

Глава 8

ЭЛЕКТРОНЫ В МЕТАЛЛАХ

В металле свободный электрон взаимодействует с периодически расположенными в узлах кристаллической решетки ионами, с дефектами строения, с тепловыми колебаниями решетки (фононами) и, наконец, с другими электронами проводимости. Для описания многих особенностей поведения электронов в металле оказывается достаточным *одноэлектронное приближение*: каждый из электронов движется *отдельно* от других в положительном периодическом потенциале ионов решетки, электроны не взаимодействуют друг с другом и подчиняются статистике Ферми–Дирака.

8.1. Типичные свойства металлов

Особое значение имеют следующие основные свойства металлов.

1. В изотермических условиях в металлах с высокой точностью выполняется закон Ома:

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}, \quad (8.1)$$

где σ — электропроводность.

2. Металлы — хорошие проводники:

металлы — $\sigma \sim (10^6 - 10^8) \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$.

полупроводники — $\sigma \sim (10^{-4} - 10^5) \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$;

диэлектрики — $\sigma \sim 10^{-16} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$.

3. Металлы имеют высокую электронную теплопроводность, следовательно, являются хорошим проводником электричества и тепла. Согласно закону Видемана–Франца (1853 г.), отношение коэффициента теплопроводности κ_e к удельной проводимости при данной температуре есть величина постоянная, не зависящая от сорта металла:

$$\frac{\kappa_e}{\sigma} = LT, \quad (8.2)$$

где $L = \pi^2/3(k_B/e)$ — *число Лоренца*.

4. При низких температурах электропроводность достигает насыщения и от температуры не меняется; ее значение определяется примесями и дефектами решетки. Во всей области температур удельное электрическое сопротивление ρ для многих металлов и

сплавов подчиняется правилу Матиссена:

$$\rho = \frac{1}{\sigma(T)} = \frac{1}{\sigma_{\text{деф}}} + \frac{1}{\sigma_{\text{чист}}(T)}. \quad (8.3)$$

Вклад от дефектов можно наблюдать только при очень низких температурах, когда $\sigma_{\text{чист}} \rightarrow \infty$.

5. Примерно половина металлов — элементов Периодической таблицы Менделеева при достаточно низких температурах становится сверхпроводниками.

8.2. Структура типичных металлов

Типичная металлическая структура имеет большие координационные числа и многие металлы образуют плотнейшие и плотноупакованные структуры (гл. 3). В простых щелочных металлах каждая из связей относительно слабее, чем, например, в щелочно-галогенидных кристаллах.

Основные черты металлического кристалла можно представить так:

1. Ионы (ионные остовы) периодически расположены в кристаллической структуре.

2. Квазиоднородная плотность отрицательного заряда обусловлена всеми валентными электронами. Они образуют «электронный газ», частицы которого движутся с тепловыми скоростями.

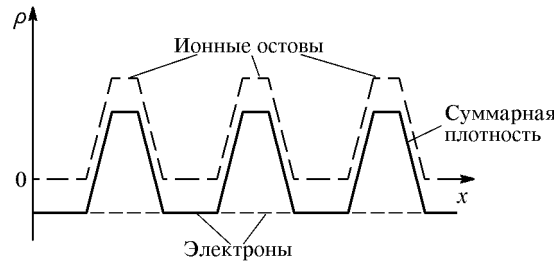


Рис. 8.1. Зависимость плотности заряда ρ от расстояния вдоль направления, пересекающего ряд положительных атомных остатков

Взаимодействие этих электронов с ионными остовами и обеспечивает металлическую связь. Плотность свободных электронов может составлять от одного электрона на атом ($\sim 10^{28} \text{ м}^{-3}$) и выше в зависимости от валентности атомов, составляющих кристалл.

Естественно, что средняя плотность заряда должна быть равна нулю в силу требования электрической нейтральности твердого тела.

На рис. 8.1 схематически показана локальная суммарная плотность заряда, которая периодически меняет знак с положительного

на отрицательный. Если исследовать плотность заряда вдоль направления, не пересекающего ионные остовы, оказалось бы, что плотность заряда — однородная отрицательная величина вдоль всей прямой.

В модели *свободных электронов* считается, что влиянием периодичности электростатического потенциала, связанного с наличием атомных остовов, можно пренебречь. В этом случае считают, что электроны движутся совершенно *свободно* по всему объему кристалла, наталкиваясь на потенциальный барьер у поверхности твердого тела (рис. 8.2).

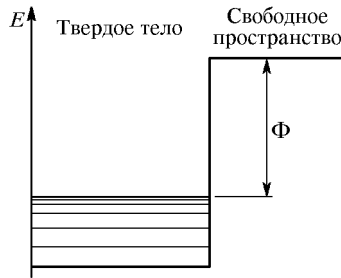


Рис. 8.2. Энергия электрона в твердом теле

Энергия электрона в твердом теле определяется суммой потенциальной и кинетической энергий. Электрон может выйти из металла в вакуум, если преодолет поверхностный потенциальный барьер, высота которого называется работой выхода Φ . Способствовать преодолению этого барьера может тепловое движение (*термоэлектронная эмиссия*) или поглощение фотона с достаточно большой энергией (*внешний фотоэффект* или *фотоэмиссия*).

8.3. Свойства металлов в приближении классической модели Друдэ

Первая классическая модель газа свободных электронов в металле была предложена Друдэ (1900 г.). Согласно этой модели, электроны обладают всеми свойствами молекул классического идеального одноатомного газа и считаются твердыми неизменяемыми частицами, не взаимодействующими между собой. Единственным видом взаимодействия является столкновение электронов с ионами кристаллической решетки. Основные положения этой теории:

1) при полной плотности электронов n_e в единице объема металла каждый его атом должен отдать «электронному газу» не менее одного электрона;

2) каждый электрон обладает кинетической энергией, соответствующей трем классическим степеням свободы:

$$E_{\text{кин}} = \frac{3}{2} k_B T; \quad (8.4)$$

3) скорости электронов подчиняются распределению Максвелла–Больцмана.

8.3.1. Закон Ома и проводимость металлов. Найдем плотность тока j , возникающего в металле под действием электрического

поля напряженности E . Известно, что плотность тока равна заряду, переносимому за единицу времени через единицу площади, перпендикулярной к направлению тока:

$$j = \frac{dQ}{Sdt} = -en_e \overline{\Delta v}, \quad (8.5)$$

где $\overline{\Delta v}$ — средняя скорость упорядоченного движения электронов, вызванного полем E , n_e — концентрация электронов проводимости, e — заряд электрона.

В отсутствие поля электроны проводимости совершают хаотическое тепловое движение, испытывая, в среднем, через промежутки времени τ столкновения с ионами решетки. Под столкновениями понимаются не механические соударения, а резкие изменения импульса электронов в результате кулоновского взаимодействия с электронными облаками ионных остатков. Если средняя скорость теплового движения электронов проводимости равна v_T , то от столкновения к столкновению они проходят путь

$$\lambda = v_T \tau, \quad (8.6)$$

при этом величина λ носит название *длины свободного пробега*.

При наличии электрического поля на электроны проводимости в течение времени τ действует сила $-eE$, сообщающая им ускорение:

$$a = -\frac{eE}{m_0}, \quad (8.7)$$

где m_0 — масса электрона. Если $E = \text{const}$, то постоянно и ускорение электронов $a = \text{const}$. К концу времени пробега τ перед очередным столкновением электроны под действием E приобретают в направлении, антипараллельном электрическому полю, приращение скорости:

$$\Delta v = a\tau = -\frac{eE}{m_0}\tau. \quad (8.8)$$

Время пробега электрона между двумя последовательными соударениями можно вычислить так:

$$\tau = \frac{\lambda}{v_T + \Delta v} \approx \frac{\lambda}{v_T}, \quad (8.9)$$

поскольку $v_T \gg \Delta v$. Подставляя (8.9) в (8.8), получим:

$$\Delta v = -\frac{eE}{m_0} \frac{\lambda}{v_T}. \quad (8.10)$$

Считается, что непосредственно после столкновения составляющая скоростей электронов, параллельная электрическому полю,

для достаточно большого числа электронов равна нулю. Это приводит к полному нарушению упорядоченности движения электронов, вызванной действием электрического поля. Тогда средняя скорость упорядоченного движения электронов $\overline{\Delta v}$ в данном случае равна полусумме начальной и конечной скоростей на протяжении времени пробега τ :

$$\overline{\Delta v} = -\frac{1}{2} \frac{eE}{m_0} \frac{\lambda}{v_T}. \quad (8.11)$$

Подставляя результат (8.11) в (8.5), получим:

$$j = -en_e \overline{\Delta v} = \frac{1}{2} \frac{e^2 n_e \lambda}{m_0 v_T} E = \sigma E, \quad (8.12)$$

где *удельная электропроводность металла*

$$\sigma = \frac{1}{2} \frac{e^2 n_e \lambda}{m_0 v_T}. \quad (8.13)$$

Отсюда, согласно теории Друдэ, следует, что сопротивление проводника, обратное электропроводности, обусловлено столкновениями электронов проводимости с ионами кристаллической решетки, так как эти столкновения ограничивают длину свободного пробега. Соотношение (8.12) по форме совпадает с эмпирически установленным законом Ома и выражает пропорциональность протекающего через металлический проводник тока величине электрического поля. Удельная электропроводность (8.13) может быть также представлена в виде:

$$\sigma = en_e \mu, \quad (8.14)$$

где *подвижность* носителей заряда

$$\mu = -\frac{1}{2} \frac{e\lambda}{m_0 v_T}. \quad (8.15)$$

Следовательно, закон Ома можно представить так:

$$j = en_e \mu E. \quad (8.16)$$

Сравнивая (8.16) с (8.5), получим:

$$\overline{\Delta v} = -\mu E, \quad (8.17)$$

т. е. подвижность имеет смысл материального коэффициента пропорциональности между величиной электрического поля и средней скоростью направленного движения носителей заряда.

Согласно теории Друдэ, величина средней скорости теплового движения электронов проводимости v_T оказывается много больше

средней скорости теплового движения v_a одноатомного идеального газа при одной и той же температуре. Действительно, в этом случае выражение для средней энергии теплового движения, определяемое соотношением (8.4), одинаково и для атомов газа, и для электронов:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2}k_B T = \frac{m_0 v_T^2}{2} = \frac{m_a v_a^2}{2}, \quad (8.18)$$

где m_a — масса молекулы газа. Отсюда можно вычислить среднюю квадратичную скорость теплового движения электронов:

$$v_T = v_a \sqrt{\frac{m_a}{m_0}}. \quad (8.19)$$

Поскольку $m_a \gg m_0$, то $v_T \gg v_a$. Если $v_a \sim 10^3$ м/с при комнатной температуре, то $v_T \sim 10^5$ м/с. Величина средней скорости направленного перемещения электронов (*дрейфовой скорости*), обуславливающая возникновение тока в проводнике, имеет значение $\overline{\Delta v} \ll v_T$. Даже при относительно больших полях она имеет величину $\overline{\Delta v} \sim 10^{-4}$ м/с. Тем не менее, *скорость распространения электрического тока* в проводнике v_i равна скорости распространения электромагнитного поля в данной среде:

$$v_i = \frac{c}{\sqrt{\varepsilon\mu}}, \quad (8.20)$$

где c — скорость света в вакууме, ε и μ — относительные диэлектрическая и магнитная проницаемости среды (для большинства металлов эти величины имеют порядок единицы). Под действием сил электрического поля все электроны проводимости практически одновременно начинают участвовать в упорядоченном движении вдоль всего проводника. Таким образом, скорость распространения электрического тока не связана с величиной дрейфовой скорости электронов, вызванной электрическим полем.

8.3.2. Теплоемкость металлов в классическом представлении.

Согласно представлениям теории Друдэ, электроны проводимости, участвуя в тепловом движении, обладают средней тепловой энергией $\bar{\varepsilon} = (3/2)k_B T$. Следовательно, суммарная энергия теплового движения частиц одного моля кристалла (с одним валентным электроном) будет составлять величину

$$\bar{\varepsilon}_{\text{мет}} = \bar{\varepsilon}_{\text{реш}} + \bar{\varepsilon}_{\text{эл}} = 3N_A k_B T + \frac{3}{2}N_A k_B T = \frac{9}{2}N_A k_B T, \quad (8.21)$$

поскольку в соответствии с законом Дюлонга и Пти вклад решеточной теплоемкости составляет $\bar{\varepsilon}_{\text{реш}} = 3N_A k_B T$. Следовательно,

молярная теплоемкость металлического кристалла в классическом представлении должна иметь значение:

$$C_{\text{мет}} = \frac{d}{dT} \left(\frac{9}{2} N_A k_B T \right) = \frac{9}{2} N_A k_B, \quad (8.22)$$

т.е. в 1,5 раза превышать значение теплоемкости диэлектрика $C_{\text{диэл}}$, имеющего только решеточную составляющую. Однако из опыта известно, что теплоемкость металлов, также, как и теплоемкость диэлектрика, при высоких температурах близка к значению, предсказываемому законом Дюлонга и Пти ($\sim 3N_A k_B$). Это противоречие между опытом и теорией не могло получить разрешения в рамках классических представлений.

8.3.3. Теплопроводность металлов. Закон Видемана–Франца.

Ранее (в гл. 5) рассматривались процессы переноса тепла в неметаллических твердых телах, где единственным механизмом теплопроводности является перенос энергии фононами. В металлах к этому добавляется *электронный механизм*, причем его вклад при нормальных температурах становится определяющим. Однако в классическом представлении расчет электронного вклада в теплопроводность совершенно аналогичен ранее сделанному для фононов (п. 5.2.3), поэтому окончательный результат для коэффициента электронной теплопроводности можно получить, используя соотношение (5.86), где величину «решеточной» теплоемкости следует заменить на «электронную» теплоемкость, скорость звука — на среднюю скорость теплового движения электронов и, наконец, длину свободного пробега фононов — на длину свободного пробега электронов:

$$\kappa_{\text{эл}} = \frac{1}{3} C_{\text{эл}} v_T \lambda = \frac{1}{3} C_{\text{эл}} v_T^2 \tau. \quad (8.23)$$

Необходимо выяснить, какой из вкладов в теплоемкость — решеточный или электронный — доминирует в металлах. Из эксперимента известно, что длина свободного пробега фононов $\lambda_{\text{фон}} \sim \sim 10^{-7}$ см, $\lambda \sim 10^{-5}$ см, тогда можно оценить время пробега между столкновениями для фонон-фононных и электрон-фононных процессов рассеяния:

$$\begin{aligned} \tau_{\text{ф-ф}} &= \frac{\lambda_{\text{фон}}}{v_{\text{зв}}} \cong \frac{10^{-7} \text{ см}}{10^5 \text{ см/с}} \cong 10^{-12} \text{ с}, \\ \tau_{\text{э-ф}} &= \frac{\lambda}{v_T} \cong \frac{10^{-5} \text{ см}}{10^8 \text{ см/с}} \cong 10^{-13} \text{ с}. \end{aligned} \quad (8.24)$$

Необходимо также знать величины соответствующих теплоемкостей. Если для оценки решеточной теплоемкости при комнатной

температуре можно обоснованно использовать значение $C_{\text{реш}} = 3R$ (закон Дюлонга и Пти), то для электронного вклада в теплоемкость классическая теория дает необоснованно завышенное значение (п. 8.3.1). Реально при комнатной температуре имеет место $C_{\text{эл}} \sim 0,1R$. Тогда, используя соотношения (5.86), (8.23) и оценки (8.24), для отношения коэффициентов решеточной и электронной теплопроводностей получим:

$$\frac{\kappa_{\text{эл}}}{\kappa_{\text{реш}}} = \frac{C_{\text{эл}} v_T^2 \tau_{\text{э-ф}}}{C_{\text{реш}} v_{\text{зв}}^2 \tau_{\text{ф-ф}}} \cong \frac{10^{-1} \cdot R (10^8)^2 \cdot 10^{-13}}{3R (10^5)^2 \cdot 10^{-12}} \cong 3 \cdot 10^3. \quad (8.25)$$

Из (8.25) следует, что при комнатной температуре в чистых металлах преобладает электронный механизм в теплопроводности. В неупорядоченных металлических сплавах вклады в теплопроводность могут оказаться одного порядка. Например, нержавеющая сталь обладает весьма низкой теплопроводностью по сравнению с чистым железом.

Вычислим отношение коэффициента теплопроводности металла к его удельной электропроводности. Ясно, что вследствие оценки (8.25) нужно взять только коэффициент электронной теплопроводности. Используя выражение для средней скорости теплового движения электронов, полученное из (8.18):

$$v_T = \sqrt{\frac{3k_B T}{m_0}}, \quad (8.26)$$

а также значение электронной теплоемкости на единицу объема, которое легко получить из (8.21), для отношения коэффициента теплопроводности металла к его удельной электропроводности имеем:

$$\frac{\kappa_{\text{эл}}}{\sigma} = \frac{(1/3)C_{\text{эл}} v_T^2 \tau}{(1/2)n_e e^2 \tau / m_0} = \frac{(1/3) \cdot (3/2)n_e k_B \cdot (3k_B T / m_0)}{(1/2)n_e e^2 / m_0}, \quad (8.27)$$

либо, вводя обозначение — *число Лоренца* в классическом приближении:

$$L^{\text{кл}} = \frac{\kappa_{\text{эл}}}{\sigma T} = 3 \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 \approx 2 \cdot 10^{-8} \text{ Вт} \cdot \text{Ом}/\text{К}^2, \quad (8.28)$$

окончательно получим *закон Видемана–Франца*:

$$\frac{\kappa_{\text{эл}}}{\sigma} = L^{\text{кл}} T, \quad (8.29)$$

который утверждает, что при не слишком низких температурах отношение коэффициента теплопроводности металла к его удельной электропроводности прямо пропорционально температуре, а

коэффициент пропорциональности (число Лоренца) является универсальной постоянной (не зависит от химического состава металла). Сравнивая выражение для числа Лоренца, полученное в классическом приближении, с его значением, вычисленным на основе более точного квантово-механического представления (8.2), тем не менее, можно убедиться в удивительно близком совпадении этих величин, а также в соответствии теоретического и экспериментального значений L для многих чистых металлов. Такое совпадение — один из успехов классической теории и, в известной мере, свидетельство в пользу модели электронного газа (табл. 8.1).

Таблица 8.1. Экспериментальные значения числа Лоренца

Металл	$L, 10^{-8} \text{ Вт} \cdot \text{Ом} \cdot \text{К}^{-2}$		Металл	$L, 10^{-8} \text{ Вт} \cdot \text{Ом} \cdot \text{К}^{-2}$	
	0 °C	100 °C		0 °C	100 °C
Ag	2,31	2,37	Pb	2,47	2,56
Au	2,35	2,40	Pt	2,51	2,60
Cd	2,42	2,43	Sn	2,52	2,49
Cu	2,23	2,33	W	3,04	3,20
Ir	2,49	2,49	Zn	2,31	2,33
Mo	2,61	2,79	Al	2,2	2,3

Тем не менее, существует ряд серьезных затруднений классической теории, в частности:

1) нереально высокое значение теплоемкости электронного газа, не зависящее от температуры (на самом деле, существует пропорциональность электронной теплоемкости абсолютной температуре);

2) столкновения электронов с положительными ионами согласно классической теории должны приводить к средней длине свободного пробега порядка постоянной решетки ($1-10 \text{ \AA}$), однако из величины электрической проводимости следует, что $\lambda \sim 10^{-6} \text{ см}$, а при низких температурах $\lambda \sim 10^{-2} \text{ см}$, что в $100-10^6$ раз превышает значение, предсказанное классической теорией.

8.4. Эффекты Холла и магнетосопротивления в металлах

Эффект, открытый Е. Г. Холлом (1879 г.), состоит в том, что в проводнике, через который протекает постоянный электрический ток с плотностью \mathbf{j} и в котором перпендикулярно \mathbf{j} направлен вектор индукции постоянного магнитного поля \mathbf{B} , возникает электрическое поле \mathbf{E}^H , ориентированное перпендикулярно и \mathbf{j} , и \mathbf{B} (рис. 8.3).

На каждый электрон, движущийся с дрейфовой скоростью, действуют электрическое и магнитное поля (сила Лоренца):

$$\mathbf{F} = -e(\mathbf{E} + [\Delta\mathbf{v}, \mathbf{B}]). \quad (8.30)$$

Составим уравнение движения электронов:

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = -e(\mathbf{E} + [\Delta\mathbf{v}, \mathbf{B}]) - \frac{1}{\tau}\mathbf{p}, \quad (8.31)$$

где второй член в правой части введен, чтобы учесть электрическое сопротивление, $\mathbf{p} = m_0\Delta\mathbf{v}$ — импульс электрона, τ — время

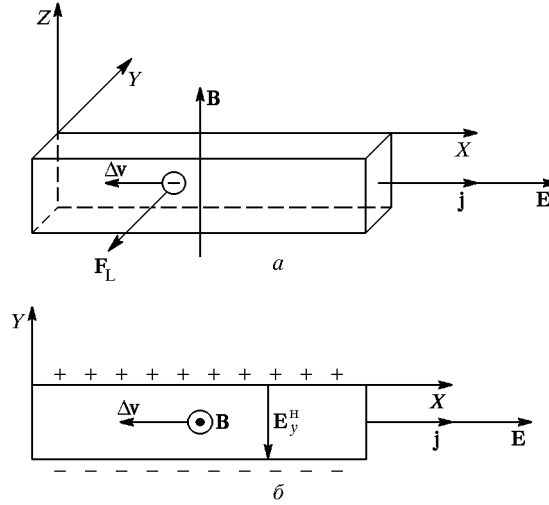


Рис. 8.3. К объяснению эффекта Холла в металлах: a — геометрия опыта; b — поле Холла в стационарном режиме (при установившейся дрейфовой скорости электронов $\Delta\mathbf{v}$). Индукция магнитного поля направлена перпендикулярно плоскости чертежа к наблюдателю

между последовательными соударениями (время свободного пробега) (8.9). Для геометрии опыта, изображенной на рис. 8.3, представим (8.31) в записи по компонентам:

$$\begin{aligned} \frac{dp_x}{dt} &= -eE_x - \omega_c p_y - \frac{1}{\tau}p_x, \\ \frac{dp_y}{dt} &= -eE_y + \omega_c p_x - \frac{1}{\tau}p_y, \\ \frac{dp_z}{dt} &= -eE_z - \frac{1}{\tau}p_z, \end{aligned} \quad (8.32)$$

где используется обозначение для *циклотронной частоты* обращения электронов по спиральным орбитам в магнитном поле:

$$\omega_c = \frac{eB_z}{m_0}. \quad (8.33)$$

В стационарном состоянии ток (и дрейфовая скорость) от времени не зависит, поэтому (8.32) имеет вид

$$\begin{aligned} -eE_x - \omega_c p_y - \frac{1}{\tau} p_x &= 0, \\ -eE_y + \omega_c p_x - \frac{1}{\tau} p_y &= 0, \\ eE_z + \frac{1}{\tau} p_z &= 0. \end{aligned} \quad (8.34)$$

Запишем закон Ома по компонентам:

$$\begin{aligned} j_x &= \frac{n_e e^2 \tau}{m_0} E_x = \sigma_0 E_x, \\ j_y &= \frac{n_e e^2 \tau}{m_0} E_y = \sigma_0 E_y, \\ j_z &= \frac{n_e e^2 \tau}{m_0} E_z = \sigma_0 E_z, \end{aligned} \quad (8.35)$$

где $\sigma_0 = n_e e^2 \tau / m_0$ — статическая удельная электропроводность. Умножив обе части равенств (8.34) на $e n_e \tau / m_0$ и учитывая (8.35) и (8.12), получим:

$$\begin{aligned} \sigma_0 E_x &= \omega_c \tau j_y + j_x, \\ \sigma_0 E_y &= -\omega_c \tau j_x + j_y, \\ \sigma_0 E_z &= j_z. \end{aligned} \quad (8.36)$$

Учтем геометрию опыта (рис. 8.3): $E_z \equiv 0$, и нет тока вдоль направления y , $j_y \equiv 0$, в результате (8.36) примет вид

$$\begin{aligned} \sigma_0 E_x &= j_x, \\ \sigma_0 E_y &= -\omega_c \tau j_x, \\ j_z &= 0. \end{aligned} \quad (8.37)$$

Поле E_y существует благодаря действию силы Лоренца и получило название *поля Холла*:

$$E_y^H = -\frac{\omega_c \tau}{\sigma_0} j_x = -\frac{j_x}{e n_e} B_z = R_H j_x B_z, \quad (8.38)$$

где введена *постоянная Холла*

$$R_H = -\frac{1}{e n_c}, \quad (8.39)$$

зависящая от концентрации заряженных частиц. Отрицательное значение R_H соответствует электронам (табл. 8.2). Вообще, знак константы Холла зависит от типа носителей зарядов и, например, в дырочном полупроводнике (гл. 10) $R_H > 0$. Важным следствием

формулы (8.39) является возможность экспериментального определения концентрации заряженных частиц с помощью эффекта Холла и в металлах, и в полупроводниках.

Таблица 8.2. Экспериментальные и вычисленные значения константы Холла

Металл	$R_H, 10^{-10} \text{ м}^3 \cdot \text{Кл}^{-1}$		Металл	$R_H, 10^{-10} \text{ м}^3 \cdot \text{Кл}^{-1}$	
	Эксперимент	Расчет*		Эксперимент	Расчет*
Li	-1,70	-1,33	Cu	-0,54	-0,74
Na	-2,34	-2,3	Ag	-0,90	-1,07
K	-4,45	-4,45	Au	-0,72	-1,06
Rb	-5,04	-5,4			

*Расчет по формуле (8.39) в предположении, что число электронов равно числу атомов.

Эффект Холла принадлежит к числу гальваномагнитных явлений. Другим важным их представителем является эффект *магнетосопротивления*, при котором удельное сопротивление проводника изменяется в поперечном постоянном магнитном поле:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \eta_{\perp} B_z^2, \quad (8.40)$$

где η_{\perp} — коэффициент поперечного магнетосопротивления, зависящий от вещества. Следовательно, пропорционально квадрату индукции магнитного поля меняется и ток \mathbf{j} . Однако в этом случае мы имеем дело с качественным изменением свойств проводимости твердого тела в результате действия постоянного магнитного поля, расчет влияния которого достаточно сложен. Первоначально изотропное твердое тело приобретает анизотропию свойств, так что, в общем случае воздействия постоянного магнитного поля, удельное сопротивление — скаляр — преобразуется в антисимметричный тензор второго ранга, а коэффициент η_{\perp} будет иметь смысл одной из компонент тензора четвертого ранга, ответственного за эффект магнетосопротивления.

8.5. Энергетические уровни свободных электронов в одномерном случае

Модель свободного электронного газа получила дальнейшее развитие на основе квантовой механики. Рассмотрим поведение газа свободных электронов, находящихся в гипотетическом одномерном «кристалле», учитывая принципы квантовой механики. Движение электрона массы m_0 ограничено в этом случае прямой длины L , в начале и конце которой находятся потенциальные барьеры бесконечной высоты. Волновая функция и энергетические уровни

электрона могут быть получены из решения уравнения Шредингера

$$\hat{H}\psi = \varepsilon\psi. \quad (8.41)$$

Пусть потенциальная энергия электрона равна нулю (или некоторому постоянному значению, от которого можно начать отсчет), тогда оператор энергии (гамильтониан) содержит только член, связанный с кинетической энергией:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m_0}, \quad (8.42)$$

где дифференциальный оператор импульса в одномерном случае имеет вид

$$\hat{p} = -i\hbar \frac{d}{dx}. \quad (8.43)$$

Подставляя (8.43) в (8.42) и затем — в (8.41), получим:

$$\hat{H}\psi_n = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{d^2\psi_n(x)}{dx^2} = \varepsilon_n\psi_n, \quad (8.44)$$

где ε_n , ψ_n — энергия и волновая функция электрона в состоянии n . Граничные условия имеют вид:

$$\psi_n(0) = 0; \quad \psi_n(L) = 0, \quad (8.45)$$

поскольку на границах прямой находятся потенциальные барьеры бесконечной высоты (рис. 8.4). Волновая функция ψ_n будет

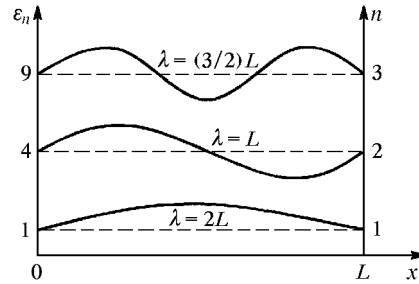


Рис. 8.4. Первых три энергетических уровня (штриховые линии) и соответствующие волновые функции (сплошные линии) свободного электрона, движение которого ограничено линией длиной L . Энергия отложена в единицах

$$\varepsilon_n = \frac{\hbar^2}{2m_0} \left(\frac{\pi}{L}\right)^2$$

удовлетворять уравнению Шредингера (8.44) и граничным условиям (8.45), если она имеет вид гармонической (синусоидальной) функции

$$\begin{aligned} \psi_n(x) \sim \sin(kx)|_{x=L} = \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda}x\right)\Big|_{x=L} = \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda}L\right) = 0 \Rightarrow \\ \Rightarrow \frac{2\pi}{\lambda}L = \pi n, \text{ или } L = \frac{1}{2}n\lambda_n, \end{aligned} \quad (8.46)$$

т. е. вдоль расстояния распространения волны в кристалле должно укладываться целое число полуволин. Окончательно вид волновой функции можно записать так:

$$\psi_n(x) = A \sin\left(\frac{\pi n}{L}x\right), \quad (8.47)$$

где A — постоянная амплитуда. Подставляя (8.47) в (8.44), можно получить условия, при которых волновая функция ψ_n будет удовлетворять уравнению Шредингера:

$$\frac{d^2\psi_n(x)}{dx^2} = -A\left(\frac{\pi n}{L}\right)^2 \sin\left(\frac{\pi n}{L}x\right), \quad (8.48)$$

следовательно,

$$\varepsilon_n = \frac{\hbar^2}{2m_0} \left(\frac{\pi n}{L}\right)^2. \quad (8.49)$$

Соотношение (8.49) представляет собой спектр собственных значений энергии электрона в одномерном твердом теле. Очевидно, что энергия есть квадратичная функция квантового числа n (рис. 8.5).

Необходимо выяснить, как распределены N электронов по уровням энергии данного одномерного кристалла. Из принципа Паули следует, что *никакие два электрона не могут иметь одинаковые квантовые числа*. В одномерном твердом теле свободный электрон (электрон проводимости) имеет квантовые числа n и $m_s = \pm 1/2$ (n — целое положительное число).

Обозначим через n_F квантовое число наивысшего занятого энергетического уровня. Будем последовательно заполнять электронами энергетические уровни, начиная с низшего, которому соответствует $n = 1$, до тех пор, пока не разместятся все N

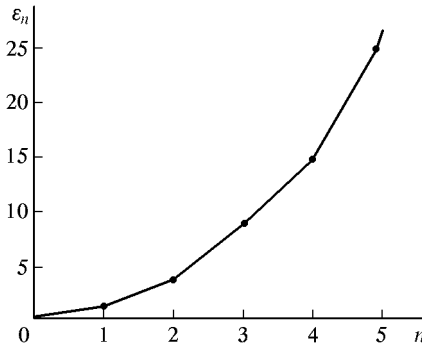


Рис. 8.5. Зависимость энергии электрона от квантового числа n для одномерной модели свободных электронов. Энергия отложена в единицах $\varepsilon_n = \frac{\hbar^2}{2m_0} \left(\frac{\pi}{L}\right)^2$

электронов. Предположим для удобства, что N — четное число. Тогда выполняется: $N = 2n_F$. Введем определение энергии электронов, соответствующей высшему заполненному уровню — *энергии Ферми*, которая для одномерной модели свободных электронов, с учетом (8.49), будет иметь значение

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m_0} \left(\frac{\pi n_F}{L} \right)^2 = \frac{\hbar^2}{2m_0} \left(\frac{\pi N}{2L} \right)^2. \quad (8.50)$$

8.6. Закон распределения Ферми–Дирака

Для описания свойств идеального газа вполне корректно можно применять закон распределения Максвелла–Больцмана. Концентрация электронов в металле в 10^4 раз больше, чем концентрация атомов в газе при нормальных условиях. Заполнение вакантных электронных состояний происходит при действии принципа Паули. Поэтому для электронов в металле классическая статистика не является правильным приближением. В применении к электронам квантовая статистика требует включения таких положений, как:

- 1) неразличимость электронов;
- 2) единственность квантового состояния электрона.

Поскольку в данном состоянии может находиться только один электрон, то при большом числе электронов окажутся занятыми состояния с большими квантовыми числами. В этом состоит существенное отличие статистики электронов в твердом теле (статистики Ферми–Дирака) от классической статистики, для которой любое число частиц может иметь одинаковую энергию и импульс.

Как изменится состояние электронов при повышении температуры? Вследствие увеличения кинетической энергии электронного газа происходит процесс перехода электронов на энергетические уровни, которые были вакантными при абсолютном нуле. Напротив, освобождается часть уровней, занятых при абсолютном нуле. Установление термодинамического равновесия в такой системе определяются *функцией (распределением) Ферми–Дирака* $f(\varepsilon)$, которая представляет собой вероятность того, что состояние с энергией ε занято, когда система частиц находится в тепловом равновесии при температуре T . Для вывода $f(\varepsilon)$ рассмотрим простую систему, в которой n_1 электронов имеют энергию E_1 , n_2 электронов — энергию E_2 . Пусть число разрешенных вакантных состояний, которые могут занимать электроны с энергией E_1 , равно P_1 , для электронов с энергией E_2 оно равно P_2 . Распределение электронов по состояниям (при данном значении энергии) будет сделано *единственным образом*, если зафиксирован способ расположения электронов в данном состоянии, который удобно представить как расположение электронов по ячейкам с определенным номером k . В нашем случае $k = P_1$ или P_2 . Поскольку электроны

неразличимы, число способов распределения n_1 электронов по P_1 позициям равно числу сочетаний из P_1 по n_1 :

$$\omega_1 = C_{P_1}^{n_1} = \frac{P_1!}{n_1!(P_1 - n_1)!}. \quad (8.51)$$

Действительно, число сочетаний применяют, чтобы вычислить количество разных способов выбора m элементов из множества n , когда безразлично, в каком порядке эти элементы выбираются.

Для другой электронной подсистемы с числом электронов n_2 и энергией E_2 , совершенно аналогично (8.51), запишем

$$\omega_2 = C_{P_2}^{n_2} = \frac{P_2!}{n_2!(P_2 - n_2)!}. \quad (8.52)$$

Если рассматривать систему, включающую в себя указанные выше две подсистемы электронов, то общее число состояний, в силу независимости выбора в каждой из них, сводится к произведению величин ω_1 и ω_2 :

$$\omega = \omega_1\omega_2 = \frac{P_1!P_2!}{n_1!n_2!(P_1 - n_1)!(P_2 - n_2)!}. \quad (8.53)$$

Без ограничения общности из этих двух подсистем можно составить третью, следовательно, рассмотренные термодинамические системы могут «перекрываться». В результате электрон из одной подсистемы может занять вакантное состояние в другой подсистеме. Поскольку ранее никаких ограничений на подсистемы не накладывалось, для электронной системы, состоящей из произвольного числа подсистем, формула для подсчета числа состояний может быть записана в общем виде:

$$\omega = \omega_1\omega_2\omega_3 \dots = \prod_k \frac{P_k!}{n_k!(P_k - n_k)!}. \quad (8.54)$$

Величина ω называется *термодинамической вероятностью*. В отличие от математической вероятности, которая меньше или равна единице, *обратная* ей термодинамическая вероятность может выражаться большими числами. Между энтропией S системы из многих частиц и термодинамической вероятностью существует важная взаимосвязь, установленная Л. Больцманом:

$$S = k_B \ln \omega. \quad (8.55)$$

Пусть полное число частиц N в системе постоянно и равно

$$N = \sum_k n_k. \quad (8.56)$$

Считаем также, что полная энергия системы электронов постоянна:

$$E = \sum_k n_k E_k. \quad (8.57)$$

Взяв полные дифференциалы от (8.56) и (8.57), получим:

$$\sum_k dn_k = 0, \quad \sum_k E_k dn_k = 0. \quad (8.58)$$

Прологарифмируем выражение (8.54):

$$\ln \omega = \sum_k (\ln P_k! - \ln n_k! - \ln (P_k - n_k)!). \quad (8.59)$$

Поскольку числа, входящие в правую часть (8.59), велики, для преобразования логарифма удобно использовать формулу Стирлинга

$$\ln (n!) \approx n \ln n - n. \quad (8.60)$$

Тогда выражение (8.59) упрощается:

$$\ln \omega = \sum_k (P_k \ln P_k - n_k \ln n_k - (P_k - n_k) \ln (P_k - n_k)). \quad (8.61)$$

Энтропия замкнутой термодинамической системы, находящейся в равновесном состоянии, стремится к максимальному значению. Из этого условия и из (8.61) и (8.55) следует

$$d \left(\frac{S}{k_B} \right) = d(\ln \omega) = \sum_k (\ln (P_k - n_k) - \ln n_k) dn_k = 0. \quad (8.62)$$

Чтобы учесть условия (8.58) сохранения числа частиц и полной энергии в системе, используем метод неопределенных множителей Лагранжа. Для этого помножим каждое из условий (8.58) на неопределенные множители α и β , соответственно, и вычтем их из (8.62):

$$\begin{aligned} d \left(\frac{S}{k_B} - \alpha N - \beta E \right) &= \\ &= \sum_k (\ln (P_k - \bar{n}_k) - \ln (\bar{n}_k) - \alpha - \beta E_k) dn_k = 0. \end{aligned} \quad (8.63)$$

Дифференциалы dn_k — независимые, поэтому для выполнения условия (8.63) следует приравнять величину в скобках к нулю:

$$\ln (P_k - \bar{n}_k) - \ln (\bar{n}_k) - \alpha - \beta E_k = 0. \quad (8.64)$$

Значение \bar{n}_k — это равновесное (среднее) число электронов с энергией E_k . Перепишем (8.64) в виде

$$\frac{P_k - \bar{n}_k}{\bar{n}_k} = \exp(\alpha + \beta E_k). \quad (8.65)$$

Тогда среднее число электронов, приходящееся на одно квантовое состояние, может быть получено из (8.65) так:

$$\bar{g}_k = \frac{\bar{n}_k}{P_k} = \frac{1}{1 + \exp(\alpha + \beta E_k)}. \quad (8.66)$$

Необходимо выяснить смысл коэффициентов α и β . Из равенства нулю левой части выражения (8.63) следует:

$$\alpha = \frac{1}{k_B} \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_E, \quad \beta = \frac{1}{k_B} \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_N. \quad (8.67)$$

Воспользуемся некоторыми термодинамическими соотношениями. Состояние системы описывается потенциалом Гиббса или свободной энергией:

$$F = E - TS + \mu N, \quad (8.68)$$

где T — температура, S — энтропия, N — число частиц в системе, μ — химический потенциал.

Для функций состояния E и F выполняются соотношения:

$$dE = TdS + \mu dN, \quad (8.69)$$

$$dF = dE - SdT + \mu dN, \quad (8.70)$$

или эквивалентные им равенства

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_N, \quad (8.71)$$

$$-S = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_N, \quad (8.72)$$

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_T, \quad (8.73)$$

$$\mu = - \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_S. \quad (8.74)$$

Сравнивая (8.71) и (8.74) с (8.67), получим явный вид коэффициентов α и β :

$$\alpha = -\frac{\mu}{k_B T}, \quad (8.75)$$

$$\beta = \frac{1}{k_B T}. \quad (8.76)$$

Подставляя полученные коэффициенты в (8.66), получим:

$$\bar{g}_k = \frac{1}{1 + \exp((E_k - \mu)/k_B T)}. \quad (8.77)$$

Если в (8.77) совершить переход $E_k \rightarrow \varepsilon$, где ε — энергия произвольного электронного состояния, то получим *функцию распределения Ферми-Дирака*:

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{1 + \exp((\varepsilon - \mu)/k_B T)}. \quad (8.78)$$

Пример ее температурной зависимости показан на рис. 8.6. При абсолютном нуле химический потенциал $\mu = \varepsilon_F$, поскольку в пределе при $T \rightarrow 0$ функция $f(\varepsilon)$ меняется скачком от 1 (заполнен-

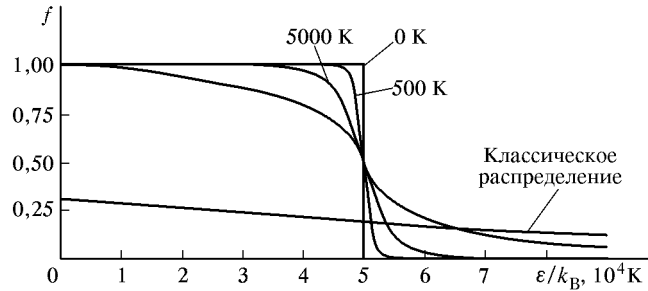


Рис. 8.6. Функция распределения Ферми-Дирака при различных температурах для случая $T_F = \varepsilon_F/k_B = 5 \cdot 10^4$ К

ный уровень) до значения, равного 0 (вакантный уровень) при $\varepsilon = \mu = \varepsilon_F$. При любой температуре $T > 0$ при $\varepsilon = \mu$ $f(\varepsilon) = 1/2$.

Из вида функции $f(\varepsilon)$ (рис. 8.6) можно также определить *энергию Ферми* как энергию наиболее высокого еще занятого электронами состояния при абсолютном нуле.

Область функции распределения, соответствующая большим энергиям («хвост» функции распределения), когда $\varepsilon - \mu \gg k_B T$,

отвечает большим значениям экспоненты в (8.78), следовательно, можно пренебречь единицей и приближенно получить

$$f(\varepsilon) \approx \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon}{k_B T}\right). \quad (8.79)$$

Это соотношение соответствует классической функции распределения Больцмана.

8.7. Газ свободных электронов в трехмерном случае

Важно рассмотреть более реалистичный случай трехмерного кристалла с числом атомов, равным N . Для него уравнение Шредингера имеет вид

$$-\frac{\hbar}{2m_0} \left(\frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2} \right) \psi_k(\mathbf{r}) = \varepsilon_k \psi_k(\mathbf{r}), \quad (8.80)$$

где $\psi_k(\mathbf{r})$ — волновая функция электрона с волновым вектором \mathbf{k} . Если рассматривать кристалл в виде куба со стороной L , то он представляет собой трехмерную потенциальную яму для электронов, и решением уравнения Шредингера (8.80) будет трехмерный аналог волновой функции (8.47):

$$\psi_n(\mathbf{r}) = A \sin\left(\frac{\pi n_x}{L}x\right) \sin\left(\frac{\pi n_y}{L}y\right) \sin\left(\frac{\pi n_z}{L}z\right), \quad (8.81)$$

где n_x, n_y, n_z — положительные целые числа. Необходимо учесть конечность размеров, периодичность и дискретность строения кристалла. Для этого применяют периодические граничные условия на волновую функцию (8.81) (аналогично случаю фононов в трехмерной решетке, гл. 5).

Решение, которое удовлетворяет уравнению (8.80) и граничным условиям (5.28), представляет собой плоскую волну:

$$\psi_k(\mathbf{r}) = \exp(i(\mathbf{k}, \mathbf{r})) \quad (8.82)$$

при условии, что компоненты волнового вектора \mathbf{k} пробегает дискретный ряд значений:

$$\begin{aligned} k_x &= 0; \pm \frac{2\pi}{L}; \pm \frac{4\pi}{L}; \dots; \pm \frac{2\pi n_x}{L}; \pm \frac{\pi N_x}{L}; \\ k_y &= 0; \pm \frac{2\pi}{L}; \pm \frac{4\pi}{L}; \dots; \pm \frac{2\pi n_y}{L}; \pm \frac{\pi N_y}{L}; \\ k_z &= 0; \pm \frac{2\pi}{L}; \pm \frac{4\pi}{L}; \dots; \pm \frac{2\pi n_z}{L}; \pm \frac{\pi N_z}{L}, \end{aligned} \quad (8.83)$$

где n_x, n_y, n_z — положительные целые числа; N_x, N_y, N_z — числа атомов в атомных рядах вдоль z -, y -, x -направлений. Тем самым

компоненты волнового вектора \mathbf{k} являются квантовыми числами данной задачи наряду со спиновыми квантовыми числами. Для того, чтобы убедиться в справедливости решения (8.82), представим его в виде

$$\begin{aligned} \exp(ik_x(x+L)) &= \exp\left(\frac{i2\pi n_x(x+L)}{L}\right) = \\ &= \exp\left(\frac{i2\pi n_x x}{L}\right) \exp(i2\pi n_x) = \exp\left(\frac{i2\pi n_x x}{L}\right) = \exp(ik_x x). \end{aligned} \quad (8.84)$$

Подстановка (8.82) в уравнение (8.80) позволяет получить собственные значения энергии ε_k электрона с волновым вектором \mathbf{k} :

$$\varepsilon_k = \frac{\hbar^2}{2m_0}(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) = \frac{\hbar^2}{2m_0}k^2. \quad (8.85)$$

Модуль волнового вектора связан с длиной волны известным соотношением:

$$|\mathbf{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}.$$

Понятию импульса \mathbf{p} частицы, одному из основных в классической механике, в квантовой механике соответствует оператор импульса

$$\hat{\mathbf{p}} = -\hbar\nabla = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\mathbf{r}}. \quad (8.86)$$

Действуя оператором (8.86) на волновую функцию свободного электрона (8.82), получим:

$$\hat{\mathbf{p}}\psi_k(\mathbf{r}) = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\mathbf{r}}\exp(i(\mathbf{k}, \mathbf{r})) = \hbar\mathbf{k}\psi_k(\mathbf{r}). \quad (8.87)$$

Получена задача на собственные функции и собственные значения, причем волновая функция $\psi_k(\mathbf{r})$ является собственной функцией оператора $\hat{\mathbf{p}}$, а его собственным значением является вектор $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$. Скорость частицы в состоянии с волновым вектором \mathbf{k} имеет величину

$$\mathbf{v} = \frac{\hbar\mathbf{k}}{m_0}. \quad (8.88)$$

Квантовые состояния системы из N свободных электронов удобно представить в трехмерном пространстве волновых векторов (\mathbf{k} -пространстве). Занятые состояния будут определены точками внутри сферы в \mathbf{k} -пространстве, а поверхности этой сферы будет соответствовать энергия ε_F . Сама поверхность, проведенная через

концы волновых векторов максимальной длины k_F , называется *поверхностью Ферми*. В случае свободных электронов поверхность Ферми представляет собой сферу радиуса k_F (рис. 8.7), который можно определить из соотношения (8.85)

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m_0} k_F^2. \quad (8.89)$$

Из (8.83) следует, что пространство волновых векторов дискретно, так что каждому вектору $\mathbf{k}_n \leftrightarrow (k_x, k_y, k_z)$ отвечает элемент объема в \mathbf{k} -пространстве, равный величине $(2\pi/L)^3$. Тогда, если взять частное от деления всего объема \mathbf{k} -пространства, содержащего только разрешенные электронные состояния, на элемент объема, соответствующий одному разрешенному состоянию, то мы получим число разрешенных состояний, которое, с другой стороны, должно быть равно числу электронов:

$$2 \frac{(4/3)\pi k_F^3}{(2\pi/L)^3} = \frac{V}{3\pi^2} k_F^3 = N, \quad (8.90)$$

где множитель 2 появился, чтобы учесть спиновое вырождение по энергии, $V = L^3$ — объем кристалла. С помощью (8.90) можно получить важную формулу:

$$k_F = \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{1/3} = \sqrt[3]{3\pi^2 n_{эл}}, \quad (8.91)$$

откуда следует, что радиус сферы Ферми зависит только от концентрации электронов. Подставляя (8.91) в (8.89), получим соотношение для *энергии Ферми*:

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m_0} (3\pi^2 n_e)^{2/3}, \quad (8.92)$$

из которого очевидна зависимость ε_F от концентрации и массы электронов. Для скорости электронов, находящихся на поверхности Ферми и обладающих соответствующей энергией, с помощью (8.88) получим:

$$v_F = \frac{\hbar k_F}{m_0} = \frac{\hbar}{m_0} (3\pi^2 n_e)^{2/3}. \quad (8.93)$$

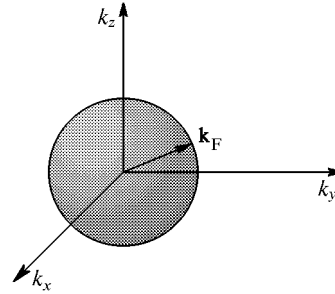


Рис. 8.7. Поверхность Ферми для свободных электронов в пространстве волновых векторов

8.8. Плотность электронных состояний. Вырождение электронного газа в металлах

Распределение электронов по энергиям подчиняется статистике Ферми–Дирака (8.78), и это обстоятельство обуславливает ряд свойств электронного газа, отличных от свойств классического газа. Кроме функции распределения Ферми–Дирака, для анализа электронной системы необходимо ввести функцию плотности электронных состояний. В силу того, что число атомов и размеры кристалла велики, из (8.83) следует, что разница между «соседними» значениями волновых векторов $\Delta \mathbf{k} \rightarrow 0$ и следует говорить не о дискретном, а о *квази*непрерывном спектре электронных состояний. Определим *плотность электронных состояний* $D(\varepsilon)$ таким образом, чтобы в интервал энергий $d\varepsilon$ попадало dN электронных состояний:

$$dN = D(\varepsilon) = d\varepsilon. \quad (8.94)$$

Аналитический вид функции плотности электронных состояний $D(\varepsilon)$ в общем случае неизвестен, однако для свободных электронов имеется простой закон дисперсии (8.85). В координатах пространства волновых векторов соотношение (8.85) может быть представлено как уравнение сферы (рис. 8.8)

$$k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = R^2 \quad (8.95)$$

с радиусом

$$R = |\mathbf{k}| = \sqrt{\frac{2m_0\varepsilon}{\hbar^2}}. \quad (8.96)$$

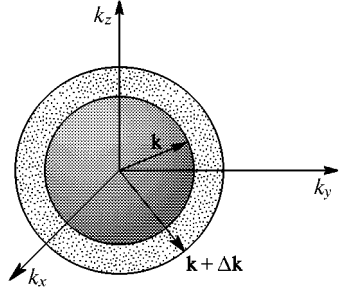


Рис. 8.8. Изоэнергетические поверхности свободных электронов в пространстве волновых векторов

$\varepsilon + \Delta\varepsilon$ — сфера радиуса $k + \Delta k$. Следовательно, в сферический слой в пространстве волновых векторов с толщиной dk и с объемом

$$4\pi k^2 dk = 4\pi k^2 \frac{dk}{d\varepsilon} d\varepsilon \quad (8.97)$$

падают энергетические состояния в интервале от ε до $\varepsilon + d\varepsilon$. Каждому вектору \mathbf{k} (k_x, k_y, k_z) отвечает элемент объема в \mathbf{k} -пространстве, равный величине $(2\pi/L)^3$. Тогда число разрешенных электронных состояний, попавших в сферический слой (8.97), будет равно

$$dN = 2 \cdot \frac{4\pi k^2 dk}{(2\pi/L)^3}, \quad (8.98)$$

где множитель «2» учитывает спиновое вырождение электронов по энергиям — в одном энергетическом состоянии сосуществуют 2 электрона с антипараллельными спинами. Используя (8.96), можно записать

$$dk = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2m_0}{\hbar^2}} \frac{d\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon}}. \quad (8.99)$$

Подставляя (8.99) в (8.98), с учетом определения плотности электронных состояний (8.94) получим:

$$\begin{aligned} dN = D(\varepsilon)d\varepsilon &= 2 \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 4\pi \cdot \frac{2m_0\varepsilon}{\hbar^2} \cdot \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2m_0}{\hbar^2\varepsilon}} d\varepsilon = \\ &= \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m_0}{\hbar^2}\right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon, \end{aligned} \quad (8.100)$$

где V — объем кристалла. Таким образом, для *плотности электронных состояний* из (8.100) следует:

$$D(\varepsilon) = \begin{cases} \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m_0}{\hbar^2}\right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon}, & \varepsilon > 0; \\ 0, & \varepsilon < 0. \end{cases} \quad (8.101)$$

Плотность электронных состояний является монотонной возрастающей функцией энергии (рис. 8.9).

Чем больше величина энергии, тем большее число электронных состояний соответствует одинаковым по ширине интервалам энергии. Следовательно, с увеличением энергии возрастает кратность вырождения энергетических состояний.

Полное число электронов в системе при конечной температуре T можно подсчитать так:

$$N = \int_0^{\infty} f(\varepsilon) D(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (8.102)$$

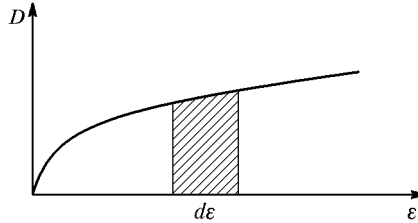


Рис. 8.9. Плотность состояний свободных электронов

Рассмотрим электронный газ в твердом теле, находящемся при $T = 0$. Используем для анализа распределение Ферми–Дирака (8.78). Если энергия электрона $\varepsilon < \varepsilon_F$, то при $T \rightarrow 0$ должно выполняться:

$$\exp\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{k_B T}\right) \rightarrow e^{-\infty} = 0, \quad f(\varepsilon) \rightarrow 1. \quad (8.103)$$

При $\varepsilon > \varepsilon_F$ и $T \rightarrow 0$ из (8.78) получаем:

$$\exp\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{k_B T}\right) \rightarrow e^\infty = \infty, \quad f(\varepsilon) \rightarrow 0. \quad (8.104)$$

Из (8.103) и (8.104) следует, что при абсолютном нуле электроны, в соответствии с принципом Паули, последовательно занимают все энергетические состояния ниже энергии Ферми, и, напротив, вакантны все электронные состояния с энергиями $\varepsilon > \varepsilon_F$. Для этого случая соотношение (8.102) можно переписать так:

$$N = \int_0^{\varepsilon_F} D(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (8.105)$$

Поставляя (8.101) в (8.105), получим:

$$N = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2m_0}{\hbar^2}\right)^{3/2} \varepsilon_F^{3/2}, \quad (8.106)$$

либо

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m_0} \left(\frac{3\pi^2 N}{V}\right)^{2/3} = \frac{\hbar^2}{2m_0} (3\pi^2 n_e)^{2/3}, \quad (8.107)$$

где $n_e = N/V$ — концентрация электронов в твердом теле. Выражение (8.107) совпадает, естественно, с формулой (8.92).

Рассчитаем среднюю энергию электронов при $T = 0$:

$$\begin{aligned} \bar{\varepsilon} &= \frac{1}{N} \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon dN = \frac{1}{N} \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon D(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{1}{2\pi^2} \frac{V}{N} \left(\frac{2m_0}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon^{3/2} d\varepsilon = \\ &= \frac{2}{5} \frac{1}{2\pi^2 n_e} \left(\frac{2m_0}{\hbar^2}\right)^{3/2} \varepsilon_F^{5/2}. \end{aligned} \quad (8.108)$$

Сравнение (8.108) с (8.107) позволяет получить важное соотношение

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{5} \varepsilon_F. \quad (8.109)$$

Средняя энергия электронов при $T = 0$ отлична от нуля и для различных кристаллов составляет величину 4–6 эВ.

Свободный электронный газ при $T = 0$ представляет собой пример *полного вырождения* квантовых состояний кристалла. Действительно, все электронные состояния с энергиями $0 \leq \varepsilon \leq \varepsilon_F$

полностью заняты, при этом для электрона вероятность занять состояние с той или иной энергией из указанного интервала равна единице. Однако различить каким-либо образом тот или иной электрон из всей их совокупности мы не можем — действует принцип тождественности микрочастиц. Отсюда следует, что для случая $T = 0$ любой электрон может занять любое из указанных энергетических состояний, иначе говоря, каждое из состояний $2N$ -кратно вырождено (N — число электронов в кристалле). Ясно,

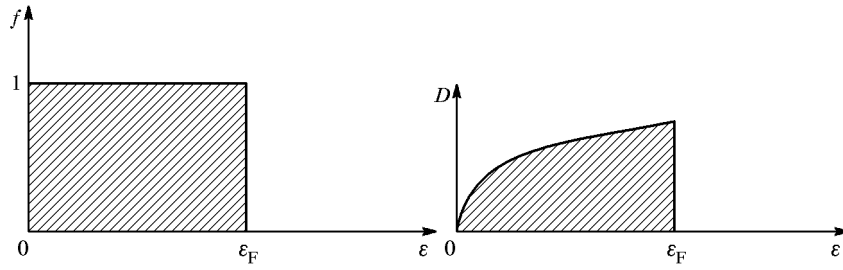


Рис. 8.10. Функция распределения Ферми–Дирака и плотность электронных состояний проводящего твердого тела при $T = 0$. Заштрихованы занятые состояния

что критерием степени вырождения в энергетической шкале служит энергия Ферми. Иногда более удобно использовать такой параметр, как *температура Ферми*, которая, с помощью (8.107), определяется так:

$$T_F = \frac{\varepsilon_F}{k_B} = \frac{\hbar^2}{2m_0k_B} \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{2/3} = \frac{\hbar^2}{2m_0k_B} (3\pi^2 n_e)^{2/3}. \quad (8.110)$$

Отсюда следует, что температура Ферми, или температура вырождения электронного газа, зависит только от концентрации электронов в твердом теле.

На рис. 8.10 показана зависимость функции распределения Ферми–Дирака и плотность электронных состояний для проводящего твердого тела при $T = 0$.

Рассмотрим случай низких температур, когда выполняется неравенство

$$T \ll T_F = \frac{\varepsilon_F}{k_B}. \quad (8.111)$$

Если энергия электрона мала: $\varepsilon < \varepsilon_F$, но $|\varepsilon - \varepsilon_F| \gg k_B T$, то из (8.103) следует $f(\varepsilon) \rightarrow 1$. Если энергия электрона $\varepsilon < \varepsilon_F$, но при этом $\varepsilon \sim \varepsilon_F$, то $|\varepsilon - \varepsilon_F| \approx k_B T$, благодаря чему имеем:

$$0 < \exp\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{k_B T}\right) \approx e^{-1} < 1, \quad \frac{1}{2} < f(\varepsilon) < 1.$$

В случае, когда $\varepsilon > \varepsilon_F$, но при этом $\varepsilon \approx \varepsilon_F$, так что по-прежнему выполняется $|\varepsilon - \varepsilon_F| \approx k_B T$, имеем:

$$0 < \exp\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{k_B T}\right) \approx e^1 > 1, \quad 0 < f(\varepsilon) < \frac{1}{2}.$$

Наконец, при больших значениях энергии электронов $|\varepsilon - \varepsilon_F| \gg \gg k_B T$ из (8.104) получим: $f(\varepsilon) \rightarrow 0$. Все кривые распределения Ферми–Дирака, полученные при конечных не слишком высоких температурах, пересекаются в точке $\varepsilon = \varepsilon_F$, при этом $f(\varepsilon_F) = 1/2$.

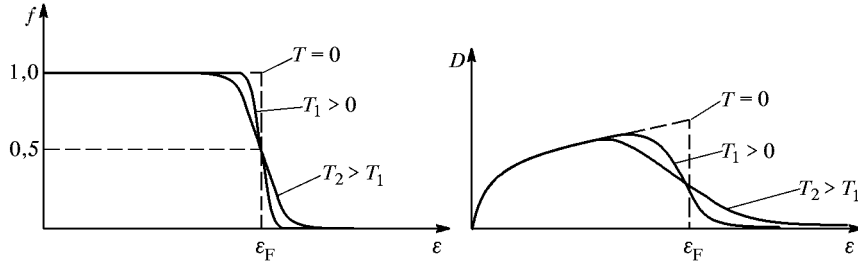


Рис. 8.11. Функция распределения Ферми–Дирака и плотность электронных состояний проводящего твердого тела при низких температурах

Результаты данного анализа показаны на рис. 8.11, из которого следует, что при конечных температурах появились разрешенные электронные состояния с энергиями, большими энергии Ферми (они могут быть заняты с вероятностью, отличной от нуля, и тем более высокой, чем выше температура).

Поскольку в знаменателе соотношения (8.110) для температуры Ферми фигурирует достаточно малая величина — масса электрона, — то для концентраций электронов, типичных для металла (10^{28} м^{-3}), температура вырождения будет иметь порядок 10^4 К (в табл. 8.3 приводятся результаты, характерные для металлов и полупроводников).

Таблица 8.3. Температура вырождения электронного газа в зависимости от концентрации свободных электронов в твердом теле

	Металлы	Сильно-легированный полупроводник	Слабо-легированный полупроводник	Ионосфера
$n, \text{ см}^{-3}$	10^{22}	10^{18}	10^{14}	10^{10}
$T_F, \text{ К}$	$1,96 \cdot 10^4$	42	0,1	$1,96 \cdot 10^{-4}$
$\varepsilon_F, \text{ эВ}$	1,7			

Следовательно, при всех температурах существования конденсированного состояния металла электронный газ в нем

практически полностью вырожден, и его энергия не зависит от температуры. Тем самым условие «малости» температуры (8.111), которое также является и условием вырождения электронного газа, будет выполняться в металле при всех температурах.

8.9. Теплоемкость газа свободных электронов

Классическая теория дает неверное значение для теплоемкости металла (8.22), тогда как эксперимент показывает, что электронный вклад в теплоемкость при комнатной температуре составляет не более 1% от предсказанной классической теорией величины. Причина этого противоречия связана с тем, что не каждый электрон, как это следовало бы из классической модели, при нагревании кристалла получает энергию $\sim (3/2)k_B T$. На самом деле такую энергию получают только электроны, имеющие энергию ε вблизи ε_F .

Рассчитаем электронный вклад в теплоемкость металла при низких температурах. Полная энергия и полное число электронов в газе свободных электронов может быть рассчитано так:

$$E = \int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon f(\varepsilon) D(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (8.112)$$

$$N = \int_{-\infty}^{\infty} D(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (8.113)$$

где плотность электронных состояний $D(\varepsilon)$ определена в (8.101). Интегралы в (8.112) и (8.113) не вычисляются непосредственно, однако их можно найти с хорошей точностью, если учесть, что величина $k_B T$ мала по сравнению с энергией Ферми. Действительно, рассмотрим интеграл общего вида

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} f(\varepsilon) g(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (8.114)$$

где некоторая функция $g(\varepsilon = -\infty) = 0$ и может стремиться к бесконечности как степенная функция при $\varepsilon \rightarrow \infty$. Интегрируя (8.114) по частям, имеем:

$$I = (f(\varepsilon)G(\varepsilon))|_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial f(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} G(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (8.115)$$

где

$$G(\varepsilon) = \int_{-\infty}^{\varepsilon} g(\varepsilon') d\varepsilon'. \quad (8.116)$$

Первый член в (8.115) обращается в нуль, так как из (8.116) следует, что $G(-\infty) = 0$, а $f(\infty) \rightarrow 0$. Чтобы вычислить второй член в (8.115), разложим функцию $G(\varepsilon)$ в окрестности значения $\mu = \varepsilon_F$ при $T = 0$ К (μ — химический потенциал, или *уровень Ферми*):

$$G(\varepsilon) = G(\mu) + \left(\frac{\partial G}{\partial \varepsilon} \right)_{\varepsilon=\mu} (\varepsilon - \mu) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \varepsilon^2} \right)_{\varepsilon=\mu} (\varepsilon - \mu)^2 + \dots \quad (8.117)$$

Подставляя (8.117) в (8.115), получим:

$$I = G(\mu) \int_{-\infty}^{\infty} \left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon + \left(\frac{\partial G}{\partial \varepsilon} \right)_{\varepsilon=\mu} \int_{-\infty}^{\infty} (\varepsilon - \mu) \left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon + \dots \quad (8.118)$$

Поскольку выполняется

$$\int_{-\infty}^{\infty} \left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon = 1, \quad (8.119)$$

то первый член в (8.118) равен

$$G(\mu) = \int_{-\infty}^{\mu} g(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (8.120)$$

Интегралы в равенстве (8.118) в общем виде могут быть записаны так:

$$\begin{aligned} I_n &= \frac{1}{n!} \int_{-\infty}^{\infty} (\varepsilon - \mu)^n \left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon = \\ &= \frac{(k_B T)^n}{n!} \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T} \right)^n \frac{\exp((\varepsilon - \mu)/k_B T)}{(\exp(\varepsilon - \mu)/k_B T + 1)^2} d \left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T} \right) = \\ &= \frac{(k_B T)^n}{n!} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{x^n dx}{e^x + e^{-x} + 2}, \quad (8.121) \end{aligned}$$

где $x = (\varepsilon - \mu)/k_B T$. Поскольку подынтегральная функция — нечетная для нечетных n , то из всех интегралов (8.121) не равны нулю только интегралы с четным показателем степени n . Для вычисления энергии и теплоемкости газа свободных электронов достаточно, помимо первого члена (8.120), оставить в ряду (8.118) только член с $n = 2$. Такой интеграл имеет табличное значение

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{x^2 dx}{e^x + e^{-x} + 2} = \frac{\pi^2}{3}. \quad (8.122)$$

Используя результат (8.122) и соотношения (8.121) и (8.118), исходное выражение (8.114) можно представить так:

$$\int_{-\infty}^{\infty} g(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon \approx \int_{-\infty}^{\mu} g(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \left(\frac{\partial g(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right)_{\varepsilon=\mu}. \quad (8.123)$$

С помощью этой формулы можно получить значения интегралов (8.112) и (8.113). Найдем сначала зависимость химического потенциала (уровня Ферми) от температуры. Для этого с помощью (8.123) представим интеграл (8.113) в виде

$$N = \int_{-\infty}^{\mu} D(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \left(\frac{\partial D(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right)_{\varepsilon=\mu}. \quad (8.124)$$

Записав (8.124) при 0 К, имеем фактически совпадающее с (8.105) выражение

$$N = \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} D(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (8.125)$$

Вычитая (8.125) из (8.124) и применяя формулу Лагранжа для среднего значения, имеем:

$$(\mu - \varepsilon_F) D(\varepsilon_F) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \left(\frac{\partial D(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right)_{\varepsilon=\varepsilon_F} = 0. \quad (8.126)$$

При записи (8.126) мы приняли во внимание, что при низких температурах энергия Ферми и уровень Ферми отличаются мало: $\varepsilon_F \approx \mu$ (надо, конечно, корректно применять это приближенное равенство!). Значение ε_F от температуры не зависит. Отсюда для температурной зависимости уровня Ферми в металлах получаем:

$$\mu \approx \varepsilon_F - \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \frac{D'(\varepsilon_F)}{D(\varepsilon_F)}. \quad (8.127)$$

Используя значение плотности электронных состояний свободных электронов (8.101), взятое при $\varepsilon = \varepsilon_F$, из (8.127) получим окончательное соотношение:

$$\mu \approx \varepsilon_F \left(1 - \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right). \quad (8.128)$$

Итак, уровень Ферми всегда меньше энергии Ферми, но при низких температурах поправка имеет значение не более 10^{-4} .

Используя (8.112) и представление (8.123), запишем выражение для энергии газа свободных электронов при низких температурах:

$$E = \int_{-\infty}^{\infty} f(\varepsilon) D(\varepsilon) d\varepsilon = \int_{-\infty}^{\mu} D(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \left\{ \frac{\partial}{\partial \varepsilon} (\varepsilon D(\varepsilon)) \right\}_{\varepsilon=\mu}. \quad (8.129)$$

Продифференцируем (8.129) по температуре, принимая во внимание, что уровень Ферми также зависит от температуры:

$$\begin{aligned} C_{эл} &= \frac{dE}{dT} = D(\mu) \frac{d\mu}{dT} + \frac{\pi^2}{3} k_B^2 T \left(D(\varepsilon) + \varepsilon \frac{\partial D(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right)_{\varepsilon=\mu} \approx \\ &\approx \frac{\pi^2}{3} k_B^2 T D(\varepsilon_F) + D(\mu) \left(\frac{d\mu}{dT} + \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B^2 T}{D(\varepsilon)} \frac{\partial D(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right)_{\varepsilon=\mu}. \end{aligned} \quad (8.130)$$

Взяв производную от уровня Ферми (8.127) по температуре и подставляя ее значение в (8.130), легко убедиться, что в (8.130) сумма в скобках обращается в нуль, благодаря чему для теплоемкости свободного электронного газа имеем:

$$C_{эл} \approx \frac{\pi^2}{3} k_B^2 D(\varepsilon_F) T. \quad (8.131)$$

Подставляя (8.107) в (8.101), получим:

$$\begin{aligned} D(\varepsilon_F) &= \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m_0}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon_F} = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m_0}{\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{\varepsilon_F^{3/2}}{\varepsilon_F} = \\ &= \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m_0}{\hbar^2} \right)^{3/2} \left(\frac{\hbar^2}{2m_0} \right)^{3/2} \frac{3\pi^2 N}{V\varepsilon_F} = \frac{3}{2} \frac{N}{\varepsilon_F}. \end{aligned} \quad (8.132)$$

Используя определение температуры Ферми (8.110), имеем:

$$D(\varepsilon_F) = \frac{3N}{2k_B T_F}. \quad (8.133)$$

Подставляя (8.133) в (8.131), соотношение для электронной молярной теплоемкости можно представить так:

$$C_{эл} = \frac{1}{2} \frac{\pi^2 N k_B^2}{\varepsilon_F} T = \frac{1}{2} \pi^2 N k_B \frac{T}{T_F}. \quad (8.134)$$

Следовательно, вклад в теплоемкость, связанный с электронами, при низких температурах пропорционален абсолютной температуре.

При температурах ниже температуры Дебая теплоемкость металлов при постоянном объеме может быть записана в виде суммы двух членов, первый из которых описывает вклад свободных электронов, а второй — колебаний решетки:

$$C = C_{эл} + C_{реш} = \gamma T + AT^3, \quad (8.135)$$

где γ и A — константы, характерные для данного материала. Электронная часть теплоемкости линейно зависит от температуры и поэтому будет различимой лишь при очень низких температурах. Действительно, принимая во внимание формулу (5.48), для отношения решеточной и электронной теплоемкостей при низких температурах имеем:

$$\frac{C_{реш}}{C_{эл}} = \frac{234 N k_B (T/\theta)^3}{(1/2) \pi^2 N k_B (T/T_F)} \approx 52 \left(\frac{T_F}{\theta^3} \right) T^2. \quad (8.136)$$

Принимая для оценки из табл. 8.3, что $T_F \approx 2 \cdot 10^4$ К, а температура Дебая $\theta \approx 100$ К, имеем $C_{реш}/C_{эл} \approx T^2$. Следовательно, вклад электронной теплоемкости может превышать решеточный лишь при температурах ниже 1 К. При более высоких температурах главным становится «решеточный» вклад, на фоне которого малое значение электронной теплоемкости становится неразличимым. Тем самым преодолевается противоречие, присущее классической теории электронных свойств металлов (п. 8.3.2).

8.10. Электропроводность и закон Ома в квантовом представлении

Импульс свободного электрона связан с волновым вектором соотношением

$$m_0 \mathbf{v} = \hbar \mathbf{k}. \quad (8.137)$$

На отрицательно заряженную частицу со стороны электрического поля действует сила

$$\mathbf{F} = -e\mathbf{E}. \quad (8.138)$$

Тогда второй закон Ньютона для электронов может быть записан в виде

$$m_0 \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt} = -e\mathbf{E}. \quad (8.139)$$

Уравнение (8.139) можно проинтегрировать так:

$$\mathbf{k}(t) - \mathbf{k}(0) = -\frac{e\mathbf{E}}{\hbar}t. \quad (8.140)$$

Если включить электрическое поле в момент времени $t = 0$, то электроны, заполнявшие сферу Ферми в момент включения поля так, что ее центр находился в начале координат \mathbf{k} -пространства, спустя время δt приобретут приращение импульса. Можно сказать, что под действием электрического поля каждый электрон, находившийся в исходном состоянии с волновым вектором \mathbf{k} , изменит свое состояние так, что его волновой вектор изменится на величину

$$\delta\mathbf{k} = -\frac{e\mathbf{E}}{\hbar}\delta t. \quad (8.141)$$

Следовательно, электроны будут по-прежнему заполнять сферу энергетического пространства, однако положение ее центра оказывается смещенным на величину (8.141) (рис. 8.12). Теперь полный импульс системы из N электронов будет равен

$$\mathbf{P} = \hbar N \delta\mathbf{k}. \quad (8.142)$$

Включение постоянного электрического поля увеличит энергию этой системы на величину

$$\Delta E = N \frac{(\hbar\delta k)^2}{2m_0}. \quad (8.143)$$

Казалось бы, при действии электрического поля в течение неограниченно большого промежутка времени положение сферы Ферми должно постоянно изменяться пропорционально времени. Однако сфера Ферми стационарно сохраняет свое смещенное положение вследствие столкновения электронов с примесями, дефектами решетки или фононами. Действительно, если бы центров рассеяния для электронов не существовало, последние под действием постоянной силы должны были бы двигаться равноускоренно. Однако дефекты строения и колебания решетки оказывают тормозящее действие на систему электронов, благодаря чему можно говорить,

что электроны движутся с некоторой постоянной средней (дрейфовой) скоростью, обусловленной наличием постоянного электрического поля.

Если среднее время между столкновениями равно $\delta t = \tau$, то стационарное в данном поле смещение сферы Ферми определяется соотношением (8.141), откуда для приращения скорости получим:

$$\delta \mathbf{v} = \frac{\hbar}{m_0} \delta \mathbf{k} = -\frac{e\tau}{m_0} \mathbf{E}. \quad (8.144)$$

Обращая внимание на рис. 8.12, можно сделать вывод, что в основном новое положение занимают электроны, находившиеся вблизи

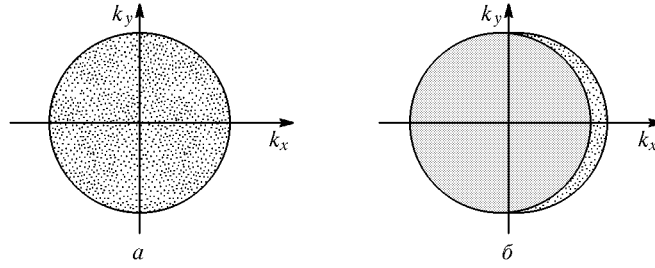


Рис. 8.12. Положение сферы Ферми: *a* — при отсутствии поля; *b* — в приложенном электрическом поле

поверхности Ферми и обладавшие наибольшей энергией (энергией Ферми). Именно эти электроны участвуют в создании тока. Если концентрация электронов проводимости равна n_e , и каждый электрон имеет заряд $q = -e$, то плотность электрического тока определяется формулой типа (8.12):

$$\mathbf{j} = -en_e \delta \mathbf{v} = \frac{n_e e^2 \tau}{m_0} \mathbf{E} = \sigma \mathbf{E}. \quad (8.145)$$

Это выражение имеет вид закона Ома, где коэффициентом пропорциональности между током и напряжением является удельная электропроводность

$$\sigma = \frac{n_e e^2 \tau}{m_0} = \frac{n_e e^2 \lambda(\varepsilon_F)}{m_0 v_F}. \quad (8.146)$$

Удельное электрическое сопротивление есть величина, обратная удельной электропроводности:

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{m_0}{n_e e^2 \tau}. \quad (8.147)$$

Поскольку в знаменателе (8.146) стоит скорость ферми-электронов, не зависящая от температуры:

$$v_F = \frac{\hbar k_F}{m_0} = \sqrt{\frac{2\varepsilon_F}{m_0}} \sim 10^6 \text{ м/с}, \quad (8.148)$$

единственной величиной в (8.146), зависящей от температуры, является длина свободного пробега ферми-электронов. Из экспериментальных значений электропроводности следует, что для хороших проводников эта величина должна составлять при комнатных температурах несколько сот ангстрем и становится еще больше при понижении температуры, что гораздо больше межатомных расстояний. Отсюда возникают два вопроса:

1. Почему не происходят ожидаемые упругие соударения электронов с атомными остатками?

2. Какие процессы рассеяния *на самом деле* определяют среднюю длину свободного пробега электронов проводимости в металлах?

Необходимость отказа от представления о рассеянии электронов на ионных остовах оказывается совершенно понятной, если мы рассматриваем электрон в идеальном кристалле как волну в периодической структуре, относительно которой волны должны распространяться беспрепятственно.

Тогда рассеяние электрона-волны может происходить *только* при нарушении идеальности расположения атомов в кристалле — на фононах и остаточных дефектах структуры. Под остаточными дефектами понимают посторонние атомы в решетке, вакансии, междоузельные атомы, дислокации, границы зерен и внешние поверхности кристалла. Очевидно, что средняя длина свободного пробега $\lambda_{\text{деф}}$, обусловленная только рассеянием на дефектах, не должна зависеть от температуры, в то время как для фононного рассеяния средняя длина свободного пробега $\lambda_{\text{фон}}$ будет уменьшаться с увеличением температуры. При одновременном действии этих двух механизмов средняя длина свободного пробега должна иметь вид

$$\frac{1}{\lambda(T)} = \frac{1}{\lambda_{\text{деф}}} + \frac{1}{\lambda_{\text{фон}}(T)}. \quad (8.149)$$

Аналогичное соотношение выполняется для удельного электрического сопротивления (проводимости) металлов (*правило Матиссена*):

$$\rho = \frac{1}{\sigma(T)} = \frac{1}{\sigma_{\text{деф}}} + \frac{1}{\sigma_{\text{чист}}(T)} \sim \frac{1}{\lambda_{\text{деф}}} + \frac{1}{\lambda_{\text{фон}}(T)}. \quad (8.150)$$

Можно ожидать, что средняя длина свободного пробега, определяемая рассеянием на фононах, для температур, превышающих

температуру Дебая, должна изменяться обратно пропорционально температуре, поскольку из (5.14) следует, что при высоких температурах число фононов пропорционально температуре:

$$n_{\text{фон}} = \frac{1}{\exp(\hbar\omega/(k_B T)) - 1} \approx \frac{1}{1 + \hbar\omega/(k_B T) - 1} = \frac{k_B}{\hbar\omega} T. \quad (8.151)$$

Учитывая результат (8.151) и принимая во внимание соотношение (8.150), легко понять реально наблюдаемую на опыте линейную зависимость электрического сопротивления металлов от температуры при высоких температурах.

8.11. Теплопроводность металлов и закон Видемана–Франца в квантово-механическом представлении

Ранее (п. 8.3.3) рассматривалось классическое представление о теплопроводности металлов. Выясним отличия, связанные с представлением об электронах в металле как о ферми-газе. Для этого воспользуемся выражением для коэффициента электронной теплопроводности (8.23), где, однако, вместо средней тепловой скорости мы подставим скорость ферми-электронов:

$$\kappa_{\text{эл}} = \frac{1}{3} C_{\text{эл}} v_F \lambda. \quad (8.152)$$

Величина теплоемкости электронного газа была получена ранее (8.134). Подставляя это выражение и соотношение (8.93) в (8.152), получим:

$$\kappa_{\text{эл}} = \frac{\pi^2}{3} \frac{n_e k_B^2 T}{m_0 v_F^2} \cdot v_F \cdot \lambda = \left(\frac{\pi^2}{3} \cdot \frac{n_e k_B^2 \tau}{m_0} \right) T. \quad (8.153)$$

Взяв отношение коэффициента электронной теплопроводности (8.153) к удельной электропроводности (8.146), получим:

$$\begin{aligned} \frac{\kappa_{\text{эл}}}{\sigma} &= \frac{(1/3) C_{\text{эл}} v_F^2 \tau}{(n_e e^2 \tau / m_0)} = \frac{(\pi^2/3) \cdot (n_e k_B^2 \tau T / m_0)}{n_e e^2 \tau / m_0} = \\ &= \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 T = L^{\text{кв}} T, \end{aligned} \quad (8.154)$$

где $L^{\text{кв}}$ — число Лоренца в квантовом приближении:

$$L^{\text{кв}} = \frac{\kappa_{\text{эл}}}{\sigma T} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 = 2,45 \cdot 10^{-8} \text{ Вт} \cdot \text{Ом/К}. \quad (8.155)$$

Соотношение (8.154) — закон Видемана–Франца, который хорошо выполняется для многих чистых металлов (см. табл. 8.1).

8.12. Взаимодействие электромагнитных волн с металлами

Рассмотрим взаимодействие плоской электромагнитной волны частоты ω с газом свободных электронов металла. В отсутствие столкновений уравнение движения свободного электрона в электрическом поле имеет вид

$$m_0 \frac{d^2 x}{dt^2} = -eE. \quad (8.156)$$

Если x и E зависят от времени по периодическому закону

$$x = x_0 \exp(-i\omega t), \quad E = E_0 \exp(-i\omega t), \quad (8.157)$$

то подстановка (8.157) в (8.156) дает

$$-\omega^2 m_0 x = -eE, \quad x = \frac{eE}{m_0 \omega^2}. \quad (8.158)$$

Индукцированный полем дипольный момент, связанный с электроном, может быть вычислен так:

$$p = -ex = -\frac{e^2 E}{m_0 \omega^2}, \quad (8.159)$$

а вектор поляризации будет иметь значение

$$P = -en_e x = -\frac{n_e e^2 E}{m_0 \omega^2}, \quad (8.160)$$

где n_e — концентрация электронов. Запишем общее определение диэлектрической проницаемости, зависящей от частоты:

$$\varepsilon(\omega) = \frac{D(\omega)}{\varepsilon_0 E(\omega)} = 1 + \frac{P(\omega)}{\varepsilon_0 E(\omega)}. \quad (8.161)$$

Используя (8.160), запишем диэлектрическую функцию свободного электронного газа:

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{n_e e^2}{\varepsilon_0 m_0 \omega^2}. \quad (8.162)$$

Введем величину

$$\omega_{\text{пл}}^2 = \frac{n_e e^2}{\varepsilon_0 m_0}, \quad (8.163)$$

называемую *плазменной частотой* электронов. Тогда соотношение (8.162) примет окончательный вид

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_{\text{пл}}^2}{\omega^2}. \quad (8.164)$$

При всех частотах, меньших $\omega_{\text{пл}}$, величина $\varepsilon(\omega)$ отрицательна. Для электромагнитных волн справедлив закон дисперсии

$$\omega^2 \varepsilon(\omega) = c^2 k^2, \quad (8.165)$$

где c — скорость света в вакууме, $|k| = 2\pi/\lambda$ — волновой вектор электромагнитной волны. Из (8.165) следует, что не существует волновых решений при отрицательных значениях $\varepsilon(\omega)$ — электромагнитная волна при значениях частот $0 < \omega \leq \omega_{\text{пл}}$ не может распространяться. Действительно, используя (8.165), можем записать

$$k = \frac{\omega}{v_{\text{ср}}} = \frac{\omega n}{c} = \frac{\omega \sqrt{\varepsilon(\omega)}}{c}, \quad (8.166)$$

где $v_{\text{ср}}$ — скорость электромагнитной волны в среде с показателем преломления n . Поскольку для указанного диапазона частот $\varepsilon(\omega) < 0$, то, принимая, что волна является плоской, можем записать

$$\begin{aligned} \mathbf{E} &= \mathbf{E}_0 \exp(i(\omega t + kx)) = \mathbf{E}_0 \exp\left(i\omega \left(t + \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)}}{c} x\right)\right) = \\ &= \mathbf{E}_0 \exp\left(-\frac{\sqrt{|\varepsilon(\omega)|}}{c} x\right) \exp(i\omega t). \end{aligned} \quad (8.167)$$

Видно, что волна имеет множитель экспоненциального затухания, причем амплитуда уменьшается в e раз на глубине $x = 1/|k|$. Волны, падающие на такую среду с частотами в указанном диапазоне, полностью отражаются. Электронный газ действует как частотный фильтр и становится прозрачным лишь для частот $\omega > \omega_{\text{пл}}$, поскольку в этой частотной области диэлектрическая функция положительна (рис. 8.13).

Значения плазменной частоты и плазменной длины волны зависят только от концентрации электронов (табл. 8.4).

Таблица 8.4. Зависимость плазменной частоты и плазменной длины волны от концентрации электронов

n_e (см ⁻³)	10^{22}	10^{18}	10^{14}	10^{11}
$\omega_{\text{пл}}$, рад/с	$5,7 \cdot 10^{15}$	$5,7 \cdot 10^{13}$	$5,7 \cdot 10^{11}$	$5,7 \cdot 10^9$
$\lambda_{\text{пл}}$, см	$3,3 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$	0,33	33

Электромагнитное излучение будет распространяться в среде только в том случае, если в свободном пространстве длина волны

этого излучения будет меньше $\lambda_{\text{пл}}$. Из полученных выше соотношений и из табл. 8.4 следует, что простые металлы должны отражать свет в видимой области (этим объясняется металлический

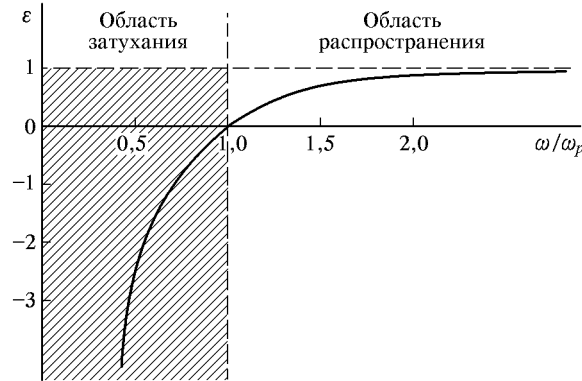


Рис. 8.13. Зависимость диэлектрической функции электронного газа в металле от частоты

блеск металлов) и быть прозрачными в ультрафиолетовой области спектра (табл. 8.5).

Таблица 8.5. К прозрачности щелочных металлов в ультрафиолетовой области спектра

Металл	Li	Na	K	Rb
$\lambda_{\text{пл}}$, Å (вычисл.)	1550	2090	2870	3220
$\lambda_{\text{пл}}$, Å (экспер.)	1550	2100	3150	3400

Отражение света от металлов полностью аналогично отражению радиоволн от ионосферы, поскольку наличие свободных электронов в ионосфере приводит к тому, что диэлектрическая проницаемость ионосферной плазмы становится отрицательной для относительно низких частот в силу сравнительно малой концентрации электронов.

Задачи

8.1. Рассчитать значения энергии ε_F , скорости v_F и температуры T_F Ферми для меди.

8.2. Рассчитать вероятность того, что энергия электрона отличается на 0,1 эВ от энергии Ферми при температуре 20 К.

8.3. Объяснить причины наблюдаемого отличия расчетного и экспериментального значений числа Лоренца при низких температурах.

8.4. Вычислить давление электронного газа меди при 0 К. Плотность меди $\rho \approx 8900 \text{ кг/м}^3$, атомная масса 63,5.