

第四章 金属自由电子理论

4.1 经典自由电子论

4.2 量子自由电子论 (Sommerfeld)

4.3 金属表面的热电子发射和接触电势

4.4 自由电子模型的局限性

4.1 经典自由电子论

4.1 经典自由电子论

Drude-Lorentz 模型

电导和热导

Wiedemann-Franz 定律

Hall 效应和磁阻

Drude 模型的缺陷

“The electron is not as simple as it looks. . . . The important thing in science is not so much to obtain new facts as to discover new ways of thinking about them.”

— Sir William Lawrence Bragg

金属自由电子理论

- 自然存在一百多个元素，正常情况下，有七十多个是金属；
- 金属具有良好的导电、导热和延展性；易加工，可通过冶金手段改变力学、热学和电磁学性质；在众多场合都扮演重要的角色。
- 在现代固体理论建立之前就积累了大量的实验结果，这些实验结果为检测理论正确性提供了重要的判据。

Peierls: “Sommerfeld ... was going around with a little book by Karl Baedeker, which was then the reference book about the properties of metals and definitions of the various coefficients, and seeing how far things could be made to agree with the theory and how far they couldn't.”

- 对金属的特性的理解是现代固体理论的起点，也是现代固体理论的核心内容。
- 自由电子论在解释金属性质上获得了相当成功。尽管不如后来的能带理论严格、准确，但为理解金属特性提供了简单直观的物理图像，因此至今仍然被广泛应用。

早期金属输运现象

电输运

- 1827 年, Ohm 定律: $U = IR$, $J = \sigma E$, $E = \rho J$

当初调整电压方式只有增减串联的电池个数, 实验表明增加电压 (电池个数) 并不导致电流增大, 因此 Ampère 等人反对这个定律。直到人们认识到这是因为电池具有远大于外电阻的内阻之后这个定律才被广泛接受。

- 1864 年, Matthiessen 定律

$$\rho(T) = \rho_0 \text{和纯度有关} + \rho_{in}(T) \propto T, \quad T > 50 - 70 \text{ K}$$

磁输运

- 1856 年, Thomson (Kelvin) 磁阻: $\rho(B) \neq \rho(B = 0)$

- 1879 年, Hall 效应

热输运

- 1822 年, Fourier 定律: $J_Q = -\kappa \nabla T$

- 1853 年, Wiedemann-Franz 定律: 热导和电导之比和材料无关; 1872 年, Lodvig Lorenz 发现二者比值和温度的关系 $L = \kappa / (\sigma T) = \text{const}$, Lorenz 数

热电效应

- 1821 年, Zeeback 效应: 温度梯度产生电场 $E \propto \nabla T$

- 1834 年, Peltier 效应: 电流通过两导体界面产生热流

- 1851 年, Thomson (Kelvin) 效应: 温度梯度下电流生热

一、Drude-Lorentz 模型

- 19 世纪末，不同物理学家提出众多模型来理解金属中的导电现象。

- ☞ Maxwell 和 Hertz 的连续介质模型

电是一种不可压缩液体，不受电以外的力的作用。导体是电的容器，电的移动产生电流；电的旋转导致磁场。

- ☞ Ampère 和 Weber 等人的粒子模型

金属具有很多共性：光泽、导电、导热、可延展。组成金属的原子化学性质很不同，因此这些共性不可能来自原子，而应该来自所有金属共有的某种微观粒子。

电子的发现

- 1897 年 J. J. Thomson 发现电子之后，物理学家们开始尝试从电子运动的角度来理解金属中的电、磁、光学和热学性质。
- 1898 年 Riecke 假设有物体（主要是带电流体）里有好几种电荷、质量各不相同的载流子参与导电。并利用 Boltzmann 统计方法估计不同温度对电阻的影响。
- 1900 年 Drude 把 Riecke 模型用于研究金属，提出了 Drude 模型。他假设金属由重离子实和轻的电子组成，主要载流子是电子。
- 1905 年 Lorentz 进一步简化 Drude 模型，假设只有电子参与导电，并且用更严格的统计物理处理 Drude 模型。

Drude 利用这个模型解释了许多现象，其中最重要的一个结果是：假设只有一种载流子的话，那么 Wiedemann-Franz 定律成立，第一次从理论上把电导率和热导率这两个看似无关的物理量联系起来。

Drude 模型的基本假设

- 金属由带负电荷的电子和带正电荷的离子实组成
- 电子质量小，可以自由移动
 - ☞ 不考虑电子之间的相互作用
 - ☞ 平衡态下速度满足 Maxwell-Boltzmann 分布
平均速度 $\langle \mathbf{v} \rangle = 0$, $\langle m\mathbf{v}^2/2 \rangle = 3k_B T/2$
 - ☞ Maxwell-Boltzmann 方法主要应用于气体 ($N_A k_B = R$)
把这种方法应用于固体属于当时的“交叉学科”
- 离子实质量很大，基本不动
- 在外加电磁场作用下，电子会被驱动，偏离平衡
- 电子受到离子实的无规散射，回覆平衡

二、直流电导

弛豫时间；平均碰撞时间

$$\frac{d\mathbf{v}}{dt} = \frac{\mathbf{F}(t)}{m} - \frac{\mathbf{v}}{\tau}$$
$$\mathbf{F}(t) = -e[\mathbf{E}(t) + \mathbf{v} \times \mathbf{B}(t)]$$

直流电导, $\mathbf{B} = 0$, $\mathbf{E}(t) \equiv \mathbf{E}$

$$\frac{d\mathbf{v}}{dt} + \frac{\mathbf{v}}{\tau} = \frac{-e\mathbf{E}(t)}{m} \rightarrow e^{-t/\tau} \frac{d}{dt} [e^{t/\tau} \mathbf{v}] = \frac{-e\mathbf{E}(t)}{m}$$
$$e^{t/\tau} \mathbf{v}(t) - \mathbf{v}(0) = -\frac{e}{m} \int_0^t e^{t'/\tau} \mathbf{E}(t') dt'$$
$$= -\frac{e\tau \mathbf{E}}{m} [e^{t/\tau} - 1]$$
$$\mathbf{v}(t) = \mathbf{v}(0)e^{-t/\tau} - \frac{e\mathbf{E}\tau}{m} [1 - e^{-t/\tau}]$$

直流电导

- 没有外场时: $v(t) = v(0)e^{-t/\tau}$ 在 $t \sim \tau$ 后基本达到平衡
- 外加电场, $t \sim \tau$ 后基本达到稳态

$$v(t = \infty) = -eE\tau/m = -\mu E$$

可直接从 $dv/dt = 0$ 获得

- 电导
$$J = n(-e)v = \frac{ne^2\tau}{m}E$$

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m} = \frac{ne^2v_T\tau}{mv_T} = \frac{ne^2\bar{l}}{mv_T}$$

- 平均自由程

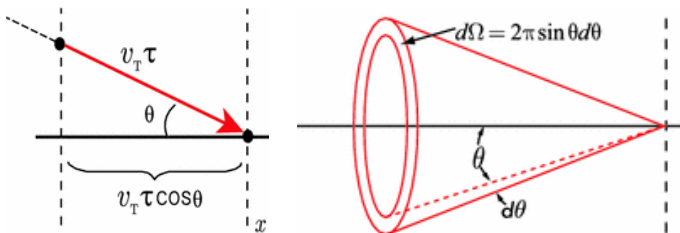
$$\bar{l} = v_T\tau \sim a \quad \tau \sim \frac{a}{v_T} = \frac{a}{\sqrt{3k_B T/m}}$$

$$\sigma \sim \frac{ne^2a}{m\sqrt{3k_B T/m}} \propto \frac{1}{T} \quad n \propto \frac{1}{\sqrt{T}}$$

这是一个很荒诞的结果, 低温下电子更加不容易电离, 如果 n 随温度有变化的话, 也应该是减少, 而不是增加。实验上通过测量 Hall 系数发现 n 基本上和温度无关。

热输运

“Solid State Physics”, Quinn and Yi, Springer (2nd ed) p85



$$\begin{aligned}
 J_Q(x) &= \int \varepsilon(x - v_T \tau \cos \theta) n v_T \cos \theta \frac{d\Omega}{4\pi} \\
 &= \int_0^\pi \left[\varepsilon(x) - \frac{\partial \varepsilon}{\partial x} \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x} v_T \tau \cos \theta \right] n v_T \cos \theta \frac{2\pi \sin \theta d\theta}{4\pi} \\
 &= -\frac{1}{3} \frac{\partial n \varepsilon}{\partial T} = C_v v_T^2 \tau \frac{\partial T}{\partial x} \\
 \kappa &= \frac{1}{3} C_v \frac{\partial n \varepsilon}{\partial T} v_T^2 \tau = \frac{1}{3} C_v v_T \bar{l}
 \end{aligned}$$

和声子热导率表达式相同。也可以用推导声子热导率方法得到同样的结果。

三、Wiedemann-Franz 定律

$$\frac{\kappa}{\sigma} = \frac{v_T^2 \boxed{= 3k_B T/m} \tau C_v \boxed{= 3nk_B/2} / 3}{ne^2 \tau / m} = \frac{3}{2} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 T$$

$$L_{\text{Lorentz}} = \frac{\kappa}{\sigma T} = \frac{3}{2} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 = 1.11 \times 10^{-8} \text{W}\Omega/\text{K}^2$$

$$L_{\text{Drude}} = 3 \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 = 2.23 \times 10^{-8} \text{W}\Omega/\text{K}^2$$

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

$L = \kappa / (\sigma T)$:

Lorenz 数, 在自由电子模型里不依赖于材料和温度。

Ludvig Lorenz, 丹麦物理/数学家: 电磁学里的 Lorenz 规范, 光学散射, Wiedemann-Franz-Lorenz 定律。

Hendrik Antoon Lorentz, 荷兰物理学家: Lorentz 力, 相对论里的 Lorentz 变换, Lorentz 分布。

Lorentz-Lorenz 关系: $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} = K\rho$ 。

不同材料的 Lorenz 数

TABLE 3-1 ELECTRICAL CONDUCTIVITY AND LORENZ NUMBER FOR SOME METALLIC ELEMENTS*

Metal	T = 100K		T = 273K	
	Electrical Conductivity (ohm ⁻¹ m ⁻¹) σ	Lorenz Number (volt/kelvin) ² $L = (\kappa_e/\sigma T)$	Electrical Conductivity (ohm ⁻¹ m ⁻¹) σ	Lorenz Number (volt/kelvin) ² $L = (\kappa_e/\sigma T)$
Copper	2.9×10^8	1.9×10^{-8}	6.5×10^7	2.3×10^{-8}
Gold	1.6×10^8	2.0×10^{-8}	5.0×10^7	2.4×10^{-8}
Zinc	6.2×10^7	1.8×10^{-8}	1.8×10^7	2.3×10^{-8}
Cadmium	4.3×10^7	2.1×10^{-8}	1.5×10^7	2.4×10^{-8}
Aluminum	2.1×10^8	1.5×10^{-8}	4.0×10^7	2.2×10^{-8}
Lead	1.5×10^7	2.0×10^{-8}	5.2×10^6	2.5×10^{-8}
Tungsten	9.8×10^7	2.8×10^{-8}	2.1×10^7	3.0×10^{-8}
Iron	8.0×10^7	3.1×10^{-8}	1.1×10^7	2.8×10^{-8}

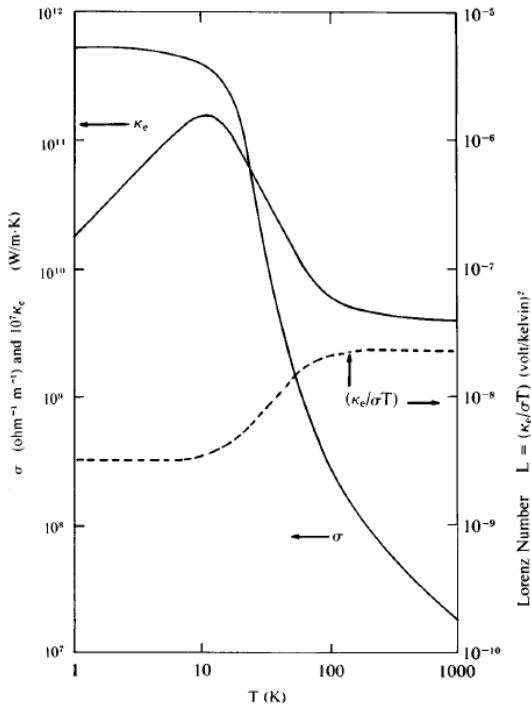
* Values for σ are taken from G. T. Meaden, *Electrical Resistance of Metals* (Plenum Press, 1965). Thermal conductivity data from *American Institute of Physics Handbook* (McGraw-Hill, 3rd edition, 1971) then permits calculation of the Lorenz number.

Lorenz 数的温度关系

高纯 Cu 的热导率和电导率的温度依赖性。

可以看出 Lorenz 常数（图中的虚线）在低温和高温区基本上是个常数，但在 10-100 K 范围内随温度变化。

Blackmore, Fig 3.1



四、Hall 效应和磁阻

磁场对运动的带电粒子的 Lorentz 力，使得粒子运动方向发生偏转，由此导致很多新现象。其中很重要的一个现象是 Hall 效应。

Hall 效应：将一通电的导体放入磁场中，若磁场方向和电流方向垂直，那么会在与二者都垂直的第三方向上产生电位差（开路）或者电流（闭路）。这个效应是 E. H. Hall 在 1879 年发现的。

这个实验是为了验证 1873 年 Maxwell 提出的电流体理论中的一个结论：磁场作用在导体上而不是电流上。如果导体被固定住不能移动的话，那么外磁场对电流没有任何影响。

在磁场中运动的带电粒子受到的 Lorentz 力是 1895 年才得到。

带电粒子在磁场中的运动

质量为 m ，电荷为 q ，速度为 \mathbf{v}

- 受力: $\mathbf{F} = q(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B})$, Lorentz 力
- 平行磁场方向的运动不受磁场影响
 - ☞ 只需要考虑 $\mathbf{B} \perp \mathbf{E}, \mathbf{v}$ 的情况
- 无外加电场, 垂直磁场方向做周期的回旋运动
 - ☞ 回旋频率: $\omega_c = \frac{|qB|}{m}$; 半径: $R = \frac{mv}{qB}$ 。
- 有外加电场时粒子做螺旋运动: 回旋运动, 同时在与电场和磁场都垂直的方向上加上一个匀速运动
 - ☞ 垂直方向的速度 $\mathbf{v} = q \frac{\mathbf{E} \times \mathbf{B}}{B^2}$
 - ☞ 在平行电场方向上粒子无净运动
 - ☞ 对于一群带电粒子, 这意味着在平行电场方向电流为零; 垂直电场方向电流非零。

金属里自由电子气的 Hall 效应

$$\mathbf{B} = (0, 0, B) = B\hat{z} \quad \mathbf{E} = (E_x, E_y, 0) \quad q = -e$$

$$\frac{d\mathbf{v}}{dt} = \frac{-e(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B})}{m} - \frac{\mathbf{v}}{\tau} \quad \boxed{=0 \leftarrow \text{稳态}}$$

$$\frac{-e\tau}{m} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & \omega_c\tau \\ -\omega_c\tau & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} v_x \\ v_y \end{pmatrix}$$

$$\sigma_0 \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & \omega_c\tau \\ -\omega_c\tau & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_x \\ J_y \end{pmatrix}$$

$$\text{闭路: } E_y = 0 \quad J_y = \omega_c\tau J_x \quad J_x = \frac{\sigma_0}{1 + \omega_c^2\tau^2} E_x$$

- $\tau \rightarrow \infty$, 无散射时, $J_x \rightarrow 0$, $J_y = -neE/B$, 回到先前结果:
平行电场方向无电流, 垂直电场方向有电流
- 有散射时, $J_x, J_y \neq 0$, 在平行和垂直电场方向均有电流
 - ☞ 散射破坏回旋运动, 使得电子可以沿电场方向运动
 - ☞ 散射在 Hall 效应中扮演非常重要的角色, 经典情况如此, 量子情况亦如此

金属里自由电子气的 Hall 效应

$$\text{开路: } J_y = 0 \quad E_x = \frac{J_x}{\sigma_0} = \rho_0 J_x$$

$$E_y = -\frac{\omega_c \tau J_x}{\sigma_0} = -\frac{(eB/m)\tau}{ne^2\tau/m} J_x = \frac{BJ_x}{n(-e)}$$

$$\text{Hall 系数: } R_H = \frac{E_y}{J_x B} = \frac{1}{n(-e)}$$

- Hall 系数和载流子质量、散射强度无关，只和载流子浓度和所带电量有关
 - ☞ R_H 是实验上测量载流子浓度和类型的标准方法
 - ☞ $B = n(-e)E_y/J_x$ ，可用以测量磁场 ☞ Hall sensor
- 电阻 $\rho(B) = \rho_0$ ，和磁场无关：磁致电阻为零
 - ☞ 磁场使得电子偏离沿电场方向的运动，因此本该使得电阻变大，磁致电阻应该大于零。但是所有电子具有相同弛豫时间这个假设过分简化问题，导致磁阻电阻消失。
 - ☞ 实验上发现一般的金属确实具有很弱的正磁致电阻。

Hall 效应

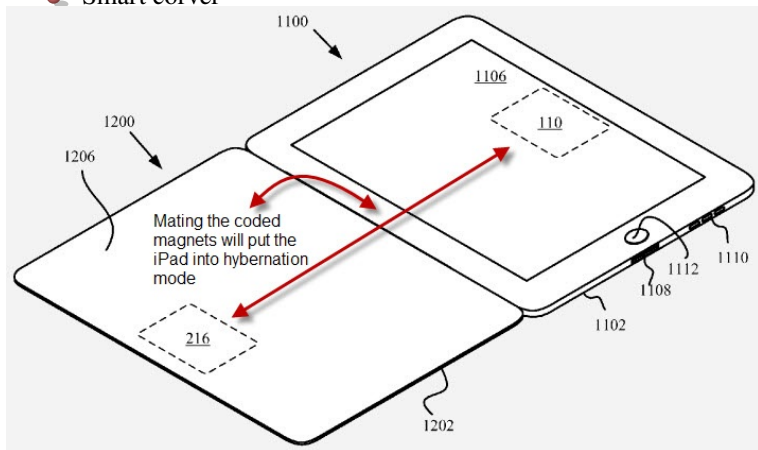
一些金属 Hall 系数的理论值和实验值 (单位 10^{-24} CGS)

	Li	Na	K	Cu	Ag	Al	In
R_H 实验	-1.89	-2.619	-4.946	-0.6	-1.0	+1.136	+1.774
R_H 理论	-1.49	-2.603	-4.944	-0.82	-1.19	-1.135	-1.778

- 假设只有价电子是载流子
- 一价的碱金属理论值和实验值符合非常好
- 一价的贵金属理论值和实验值符合稍差
- 计算 Al, In 时假设每个原子贡献一个自由电子; 应该有三个。更严重的是根据 Drude-Lorentz 模型, 只有电子参与导电, 因此 $R_H < 0$, 但 Al, In 等材料 $R_H > 0$
- 如果假设有多种 (不同质量、电荷) 载流子, 可以出现 Hall 系数 > 0 和非零磁阻。但是一般认为正电荷源自原子核。而原子核基本不动, 对 Hall 系数不应该有贡献。

Hall 效应的应用

- 经典 Hall 效应：Hall effect sensor
 - Smart cover



- 某些汽车车速传感器
- 无接触电流测量
- 量子 Hall 效应：标准电阻

五、Drude 模型的成功和不足

Drude model 的成功之处

- 理论上解释了 Wiedemann-Franz 定律
- 热电效应
- Hall 效应
- 光学性质
 - 光吸收系数和电导的关系
 - 正常/反常色散关系
 - 电磁波通过金属的偏振角偏转
 - 长波极限下的黑体辐射

1900 年 Drude 发了两篇有关金属电子论的文章，第一篇长 48 页，第二篇长 34 页：“Zur Elektronentheorie der Metalle”, Ann. d. Phys. **1**, pp566-613 (1900), 研究了电、热输运和热电效应；“Zur Elektronentheorie der Metalle II: Galvanomagnetische und thermomagnetische Effecte” ibid **3**, pp369-402 (1900), 研究了磁输运和热磁效应。

Drude 模型的缺陷

- 电子的热容理论值 ($3nk_B/2$) 比远比实际大
- 虽然解释了 Wiedemann-Franz 定律, 但是修正之后的 Lorenz 数不够准确
- 热导率和电导率的具体数值和实验相差太大
 - 平均自由程的理论值 (\sim 原子间距 $\sim 1 \text{ \AA}$) 远小于实际值 (室温下 $\sim 100 \text{ \AA}$)
 - 无法解释电阻随温度降低而降低
$$\sigma = ne^2\tau/m = ne^2\bar{l}/(m\bar{v}) \propto nT^{-1/2} \propto T^{-1} \Leftrightarrow n \propto T^{-1/2}$$
- 理论上电子承载电流, Hall 系数只能是负数, 但不同金属 Hall 系数有正有负
 - ☞ 只有价电子才是载流子
- Bohr 证明了经典电子没有任何磁性, 磁化率为零
- 对超导无能为力

Drude 模型的缺陷

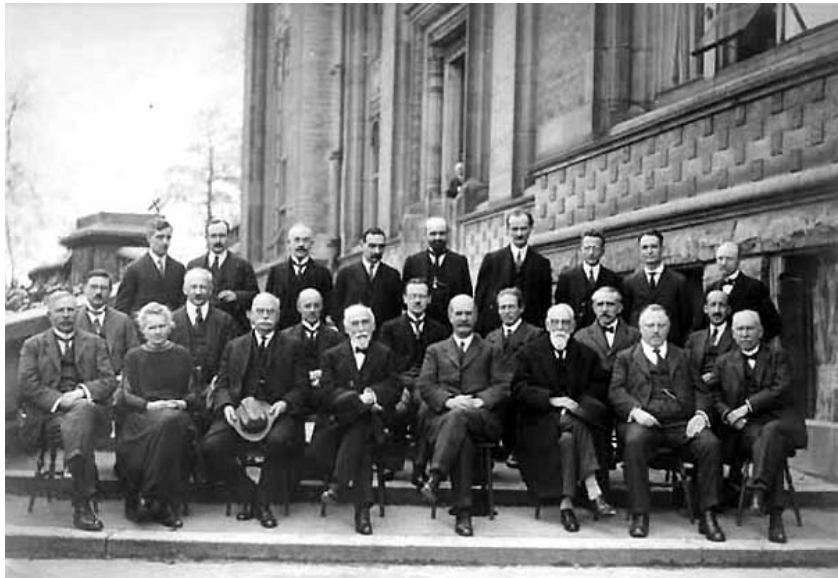
- 最大的矛盾是电子可以自由地参与导电和导热，但是对热容没有贡献。

在推导 Wiedemann-Franz 定律时候用到了 $C_v = 3nk_B/2$
Richardson 测量了从金属表面逸出的热电子速度，发现满足 Maxwell-Boltzmann 分布 \Rightarrow 内部也满足 MB 分布？

- 为了解决这些问题，人们提出了种种理论（J. J. Thomson、Kelvin 等甚至认为载流子不是电子），但这些理论带来的新问题比解决的问题更多，因此没有被广泛接受。
- 1924 年召开的 Solvay Conference 的话题就是 “Electrical Conductivity of Metals and related problems”。
 - ☞ Lorentz 回顾了各种理论和实验，指出了大量支持电子导电的实验：包括 1879 年的 Hall 效应，1918 年 Tolman 实验。
 - ☞ Tolman 实验测量了旋转导体中的电压，从而得到了金属中载流子的电荷/质量比，和阴极射线测得的荷质比基本相同。这些实验证明了金属中的载流子基本就是自由电子。
- 解决这些问题需要考虑量子效应，但这些量子效应在 1924 年还没有被发现。

1924, fourth Solvay Conference:

Electrical Conductivity of Metals and related problems



E. Rutherford,
Madame Curie,
E. H. Hall,
H. A. Lorentz,
W. H. Bragg,
M. Brillouin,
W. H. Keesom,
I. Van Aubel

P. Debye, A. Joffe,
O. W. Richardson,
W. Broniewski,
W. Rosenhain, P. Langevin, G. von Hevesy

L. Brillouin, E. Henriot, Th. Dedonder, H. E. G. Bauer, E. Herzen, Aug.
Piccard, E. Schrodinger, P. W. Bridgman, J. Verschaffelt



Solvay conferences related to electrons

- 3rd, “Atoms and electrons”
- 4th, “The electrical conductivity of metals”
- 5th, “Electrons and photons”
- 6th, “Magnetism”
- 10th, “The electrons in metals”

“The Solvay Conferences on Physics”, by Jagdish Mehra

Temporary page!

\LaTeX was unable to guess the total number of pages correctly. As there was some unprocessed data that should have been added to the final page this extra page has been added to receive it.

If you rerun the document (without altering it) this surplus page will go away, because \LaTeX now knows how many pages to expect for the document.