

СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ОБ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

§ 13.1. Понятие о современной электронной теории проводимости металлов

1. Развитие физики привело к созданию квантовой теории твердого тела, позволившей более глубоко и с единой точки зрения объяснить электрические, тепловые и другие свойства металлов, кристаллических диэлектриков и полупроводников. Благодаря этому открылась возможность широкого и многообещающего применения полупроводников в самых различных отраслях техники. В этой главе будут кратко изложены основные идеи современной теории электропроводности твердых тел и некоторые результаты, к которым она приводит. В первую очередь рассмотрим современную теорию проводимости металлов.

2. В первоначальной квантовой теории металлов, так же как в классической теории Друде—Лоренца, использовалось понятие об электронном газе. Считалось, что валентные электроны свободны и движутся внутри металла так, как будто положительные ионы решетки не создают никакого электрического поля. Поэтому движение электронов в металле можно было описать с помощью модели, называемой «потенциальным ящиком».

Если принять, что вне металла потенциальная энергия электронов равна нулю, то внутри металла она равна $-A$, где A — положительная работа выхода электрона из металла (см. § 10.1). Иными словами, можно считать, что свободные электроны металла находятся внутри «потенциальной ямы» («потенциального ящика») с вертикальными стенками и глубиной, равной A (рис. 13.1). Плоское «дно» потенциального ящика свидетельствует о том, что никакого электрического поля внутри металла нет и весь его объем эквипотенциален. Движение электронов внутри ящика ограничено только тем, что они не могут выйти за его пределы, так как для этого они должны преодолеть «потенциальный барьер» высотой A .

3. Однако для описания движения свободных электронов в потенциальном ящике вместо классической статистики Максвелла—Больцмана была применена статистика Ферми—Дирака (см. т. I, § 11.5), т.е. были учтены квантовые свойства электронов. Дело в том, что движение электрона или другой микрочастицы нельзя рассматривать с точки зрения классической механики. Для таких частиц справедлива особая — волновая, или квантовая, механика, которая является выражением двойственной — корпускулярно-волновой — природы микрочастиц. Эти вопросы изложены в третьем томе курса. Пока же



Рис. 13.1

приведем без доказательства некоторые важные для дальнейшего результаты квантовомеханического рассмотрения движения электронов в потенциальном ящике.

Оказалось, что импульс (количество движения) и энергия электронов в металле не могут принимать произвольные значения: существуют определенные дискретные значения скорости электронов и дискретные (квантованные) энергетические уровни электронов в металле. В первом томе (см. т. I, § 11.6 и 15.4) в связи с проблемой теплоемкости газов и твердых тел мы уже говорили об энергетических уровнях электронов в атомах. Между энергетическими уровнями электронов в металлах и такими же уровнями в изолированных атомах имеется заметное отличие. Расстояние между соседними энергетическими уровнями в атомах значительно больше, чем в кристаллах металла.

4. Понятие о дискретности значений энергии электронов в металле было первым существенным изменением, внесенным квантовой теорией в классические представления. Но этим дело не ограничилось. По-новому был решен вопрос о возможном распределении электронов по дозволенным энергетическим уровням.

Полная энергия W_0 электрона в металле равна сумме его кинетической W и потенциальной W_n энергий: $W_0 = W + W_n$. Энергия W связана с импульсом p электрона соотношением $W = p^2/2m$, где m — масса электрона¹. Следовательно,

$$W_0 = p^2/2m + W_n \quad (13.1)$$

При пользовании моделью потенциального ящика с плоским дном мы предполагали, что $W_n = \text{const}$ во всех точках внутри металла. Поэтому энергия W_0 зависит только от числового значения импульса электрона.

Если бы электронный газ был подобен идеальному, то при температуре $T = 0$ К в соответствии с законом Максвелла (см. т. I, § 11.2) скорости, а следовательно, и импульсы всех электронов были бы равны нулю и $W_0 = W_n$. Иными словами, все электроны, обладая одной и той же энергией W_n , находилась бы на дне потенциального ящика и были бы неподвижны. В действительности такое состояние невозможно, так как электронный газ подчиняется не классической статистике Максвелла—Больцмана, а квантовой статистике Ферми—Дирака, основанной на принципе запрета В. Паули. Применительно к рассматриваемому случаю этот принцип можно сформулировать следующим образом: *в электронном газе не может быть больше двух электронов, находящихся в одинаковых состояниях, причем собственные моменты импульсов (спины)² этих двух электронов должны быть антипараллельны*. В статистике Ферми—Дирака состояния двух электронов считаются одинаковыми, если их декартовы координаты x , y , z и проекции p_x , p_y , p_z на оси координат векторов их импульсов

¹ Напомним, что для частиц, движущихся со скоростями v , во много раз меньшими скорости света в вакууме, $W = mv^2/2$, а $p = mv$.

² Подробнее вопрос о спине электрона рассмотрен в § 20.4.

заклучены в пределах: $x, x + \Delta x; y, y + \Delta y; z, z + \Delta z; p_x, p_x + \Delta p_x; p_y, p_y + \Delta p_y; p_z, p_z + \Delta p_z$, причем

$$\Delta x \Delta y \Delta z \Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z = h^3,$$

где $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж·с — постоянная Планка.

Если объем металла равен единице, то для всех находящихся в нем электронов $\Delta x \Delta y \Delta z = 1$ и условие тождественности их состояний имеет вид

$$\Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z = h^3.$$

Таким образом, во всем объеме металла не может быть больше двух свободных электронов, обладающих одинаковыми импульсами p и энергиями W , т.е. на каждом энергетическом уровне не может быть больше двух электронов.

Очевидно, что все электроны стремятся занять наиболее низкие энергетические уровни, как самые устойчивые. Поэтому они попарно заполняют дозволенные энергетические уровни, начиная от дна потенциальной ямы. Число занятых уровней имеет тот же порядок,



Рис. 13.2

что и концентрация свободных электронов в металле. На рис. 13.2 эти уровни показаны горизонтальными линиями. Из этого рисунка видно, что работу A выхода электрона из металла нужно отсчитывать не от дна потенциального ящика, как это делалось в классической теории, а от верхнего из занятых электронами энергетических уровней. Этот уровень называется **уровнем Ферми** по имени итальянского физика Э. Ферми, внесшего большой вклад в развитие современной физики.

5. В отличие от классических представлений при абсолютном нуле электроны в металле движутся с весьма большими скоростями. Подсчеты показали, что скорость электронов, находящихся на уровне Ферми, имеет значение порядка 10^6 м/с. Например, для серебра она равна $1,4 \cdot 10^6$ м/с. Этот результат вначале ошеломляет. Он означает, что в этом состоянии вещества, которое М. В. Ломоносов называл «крайней степенью холода», частицы обладают огромной кинетической энергией. Согласно классической кинетической теории, атом серебра имеет такую же энергию при температуре, близкой к $50\,000$ °С. Трудно представить себе более убедительное доказательство того, что поведение электронов в металле нельзя описывать методами классической статистики. Понятно, что и к исследованию теплоемкости и электропроводности металлов нужно тоже подходить иначе, чем это делалось в классической электронной теории. Необходимо учитывать квантовый характер энергии электронов в металле и особый характер размещения электронов по энергетическим уровням.

Как показывают расчеты, различия выводов квантовой и классической статистик становятся особенно заметными при низких температурах и больших концентрациях электронов, т.е. в вырожденных

состояниях. Плотность электронного газа в металлах настолько велика ($n_0 = 10^{28} \div 10^{29} \text{ м}^{-3}$), что даже при обычных температурах этот газ находится в вырожденном состоянии.

6. На рис. 13.3, а изображена кривая распределения электронов металла по дозволенным энергетическим уровням при $T = 0 \text{ К}$. По

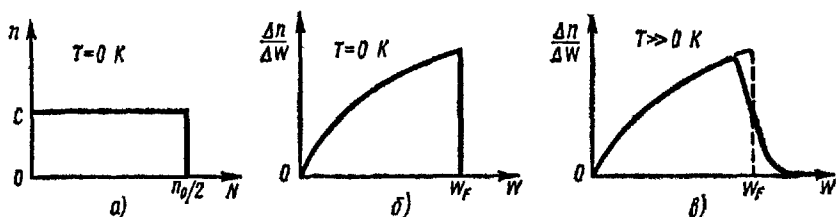


Рис. 13.3

оси абсцисс отложены номера энергетических уровней, отсчитываемые от дна потенциальной ямы, а по оси ординат — числа электронов, находящихся на данном уровне. Электроны попарно занимают все энергетические уровни от дна ямы до уровня Ферми, номер которого равен $n_0/2$, так как общее число электронов, заключенных в единице объема металла, равно n_0 . Обозначим кинетическую энергию электронов, находящихся на уровне Ферми, через W_F . Расчеты показали, что эта энергия пропорциональна $n_0^{2/3}$ и для различных металлов колеблется в пределах от 5 до 10 эВ. Поэтому среднее расстояние между соседними энергетическими уровнями электронов в металлах, равное $2W_F/n_0$, имеет чрезвычайно малое значение, порядка 10^{-22} эВ. Однако в действительности расстояния между уровнями вблизи дна ямы больше, чем вблизи уровня Ферми. Оказывается, что число уровней, соответствующих значениям энергии от W до $W + \Delta W$, пропорционально произведению $\sqrt{W} \Delta W$. Поэтому при $T = 0 \text{ К}$ зависимость от W отношения числа Δn электронов, энергии которых заключены в пределах от W до $W + \Delta W$, к величине ΔW имеет вид, изображенный на рис. 13.3, б. Эту кривую обычно называют кривой распределения электронов металла по энергиям. Из нее видно, что при абсолютном нуле нет электронов с энергией, большей W_F .

7. Согласно квантовой статистике, важнейшим свойством электронов в металле является малая чувствительность к температуре как числа свободных электронов, так и их энергии. Повышение температуры изменяет кривую распределения электронов по энергиям только вблизи W_F и притом таким образом, что скачкообразное спадание кривой до нуля при $W = W_F$ сменяется более плавным ее спаданием в сравнительно узкой области значений энергии W , близких к W_F (рис. 13.3, в).

Таким образом, нагревание металла приводит к изменению энергии сравнительно небольшого числа свободных электронов, в то время как их основная масса не участвует в обмене энергией между металлом и нагревателем. В самом деле, для того чтобы «принять» некоторую энергию при нагревании, электрон должен иметь возмож-

ность перейти с занимаемого им энергетического уровня на другой, соответствующий большому значению энергии W . Однако даже при температуре нагревателя около 1000 К энергия, которую он может передавать электронам металла, приблизительно равна 0,1 эВ. Поэтому в обмене энергией с нагревателем могут участвовать только те немногие электроны, которые находятся на энергетических уровнях, достаточно близких к уровню Ферми. Все остальные электроны не могут поглощать энергию при нагревании металла, так как вблизи от занимаемых ими энергетических уровней нет свободных уровней, на которые эти электроны могли бы переходить. Таким образом, была устранена трудность классической теории в объяснении отсутствия электронной составляющей теплоемкости металлов (см. § 8.7).

8. Аналогичным образом следует рассматривать и вопрос об электропроводности металлов. Электрический ток проводимости в металлах представляет упорядоченное движение электронов, которое накладывается на их хаотическое тепловое движение и возникает под действием электрического поля, создаваемого в металле. Следовательно, для того чтобы электроны металла начали упорядоченно двигаться под действием внешнего электрического поля, их энергия должна увеличиться. При обычных напряжениях в цепи электроны принимают весьма малую энергию в том случае, если существуют близкие, не занятые другими электронами энергетические уровни. При этом происходит переход электронов на эти свободные уровни и возникает электрический ток в направлении внешнего электрического поля.

В том же случае, когда отсутствуют близкие незаполненные энергетические уровни, на которые электроны могли бы переходить, упорядоченное движение электронов в направлении внешнего электрического поля не возникает. Электроны свободно движутся со своими тепловыми скоростями сквозь решетку кристалла, но это хаотическое движение не создает электрического тока. Такое движение электронов имеет место в кристаллических диэлектриках (см. § 13.3).

9. Теория электропроводности металлов, построенная на основе квантовой теории, привела к выражению закона Ома для плотности тока, аналогичному равенству (8.10). Удельная электрическая проводимость, согласно квантовой теории, вычисляется по формуле, похожей на (8.11):

$$\gamma = n_0 e^2 \langle \lambda \rangle / m u_0. \quad (13.2)$$

Однако этот результат существенно отличается от классического: в знаменателе (13.2) вместо средней тепловой скорости электронов $\langle u \rangle$ стоит скорость u_0 электрона, находящегося на верхнем занятом энергетическом уровне; эта скорость практически не зависит от температуры металла. Формула (13.2), как и в классической теории, содержит величину $\langle \lambda \rangle$, имеющую размерность длины и играющую роль среднего свободного пробега электрона в металле. Чтобы экспериментальные данные соответствовали теоретическим значениям γ , следует считать, что величина $\langle \lambda \rangle$ составляет сотни межузельных расстояний в решетке. Такой же результат, как мы видели в § 8.8, полу-

чился и в классической теории Друде—Лоренца. Эту трудность удалось преодолеть, когда были учтены волновые свойства электронов проводимости. На языке современной теории движение электронов сквозь решетку металла означает распространение электронных волн. Характер взаимодействия этих волн с ионами решетки качественно отличен от простого соударения электрона с узлом, которое рассматривалось в классической электронной теории. Электронные волны рассеиваются на ионах решетки.

В первом томе курса говорилось о рассеянии тепловых волн в кристалле на ангармонических колебаниях узлов кристаллической решетки (см. т. I, § 15.3) и введено понятие о средней длине свободного пробега волны в кристалле. Теперь мы имеем в некотором смысле аналогичную задачу. В современной теории электропроводности вводится понятие о средней длине свободного пробега $\langle \lambda \rangle$ электронной волны, т.е. о среднем расстоянии, которое волна может пройти без рассеяния на узлах кристаллической решетки. Средняя длина пробега $\langle \lambda \rangle$ непосредственно не связана с межузельным расстоянием в решетке (с периодом решетки) и может составлять сотни таких периодов. Для распространения электронных волн узлы решетки не являются жесткой преградой: электронные волны могут «обтекать» узлы и распространяться без рассеяния на значительные расстояния. Этому соответствует в классическом представлении средняя длина свободного пробега электронов, равная сотням периодов решетки. Дело в том, что если длина пробега электронных волн достаточно велика, то это означает, что вероятность обнаружения электрона, прошедшего в решетке сотни межузельных расстояний, также будет отлична от нуля. Иначе говоря, это означает, что электрон свободно прошел в кристалле большое расстояние.

10. Новый взгляд на характер взаимодействия электронов с решеткой металла привел к иному толкованию природы сопротивления металлических проводников и его зависимости от температуры. В первом томе курса (см. т. I, § 15.3) мы видели, что ангармоничность колебаний частиц, находящихся в узлах кристаллической решетки, имеет

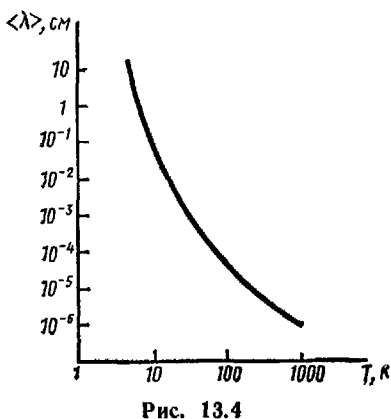


Рис. 13.4

большое значение для понимания тепловых свойств твердых тел. Оказывается, что ангармоничность колебаний очень существенна для характера процесса рассеяния электронных волн ионами металла и приводит к возникновению сопротивления проводников. В квантовой теории металлов показано, что если бы колебания узлов решетки были строго гармоническими и периодичность кристаллической решетки ничем не нарушалась, то не происходило бы рассеяния электронных волн на ионах решетки и сопротивление металла при любой температуре было

бы равно нулю. С повышением температуры возрастает рассеяние электронных волн на тепловых колебаниях решетки, и поэтому уменьшается их средняя длина свободного пробега, что означает уменьшение среднего свободного пробега электронов. Средняя длина свободного пробега $\langle \lambda \rangle$ электронов резко возрастает при понижении температуры металла. На рис. 13.4 показано изменение $\langle \lambda \rangle$ с температурой в серебре. Можно доказать, что при обычных комнатных температурах $\langle \lambda \rangle$ оказывается обратно пропорциональной первой степени температуры. Это и приводит по формуле (13.2) к хорошо подтверждающейся на опыте зависимости удельной электрической проводимости от температуры ($\gamma \sim 1/T$). Таким образом, удалось устранить и эту трудность классической теории электропроводности.

§ 13.2. Понятие о зонной теории твердых тел

1. В квантовой теории металлов, изложенной в предыдущем параграфе, предполагалось, что потенциальная энергия электронов в металле везде одинакова. Поэтому движение электронов в металле рассматривалось как свободное движение внутри «потенциального ящика» с вертикальными стенками и плоским дном. В действительности дело обстоит значительно сложнее. Положительно заряженные ионы — узлы кристаллической решетки — создают внутри металла электрическое поле, влияющее на движение электронов проводимости. Узлы решетки расположены в пространстве в строгом порядке. Поэтому создаваемое ими электрическое поле является периодической функцией координат. Следовательно, потенциальная энергия электронов в металле не постоянна, а периодически зависит от их координат. На рис. 13.5 показано изменение потенциальной энергии электрона вдоль оси X , проведенной через узлы кристаллической решетки. Минимумы энергии соответствуют местам, где расположены положительные ионы.

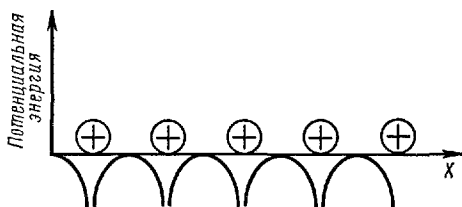


Рис. 13.5

2. Периодическое электрическое поле в кристалле приводит к существенному изменению энергетических состояний электронов в твердом теле по сравнению с их состоянием в изолированных атомах. Электроны изолированных атомов могут находиться только в таких состояниях, которые соответствуют вполне определенным дискретным значениям их энергии. На рис. 13.6 схематично представлены дискретные уровни энергии W электронов в атоме. В твердом теле энергетическое состояние электронов определяется не только их взаимодействием с ядром своего атома, но и электрическим полем кристаллической решетки, т.е. взаимодействием с другими атомами В