

# 第一章电功能材料

# 主要内容

- 导电材料
- 半导体
- 超导材料
- 介电材料
- 铁电材料
- 压电材料

# §1.1 材料的导电性

固体的导电是指固体中的电子或离子在电场作用下的远程迁移，通常以一种类型的电荷载体为主，如：电子导体，以电子载流子为主体的导电；离子导电，以离子载流子为主体的导电；混合型导体，其载流子电子和离子兼而有之。除此以外，有些电现象并不是由于载流子迁移所引起的，而是电场作用下诱发固体极化所引起的，例如介电现象和介电材料等。



电子导电



离子导电

## ● 固体材料的电导率 $\sigma$

表征固体材料的导电性的物理量是电导率  $\sigma$ ，它是具有单位电导池常数（即单位截面积和单位长度）的小块晶体的电导，常用单位有： $\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ， $\Omega^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ ， $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ （1S（西门子）= $1\Omega^{-1}$ ）。典型材料的电导值如下：

导电类型	材料类型	电导率/ $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
离子导电	离子晶体	$10^{-18}\sim 10^{-4}$
	快离子导体	$10^{-3}\sim 10^1$
	强（液）电解质	$10^{-3}\sim 10^1$
电子导电	金属	$10^1\sim 10^5$
	半导体	$10^{-5}\sim 10^2$
	绝缘体	$< 10^{-12}$

- 对任何材料和任何型载流子，电导率可以表示为：

$$\sigma = n_1 e_1 \mu_1 + n_2 e_2 \mu_2 + \dots = \sum n_i e_i \mu_i$$

$n_i$ 、 $e_i$ 、 $\mu_i$ 分别是载离子的数目、电荷和迁移率。对电子和一价离子来说， $e$ 就是电子的电荷 $1.6 \times 10^{-19} \text{C}$  (库)。至于是何种载流子起导电作用，这源于材料的本质，可通过扩散方式来确定。离子载流子的扩散方式是其迁移的基础。

## 固体中电子导电机理

固体中离子的扩散方式有空位机理、间隙机理和亚间隙机理以及环形机理等。我们主要介绍空位扩散和间隙扩散机理。

## 固体中离子扩散机理

固体中离子的扩散方式有空位机理、间隙机理和亚间隙机理以及环形机理等。

1897 J.J.Thomson

特鲁德, 洛伦兹 自由电子气

只有金属中公共的电子才可以  
视为是自由电子, 电子集体称为  
自由电子气

索末菲 引入量子论

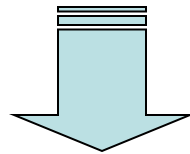
解释比热,  
出现偏差

布洛赫、布里渊



能带理论

周期场中运动的电子具有的特征




金属、半导体、绝缘体



## §1.1.1 自由电子论

- 特鲁特认为:金属中的价电子  $\longrightarrow$  电子气体  $\longrightarrow$  同离子碰撞  $\longrightarrow$  达到热平衡  $\longrightarrow$  电子移动  $\longrightarrow$  电流  $\longrightarrow$  电导,热导.
- 洛伦兹认为:电子气体服从麦克斯韦——玻尔兹曼统计.
- 经典电子气的理论计算结果:  
N个价电子,3N个自由度,总能量  $3NK_B T$ , 只计算动能  $E_V = \frac{3}{2} NK_B T$ ,  $C_V = \left(\frac{\partial E_V}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2} NK_B$  .
- 经典物理困难:试验值只有理论值的1%.
- 索末菲认为:电子不服从经典统计分布而遵守量子

统计分布**Fermi-Dirac**统计,从而计算出电子气体的  $C_v$  ,获得了成功.

- 布洛赫和布里渊阐明了在周期场中运动的电子的基本特征,为能带理论的建立奠定了基础.
- 近自由电子模型:自由电子+微扰  能带 , 根据禁带宽度的大小(金属,绝缘体,半导体)

当导体内没有电场时，从微观角度上看，导体内的自由电荷并不是静止不动的。以金属为例，金属的自由电子好象气体中的分子一样，总是在不停地作无规则热运动。电子的热运动是杂乱无章的，在没有外电场或其它原因(如电子数密度或温度的梯度)的情况下，它们朝任何一方运动几率都一样。如图3-9所示，设想在金属内部任意作一横截面，那么在任意一段时间内平均说来，由两边穿过截面的电子数相等。因此，从宏观角度上看，自由电子的无规则热运动没有集体定向的效果，因此并不形成电流。

自由电子在作热运动的同时，还不时地与晶体点阵上的原子实碰撞，所以每个自由电子的轨迹如图3-10的实线所示，是一条迂回曲折的折线。

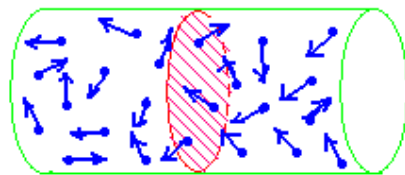


图3-9 电子的热运动不形成宏观电流

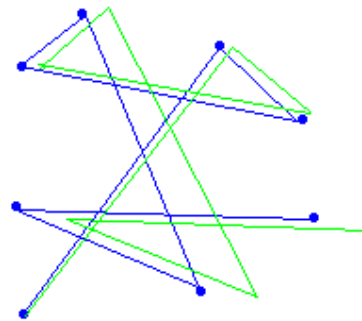


图3-10 电子在电场作用下产生的漂移运动

如果在金属导体中加了电场以后，每个自由电子的轨迹将如图3-10中绿线所示那样，逆着电场方向发生“漂移”。这时可以认为自由电子的总速度是由它的热运动速度和因电场

产生的附加定向速度两部分组成，前者的矢量平均仍为0，后者的平均叫做漂移速度，下面用  $\bar{u}$  来表示它。正是这种宏观上的漂移运动形成了宏观电流。

自由电子在电场中获得的加速度为  $a = \frac{eE}{m}$ 。由于与晶体点阵的碰撞，自由电子定向运动速度的增加受到了限制；电子与晶体点阵碰撞后将沿什么方向散射，具有很大的偶然性。我们可以假设，电子碰撞后散射的速度沿各个方向的几率相等，即这时电子完全丧失了定向运动的特征，其定向速度  $u_0 = 0$ 。此后电子在电场力的作用下从零开始作匀加速运动，到下次碰撞之前，它获得的定向速度为

$$u_1 = a\bar{\tau} = -\frac{eE\bar{\tau}}{m}$$

式中  $\bar{\tau}$  为电子在两次碰撞之间的平均自由飞行时间。那么，在一个平均自由程内电子的漂移速度等于自由程起点的初速度  $u_0$  和终点的末速度  $u_1$  的平均，即

$$\bar{u} = \frac{u_0 + u_1}{2} = \frac{1}{2} \left( 0 - \frac{eE\bar{\tau}}{m} \right) = -\frac{eE\bar{\tau}}{2m}$$

和气体分子运动论中一样，电子的平均自由飞行时间  $\bar{\tau}$ （即平均碰撞频率  $\bar{\nu}$  的倒数）与其平均自由程  $\bar{\lambda}$  和平均热运动速率  $\bar{v}$  有如下关系：

$$\bar{\tau} = \frac{1}{\bar{\nu}} = \frac{\bar{\lambda}}{\bar{v}}$$

所以

$$\vec{u} = -\frac{e}{2m} \frac{\bar{\lambda}}{\bar{v}} \vec{E}$$

因为  $e$ 、 $m$ 、 $\bar{\lambda}$ 、 $\bar{v}$  都与电场强度无关，故上式证明了自由电子的漂移速度  $\vec{u}$  与  $-\vec{E}$  成正比。负号表明， $\vec{u}$  与  $\vec{E}$  的方向相反。这是由于电子带负电造成的。

下面我们设法将电流密度  $\vec{j}$  和自由电子的数密度  $n$  (单位体积内的自由电子数)、漂移速度  $\vec{u}$  联系起来。为此我们在金属中取一垂直于电流线的面元  $\Delta S$ 。从宏观平均效果来看，我们可以认为所有自由电子以同一速度  $\vec{u}$  运动。在时间  $\Delta t$  内电子移过的距离为  $u\Delta t$ 。以  $\Delta S$  为底， $u\Delta t$  为高作一柱体 (图3-11)，

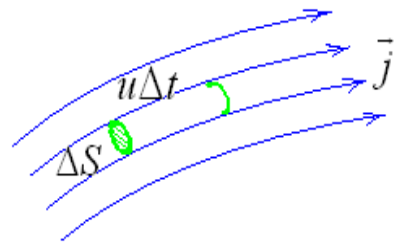


图3-11 推导  $\vec{j}$  和  $\vec{u}$ 、 $n$  的关系式

则此柱体内的全部自由电子将在  $\Delta t$  时间间隔内通过  $\Delta S$ 。因柱体的体积为  $u\Delta t\Delta S$ ，故柱体内共有  $nu\Delta t\Delta S$  个自由电子。每个电子带电量的绝对值为  $e$ ，所以在  $\Delta t$  内通过  $\Delta S$  的电量为

$$\Delta q = neu\Delta t\Delta S$$

从而电流强度和电流密度的数值为

$$\Delta I = \frac{\Delta q}{\Delta t} = neu\Delta S \qquad j = \frac{\Delta I}{\Delta S} = neu$$

电流密度矢量  $\dot{j}$  的方向是以正电荷的运动方向为准的，电子带负电，故  $\dot{j}$  与它的漂移速度  $\dot{u}$  方向相反。把上式写成矢量式，则有

$$\dot{j} = -ne\dot{u} \qquad (3.23)$$

这便是我们想得到的  $\dot{j}$  和  $n$ 、 $\dot{u}$  之间的关系式。

现在把式 (3.22) 代入式 (3.23)，得

$$\dot{j} = \frac{ne^2 \bar{\lambda}}{2m\bar{v}} \dot{E} \qquad (3.24)$$

金属中自由电子的数密度  $n$  是常数，与  $\dot{E}$  无关，因此，金属导体内的电流密度  $\dot{j}$  与场强  $\dot{E}$  成正比，这就是欧姆定律的微分形式。与宏观规律式 (3.15) 比较一下，即可看出，电导率

$$\sigma = \frac{ne^2 \bar{\lambda}}{2m\bar{v}} \qquad (3.25)$$

这样，我们就用经典的电子理论解释了欧姆定律，并导出了电导率  $\sigma$  与微观量平均值之间的关系式 (3.25)。从式 (3.25) 还可以看出  $\sigma$  与温度的关系，因为  $\bar{\lambda}$  与温度无关， $\bar{v}$  与  $\sqrt{T}$  成正比 ( $T$  是绝对温度)，所以  $\sigma \propto \frac{1}{\sqrt{T}}$ ，从而电阻率  $\rho \propto \sqrt{T}$ ，这就说明了为什么随着温度的升高，金属

电导率减小, 电阻率增加。不过应当指出, 从经典电子论导出的结果只能定性地说明金属导电的规律, 由式(3.25)计算出的具体数值与实际相差甚远。此外  $\sigma$  或  $\rho$  与温度的关系式也不对, 实际上对于大多数金属来说,  $\rho$  近似与  $T$  (而不是  $\sqrt{T}$ ) 成正比。这些困难需要用量子理论来解决。

下面我们再定性地解释一下电流的热效应。在金属导体里, 自由电子在电场力的推动下做定向运动形成电流。在这个过程中, 电场力对自由电子做功, 使电子的定向运动动能增大。同时, 自由电子又不断地和晶体上的原子实碰撞, 在碰撞时把定向运动动能传递给原子实, 使它的热振动加剧, 因而导体的温度升高, 也就是说, 导体就发热了。

综上所述, 从金属经典理论来看, “电阻”所反映的是自由电子与晶体点阵上的原子实碰撞造成对电子定向运动的破坏作用, 这也是电阻元件中产生焦耳热的原因。

# Sommerfeld电子的基态

## 1) 基本假定

- 电子在一有限深度的方势阱中运动，电子间的相互作用可忽略不计（自由电子近似，独立电子近似）。
- 电子按能量的分布遵从**Fermi-Dirac**统计；
- 电子的填充满足**Pauli**不相容原理；
- 电子在运动中存在一定的散射机制（弛豫时间近似）。

Drude 经典理想气体  $\longrightarrow$  Sommerfeld 量子理想气体



# 自由电子模型的局限性

## 一、自由电子论的成功方面

金属自由电子论虽然非常简单，但在理解金属，尤其是一价金属的物理本质方面，已证明是相当成功的。主要表现在以下几方面：

- ◆ 电子热容量
- ◆ Pauli顺磁
- ◆ Wiedemann—Franz定律
- ◆ 热电子发射与接触电势

# 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

### a. 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和At来说，理论值偏大。

### b. 比热和温度关系中的三次方项

自由电子论模型中，比热和温度时线性关系。但是，在大低温温区，金属的比热和温度关系以三次方项主导。Sommerfeld模型对三次方项的预言符号不对，而且数值仅仅为实验值的百万分之一。

### 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 $\lambda$ 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。

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/356013023001011003>