

# 第七章 金属电导理论

按照能带论，晶体中电子速度为：

$$v_n(\vec{k}) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} E_n(\vec{k})$$

晶体中的电子是按能带分布的，处于不同能带、不同状态的电子有着不同的速度（波包速度），所以它们对电导的贡献是不同的，**只有建立起能够确定外场作用下非平衡分布函数的半经典方程—— Boltzmann 方程后才有可能处理好金属电导问题。**

除去电导以外，晶体的许多重要性质，如热导、热电效应、电流磁效应等与电子的输运过程有关的性质也和上述分析一样，需要在能带论基础上考虑。所以**本章给出的结果对输运过程有普遍意义。**

本章思路：

金属载流子在外电场和温度梯度的驱动下会发生定向运动，但他们同时也受到杂质、缺陷和晶格振动的散射，**两种因素相互竞争、最终达到平衡，从而形成稳态的输运现象。**我们采用半经典的 **Boltzmann** 方程及其弛豫时间近似作为处理固体输运性质的基础。

采用半经典理论框架来处理本质上是量子力学多粒子系统的行为，**显然是有局限性的**，因而需要更彻底的量子多体理论来处理，但这类理论的具体计算比较复杂，要采用多体 Green 函数，且只有在少数典型情况下取得了实用的结果，这些结果**大体验证了更加直观的上述半经典方法的可靠性**，因而在多数场合，我们更乐意使用 **Boltzmann 方程** 来处理固体输运现象。

## 7.1 分布函数和 Boltzmann 方程

(参考黄昆书6.3节p290)

处于平衡时，电子的分布遵从 Fermi-Dirac 统计，

$$f_0 = \frac{1}{\exp\left(\frac{E(k) - \mu}{k_B T} - 1\right)}$$

均匀体系与  
r 无关。

其中  $E = E_n(k)$ ,  $\mu \approx E_F$ 。在有外场（如电场、磁场或温度梯度场）存在时，电子的平衡分布被破坏，在散射比较弱的情况下，类似于气体分子运动论，我们可以用由坐标  $r$  和波矢  $k$  组成的相空间中的半经典分布函数  $f(r, k, t)$  来描述电子的运动。

$$\mu = E_F \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{E_F}\right)^2 - \frac{\pi^4}{80} \left(\frac{kT}{E_F}\right)^4 + \dots \right]$$

分布函数  $f(r, k, t)$  的物理意义是，在  $t$  时刻，电子的位置处在  $r \rightarrow r + dr$  的体积元内，电子的状态处在  $k \rightarrow k + dk$  范围内单位体积的电子数为：

$$dn = \frac{2}{8\pi^3} f(r, k, t) d^3r d^3k$$

分布函数  $f$  随时间的改变主要来自两方面：一是电子在外场作用下的漂移运动，从而引起分布函数的变化，这属于破坏平衡的因素，称为漂移变化；另一个是由于电子的碰撞而引起分布函数的变化，它是建立或恢复平衡的因素，称为碰撞变化。因此，分布函数的变化率为：

$$\frac{df}{dt} = \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_d + \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_c + \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)$$

$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_d$  为漂移项,  $\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_c$  为碰撞项,  $\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)$  为瞬变项

当体系达到稳定时, 分布函数  $f$  中不显含时间  $t$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right) = 0 \quad \text{且} \quad \frac{df}{dt} = 0$$

$$\therefore \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_d + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_c = 0$$

漂移项代表不考虑碰撞时,  $r, k, t$  处的电子来自于  $r-dr, k-dk, t-dt$ 。

$$f(\vec{r}, \vec{k}, t) = f(\vec{r} - \dot{\vec{r}}dt, \vec{k} - \dot{\vec{k}}dt, t - dt)$$

存在碰撞时：



$$f(\vec{r}, \vec{k}, t) = f(\vec{r} - \dot{\vec{r}}dt, \vec{k} - \dot{\vec{k}}dt, t - dt) + \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} dt$$

可以展开  $f$  保留到  $dt$  的线性项得：

$$f(\vec{r} - \dot{\vec{r}}dt, \vec{k} - \dot{\vec{k}}dt, t - dt) = f(\vec{r}, \vec{k}, t) - \frac{\partial f}{\partial t} dt - \dot{\vec{r}} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} dt - \dot{\vec{k}} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{k}} dt$$

则有：

$$f(\vec{r}, \vec{k}, t) = f(\vec{r}, \vec{k}, t) - \frac{\partial f}{\partial t} dt - \dot{\vec{r}} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} dt - \dot{\vec{k}} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{k}} dt + \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} dt$$

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \dot{\vec{r}} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} + \dot{\vec{k}} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{k}} = \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}}$$

因此稳态时，分布函数不显含时间，左边第一项为零：

$$\dot{\mathbf{r}} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \dot{\mathbf{k}} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{k}} = \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} \quad \text{—— Boltzmann方程}$$

其中碰撞项的表示比较复杂，根据量子力学可以写出：

$$\left( \frac{\partial f(r, k, t)}{\partial t} \right)_{\text{coll}} = \sum_{k'} \{ \Theta(k', k) f(k') [1 - f(k)] - \Theta(k, k') f(k) [1 - f(k')] \}$$

$\Theta(k', k), \Theta(k, k')$  分别是电子从  $k'$  态到  $k$  态，或者反之的跃迁几率。

或者表示为：

$$\mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f + \dot{\mathbf{k}} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f = b - a \quad (\text{黄昆书6-55式p296})$$



其中：
$$b = \int_{\mathbf{k}'} f(\mathbf{k}') [1 - f(\mathbf{k})] \Theta(\mathbf{k}', \mathbf{k}) \cdot \frac{d^3 k'}{8\pi^3}$$

代表单位时间内因碰撞进入  $(\mathbf{r}, \mathbf{k})$  处相空间单位体积内的电子数。 $\Theta(\mathbf{k}', \mathbf{k})$  代表单位时间内从  $\mathbf{k}'$  态进入  $\mathbf{k}$  态的几率。该式考虑了泡利不相容原理。

$$a = \int_{\mathbf{k}'} f(\mathbf{k}) [1 - f(\mathbf{k}')] \Theta(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \cdot \frac{d^3 k'}{8\pi^3}$$

代表了单位时间内由于碰撞而离开  $(\mathbf{r}, \mathbf{k})$  处单位体积的电子数。

# 玻耳兹曼方程

输运过程  $\xrightarrow{\text{关键}}$  非平衡分布函数

一般情况下 非平衡分布函数  $f(\vec{k}, \vec{r}, t)$

:

考虑漂移和碰撞  $f(\vec{k}, \vec{r}, t)$  随时间的变化

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{漂}} + \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{碰}}$$

# 1、漂移

$f(\vec{k}, \vec{r}, t)$  看作  $(\vec{k}, \vec{r})$  相空间中流体的密度

由流体力学连续性方程  $\frac{\partial f}{\partial t} + \nabla \cdot (f\vec{u}) = 0$

∴

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{漂}} = -\nabla_{\vec{k}} \cdot \left[ f(\vec{k}, \vec{r}, t) \frac{d\vec{k}}{dt} \right] - \nabla_{\vec{r}} \cdot \left[ f(\vec{k}, \vec{r}, t) \frac{d\vec{r}}{dt} \right]$$

$$= -\frac{d\vec{k}}{dt} \cdot \nabla_{\vec{k}} f(\vec{k}, \vec{r}, t) - f(\vec{k}, \vec{r}, t) \nabla_{\vec{k}} \cdot \left( \frac{d\vec{k}}{dt} \right) \\ - \frac{d\vec{r}}{dt} \cdot \nabla_{\vec{r}} f(\vec{k}, \vec{r}, t) - f(\vec{k}, \vec{r}, t) \nabla_{\vec{r}} \cdot \left( \frac{d\vec{r}}{dt} \right)$$

$$\nabla_{\vec{k}} \cdot \left( \frac{d\vec{k}}{dt} \right) = \frac{d}{dt} \nabla_{\vec{k}} \cdot \vec{k} \equiv 0 \quad \nabla_{\vec{r}} \cdot \left( \frac{d\vec{r}}{dt} \right) \equiv 0$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{漂}} = -\frac{d\vec{k}}{dt} \cdot \nabla_{\vec{k}} f - \frac{d\vec{r}}{dt} \cdot \nabla_{\vec{r}} f$$

## 2、碰撞

$\vec{k} \rightarrow \vec{k}'$  单位时间内的散射概率  $\theta(\vec{k}, \vec{k}')$

$\vec{k} \rightarrow \vec{k}'$  净减概率（自旋不变）

$$\frac{1}{(2\pi)^3} \int f(\vec{k}, \vec{r}, t) [1 - f(\vec{k}', \vec{r}, t)] \theta(\vec{k}, \vec{k}') d\vec{k}' = a$$

$\vec{k}' \rightarrow \vec{k}$  单位时间内的散射概率  $\theta(\vec{k}', \vec{k})$

$\vec{k}' \rightarrow \vec{k}$  净增概率（自旋不变）

$$\frac{1}{(2\pi)^3} \int f(\vec{k}', \vec{r}, t) [1 - f(\vec{k}, \vec{r}, t)] \theta(\vec{k}', \vec{k}) d\vec{k}' = b$$

$$\left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{碰}} = b - a$$

## 结合漂移和碰撞

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{d\vec{k}}{dt} \cdot \nabla_{\vec{k}} f - \frac{d\vec{r}}{dt} \cdot \nabla_{\vec{r}} f + b - a$$

——玻耳兹曼方程

对于定态  $\frac{\partial f}{\partial t} = 0$   $\frac{d\vec{k}}{dt} \cdot \nabla_{\vec{k}} f + \frac{d\vec{r}}{dt} \cdot \nabla_{\vec{r}} f = b - a$

$$\frac{d\vec{k}}{dt} = \frac{\vec{F}}{\hbar} \quad \nabla_{\vec{k}} f = \nabla_{\vec{k}} E(\vec{k}) \frac{\partial f}{\partial E}$$

$$\frac{d\vec{r}}{dt} = \vec{v} \quad \nabla_{\vec{r}} f = \nabla_{\vec{r}} T \frac{\partial f}{\partial T} + \nabla_{\vec{r}} \mu \frac{\partial f}{\partial \mu}$$

纯粹电导（不考虑温度和化学势梯度）  $\vec{F} = -e\vec{E}$

$$-\frac{e\vec{E}}{\hbar} \cdot \nabla_{\vec{k}} f(\vec{k}) = b - a$$

$$\mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f + \dot{\mathbf{k}} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f = b - a$$

### **Boltzmann**方程的理解:

左边两项称漂移项 (drift term),

右边的项称为碰撞项 (collision term) 或散射项 (scattering)

按照半经典模型:

$$\frac{d\vec{r}}{dt} = \vec{v}_n(\vec{k}) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E_n(\vec{k})$$

$$\hbar \frac{d\vec{k}}{dt} = \vec{F} = -e \left[ \vec{E}(\vec{r}, t) + \vec{v}_n(\vec{k}) \times \vec{B}(\vec{r}, t) \right]$$

**Boltzmann**方程就是从能带结构出发, 利用这些关系, 将碰撞的作用与分布函数相联系, 成为处理固体中输运现象的出发点。

下面我们讨论**一维定态的导电问题**时（比如一根均匀导线内的情形），分布函数和位置  $r$  无关，第一项为零，又因为：

$$\frac{dk}{dt} = -\frac{e\mathcal{E}}{\hbar} \quad \mathcal{E} \text{ 是电场强度}$$

玻尔兹曼方程可以简化为：

$$-\frac{e}{\hbar} \varepsilon \nabla_k f(k) = b - a$$

简化后，玻尔兹曼方程仍是一个微分-积分方程，碰撞项（ $b - a$ ）的积分中还包含有未知的分布函数，在一般情况下，该方程得不到简单的解析形式解，要采用近似方法才行。（关键是碰撞项的积分求解困难很大）

## 7.2 弛豫时间近似和电导率公式：（参考黄昆书6.4节p296）

### 一、弛豫时间近似

一个广泛应用的近似方法是弛豫时间近似，碰撞项可以表示为：

$$\left( \frac{\partial f(r, k, t)}{\partial t} \right)_{\text{coll}} = b - a = -\frac{f - f_0}{\tau(\vec{k})}$$

其中： $f_0$  为处于平衡态时的Fermi—Dirac分布函数， $\tau(\mathbf{k})$  是引入的参量，定义为弛豫时间，是  $\mathbf{k}$  的函数。

这个假设的根据是考虑到碰撞促使系统趋于平衡态的特点。若系统原来不平衡，即  $t = 0$  时， $f = f_0 + \Delta f$  ( $t = 0$ )，在  $t = 0$  时撤去外场，若只有碰撞作用时，对平衡的偏离  $\Delta f$  ( $t = 0$ ) 应很快消失。关于弛豫时间近似的假设认为，**碰撞促使对平衡分布的偏差是以指数的形式消失**，因为，只有碰撞时：

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{f - f_0}{\tau}$$



## $\tau(\vec{k})$ 的物理意义

$$\text{由 } \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{碰}} = -\frac{f - f_0}{\tau(\vec{k})}$$

$$f(t) - f_0 = [f(0) - f_0] \exp[-t / \tau(\vec{k})]$$

$$t \rightarrow \infty \quad f \rightarrow f_0$$

$$t = \tau \quad f(t) - f_0 = \frac{f(0) - f_0}{e}$$

分布函数对平衡态的偏离为初始时刻的  $\frac{1}{e}$

$\tau(\vec{k})$  表征趋于平衡态所需要的时间

**Cu 晶体**       $\tau \sim 10^{-9} \text{ s (4K)}$        $\tau \sim 10^{-13} \text{ s (R.T.)}$

对  $t$  积分得到的解是： $\Delta f(t) = (f - f_0)_t = \Delta f(t=0) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$   
所以，弛豫时间  $\tau$  大致就是系统恢复平衡所用的时间。

于是，Boltzmann方程可简化为

$$-\frac{e}{\hbar} \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f(k) = -\frac{f - f_0}{\tau}$$

这个方程的解就是在电场  $\boldsymbol{\varepsilon}$  存在时定态的分布函数  $f$ 。

可以认为非平衡的稳态分布相对于平衡分布偏离很小，

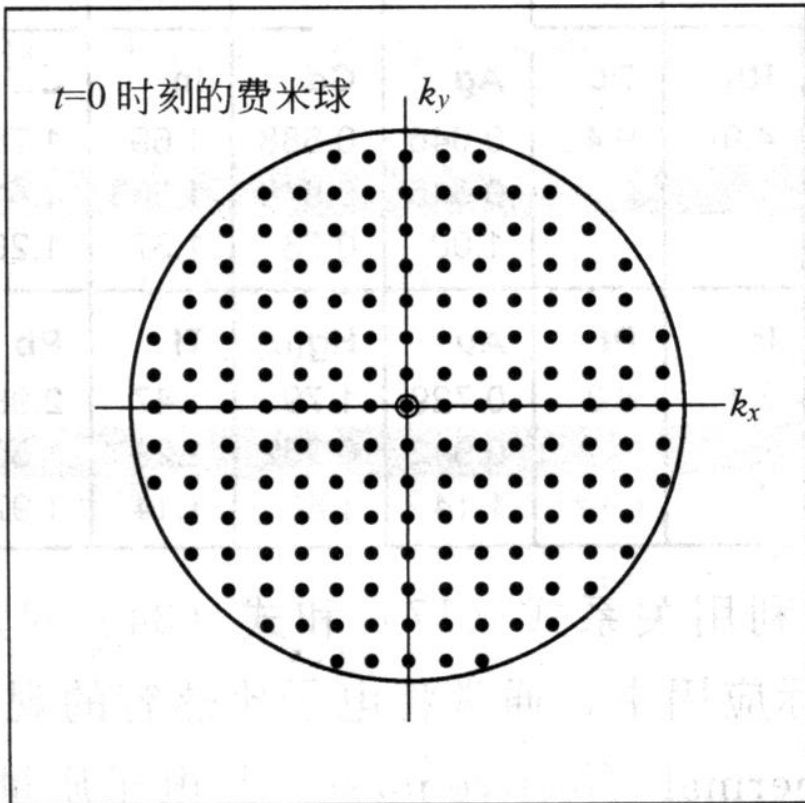
$f = f_0 + f_1$  这里  $f_1$  是一个小量，采用一级近似

上式简化为： $-\frac{e}{\hbar} \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f_0(k) = -\frac{f_1}{\tau} \quad \longrightarrow \quad f_1 = \frac{e\tau}{\hbar} \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \frac{\partial f_0}{\partial \mathbf{k}}$

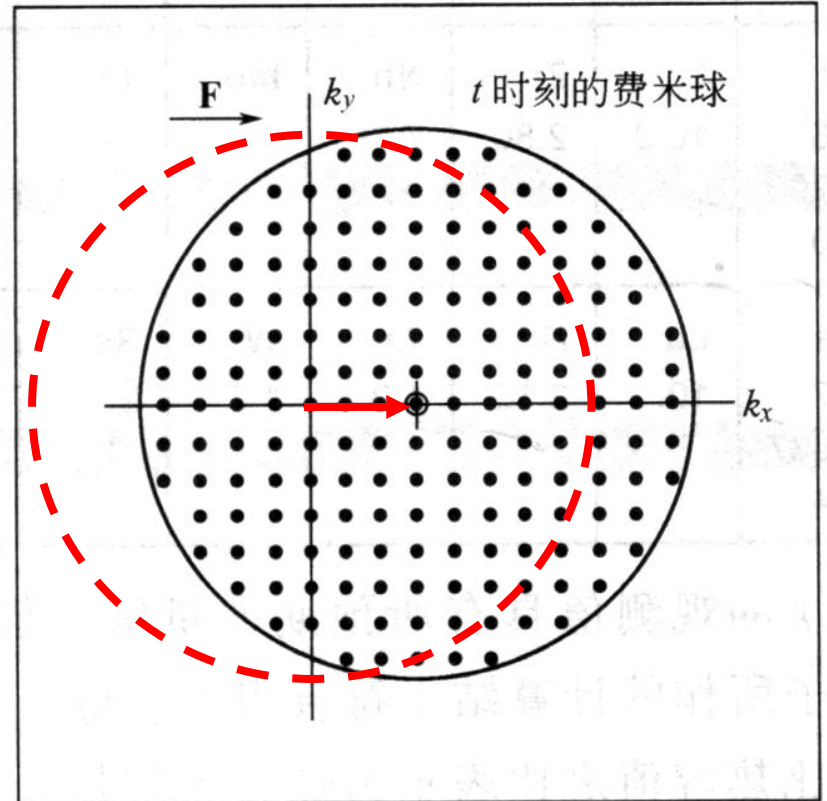
$f_1$  为小量时  $f(k) = f_0\left(k + \frac{e\tau}{\hbar} \boldsymbol{\varepsilon}\right)$

即：在恒定电场作用下，在  $\mathbf{k}$  空间中，非平衡分布相当于费米球刚性平移  $(-e\tau\boldsymbol{\varepsilon}/\hbar)$  的结果

费米球是作为一个整体而发生位移，因为每一个电子都有相同的位移  $\delta k$ 。



(a)



(b)

## 二、电导率公式

弛豫时间近似下

$$\frac{e\vec{E}}{\hbar} \cdot \nabla_{\vec{k}} f(\vec{k}) = \frac{f - f_0}{\tau(\vec{k})}$$

对于弱场， $f$ 可按电场 $\mathbf{E}$ 的幂级数展开，保留至一级项

$$f = f_0 + f_1$$

则

$$f_1 \approx \frac{e\tau(\vec{k})}{\hbar} \vec{E} \cdot \nabla_{\vec{k}} f_0 = \frac{e\tau(\vec{k})}{\hbar} \vec{E} \cdot \nabla_{\vec{k}} E(\vec{k}) \left( \frac{\partial f_0}{\partial E} \right)$$

$$= -e\tau(\vec{k}) \vec{E} \cdot \vec{v}(\vec{k}) \left( -\frac{\partial f_0}{\partial E} \right)$$

电流

$$\vec{J}_e = -\frac{2e}{(2\pi)^3} \int \vec{v}(\vec{k}) f(\vec{k}) d^3\vec{k} = -\frac{2e}{(2\pi)^3} \left[ \int \vec{v}(\vec{k}) f_0 d^3\vec{k} + \int \vec{v}(\vec{k}) f_1 d^3\vec{k} \right]$$

$$= \frac{2e^2}{(2\pi)^3} \int \vec{v}(\vec{k}) \tau(\vec{k}) \vec{E} \cdot \vec{v}(\vec{k}) \left( -\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) d^3\vec{k}$$

$$\vec{J}_e = \frac{2e^2}{(2\pi)^3} \left[ \int \tau(\vec{k}) \vec{v}(\vec{k}) [\vec{v}(\vec{k}) \cdot \vec{E}] \left( -\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) d\vec{k} \right]$$

考虑到  $d\vec{k} = dS dk_{\perp} = \frac{dS}{|\nabla_{\vec{k}} E(\vec{k})|} dE = \frac{dS}{\hbar |\vec{v}(\vec{k})|} dE$

$$\vec{J}_e = \frac{2e^2}{(2\pi)^3} \left[ \int \tau(\vec{k}) \vec{v}(\vec{k}) [\vec{v}(\vec{k}) \cdot \vec{E}] \left( -\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \frac{dS}{\hbar |\vec{v}(\vec{k})|} dE \right]$$

由于  $-\frac{\partial f_0}{\partial E} \approx \delta(E - \mu) \approx \delta(E - E_F)$

$$\vec{J}_e = \left[ \frac{2e^2}{(2\pi)^3} \frac{1}{\hbar} \int \tau(\vec{k}_F) \frac{\vec{v}(\vec{k}_F) \vec{v}(\vec{k}_F)}{|\vec{v}(\vec{k}_F)|} dS_F \right] \cdot \vec{E}$$

**$\sigma$**

$\sigma$  电导率

**3×3张量**

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{e^2}{4\pi^3\hbar} \int \tau(\vec{k}_F) \vec{v}(\vec{k}_F)_\alpha \vec{v}(\vec{k}_F)_\beta dS_F$$

与费米面的形状相关

各向同性 球形费米面

球对称

因此

$$\begin{cases} \sigma_{\alpha\beta} = 0 & \alpha \neq \beta \\ \sigma_{\alpha\beta} \neq 0 & \alpha = \beta \end{cases}$$

球对称

$$\sigma_{11} = \sigma_{22} = \sigma_{33} = \sigma_0$$



$\sigma$  为标量

$$\sigma_0 = \frac{1}{3} (\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}) = \frac{1}{3} \cdot \frac{e^2}{4\pi^3\hbar} \int \tau(k_F) v_F dS_F$$

$$= \frac{1}{3} \cdot \frac{e^2}{4\pi^3\hbar} \cdot \tau(k_F) v_F 4\pi k_F^2 = \frac{1}{3} \cdot \frac{e^2}{\pi^2} \cdot \tau(k_F) k_F^3 / m^*$$

由  $v_F = \frac{\hbar k_F}{m^*}$        $k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}$        $\sigma_0 = \frac{ne^2\tau(k_F)}{m^*}$

由于仅有费米面上的电子参与导电， $n$ 应取费米面上的电子浓度

## 7.3 金属电阻率的微观机制：

- 一. 金属电阻率的实验观测
- 二. 晶格散射和纯金属电导率温度关系
- 三. 剩余电阻率
- 四. 近藤效应 (Kondo effect)

见：黄昆书 6.5, 6.6节  
Kittel 6.5 节 p106  
冯端 书8.1节p227

## 一. 金属电阻率的实验观测:

金属高电导率的事实早已被发现和利用，它的电导率温度关系对材料的应有有着重大影响，所以进行了大量的实验研究，得到了不少规律性的结果，下页图是一个普遍的典型结果，纯金属的电阻率可以明显地分成两个独立部分之和：

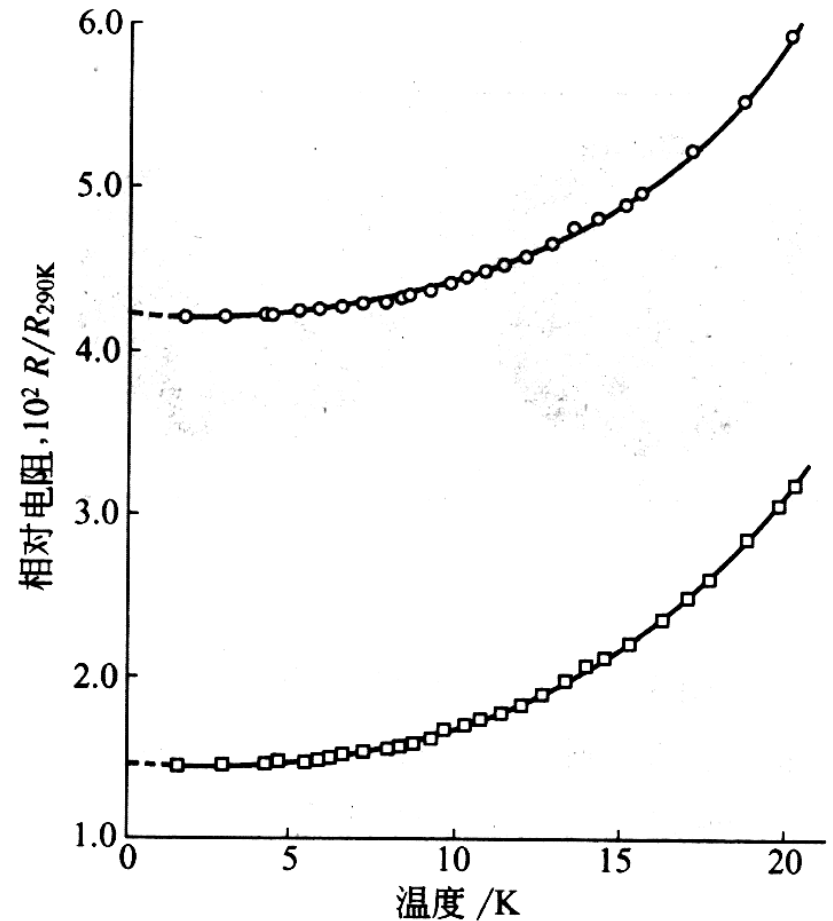
$$\rho = \rho_0 + \rho_l(T)$$

$\rho_l$  与温度有关，称作**本征电阻**。它随温度的降低而减小， $T \rightarrow 0\text{K}$ 时， $\rho_l \rightarrow 0$ 。初步判断它应是因晶格振动引起的。



$\rho_0$  与温度无关，称作**剩余电阻**。与金属中的缺陷和杂质有关。

在缺陷浓度不算大时， $\rho_l$  不依赖于缺陷数目，而  $\rho_0$  不依赖温度，**这个经验性结论被称为 Matthiessen 定则**。实验表明：大多数金属的电阻率在室温下主要由声子碰撞所支配，液氦温度（4K）下，由杂质和缺陷的散射为主。



**图 12** 在 20K 以下钾的电阻随温度的变化趋势。这是由 D. MacDonald 和 K. Mendelssohn 分别对两个样品的测量结果。在 0K 时的不同截距是由于在两种样品中杂质和静态缺陷的浓度不同所导致的。

更多实验指出，许多纯金属的电阻率在很宽的温度范围内，可用下面经验公式描述，（见方俊鑫书7.5节p298）

$$\rho(T) = \frac{AT^5}{MT_D^6} \int_0^{\frac{T_D}{T}} \frac{x^5 dx}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})}$$

其中， $A$  是金属的特征常数， $M$  是金属原子质量， $T_D$  是德拜温度，该经验公式称为**布洛赫-格林爱森**公式。

当 $T > 0.5 T_D$ 时，上式简化为：

$$\rho(T) \approx \frac{A}{4} \frac{T}{MT_D^2} \propto T$$

这就是熟知的金属在高温下电阻率同温度成正比的关系。

在很低的温度，即  $T < 0.1T_D$ ，可认为公式的积分上限

$$T_D/T \rightarrow \infty$$

积分值为124.4，于是金属电阻率的表达式化为：

$$\rho(T) \approx 124.4 \frac{AT^5}{MT_D^6} \propto T^5$$

能带论不但正确地解释了欧姆定律，给出了电导率的确切表达式：

$$\sigma = \frac{ne^2\tau(E_F)}{m^*}$$

而且也从弛豫时间  $\tau$  随温度变化的可能给出了解释，下面的讨论就是要从电子散射的机制来解释上述经验规律。

# 典型金属 Cu 的电导率温度关系

取自 Solid State Chemistry and Physics

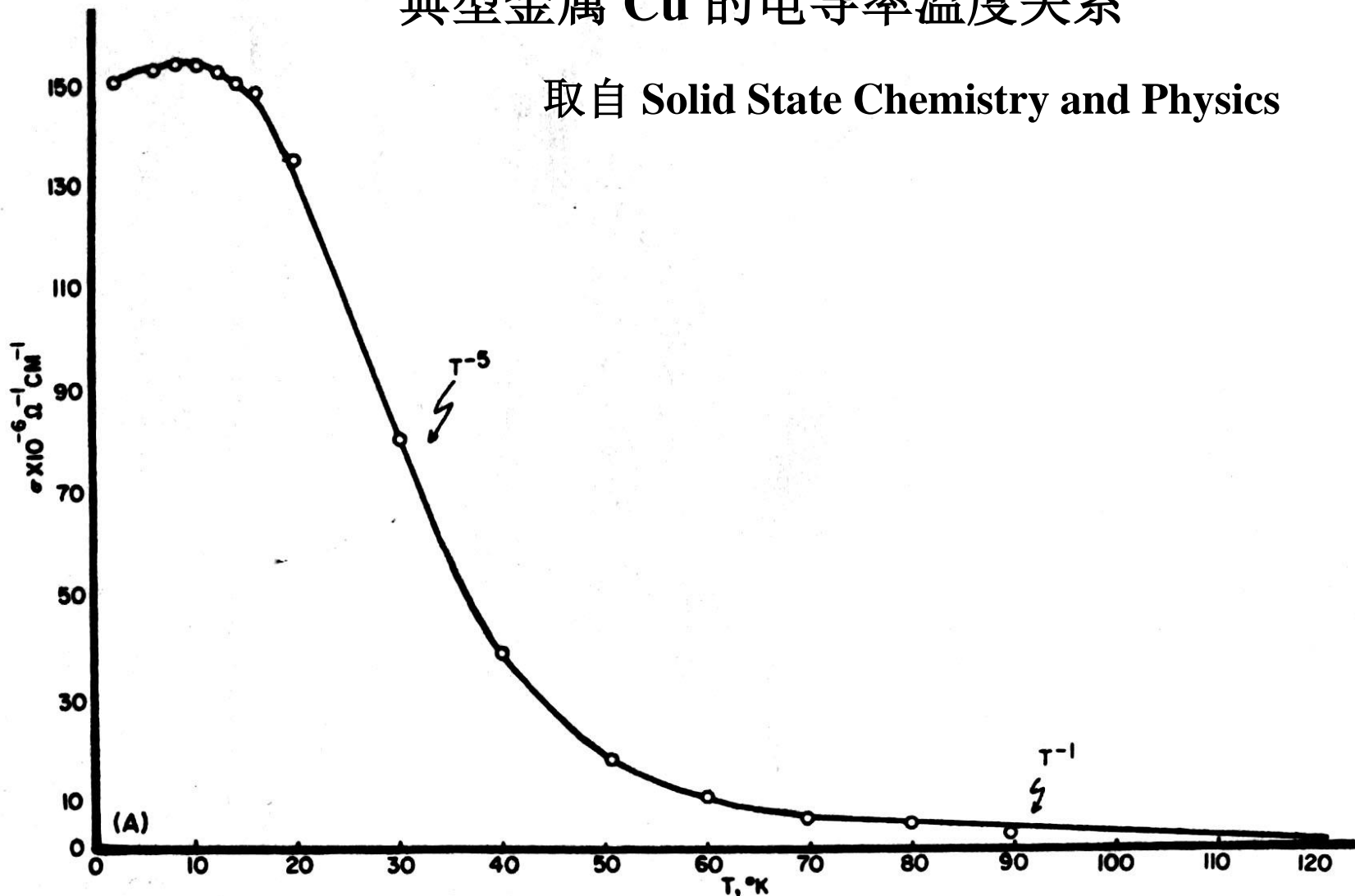
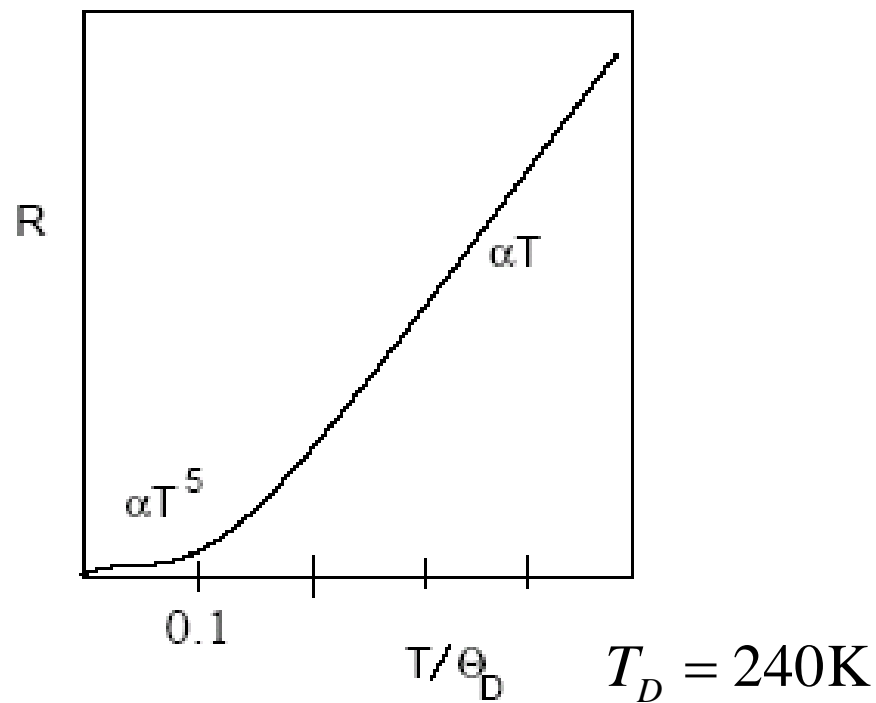
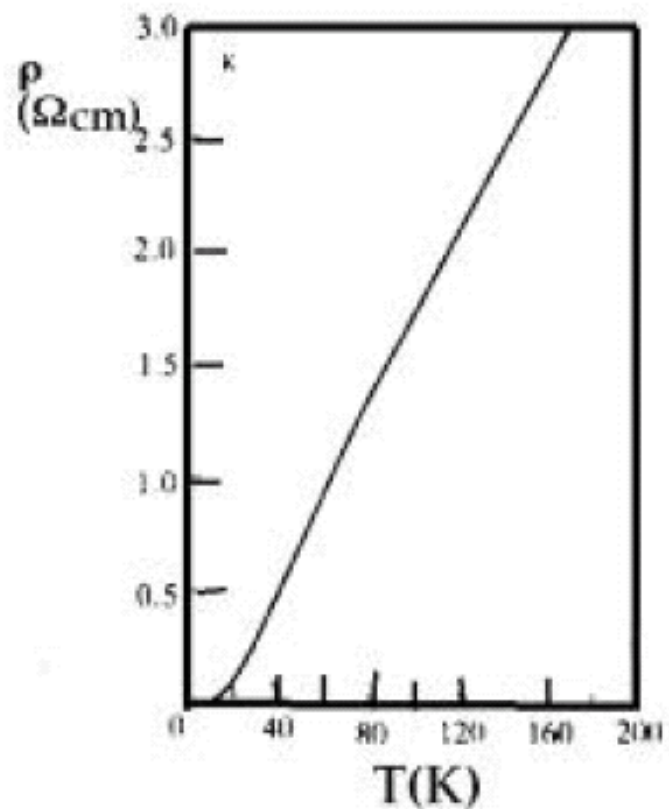


FIG. 3a. Conductivity  $\sigma$  vs absolute temperature T for copper.

## Potassium (K)



纯净Pt电阻率随温度的变化

作为对比，我们给出 n型半导体 Si 的电导率温度关系，  
在同样温度区域明显看出其差别是很大的。

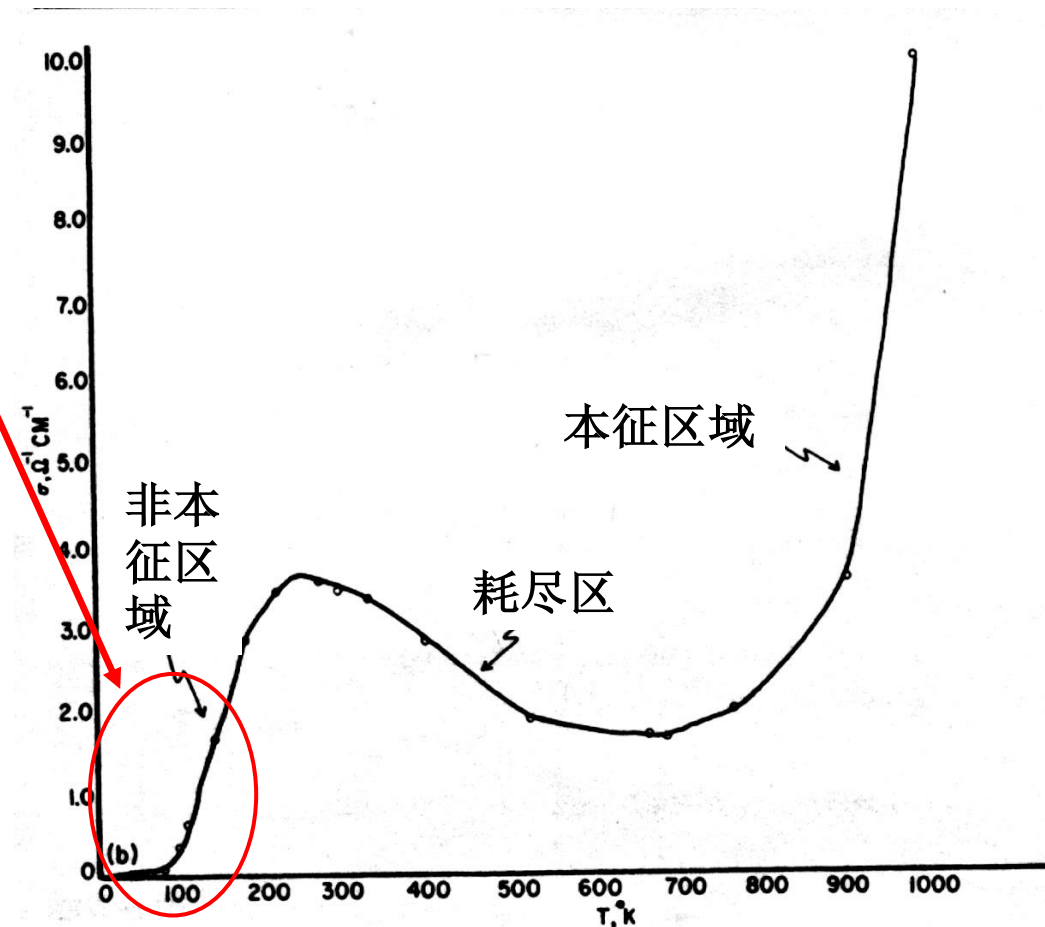


FIG. 3b. Conductivity vs temperature for n-type silicon. Compare with copper in the same temperature region.

## 二. 晶格散射对纯金属电导率温度关系的影响:

第三章已经讲到: 晶格振动可以用一组简正模  $\omega_j(q)$  来表示, 其能量是量子化的, 记作:  $\hbar\omega_j(q)$   
故晶格振动的简正模对应于具有确定能量和动量的准粒子——声子。声子在波矢空间具有和电子相类似的能带结构, 如果采用 Debye 模型, 则存在一个频率上限:  $\omega_D$   
且有:  $\hbar\omega_D = k_B T_D$  ,  $T_D$  是Debye温度。

$T \gg T_D$  所以振动模式都被激发。

$T < T_D$  只有长波 (低频) 模式被激发。

如电子被振动模  $q$  所散射, 导致电子从  $k$  态到  $k'$  态, 即:

$$q + k = k'$$

能量守恒要求：

$$E(k) + E(q) = E(k')$$

这是正常散射，简称 N 过程。

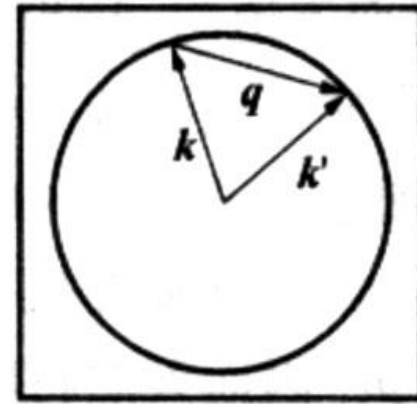
由于晶格中： $k' = k + G_h$

所以也可能存在下面形式的散射：

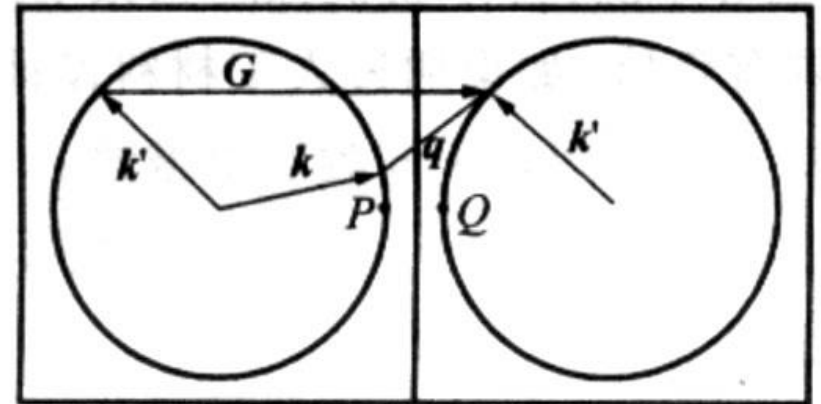
$$k + q = k' + G_h$$

称作倒逆散射，简称U过程（Umklapp）。

分别如右图所示。



(a)



(b)



由于声子的最大能量只有  $k_B T_D \sim 10^{-3} \text{eV}$  的量级，所以电子-声子散射引起的电子能量变化不大，因而可以忽略声子的能量。电子与声子碰撞的效果主要是改变了  $k$  的方向，这在 U 过程中尤为突出，不过温度不高时， $q$  值较小，U 过程几乎不会发生。

散射前后，电子波矢由  $k$  变为  $k'$ ，它们之间的夹角为  $\theta$ ，假定跃迁几率为  $\Theta(\theta)$ ，对费米面进行积分即可求出总散射几率，它对应于弛豫时间的倒数：

$$\frac{1}{\tau} = 2\pi k^2 \int \Theta(\theta) (1 - \cos \theta) \sin \theta d\theta$$

这里的  $(1 - \cos \theta)$  因子表示大角度散射的额外权重。

对  $\Theta(\theta)$  求平均并移至积分之外，按照 Debye 模型有：

$$\overline{\Theta(\theta)} \propto \frac{k_B T}{T_D^2}$$

积分式转化为  $\int_0^x (1 - \cos \theta) \sin \theta d\theta = \int_0^x 8 \sin^3 \frac{\theta}{2} d\left(\sin \frac{\theta}{2}\right)$

高温区：  $T \gg T_D$ ，所有的格波都被激发，按 Debye 模型，

$x = \frac{q_D}{2k_F} = 79^\circ$  积分与  $T$  无关，所以： $\rho_l \propto \tau^{-1} \propto T$

低温区：  $T < T_D$ ，只有低频格波被激发，电子散射角甚小。

截止角近似地取作： $x = \frac{q_D}{2k_F} \frac{T}{T_D}$

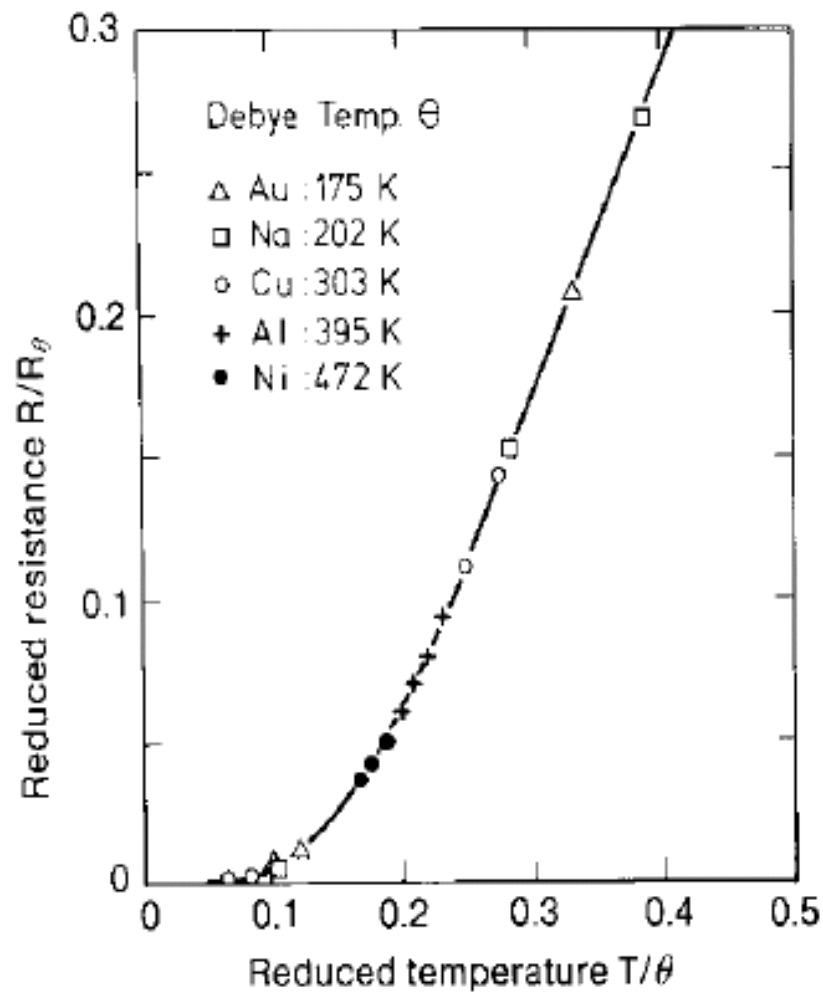
得出： $\rho_l \propto \tau^{-1} \propto T^5$

综合高低温区的变化趋势就是Bloch-Gruneisen定律。

不同金属有相同的变化规律，说明微观机制是相同的。

上述估算没有计及电子散射中的能量变化，和实际情况有一定差距，如果计入非弹性散射导致的能量损耗与增益，通过更为繁琐的计算，可以得到更为精确的关系式：

见Callaway 《固体量子理论》 1991



几种金属的约化电阻率和约化温度  $T/T_D$  的关系

$$\rho_l = 4.225 \left( \frac{T}{T_D} \right)^5 J_5 \left( \frac{T_D}{T} \right) \rho(T_D)$$

$\rho(T_D)$  是德拜温度下的电阻率。

$$J_5(x) = \int_0^x \frac{z^5 dz}{(e^z - 1)(1 - e^{-z})}$$

$$T \rightarrow 0, \quad J_5(x) \rightarrow \text{常数} \quad \rho_l \propto T^5$$

$$T \text{ 很高时, } J_5(x) \rightarrow \frac{1}{4} \left( \frac{T_D}{T} \right)^4 \quad \rho_l \propto T$$

与经验规律 Bloch-Gruneisen 定律一致

以上参见冯端《凝聚态物理学》8.1节。

## 电子和声子相互作用更加严格的说明：

从前面的分析中我们知道：要了解金属的电导率随温度的变化，只需要考虑费米面附近的电子特性，即 $\tau(\mathbf{E}_F)$ 。而在一个理想晶格中，只需要考虑声子的散射。在分析电子-声子散射的基础上，我们推出金属本征电导率的表达式，解释实验规律。

处理思路是：在把电子系统和晶格系统分开考虑的绝热近似的基础上，把电子和声子的相互作用看成微扰。

当不考虑晶格振动时，晶格电子的单电子势可以写成单个离子势之和。

$$V(\vec{r}) = \sum_{R_n} V_L(\vec{r} - \vec{R}_n)$$

当存在晶格振动时，微扰项为： $R_n$  格点上的离子对平衡位置的偏离

$$\hat{H}' = \sum_{R_n} [V_L(\vec{r} - \vec{R}_n - u(\vec{R}_n)) - V_L(\vec{r} - \vec{R}_n)]$$

在小位移假定（简谐近似）下：

$$\hat{H}' = - \sum_{R_n} u(\vec{R}_n) \cdot \nabla V_L(\vec{r} - \vec{R}_n)$$

这相当于将  $V_L$  在  $(r - R_n)$  附近按  $u(R_n)$  作级数展开，只保留一次项。

为简单起见，只考虑简单格子，即只考虑存在声学声子，并且把晶格振动引起的原子位移写成实数形式，

$$\begin{aligned} u(\vec{R}_n) &= A\vec{e} \cos(\vec{q} \cdot \vec{R}_n - \omega t) \\ &= \frac{1}{2} A\vec{e} e^{i(\vec{q} \cdot \vec{R}_n - \omega t)} + \frac{1}{2} A\vec{e} e^{-i(\vec{q} \cdot \vec{R}_n - \omega t)} \end{aligned}$$

因此有：

$$\hat{H}' = e^{-i\omega t} S_+ + e^{i\omega t} S_-$$

$$S_{\pm} = -\frac{1}{2} A \sum_{\vec{R}_n} e^{\pm i\vec{q} \cdot \vec{R}_n} \vec{e} \cdot \nabla V_L(\vec{r} - \vec{R}_n)$$

这是一个含时的周期性微扰问题，微扰所导致的跃迁几率为：

$$\Theta(k, k') = \frac{2\pi}{\hbar} \left[ \left| \langle k' | S_+ | k \rangle \right|^2 \delta(\varepsilon_{k'} - \varepsilon_k - \hbar\omega) + \left| \langle k' | S_- | k \rangle \right|^2 \delta(\varepsilon_{k'} - \varepsilon_k + \hbar\omega) \right]$$

$\delta$  函数保证过程是能量守恒的。

$$\varepsilon_{k'} = \varepsilon_k - \hbar\omega$$

$$\varepsilon_{k'} = \varepsilon_k + \hbar\omega$$

上式分别表示放出或吸收一个声子的过程。

由于声子的能量和费米面上电子的能量小很多，因此散射可以近似看成是弹性的。

散射矩阵元

$$\begin{aligned} \langle k' | S_{\pm} | k \rangle &= -\frac{1}{2} A \sum_{R_n} e^{\pm i\bar{q} \cdot \bar{R}_n} \langle k', r | \bar{e} \cdot \nabla V_L(\bar{r} - R_n) | k, r \rangle \\ &= -\frac{1}{2} A \sum_{R_n} e^{\pm i\bar{q} \cdot \bar{R}_n} \langle k', r - R_n | e^{-i\bar{k}' \cdot \bar{R}_n} \bar{e} \cdot \nabla V_L(\bar{r} - R_n) e^{i\bar{k} \cdot \bar{R}_n} | k, r - R_n \rangle \end{aligned}$$

其中应用布洛赫定理：

$$|\bar{k}, \bar{r}\rangle = \psi_k(\bar{r}) = e^{i\bar{k} \cdot \bar{R}_n} \psi_k(\bar{r} - \bar{R}_n) = e^{i\bar{k} \cdot \bar{R}_n} |\bar{k}, \bar{r} - \bar{R}_n\rangle$$



将被积函数的原点移动到 $\mathbf{R}_n$

$$\langle k' | S_{\pm} | k \rangle = -\frac{1}{2} A \sum_{\mathbf{R}_n} e^{i(\bar{k}-\bar{k}' \pm \bar{q}) \cdot \bar{R}_n} \langle k' | \bar{e} \cdot \nabla V_L(\bar{r}) | k \rangle$$

正如我们前面多次讨论过的，仅当：

$$\bar{k}' = \bar{k} \pm \bar{q} + \bar{G}_h$$

时上式求和才不等于零。

$\mathbf{G}_h=0$  称为正常过程，简称 N 过程，

$\mathbf{G}_h \neq 0$  称为反常过程，简称 U 过程。

总的微扰势要考虑所有格波的贡献。

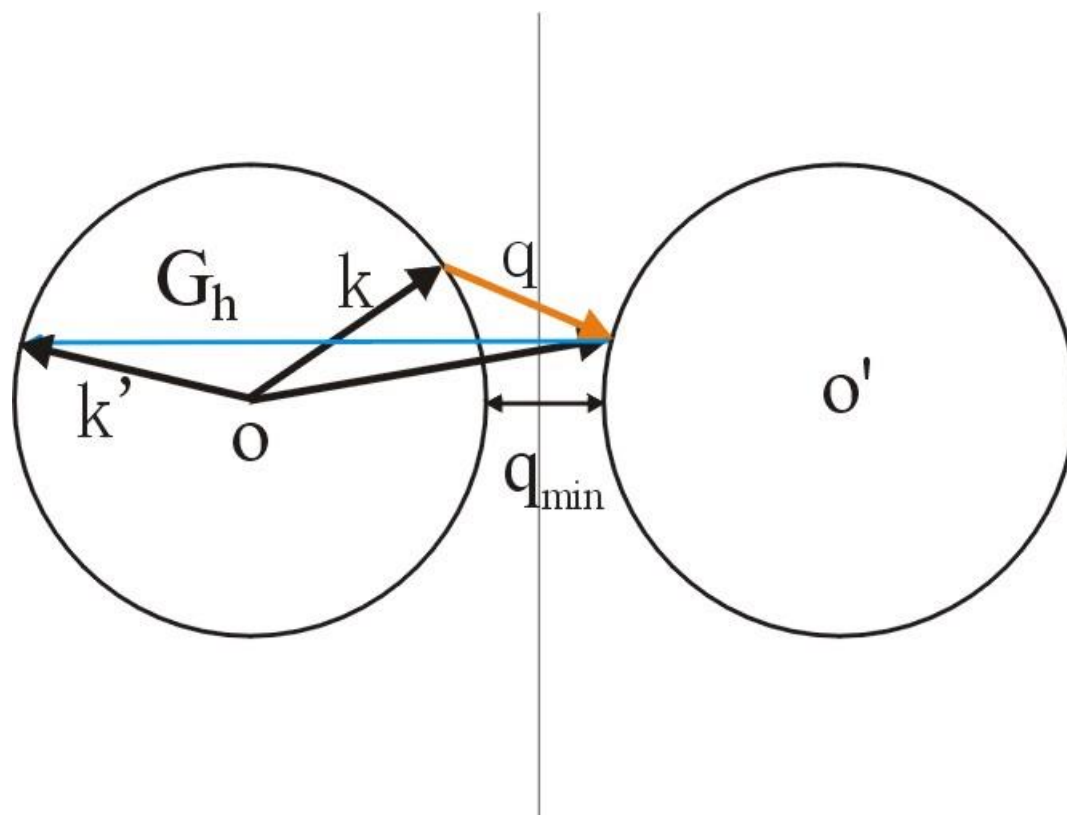
黄昆书6.6节p305也有相似的推导。

还应指出，上面的分析没有考虑 U 过程的影响，也没有考虑非球形费米面的影响，这是不足的。

我们分析一下低温区电子—声子散射U过程对电阻率的影响，当近自由电子费米面接近布里渊区边界时，小的  $q$  值即可导致U过程的发生（见下图），产生大角度散射，从而对电阻有明显贡献，假如导致 U过程的声子最小波矢为  $q_m$ ，

能量为  $\hbar\omega_m$ ，当  $k_B T \ll \hbar\omega_m$  时，这种声子将随温度的下降指数下降，即与  $\exp\left(-\frac{\hbar\omega_m}{k_B T}\right)$  成比例，这会使电阻的

下降比  $T^5$  下降更快，在碱金属4.2K 到2K 温度区间观察到了更快下降的现象。



在周期性布里渊区图式下电子—声子散射U过程

## 费米面附近态密度对电阻率的影响：

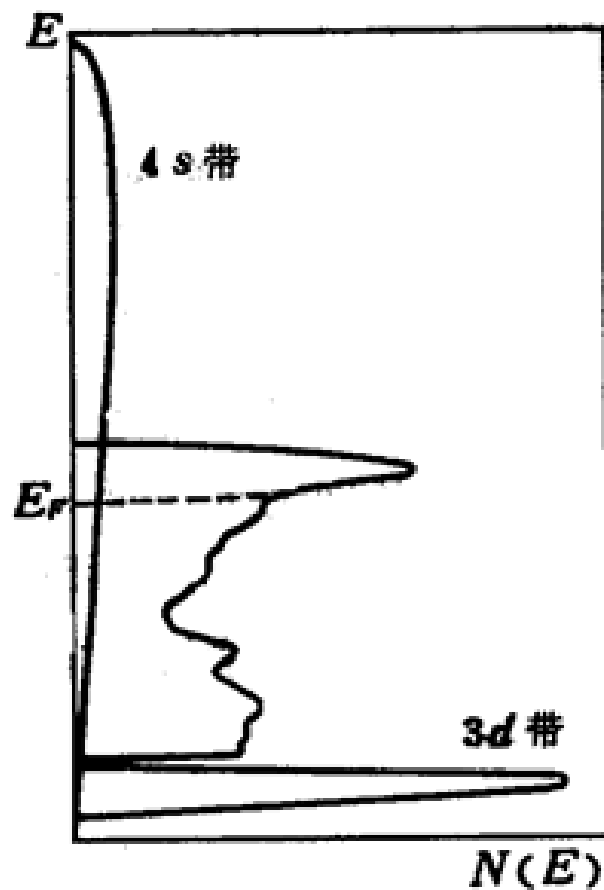
由于只有费米面附近的电子才能被声子散射，所以体积分实际上是对费米面附近积分，因此积分可以变换为在等能面上积分，其体积元为：

$$\begin{aligned}d\vec{k} &= 2\pi \sin \theta d\theta k^2 dk \\ &= 2\pi \sin \theta d\theta k^2 \left( \frac{\partial k}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon\end{aligned}$$

对于球形费米面有：
$$g(\varepsilon) = \frac{1}{4\pi^3} 4\pi k^2 \left( \frac{\partial k}{\partial \varepsilon} \right) = \frac{k^2}{\pi^2} \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial k} \right)^{-1}$$

因此：
$$\begin{aligned}d\vec{k} &= 2\pi \sin \theta d\theta k^2 \left( \frac{\partial k}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon \\ &= 2\pi \sin \theta d\theta \cdot \pi^2 \underline{g(\varepsilon)} d\varepsilon\end{aligned}$$

所以，**电阻率正比于费米面附近的态密度**。这就是过渡族金属电阻率一般比较高的原因。过渡族金属费米附近有 s 电子能带，也有 d 电子能带，d 带比较窄，有效质量大，导电主要依靠 s 电子。但是 d 带态密度远高于 s 带，s 电子被散射到 d 带的几率非常高。s-d 散射是过渡族金属电阻率高的主要原因。实际原因还更复杂，这里不再讨论。

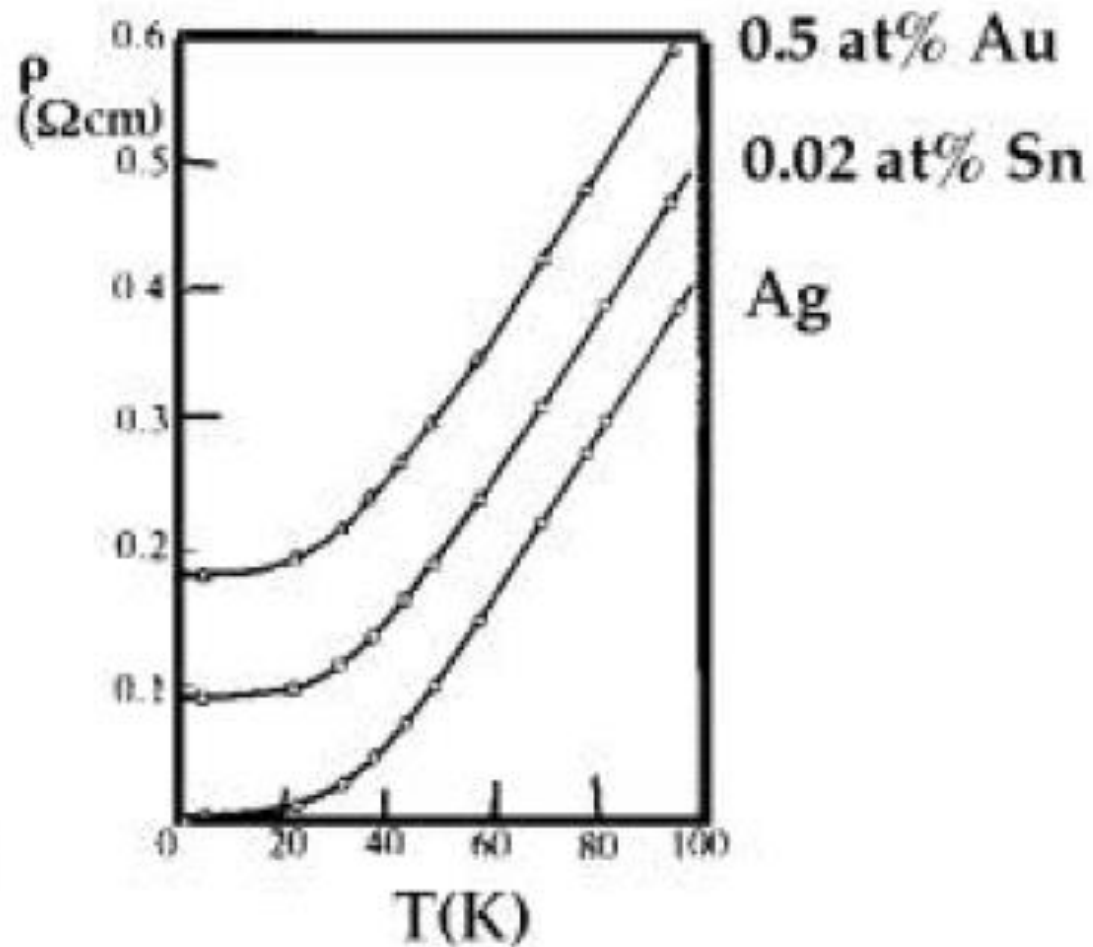


过渡金属能带示意图

### 三. 剩余电阻率:

对于实际材料, 电子不但要受到声子的散射, 还要受到材料中杂质、缺陷等的散射。以杂质原子散射为例, 杂质原子的激发态一般远高于室温对应的能量, 因此, 电子的被杂质原子散射几乎全是弹性散射, 因为处于基态的杂质原子不可能给予电子能量, 同时, 电子如果给予杂质原子能量使其跃迁到激发态, 电子损失的能量太多, 在费米球内没有空态可以容纳。

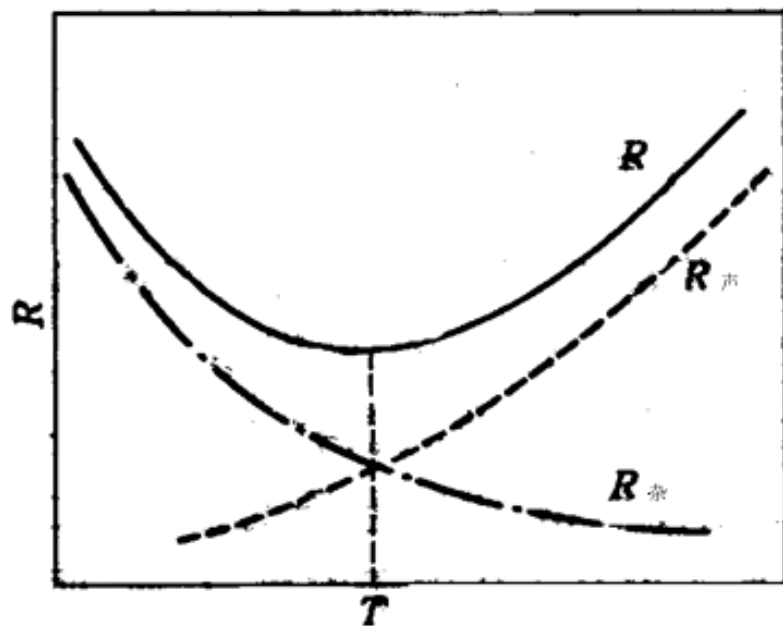
所以杂质原子一直处于基态, 它对电子的散射势将不随温度变化。



纯净 Ag 及掺入杂质后的电阻率随温度的变化

## 四. 近藤效应 (Kondo effect)

在非磁性的简单金属（如Cu,Ag,Au,Mg,Zn等）中加入微量的磁性杂质（如Fe,Mn,V,Mo等）形成的稀磁合金，其低温下电阻率温度关系不像一般金属那样单调变化，而是会出现一个极小值的现象，最初人们无法解释这一电阻反常，后来近藤正确解释了这一现象，所以被称为近藤效应。



见：黄昆书 p314-315,  
Kittel 8版p 428-429



近藤效应的实验表明，当电阻率反常时存在局域磁矩，表明同杂质原子的磁性有关。同时，当掺杂的磁性杂质原子非常少时，也能测量到近藤效应，则表明同杂质原子之间的相互作用无关。**近藤效应是传导电子同磁性杂质原子交换相互作用所导致的，**

传导电子和磁性杂质原子间的交换作用能为：

$$U = -J\vec{s} \cdot \vec{\sigma}$$

$J$  为交换积分，代表相互作用的强度； $s$  和  $\sigma$  分别为磁性原子和传导电子的自旋。 $J$  的绝对值远小于传导电子的费米能，可以当作微扰来处理。

定量地解释近藤效应超出我们现在讲授范围。

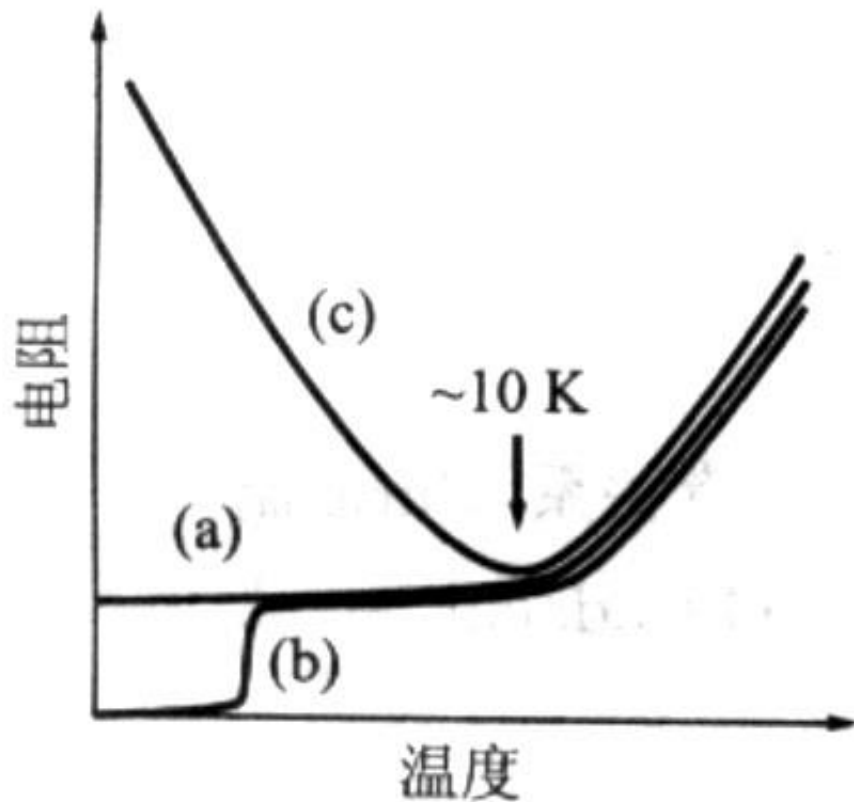


图 13.3.1 金属的电阻温度曲线:(a) 由于样品中的杂质与缺陷, 剩余电阻与温度无关. (b) 正常态到超导态的相变. (c) 近藤效应

取自冯端: 凝聚态  
物理 p406