_0} = 1$$

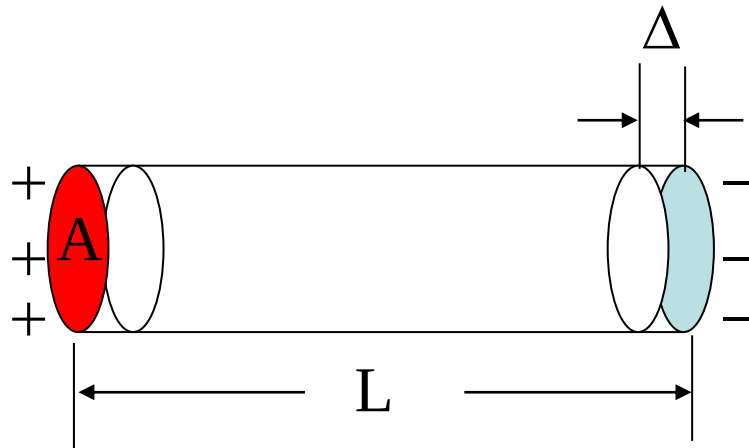
这就是电子密度振荡发生的条件

对于自由电子气的等离子振荡，我们也可以作一个更为直观的处理。考虑在一个长度为 L ，截面积为 A 的圆柱体，其中电子气相对于正离子背景整体移动 Δ 距离，如下图所示。相应的产生电偶极矩为：

$$-ne\Delta AL$$

相应的电极化强度 $\vec{P} = -ne\Delta$

体系的电中性条件要求： $\epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = 0$



因此位移电子所感受到的电场为：
$$\vec{E} = -\frac{\vec{P}}{\epsilon_0} = \frac{ne\Delta}{\epsilon_0}$$

一个电子的运动方程为：
$$m \frac{d^2 \Delta}{dt^2} = -\frac{ne^2}{\epsilon_0} \Delta$$

方程的解就是沿纵向的电荷密度振荡，特征频率就是 ω_p 。

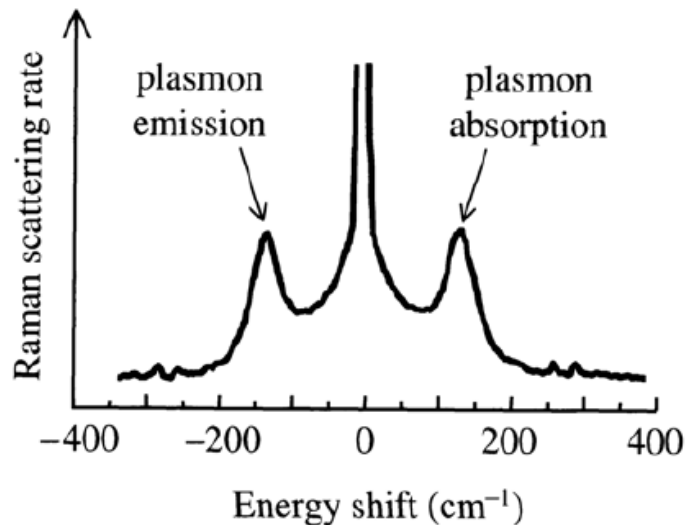


Fig. 7.13 Raman scattering measurements on n-type GaAs at 300 K. The doping density was $1.75 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$. The data is displayed as a function of the energy shift of the outgoing photons relative to the incoming ones in wave number units. After [9], copyright 1972 Excerpta Medica Inc., reprinted with permission.

4.7 Hall效应和磁致电阻:

磁场中的金属，有很多奇特的现象，先看霍尔效应。

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。我们用自由电子论做初步解释。

E.H.Hall在1879年试图确定磁场对载流导线的作用到底作用于导线上还是（按照现代的说法）作用在导线内的电子上面。“if the current of electricity in a fixed conductor is itself attracted by a magnet, the current should be drawn to one side of the wire, and therefore the resistance experienced should be increased”。Hall没有测出额外的电阻——磁致电阻，但是“The magnet may tend to deflect the current without being able to do so. It is evident that in this case there would exist a state of stress in the conductor, the electricity pressing, as it were, toward one side of the wire”

“State of stress”，就是我们现在所熟知的横向电势差（Hall电压，Hall voltage）

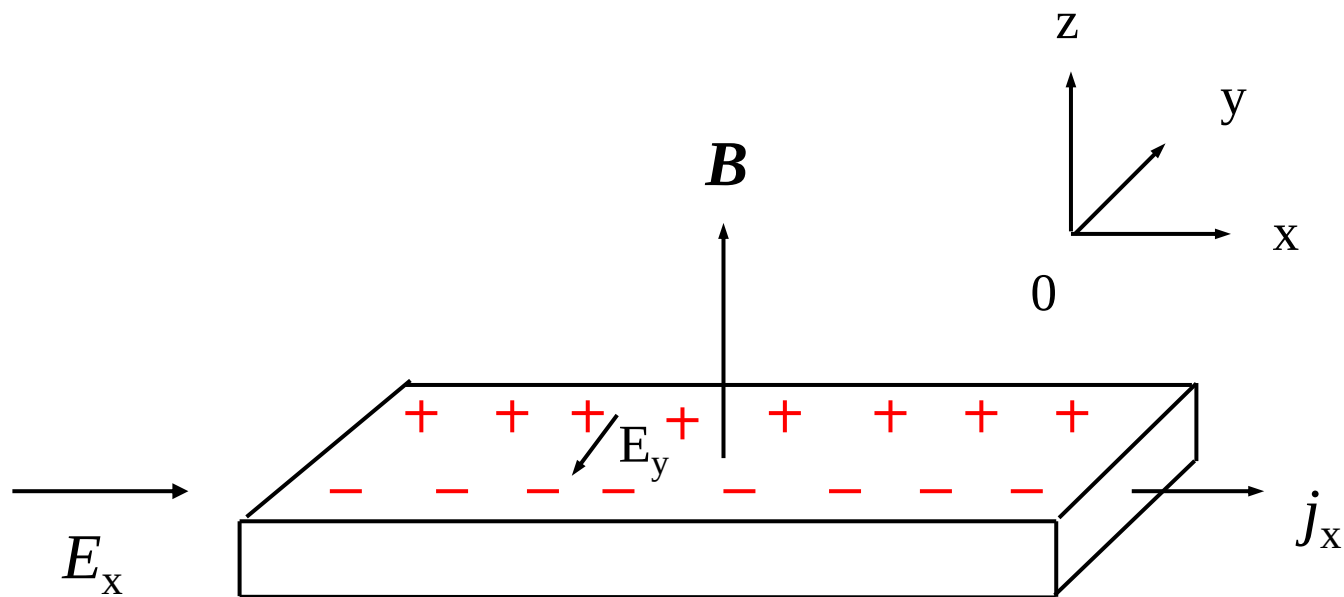
在如下图所示配置下，导体中电荷 e 受洛伦兹力：

$$\vec{f} = e(\vec{E}_y + \vec{v} \times \vec{B})$$

稳定时， $F=0$

$$e(\vec{E}_y + \vec{v} \times \vec{B}) = 0$$

$$\vec{E}_y = -\vec{v} \times \vec{B}$$



$$\rho(B) = \frac{E_x}{j_x}$$

依赖于磁场B，被称为磁致电阻（magnetoresistance）。这一效应是现在硬盘读出头的基础。

$$R_H = \frac{E_y}{j_x B}$$

霍耳系数（Hall coefficient）。对于正电荷和负电荷，Hall系数符号不同。因此，Hall系数成为测定载流子类型和浓度的标准方法。

在电场和磁场同时存在时，单电子满足的准经典运动方程

$$\frac{d\vec{p}}{dt} = -e(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) - \frac{\vec{p}}{\tau} \quad \vec{p} = m\vec{v}$$

在稳态情况下， $\frac{d\vec{p}}{dt} = 0$ ，在前述的配置下， $J = -nev$
上式可写作：

$$\sigma_0 \vec{E}_x = \vec{j}_x + \omega_c \tau \cdot \vec{j}_y$$

$$\sigma_0 \vec{E}_y = -\omega_c \tau \cdot \vec{j}_x + \vec{j}_y$$

其中， ω_c 为电子在磁场中的回旋频率： $\omega_c = \frac{eB}{m}$

对于稳态情况, $J_y=0$

$$R_H = -\frac{1}{ne} \quad (1.3.9)$$

表明Hall系数取决于自由电子气的密度, 这一点很容易验证。一些金属的霍耳系数。对于一价碱金属, 理论值与实验值符合较好; 一价贵金属, 符合稍差; 二、三价金属, 数值相差较远, 有的甚至符号都不同, 这是自由电子气模型所无法解释的。

对于稳态情况, $J_y=0$

$$\rho(B) = \frac{E_x}{j_x} = \frac{E_x}{\sigma_0 E_x} = \frac{1}{\sigma_0} \quad (1.3.10)$$

这意味自由电子气, 电流并没有因为存在磁场而变化, 即磁致电阻为0。但是, 对大多数实际金属, 磁阻尽管很小, 但不为0。

在稳态磁场中，由于洛伦兹力的作用，电子沿磁力线旋进。在上述配置中，电子的轨迹在xy平面内的投影应该是圆。但是，实际上，电子在旋进一个小角度后会受到散射。电子在两次散射之间旋进的角度取决于 $\omega_c \tau$ 的大小，对于较小的磁场，一般来说，J相对E有一个角度。

$$\tan \theta = \omega_c \tau \quad (1.3.11)$$

如果磁场比较强 $\omega_c \tau \gg 1$ ，电子在两次散射之间会有多次圆周旋进，这个现象会有实际应用。

载流子浓度越低，Hall系数就越大，Hall效应就越明显。

一些金属Hall系数的理论值与实验值

	Li	Na	K	Al	In
$R_{H\text{实验}} (10^{-24}\text{CGS})$	-1.89	-2.619	-4.946	+1.13 6	+1.77 4
$R_{H\text{理论}} (10^{-24}\text{CGS})$	-1.48	-2.603	-4.944	-1.135	-1.780

其中，对Al和In的计算时，假设每个原子只贡献一个自由电子。

自由电子论的局限性

自由电子模型毕竟过于简单，在自由电子论中，不同金属间的差异仅仅归结于电子密度 n 和功函数 W 的不同，而完全不考虑电子与晶格之间的相互作用，因而对有些实验结果无法解释：

1. 自由电子论在解释输运特性时的局限

a. Wiedemann-Franz定律

这一定律是自由电子论的极大成功。在较高温度（室温）和很低的温度（绝对零度附近几度），Wiedemann-Franz定律很好成立。但是在中等温度， $\kappa/\sigma T$ 依赖于温度。

b. 直流电导率

自由电子论无法解释直流电导率依赖于温度。也不能解释直流电导各向异性。

2. 自由电子论在解释热力学特性时的局限

比热和温度线性关系

低温下比热与温度的线性关系对碱金属很好成立，但对贵金属成立不好，对过渡金属偏差更大（**Fe, Mn**，理论值偏小），对**Bi**来说，理论值偏大。

3. 自由电子论的本质困惑

a. 传导电子数目

根据自由电子论，金属的电导率 $\sigma \propto$ 电子密度 n ，但为什么电子密度较大的二价金属（如Be、Mg、Zn、Cd等）和三价金属（如Al、In等）的电导率反而低于一价金属（如Cu、Ag、Au等）？如何确定对电导率有贡献的价电子数目？

b. 非导体

所有的原子都有价电子，为什么有的材料是不导电的非导体（绝缘体）。

此外：

自由电子论不能解释为什么电子的平均自由程 λ 会比相邻原子间距大得多（如Cu：300K时， $\lambda \sim 3 \times 10^{-8} \text{m}$ ；而4.2K时， $\lambda \sim 3 \times 10^{-3} \text{m}$ ）；

自由电子论认为金属费米面的形状为球面，但是，实验结果表明，在通常情况下，金属费米面的形状都不是球面。

上述自由电子论的这些局限以及其他困难，是因为没有考虑材料晶格的贡献，也没有考虑电子与晶格的相互作用。自由电子论是一个过分简单的理论，可通过把晶格的作用加入，以及考虑电子与晶格之间的相互作用来解决自由电子论的困难。

为了考虑如何修正自由电子论，考虑所涉及的基本假设。
看看我们哪个假设是模型过分简单。

自由电子近似

把电子考虑成自由电子，固体中离子的作用非常有限，只是在输运过程中，电子在离子上有瞬时的碰撞，不对模型贡献其它作用。

独立电子近似

忽略电子—电子之间的相互作用。

弛豫时间近似

不考虑碰撞的具体机制，用一个唯象的弛豫时间参数描述碰撞。

独立电子近似:很多时候是一个很好的近似，在固体物理大部分内容里，这个近似不需要更多的修正。需要修正的一个例子，BCS机制超导电性，不可能用独立电子近似的单电子模型描述超导体中的电子。

弛豫时间近似: 尽管这个近似忽略了有关碰撞的所有细节，但仍然是一个很普适的近似。实际上，弛豫时间近似所涉及的基本假设都存在问题，例如一个电子的碰撞行为绝对不是独立的，因为受到泡利不相容原理的约束，碰撞后的电子绝对不可能被散射到一个已经被占据的态。对于散射机制的细致分析会给出更多的东西，如散射对温度的依赖；半导体中电子和空穴有不同的散射几率，即有不同的弛豫时间；不同能带中电子散射几率也不同；杂质的散射和声子的散射不同等。

自由电子近似:

自由电子近似是一个过分简化的近似，它忽略掉了许多重要的事实：

- a. 除去散射一瞬之外，离子对电子的作用被忽略了。实际上我们知道，离子对电子的库仑相互作用不但一直存在，而且不是短程的。
- b. 离子对电子的具体散射机制并不清楚。
- c. 没有考虑离子本身对一些物理现象的可能贡献，如比热，热导率等。