

Глава 7. СВОБОДНЫЙ ЭЛЕКТРОННЫЙ ГАЗ ФЕРМИ. I

Энергетические уровни и плотность состояний в одномерном случае . . .	252
Температурная зависимость функции распределения Ферми — Дирака . . .	255
Свободный электронный газ в трехмерном случае	257
Теплоемкость электронного газа	261
Экспериментальные данные по электронной теплоемкости металлов (265). Ферми-жидкость (268).	
Электропроводность и закон Ома	269
Экспериментальные данные об электросопротивлении металлов (273).	
Теплопроводность металлов	275
Отношение коэффициента теплопроводности к удельной проводимости (276).	
Задачи	278
Литература	776
<i>Приложение, относящееся к данной главе:</i>	
Е. Функция распределения Ферми — Дирака	731

«В теории, которая даст подобные результаты, несомненно должна быть большая доля истины».

Г. А. Лоренц

Основываясь на модели свободных электронов, мы можем объяснить целый ряд важных физических свойств металлов, и особенно простых металлов. Согласно этой модели наиболее слабо связанные (валентные) электроны составляющих металл атомов могут довольно свободно перемещаться в объеме кристаллической решетки. Эти валентные электроны становятся носителями электрического тока в металле, и поэтому их называют электронами проводимости. В приближении свободных электронов можно пренебречь силами взаимодействия между валентными электронами и ионными остовами и вести все расчеты так, как если бы электроны были действительно свободными и без всяких ограничений могли перемещаться в любой области образца. Их полную энергию можно считать равной их кинетической энергии, а потенциальной можно пренебрегать.

Однако даже для тех металлов, для которых модель свободных электронов «работает» хорошо, известно, что на истинном распределении заряда электронов проводимости сказывается

сильный электростатический потенциал ионных остовов. Модель свободных электронов в высшей степени полезна при интерпретации экспериментов, поскольку она существенно связана с кинетическими свойствами электронов проводимости. Ниже в главах 9 и 10 мы затронем эффекты взаимодействия электронов проводимости с решеткой.

К простым металлам относят щелочные металлы (литий, натрий, калий, цезий и рубидий). Во всех металлах электроны проводимости ведут себя почти так же, как свободные электроны. Исключения составляют металлы, где имеет место перекрытие d -оболочек или где энергия электронов близка к зоне проводимости. Электроны d -оболочек обычно сильнее локализованы и менее подвижны, чем s - и p -электроны. К числу простых металлов (кроме упомянутых) относят также Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Ga, In, Tl, Zn, Cd, Hg и Pb. К числу простых не относят благородные металлы (Cu, Ag, Au), переходные металлы, лантаноиды и актиноиды.

В простых металлах электроны проводимости образуются из валентных электронов атомов, составляющих металл. В атоме натрия валентный электрон находится в $3s$ -состоянии, в металлическом состоянии этот электрон становится электроном проводимости и свободно «странствует» по кристаллу. Кристалл одновалентного металла, состоящий из N атомов, содержит N электронов проводимости и N положительных ионных остовов. Десять электронов иона Na^+ находятся последовательно в состояниях $1s$, $2s$ и $2p$ свободного иона. Распределение электронов по состояниям в ионном остове в основном точно то же, что и в атоме металла.

Ионные остовы занимают в кристалле Na лишь 15% его объема (см. рис. 7.1). Радиус свободного иона Na^+ (см. табл. 3.8) равен 0,98 Å, а в кристалле половина расстояния до ближайшего соседа составляет 1,83 Å (см. табл. 1.5).

Интерпретация свойств металлов, основанная на модели свободных электронов, была развита задолго до создания квантовой механики. На этом пути классическая теория имела ряд выдающихся успехов и одновременно несколько серьезных провалов. К успехам относился вывод закона Ома, который устанавливал связь тока с величиной электрического поля, и вывод соотношения между электропроводностью и теплопроводностью. В то же время классическая теория оказалась полностью неспособной объяснить температурное поведение теплоемкости и парамагнитной восприимчивости электронов проводимости.

Имелась и еще одна трудность. Используя классическую теорию, мы не можем объяснить, почему столь велики длины свободного пробега электронов. Самые различные эксперименты с несомненностью показывают, что электроны проводимости в металле могут свободно перемещаться, не испытывая столкновений с другими электронами проводимости или с ионными осто-

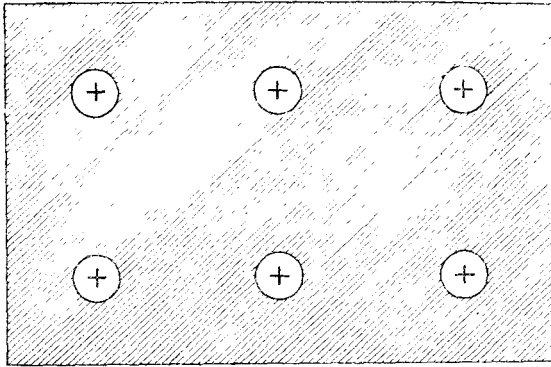


Рис. 7.1 Модель кристалла металлического натрия. Св. глыбе кружки изображают ионные остовы, т. е. ионы Na^+ ; они «погружены» в электронную жидкость, образованную электронами проводимости. Электроны проводимости — бывшие валентные электроны атомов Na. В изолированных атомах эти электроны находились в $3s$ -состоянии. Ионные остовы сохраняют 10 электронов в конфигурации $1s^2 2s^2 2p^6$. В полном объеме кристалла щелочного металла суммарный объем ионных остовов составляет относительно малую часть ($\approx 15\%$), но в благородных металлах (Cu, Ag, Au) ионные остовы относительно больше и соприкасаются один с другим. Как правило, кристаллы щелочных металлов при комнатной температуре имеют объемноцентрированную кубическую структуру, а благородные — гранецентрированную кубическую.

вами и не отклоняясь от прямолинейного пути, на расстояния, составляющие много постоянных решетки. В наиболее чистых образцах при низких температурах средняя длина свободного пробега может достигать 10^8 — 10^9 межатомных расстояний (более 1 см), что намного превышает ожидаемые классические оценки, основанные на том, что известно об атомах. Требовалось ответить на вопрос, почему конденсированная среда столь прозрачна для электронов проводимости? Почему электроны проводимости ведут себя в этом отношении как газ невзаимодействующих частиц?

Ответ на эти вопросы состоит из двух частей: а) Электроны проводимости не отклоняются ионами потому, что ионы расположены в правильной *периодической* решетке, в которой волны (в данном случае электронные волны), как во всякой периодической структуре, распространяются свободно. В гл. 2 мы уже обсуждали свободное распространение в периодических решетках рентгеновских лучей; в гл. 9 будут рассмотрены электронные волны. б) Электроны проводимости лишь редко испытывают рассеяние на других электронах проводимости. Это свойство электронов является следствием принципа Паули.

Газ свободных, невзаимодействующих электронов, подчиняющихся принципу Паули, мы будем называть *свободным электронным газом Ферми*.

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ УРОВНИ И ПЛОТНОСТЬ СОСТОЯНИЙ В ОДНОМЕРНОМ СЛУЧАЕ

Прежде всего рассмотрим поведение газа свободных электронов в одномерном случае, исходя при этом из квантовой теории и учитывая принцип Паули. Пусть движение электрона массы m ограничено прямой, имеющей длину L ; на концах этого отрезка имеются бесконечной высоты потенциальные барьеры (см. рис. 7.2). Волновая функция электрона $\psi_n(x)$ определяется уравнением Шредингера $\mathcal{H}\psi = \epsilon_n\psi$; потенциальной энергией мы пренебрегаем и поэтому гамильтониан $\mathcal{H} = p^2/2m$, где p — импульс электрона. В квантовой механике импульс p есть оператор $-\hbar \frac{d}{dx}$. Тогда

$$\mathcal{H}\psi_n = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi_n(x)}{dx^2} = \epsilon_n\psi_n, \quad (7.1)$$

где ϵ_n — энергия электрона в состоянии n , описываемом волновой функцией (орбиталью) ψ_n . Граничные условия имеют вид

$$\psi_n(0) = 0, \quad \psi_n(L) = 0, \quad (7.2)$$

в силу того, что на концах прямой имеются потенциальные барьеры бесконечной высоты. Граничные условия удовлетворяются автоматически, если волновая функция имеет синусои-

¹⁾ Мы будем пользоваться термином «орбиталь» для волновой функции, являющейся любым решением волнового уравнения системы с одним электроном. Это позволяет отличать волновую функцию, являющуюся точным решением волнового уравнения для системы N электронов, от любого приближенного решения этого уравнения. Приближенное решение можно построить, например, комбинируя N различных орбиталей, соотнося каждому из N электронов системы орбиталь, являющуюся одним из решений волнового уравнения для одного электрона. Модель электронной системы, описываемая при помощи орбиталей, является точной, если считать, что электроны вовсе не взаимодействуют между собой.

[Термин «орбиталь» в смысле, близком к указанному, широко используется в квантовой химии; в изложение своего курса физики твердого тела автор ввел его впервые в настоящем (четвертом) издании. При переводе в связи с этим возникли трудности. Такие словосочетания, как, например, «the electron in the orbital» или «each orbital can be occupied», естественные для английского языка (в буквальном переводе: «электрон в орбитали», «каждая орбиталь может быть занята»), оказываются чуждыми русской научной фразеологии. Кроме того, в этом случае (и многих подобных) автор подразумевает под термином «орбиталь» не волновую функцию, а квантовое состояние, описываемое этой волновой функцией, или энергетический уровень, соответствующий энергии этого состояния. Очевидно, что «механическое» перенесение в перевод термина «орбиталь» явно нанесло бы ущерб точности и стилю изложения. Однако в каждом конкретном случае обычно из контекста ясно, что речь идет об одноэлектронной волновой функции (состоянии, уровне), независимо даже от того, вводит автор термин «орбиталь» или нет. Таких случаев тоже достаточно. И, наконец, автор наряду с термином orbital использует термины state (состояние) и level (уровень). Все это дало переводчикам основания относительно свободно использовать в каждом конкретном случае тот русский термин, который казался наиболее подходящим. — *Прим. перев.*]

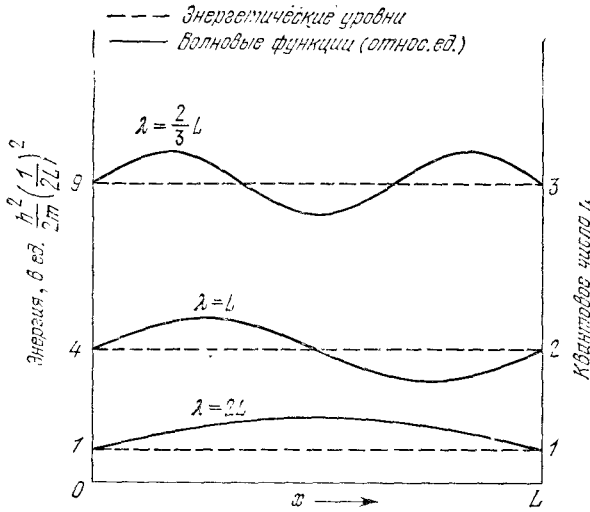


Рис. 7.2. Первые три энергетических уровня свободного электрона массы m , движение которого ограничено отрезком прямой линии длиной L . Уровни изображены пунктирными прямыми. Сплошными кривыми показаны графики волновых функций соответствующих состояний. Каждому энергетическому уровню отвечает квантовое число n , равное числу полуволн, укладывающихся на длине L (числа n показаны на правой оси ординат). Энергии уровней даны на левой оси ординат. Длины волн, выраженные в долях L , приведены у графиков соответствующих волновых функций. Энергия произвольного уровня с квантовым числом n равна $(\hbar^2/2m)(n/2L)^2$.

дальнюю форму, а n есть целое число полуволн, укладывающихся на интервале от 0 до L . Действительно,

$$\psi_n \sim \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda_n} x\right), \quad \frac{1}{2} n \lambda_n = L. \quad (7.3)$$

Итак, волновая функция

$$\psi_n = A \sin\left(\frac{n\pi}{L} x\right), \quad (7.4)$$

где A — константа. Ясно, что функция (7.4) удовлетворяет уравнению Шредингера, поскольку

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

и, следовательно, собственные значения энергии в одномерном случае даются формулой

$$\epsilon_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{L}\right)^2. \quad (7.5)$$

Энергия есть квадратичная функция квантового числа n (см. рис. 7.3).

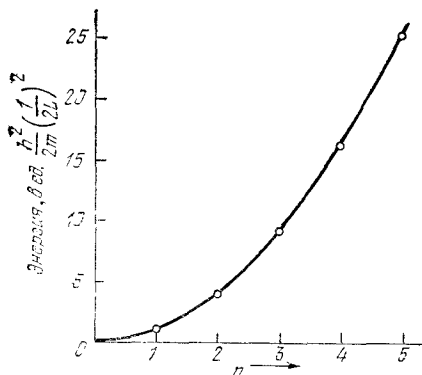


Рис. 7.3. Зависимость энергии электрона от квантового числа n (квадратичная функция) для случая одномерной модели свободных электронов.

Пусть в нашей системе на отрезке $(0, L)$ имеется N электронов. В простейшей формулировке *принцип Паули* утверждает, что *никакие два электрона в такой системе не могут иметь одинаковые квантовые числа*. Это означает, что каждая волновая функция (орбиталь) описывает состояние, которое может быть занято не более чем одним электроном¹⁾. Это утверждение справедливо для электронных систем атомов, молекул и твердых тел. В одномерном твердом теле квантовые числа электрона (в данном случае электрона проводимости) есть n и m_s , где n — целое положительное число, а число $m_s = \pm 1/2$ соответствует двум ориентациям спина. В паре состояний (орбиталей), имеющих общее квантовое число n , электроны находятся в разных состояниях: один со спином «вверх», другой со спином «вниз». Если в системе восемь электронов, то в основном состоянии системы заполнение индивидуальных состояний, описываемых орбиталями, будет соответствовать следующей таблице:

n	1	1	2	2	3	3	4	4	5	5
m_s	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓
Наличие электрона	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0

Обозначим через n_F квантовое число наивысшего занятого энергетического уровня; отсчет заполненных уровней мы ведем снизу (от дна, отвечающего значению $n = 1$) и, продвигаясь далее вверх, заполняем электронами уровень за уровнем до тех

¹⁾ Число волновых функций (орбиталей), отвечающих данной величине энергии, может быть больше единицы. Число волновых функций (орбиталей), описывающих состояния с одинаковой энергией, называется *вырождением*.

пор, пока не будут размещены все N электронов. Удобно предположить, что N — четное число. Тогда число n_F , т. е. число n для высшего заполненного уровня, определится условием $2n_F = N$.

Энергию Ферми ε_F мы определяем как энергию электронов на высшем еще заполненном уровне. Согласно (7.5) при $n = n_F$ в одномерном случае имеем:

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n_F \pi}{L} \right)^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{N\pi}{2L} \right)^2. \quad (7.6)$$

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ФЕРМИ — ДИРАКА

Основное состояние системы — это состояние при абсолютном нуле. Что будет происходить при повышении температуры? Эта задача принадлежит к числу стандартных задач элементарной статистической механики, и ее решением (см. Приложение Е) в данном случае является функция распределения Ферми — Дирака. Кинетическая энергия электронного газа увеличивается при повышении температуры; при этом некоторые энергетические уровни, которые при абсолютном нуле были вакантными, оказываются занятыми, и одновременно часть уровней, которые при абсолютном нуле были заняты, становятся вакантными. Эту

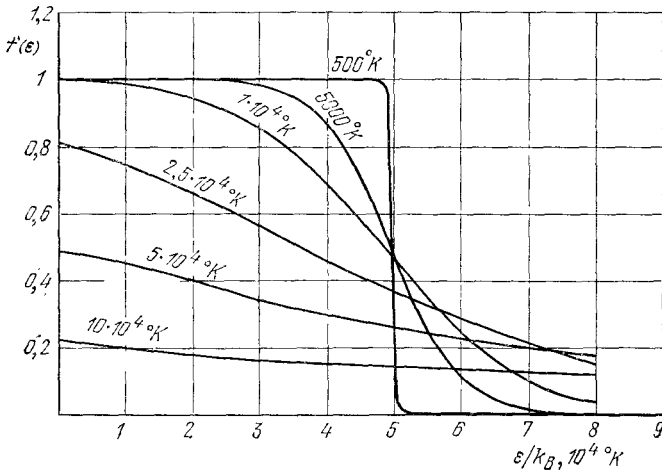


Рис. 7.4. Функция распределения Ферми — Дирака при различных температурах для случая $T_F \equiv \varepsilon_F/k_B = 50\,000\text{ }^\circ\text{K}$. Графики относятся к случаю трехмерного электронного газа. Полное число частиц постоянно и не зависит от температуры. (B. Feldman.)

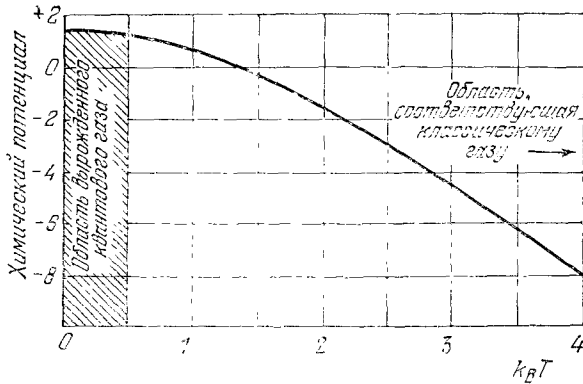


Рис. 7.5. Температурная зависимость химического потенциала для газа невзаимодействующих фермионов (трехмерный случай). Для удобства построения графика концентрация частиц выбрана такой, что $\mu(0) \equiv \epsilon_F = (3/2)^{2/3}$.

ситуацию иллюстрирует рис. 7.4, где изображены графики функции

$$f(\epsilon) = \frac{1}{e^{(\epsilon - \mu)/k_B T} + 1}. \quad (7.7)$$

Это функция распределения Ферми — Дирака, которая дает вероятность того, что в состоянии теплового равновесия идеального электронного газа при температуре T состояние с энергией ϵ занято электроном.

Величина μ является функцией температуры; в каждой конкретной задаче величина μ определяется из условия постоянства полного числа электронов в системе, т. е. из условия, что число электронов равно N ¹⁾. При абсолютном нуле $\mu = \epsilon_F$, так как в пределе $T \rightarrow 0$ функция $f(\epsilon)$ изменяется скачком от значения, равного 1 (заполненный уровень), до значения 0 (вакантный уровень) при $\epsilon = \epsilon_F = \mu$. При любой температуре $T > 0$ при $\epsilon = \mu$ функция $f(\epsilon)$ равна 1/2, поскольку знаменатель (7.7) при

¹⁾ Если ϵ_i — один из разрешенных уровней, то при любой температуре должно иметь место равенство

$$\sum_i f(\epsilon_i) = N,$$

или в интегральной форме:

$$\int_0^{\infty} d\epsilon f(\epsilon) \mathcal{D}(\epsilon) = N,$$

где $\mathcal{D}(\epsilon)$ — функция плотности состояний, определенная ниже в основном тексте.

$\varepsilon = \mu$ равен 2. Величина μ называется *химическим потенциалом*¹⁾; при абсолютном нуле химический потенциал, как легко видеть, равен энергии Ферми. При низких температурах величина μ близка к значению ε_F (см. рис. 7.5).

Приведенные соображения делают очевидным введенное выше определение энергии Ферми как энергии наиболее высокого занятого электронами состояния при абсолютном нуле.

Область функции распределения, соответствующая большим значениям энергии («хвост» распределения), когда $\varepsilon - \mu \gg k_B T$, отвечает большим значениям экспоненты в знаменателе (7.7); тогда единицей в знаменателе можно пренебречь и приближенно положить $f(\varepsilon) \approx \exp[(\mu - \varepsilon)/k_B T]$. Эта функция практически близка к классической функции распределения Больцмана.

СВОБОДНЫЙ ЭЛЕКТРОННЫЙ ГАЗ В ТРЕХМЕРНОМ СЛУЧАЕ

Уравнение Шредингера для свободной частицы в трехмерном случае имеет следующий вид:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (7.8)$$

Если электроны заключены в ограниченном объеме, имеющем форму куба со стороной L , то решением уравнения (7.8) будет функция, представляющая собой аналог волновой функции (7.4) для одномерного случая, а именно:

$$\psi_{\mathbf{n}}(\mathbf{r}) = A \sin\left(\frac{\pi n_x}{L} x\right) \sin\left(\frac{\pi n_y}{L} y\right) \sin\left(\frac{\pi n_z}{L} z\right), \quad (7.9)$$

где n_x, n_y, n_z — положительные целые числа. Это стоячая волна.

Удобно ввести также волновые функции, которые удовлетворяют периодическим граничным условиям, подобно тому как это сделано для фононов в гл. 6. Потребуем, чтобы волновые функции были периодическими функциями по x, y и z с периодом L , т. е.

$$\psi(x + L, y, z) = \psi(x, y, z), \quad (7.10)$$

и аналогичные условия для координат y и z . Волновые функции, удовлетворяющие уравнению Шредингера для свободной

¹⁾ При наличии внешнего поля ε изменяется, и μ тоже изменяется. Это новое значение μ обычно называют электрохимическим потенциалом. Термин «химический потенциал» часто сохраняют для величины, являющейся разностью между электрохимическим потенциалом и потенциальной энергией частицы, приобретаемой во внешнем поле. Такое словупотребление обычно применяется в физике полупроводников при описании полупроводниковых приборов с электронно-дырочными переходами. В книге автора [1] понятия «химический потенциал» и «электрохимический потенциал» не различаются.

частицы (7.8) и периодическим граничным условиям (7.10), представляют собой бегущие плоские волны:

$$\boxed{\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}}, \quad (7.11)$$

при условии, что компоненты волнового вектора \mathbf{k} принимают следующий набор значений:

$$k_x = 0; \pm \frac{2\pi}{L}; \pm \frac{4\pi}{L}; \dots \quad (7.12)$$

и аналогичные наборы для k_y и k_z . Иначе говоря, любая компонента вектора \mathbf{k} имеет вид $2n\pi/L$, где n — целое положительное или отрицательное число. Компоненты \mathbf{k} являются квантовыми числами рассматриваемой задачи наряду с квантовыми числами m_s , задающими направление спина. Нетрудно убедиться в том, что при значениях k_x , задаваемых набором (7.12), условия (7.10) удовлетворяются; действительно,

$$\begin{aligned} \exp[ik_x(x+L)] &= \exp[i2n\pi(x+L)/L] = \\ &= \exp(i2n\pi x/L) \exp(i2n\pi) = \exp(i2n\pi x/L) = \exp(ik_x x). \end{aligned} \quad (7.13)$$

Подставляя (7.11) в (7.8), получим:

$$\epsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2), \quad (7.14)$$

т. е. собственные значения энергии $\epsilon_{\mathbf{k}}$ состояний с волновым вектором \mathbf{k} .

Величина (длина) волнового вектора связана с длиной волны λ известным соотношением

$$k = 2\pi/\lambda. \quad (7.15)$$

Импульсу \mathbf{p} в квантовой механике отвечает оператор $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$; если подействовать этим оператором на волновую функцию (орбиталь), описывающую состояние (7.11), то получим:

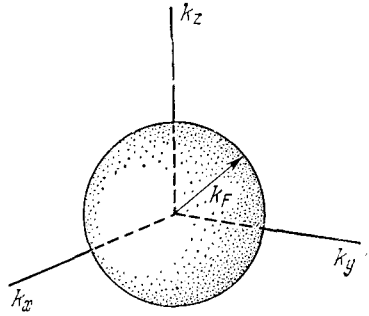
$$\hat{\mathbf{p}}\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = -i\hbar\nabla\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \hbar\mathbf{k}\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (7.16)$$

Отсюда следует, что плоская волна $\Psi_{\mathbf{k}}$ является собственной функцией оператора импульса $\hat{\mathbf{p}}$, причем собственными значениями оператора импульса служат $\hbar\mathbf{k}$. Скорость частицы в состоянии с волновым вектором \mathbf{k} определяется соотношением

$$\mathbf{v} = \hbar\mathbf{k}/m. \quad (7.17)$$

В основном состоянии системы из N свободных электронов занятые состояния можно описывать точками внутри сферы в \mathbf{k} -пространстве. Энергия, соответствующая поверхности этой сферы, является энергией Ферми. Волновые векторы, «упирающиеся» в поверхность этой сферы, имеют длины, равные k_F , а

Рис. 7.6. В системе из N свободных электронов в основном состоянии занятые индивидуальные электронные состояния (точки в \mathbf{k} -пространстве) занимают сферическую область с радиусом k_F . Этот радиус определяется соотношением $\epsilon_F = \hbar^2 k_F^2 / 2m$, где ϵ_F — энергия электрона с волновым вектором длиной k_F , оканчивающимся на поверхности сферы.



сама поверхность называется поверхностью Ферми (в данном случае она является сферой, см. рис. 7.6). Следовательно, для энергии Ферми ϵ_F имеем:

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2. \quad (7.18)$$

Из условий для k_x, k_y, k_z (7.12) вытекает, что каждому разрешенному волновому вектору, т. е. каждой тройке квантовых чисел k_x, k_y, k_z , отвечает элемент объема в \mathbf{k} -пространстве величиной $(2\pi/L)^3$. Поэтому в сфере объемом $4\pi k_F^3/3$ число точек, описывающих разрешенные состояния, равно числу ячеек объемом $(2\pi/L)^3$, и поэтому число разрешенных состояний равно

$$2 \frac{4\pi k_F^3/3}{(2\pi/L)^3} = \frac{V}{3\pi^2} k_F^3 = N, \quad (7.19)$$

где множитель 2 в левой части учитывает два допустимых значения спинового квантового числа m_s для каждого разрешенного значения \mathbf{k} . Полное число состояний мы положили равным числу электронов N . Итак, из (7.19) имеем:

$$k_F = \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{1/3}. \quad (7.20)$$

Отметим, что радиус сферы Ферми k_F зависит лишь от концентрации частиц N/V и не зависит от массы m . Подставляя (7.20) в (7.18), получим энергию Ферми ϵ_F :

$$\boxed{\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{2/3}}. \quad (7.21)$$

Это соотношение устанавливает зависимость энергии Ферми от концентрации электронов N/V и от их массы m . Для скорости электронов на поверхности Ферми v_F из (7.17) получим:

$$v_F = \frac{\hbar k_F}{m} = \frac{\hbar}{m} \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{1/3}. \quad (7.22)$$

Параметры поверхности Ферми ряда металлов, вычисленные для модели свободных электронов

[Все значения приведены для комнатной температуры, за исключением Na, K, Rb, Cs (при 5°K) и Li (при 78°K)].

Пояснение: Концентрация электронов N/V определяется произведением валентности металла на число атомов в 1 см^3 (из табл. 1.5). Если выразить k_F в см^{-1} , v_F — в см/сек , V — в см^3 , то получим следующие соотношения:

$$k_F = (3\pi^2 N/V)^{1/3} = (29,699 N/V)^{1/3}; v_F = \hbar k_F / m = 1,157 k_F; e_F = 1/2 m v_F^2, \text{ или, если}$$

$$e_F \text{ выразить в эВ, то } e_F (\text{эВ}) = 0,284 \cdot 10^{-15} v_F^2; T_F (\text{°K}) = 1,16 \cdot 10^4 e_F (\text{эВ}).$$

Валентность	Металл	Концентрация электронов N/V , см^{-3}	Параметр r_s *)	Волновой вектор Ферми k_F , см^{-1}	Скорость Ферми v_F , см/сек	Энергия Ферми e_F , эВ	Температура Ферми $T_F = e_F/k_B$, °K
1	Li	$4,70 \times 10^{22}$	3,25	$1,11 \times 10^8$	$1,29 \times 10^8$	4,72	$5,48 \times 10^4$
	Na	2,65	3,93	0,92	1,07	3,23	3,75
	K	1,40	4,85	0,75	0,86	2,12	2,46
	Rb	1,15	5,20	0,70	0,81	1,85	2,15
	Cs	0,91	5,63	0,64	0,75	1,58	1,83
	Cu	8,45	2,67	1,36	1,57	7,00	8,12
	Ag	5,85	3,02	1,20	1,39	5,48	6,36
	Au	5,90	3,61	1,20	1,39	5,51	6,39
2	Be	24,2	1,88	1,93	2,23	14,14	16,41
	Mg	8,60	2,65	1,37	1,58	7,13	8,27
	Ca	4,60	3,27	1,11	1,28	4,68	5,43
	Sr	3,56	3,56	1,32	1,18	3,95	4,58
	Ba	3,20	3,69	0,98	1,13	3,65	4,24
	Zn	13,10	2,31	1,57	1,82	9,39	10,90
	Cd	9,28	2,59	1,40	1,62	7,46	8,66
3	Al	18,06	2,07	1,75	2,02	11,63	13,49
	Ga	15,30	2,19	1,65	1,91	10,35	12,01
	In	11,49	2,41	1,50	1,74	8,60	9,98
4	Pb	13,20	2,30	1,57	1,82	9,37	10,87
	Sn (w)	14,48	2,23	1,62	1,88	10,03	11,64

*) Безразмерный параметр $r_s = r_0/a_H$, где a_H — боровский радиус ($0,529 \cdot 10^{-8}$ см), а r_0 — радиус сферы, содержащей один электрон.

Значения k_F , v_F и ϵ_F , вычисленные для ряда металлов, приведены в табл. 7.1. Там же приведены и значения температуры Ферми T_F , определяемой отношением ϵ_F/k_B (величина T_F не имеет, разумеется, никакого отношения к температуре электронного газа!).

Выведем теперь выражение для числа состояний на единичный энергетический интервал $\mathcal{D}(\epsilon)$, часто называемого плотностью состояний. Используем (7.21) для нахождения полного числа состояний с энергией меньшей или равной ϵ_F :

$$N = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2m\epsilon_F}{\hbar^2} \right)^{3/2}, \quad (7.23)$$

так что для плотности состояний при энергии Ферми получим:

$$\mathcal{D}(\epsilon_F) \equiv \frac{dN}{d\epsilon_F} = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \epsilon_F^{1/2}. \quad (7.24)$$

Этот результат можно получить из (7.23) в более простой форме:

$$\ln N = \frac{3}{2} \ln \epsilon_F + \text{const}; \quad \frac{dN}{N} = \frac{3}{2} \frac{d\epsilon_F}{\epsilon_F}, \quad (7.25)$$

откуда

$$\mathcal{D}(\epsilon_F) \equiv \frac{dN}{d\epsilon_F} = \frac{3N}{2\epsilon_F}. \quad (7.25)$$

С точностью до коэффициента порядка единицы число состояний на единичный энергетический интервал вблизи энергии Ферми равно отношению числа электронов проводимости к энергии Ферми.

Эти результаты верны также и для свободных электронов, для которых ϵ пропорционально k^2 . Мы можем исходить из общего выражения для $\epsilon(k)$ и действовать в полной аналогии с расчетом, примененным при выводе (6.34), т. е. записать $\mathcal{D}(\epsilon)$ в виде

$$\mathcal{D}(\epsilon) = \frac{2V}{(2\pi)^3} \int \frac{dS_\epsilon}{|\text{grad}_k \epsilon|}, \quad (7.26)$$

где множитель 2 учитывает две возможные ориентации спина, V — объем образца, dS_ϵ — площадь элементарной площадки на поверхности постоянной энергии ϵ .

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ЭЛЕКТРОННОГО ГАЗА

Проблема теплоемкости электронов проводимости на раннем этапе развития электронной теории металлов оказалась для этой теории непреодолимо трудной. Классическая статистическая механика предсказывала, что на свободную точечную частицу

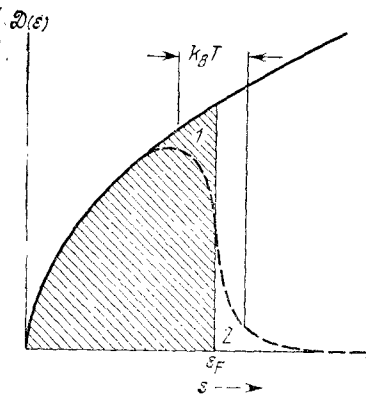


Рис. 7.7. Плотность состояний $\mathcal{D}(\varepsilon)$ как функция энергии ε для газа свободных электронов в трехмерном случае. Заштрихованная область ограничивает состояния, занятые при абсолютном нуле (ε энергиями от 0 до ε_F). Пунктирная кривая соответствует области энергий шириной $k_B T$, где плотность состояний равна $f(\varepsilon, T)\mathcal{D}(\varepsilon)$, и описывает характер заполнения состояний электронами при некоторой конечной температуре $T > 0$, но такой, что $k_B T \ll \varepsilon_F$. При повышении температуры системы от 0 до T средняя энергия электронов возрастает за счет термического возбуждения электронов из области 1 в область 2.

должна приходиться теплоемкость, равная $\frac{3}{2}k_B$, где k_B — постоянная Больцмана. Если каждый из N атомов металла «одалживает» в электронный газ один валентный электрон и эти электроны свободно движутся в металле, то вклад электронов в теплоемкость металла в целом должен составлять $\frac{3}{2}Nk_B$. Однако эксперименты показывали, что электронный вклад в теплоемкость при комнатной температуре составляет обычно не более 1/100 от указанной величины. Это вопиющее расхождение теории и опыта приводило в отчаяние исследователей того времени, например Лорентца. Как может быть, рассуждали они, электроны, участвующие в процессах электрической проводимости так, как будто они свободно движутся, в то же время фактически не имеют вклада в теплоемкость? Ответ на этот вопрос мог сыграть роль лишь после открытия принципа Паули и функции распределения Ферми.

Ферми получил правильное выражение и поэтому с полным основанием писал: «Можно утверждать, что теплоемкость при абсолютном нуле обращается в нуль, а при низких температурах пропорциональна абсолютной температуре».

Когда мы нагреваем образец от абсолютного нуля, не каждый электрон в нем приобретает энергию $\sim k_B T$, как следовало бы согласно классической теории газов; испытывают тепловое возбуждение и, следовательно, приобретают энергию лишь электроны, находящиеся в состояниях с энергиями в интервале $k_B T$ вблизи уровня Ферми. Количество приобретаемой этими электронами избыточной энергии само порядка $k_B T$, как и показано на рис. 7.7. Это сразу позволяет дать качественное решение проблемы теплоемкости газа электронов проводимости. Если N — полное число электронов, то тепловое возбуждение при повышении температуры от 0 до T может испытывать лишь часть их порядка отношения T/T_F , потому что приблизительно именно такая их доля обладает энергиями в энергетическом интервале $k_B T$ в верхней части энергетического распределения. Каждый

из $N T / T_F$ электронов обладает избыточной тепловой энергией порядка $k_B T$, а полная энергия ΔE теплового возбуждения электронов составляет величину порядка

$$\Delta E \approx \frac{N T}{T_F} k_B T.$$

Электронную теплоемкость C_{el} получим обычным путем, взяв производную по абсолютной температуре:

$$C_{el} = \frac{\partial \Delta E}{\partial T} \approx N k_B \frac{T}{T_F}; \quad (7.27)$$

видно, что электронная теплоемкость прямо пропорциональна температуре T , в полном соответствии с результатами экспериментов (обсуждение будет дано в следующем разделе). При комнатной температуре величина C_{el} согласно (7.27) много меньше значения $^{3/2} N k_B$, даваемого классической теорией, причем составляет примерно 1/100 этого значения или меньше, если положить $T_F \sim 5 \cdot 10^4$ град (см. табл. 7.1: типичное значение отношения $\varepsilon_F / k_B \equiv T_F \sim 5 \cdot 10^4$ °K).

Получим теперь более точное выражение для электронной теплоемкости, справедливое для области низких температур; низкими будем считать температуры, удовлетворяющие условию $k_B T \ll \varepsilon_F$. Путь расчета прост, но остроумен. Полное изменение ΔE (увеличение) энергии системы N электронов (см. рис. 7.7) при повышении температуры от 0 до T состоит из двух частей:

$$\Delta E = \int_0^{\infty} f(\varepsilon) \varepsilon \mathcal{D}(\varepsilon) d\varepsilon - \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon \mathcal{D}(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (7.28)$$

Здесь $f(\varepsilon)$ — функция распределения Ферми — Дирака (7.7), $\mathcal{D}(\varepsilon)$ — число состояний на единичный энергетический интервал. Число частиц

$$N = \int_0^{\infty} f(\varepsilon) \mathcal{D}(\varepsilon) d\varepsilon$$

умножим на ε_F ; получим:

$$\varepsilon_F N = \varepsilon_F \int_0^{\infty} f(\varepsilon) \mathcal{D}(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (7.29)$$

Теперь продифференцируем (7.28) и (7.29) по T :

$$C_{el} = \frac{\partial \Delta E}{\partial T} = \int_0^{\infty} \varepsilon \mathcal{D}(\varepsilon) \frac{\partial f}{\partial T} d\varepsilon, \quad (7.30)$$

$$0 = \varepsilon_F \frac{\partial N}{\partial T} = \int_0^{\infty} \varepsilon_F \mathcal{D}(\varepsilon) \frac{\partial f}{\partial T} d\varepsilon \quad (7.31)$$

и вычтем (7.31) из (7.30); тогда для электронной теплоемкости получим:

$$C_{el} = \frac{\partial \Delta E}{\partial T} = \int_0^{\infty} (\varepsilon - \varepsilon_F) \frac{\partial f}{\partial T} \mathcal{D}(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (7.32)$$

При низких температурах ($k_B T / \varepsilon_F < 0,01$), для которых и ведется рассмотрение, производная $\partial f / \partial T$ велика только при энергиях ε , близких к ε_F , и поэтому вместо функции $\mathcal{D}(\varepsilon)$ можно взять ее значение при $\varepsilon = \varepsilon_F$ и вывести ее из-под знака интеграла; получим:

$$C_{el} \approx \mathcal{D}(\varepsilon_F) \int_0^{\infty} (\varepsilon - \varepsilon_F) \frac{\partial f}{\partial T} d\varepsilon. \quad (7.33)$$

Изучение графиков на рис. 7.4 дает основания предположить¹⁾, что в приближении первого порядка по T в выражении для функции распределения (7.7) химический потенциал μ можно заменить постоянной величиной — энергией Ферми ε_F , положив $\varepsilon_F \equiv \mu(0)$. Тогда

$$\frac{\partial f}{\partial T} = \frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{k_B T^2} \cdot \frac{\exp\{(\varepsilon - \varepsilon_F)/k_B T\}}{[\exp\{(\varepsilon - \varepsilon_F)/k_B T\} + 1]^2};$$

вводя далее сокращенное обозначение

$$x \equiv (\varepsilon - \varepsilon_F)/k_B T,$$

можно переписать (7.33) в следующей форме:

$$C_{el} = \mathcal{D}(\varepsilon_F) (k_B^2 T) \int_{-\varepsilon_F/k_B T}^{\infty} x^2 \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} dx. \quad (7.34)$$

Поскольку величина e^x в подынтегральном выражении при $x = -\varepsilon_F/k_B T$ пренебрежимо мала, то нижний предел в интеграле можно без опасений заменить на $-\infty$. Получающийся в результате определенный интеграл принадлежит к числу табличных²⁾:

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^2 \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} dx = \frac{\pi^2}{3}, \quad (7.35)$$

¹⁾ Проведенный вывод был предложен Дж. Твиделлом (J. Twidell) в частном сообщении автору.

²⁾ Заметим, кстати, что подынтегральная функция является четной функцией x (см. также книгу автора [1]).

и, следовательно, для C_{el} получим:

$$C_{el} = \frac{1}{3} \pi^2 \mathcal{D}(\varepsilon_F) k_B^2 T. \quad (7.36)$$

Из (7.25) для свободного электронного газа имеем:

$$\mathcal{D}(\varepsilon_F) = \frac{3N}{2\varepsilon_F} = \frac{3N}{2k_B T_F}, \quad (7.37)$$

где $k_B T_F \equiv \varepsilon_F$. Спиновое вырождение в (7.37) уже учтено. Из (7.36) нетрудно, используя (7.37), получить еще одно выражение для C_{el} :

$$C_{el} = \frac{1}{2} \pi^2 N k_B \cdot \frac{k_B T}{\varepsilon_F} = \frac{1}{2} \pi^2 N k_B \frac{T}{T_F}, \quad (7.38)$$

которое находится в полном согласии с полученным ранее качественным результатом (7.27).

Экспериментальные данные по электронной теплоемкости металлов. При температурах много ниже температуры Дебая и тем более значительно ниже температуры Ферми теплоемкость металлов (при постоянном объеме) может быть записана в виде суммы из двух членов, один из которых описывает вклад электронов проводимости, а второй — вклад решетки:

$$C = \gamma T + AT^3,$$

где γ и A — постоянные, характерные для данного материала; явный вид γ ясен из формулы (7.36), а вид A дается полученной ранее формулой (6.47).

Электронная часть теплоемкости (первый член) линейно зависит от температуры T и поэтому доминирует при достаточно низких температурах. Полученные экспериментально значения C удобно интерпретировать, строя график зависимости величины C/T от T^2 :

$$\frac{C}{T} = \gamma + AT^2. \quad (7.39)$$

Удобство состоит в том, что при таком построении экспериментальные точки располагаются вдоль прямой, наклон которой (тангенс угла с осью абсцисс) как раз оказывается равным постоянной A , а точка пересечения продолжения этой прямой с осью ординат дает непосредственно величину γ . Такая прямая для калия, построенная по данным эксперимента, показана на рис. 7.8. Схема установки, которая использовалась для этих измерений, приведена на рис. 7.9.

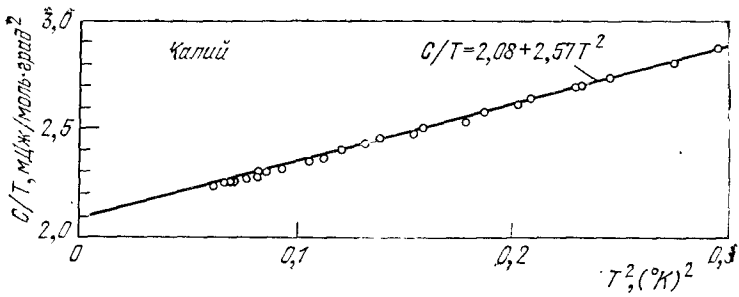


Рис. 7.8. Результаты измерений теплоемкости калия: график зависимости C/T от T^2 . Экспериментальные точки на графике нанесены по данным адиабатического размагничивания [2].

Экспериментальные значения γ (отнесенные к одному молю) для ряда металлов даны в табл. 7.2. Значения температур Дебая θ , определенные по измеренным значениям постоянной A , были даны в табл. 6.1.

Приведенные значения постоянной γ (на один моль), если и расходятся с истинными, то не более, чем на 2%.

Наблюдаемые значения γ_{obs} дают некоторое среднее, но оно часто оказывается не слишком близким к теоретическому значению γ_{free} , вычисленному по формуле (7.38) для свободных

ТАБЛИЦА 7.2

Значения постоянной γ в выражении $C_{el} = \gamma T$ для электронной теплоемкости металлов

Li		Be												B	C	N
1 63	0 17															
0 749	0 500															
2 18	0 34															
Na		Mg												Al	Si	P
1 38	1 3											1 35				
1 094	0 992											0 912				
1 26	1 3											1 43				
K		Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn(γ)	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	
2 08	2 9	10 7	3 35	9 26	1 40	9 20	4 98	4 73	7 02	0 595	0 64	0 596		0 19		
1 668	1 511									0 503	0 753	1 025				
1 25	1 9									1 38	0 65	0 58				
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn(γ)	Sb		
2 41	3 6	10 2	2 80	7 79	2 0	—	3 3	4 9	9 42	0 646	0 688	1 69	1 73	0 11		
1 911	1 790									0 645	0 948	1 233	1 410			
1 26	2 0									1 00	0 73	1 37	1 25			
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg(γ)	Tl	Pb	Bi		
3 20	2 7	10.	2 16	5 9	1 3	2 3	2 4	3 1	6 8	0 729	1 79	1 47	2 98	0 008		
2 238	1 937									0 642	0 952	1 29	1 509			
1 43	1 4									1 14	1 68	1 14	1 97			

Данные взяты из сводки Н. Филлипса и Н. Пирлмана.

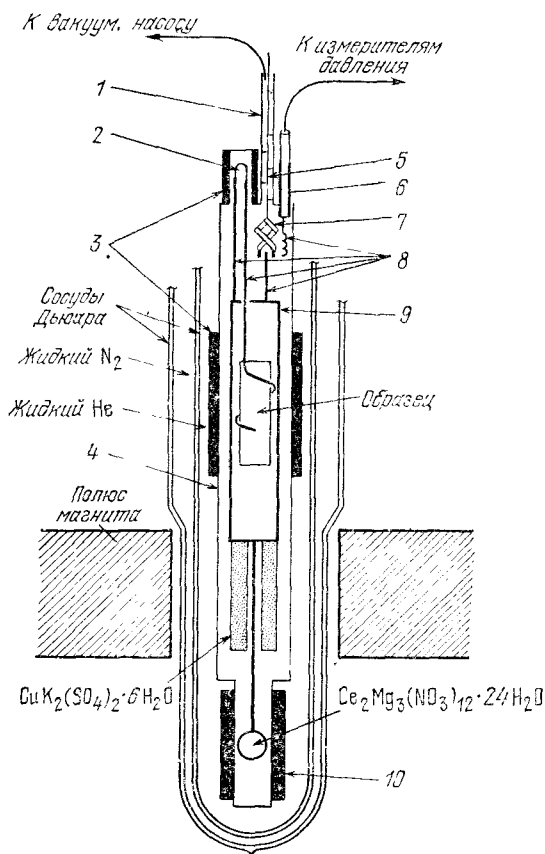


Рис. 7.9. Устройство установки для измерения теплоемкости в интервале температур от $0,05^\circ K$ до $1^\circ K$. Механический тепловой ключ используется для охлаждения образца и парамагнитной соли до $1^\circ K$ путем испарения жидкого гелия. Температуры ниже $1^\circ K$ достигаются путем адиабатического размагничивания (см. гл. 15) соли $CuK_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ и определяются из измерений магнитной восприимчивости другой соли $Ce_2Mg_3(NO_3)_{12} \cdot 24H_2O$, поскольку в данной области температур восприимчивость этой соли следует закону Кюри. Тепловой контакт между образцом и парамагнитной солью осуществляется при помощи сверхпроводящего теплового ключа изготовленного из свинцовой проволоки, которая в нормальном (не сверхпроводящем) состоянии является хорошим проводником тепла, а в сверхпроводящем состоянии — плохим; регулировка производится изменением величины тока в сверхпроводящем соленоиде, внутри которого помещен образец. Термометр сопротивления, проградуированный по магнитному термометру, и электроннагреватель соединены непосредственно с образцом.

1 — отражатель излучения; 2 — сверхпроводящий тепловой ключ; 3 — сверхпроводящие соленоиды; 4 — стенка вакуумной камеры; 5 — подвес механического теплового ключа; 6 — баллон, датчик давления пара; 7 — механический тепловой ключ; 8 — тепловые соединения (из меди); 9 — медный экран; 10 — катушка, датчик для измерения восприимчивости,

электронов массы m (на один моль):

$$\gamma_{\text{free}} = \frac{1}{3} \pi^2 \mathcal{D}(\epsilon_F) k_B^2 = \frac{\pi^2 N_0 k_B^2 z}{2\epsilon_F}, \quad (7.40)$$

где N_0 — число Авогадро, а z — валентность элемента. Обычно для описания степени отклонения электронной теплоемкости реальной системы электронов проводимости в металле от модели газа свободных электронов вводят отношение *термической эффективной массы* электрона m_{th}^* к массе электрона m , которое определяется отношением экспериментального значения γ_{obs} к теоретическому значению γ_{free} (для свободных электронов):

$$\frac{m_{\text{th}}^*}{m} \equiv \frac{\gamma_{\text{obs}}}{\gamma_{\text{free}}}. \quad (7.41)$$

Это соотношение возникает вполне естественно, поскольку ϵ_F в выражении (7.40) для γ обратно пропорционально массе электрона и, следовательно, $\gamma \sim m$. Значения отношения (7.41) приведены в табл. 7.2. Отклонения величины отношения m_{th}^*/m от единицы обусловлены следующими эффектами.

1. Взаимодействие электронов проводимости с периодическим потенциалом неподвижной (жесткой) кристаллической решетки. Эффективную массу электрона в таком потенциальном поле называют зонной эффективной массой. Она рассматривается в главах 9 и 10.

2. Взаимодействие электронов проводимости с фононами. Электрон «стремится» поляризовать или исказить кристаллическую решетку вокруг себя, так что движущийся электрон как бы «тянет за собой» ионы, встречающиеся на его пути, что проявляется в возрастании его эффективной массы¹⁾. В ионных кристаллах это явление носит название поляронного эффекта (т. е. проявляется в образовании поляронов; см. гл. 11).

3. Взаимодействие электронов проводимости между собой. Движущийся электрон действует на электроны окружающего его электронного газа, что также приводит к возрастанию его эффективной массы. Эффекты взаимодействия между электронами обычно описываются в рамках теории ферми-жидкости Ландау.

Ферми-жидкость. Ферми-газ есть система невзаимодействующих одинаковых частиц, подчиняющихся принципу Паули. Та же система с взаимодействием называется *ферми-жидкостью*. Электроны проводимости в металле образуют ферми-жидкость; жидкий He^3 также является ферми-жидкостью.

¹⁾ См., например, подробное рассмотрение свойств Zn и Cd в работе Аллена и др. [3].

Теория ферми-жидкости разработана Ландау [4]¹⁾. Цель теории — объяснить с единой точки зрения влияние взаимодействия между частицами на свойства системы фермионов. Результаты теории выражаются через макроскопические параметры, которые иногда могут быть вычислены «из первых принципов», а иногда могут быть определены экспериментально²⁾.

Теория ферми-жидкости Ландау дает хорошие результаты при учете низколежащих одночастичных возбуждений системы взаимодействующих электронов. Эти одночастичные возбуждения называются *квазичастицами*. Они однозначно соответствуют одночастичным возбуждениям свободного электронного газа. Квазичастицу можно представлять себе как дискретную частицу, окруженную облаком возмущенного электронного газа. Одно лишь кулоновское взаимодействие в электронном газе должно изменить эффективную массу электрона; в щелочных металлах эффективная масса электронов возрастает примерно на 25%. В других металлах, у которых параметр r_s (см. табл. 7.1) меньше, чем у щелочных, возрастание эффективной массы, связанное с наличием кулоновского взаимодействия, может быть несколько меньше (оставаясь положительным), а у некоторых металлов эффективная масса может даже оказаться несколько меньше массы свободного электрона.

Теория предсказывает возможность двух типов коллективных возбуждений (волн), распространяющихся в ферми-жидкости³⁾; один из этих типов назвали нулевым звуком (в этом случае возбуждения связаны с отклонением формы поверхности Ферми от сферической), второй тип аналогичен спиновым волнам (см. гл. 16).

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ЗАКОН ОМА

Импульс свободного электрона связан с волновым вектором соотношением (7.17):

$$m\mathbf{v} = \hbar\mathbf{k}. \quad (7.42)$$

Со стороны электрического поля \mathbf{E} и магнитного поля \mathbf{B} на электрон⁴⁾ действует сила \mathbf{F} , равная $-e\left(\mathbf{E} + \frac{1}{c}\mathbf{v} \times \mathbf{B}\right)$, и поэтому по второму закону Ньютона уравнение движения электрона имеет вид

$$(СГС) \quad \boxed{\mathbf{F} = m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt} = -e\left(\mathbf{E} + \frac{1}{c}\mathbf{v} \times \mathbf{B}\right)}. \quad (7.43)$$

¹⁾ См. также книгу Пайнса и Нозьера [5].

²⁾ См., например, анализ свойств Na и K в работах Райса [6].

³⁾ См. работы Л. Д. Ландау [4].

⁴⁾ Заряд электрона обозначим $-e$, заряд протона e .

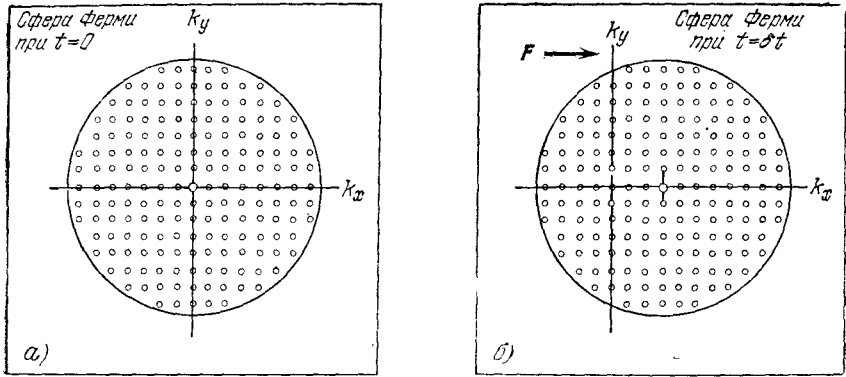


Рис. 7.10. а) Двумерная схема поверхности Ферми (светлые точки изображают точки в \mathbf{k} -пространстве, т.е. разрешенные состояния, занятые электронами), когда электронный газ находится в наинизшем энергетическом состоянии (при 0°K). Суммарный полный импульс равен нулю, поскольку для каждого занятого состояния с волновым вектором \mathbf{k} имеется занятое состояние с волновым вектором $-\mathbf{k}$. б) Под действием постоянной силы \mathbf{F} , действующей в течение промежутка времени δt , каждый электрон, находившийся до включения силы в состоянии с волновым вектором \mathbf{k} , изменит свое состояние так, что его волновой вектор увеличится на $\delta\mathbf{k} = \mathbf{F}\delta t/\hbar$. Это эквивалентно смещению сферы Ферми, как целого, на «расстояние» $\delta\mathbf{k}$. Теперь полный импульс равен $N\hbar\delta\mathbf{k}$, если число имеющихся в системе электронов равно N . Включение постоянного внешнего поля (силы \mathbf{F}) увеличивает энергию системы на величину $N(\hbar\delta\mathbf{k})^2/2m$.

В отсутствие столкновений внешнее постоянное электрическое поле однородно смещает все точки сферы Ферми в \mathbf{k} -пространстве (см. рис. 7.10). Мы проинтегрируем (7.43) при $\mathbf{V} = 0$; получим:

$$\mathbf{k}(t) - \mathbf{k}(0) = -\frac{e\mathbf{E}}{\hbar}t. \quad (7.44)$$

Если поле \mathbf{E} включено в момент времени $t = 0$, то электроны электронного газа, заполнявшие сферу Ферми в момент включения поля так, что ее центр находился в начале координат \mathbf{k} -пространства, спустя время δt окажутся в других точках \mathbf{k} -пространства; они по-прежнему заполняют сферу, но теперь ее центр окажется смещенным из начала координат на «расстояние» $\delta\mathbf{k}$, причем

$$\delta\mathbf{k} = -e\mathbf{E}\delta t/\hbar. \quad (7.45)$$

Вследствие столкновений электронов с примесями, дефектами решетки или фононами сфера Ферми может стационарно сохранять свое смещенное положение при заданном электрическом поле. Влияние столкновений на распределение при наличии постоянного электрического поля как бы выключается, поскольку после смещения сфера остается сферой, что иллюстрируется двумерной схемой на рис. 7.11.

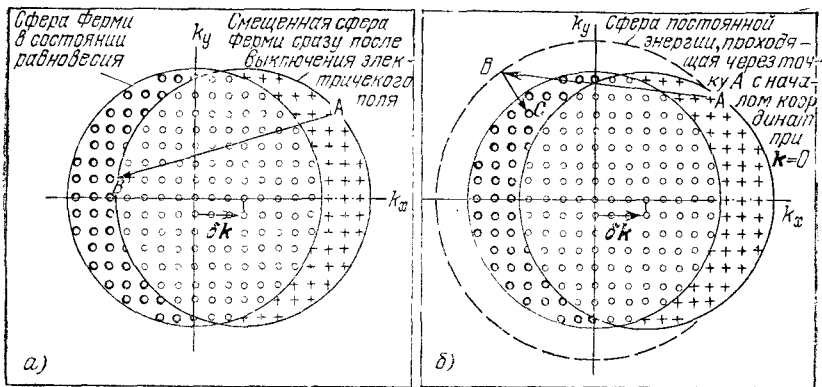


Рис. 7.11. а) Когда внешнее поле (сила F) выключается, процессы столкновений стремятся вернуть систему в основное состояние. Электроны, которые при наличии внешнего поля занимают состояния, отмеченные крестиками, за счет столкновений должны переходить в состояния, показанные светлыми кружками (слева). Например, электрон, «находящийся» в точке A , может совершить переход в вакантное состояние, скажем в точку B , за счет испускания фонона, имеющего надлежащие волновой вектор и частоту. б) Упругое рассеяние электрона (находящегося в состоянии A) на статическом дефекте решетки или на примесном атоме может привести к переходу электрона в любую точку на поверхности постоянной энергии ϵ ; (скажем, в точку B). Упругое рассеяние приводит к уменьшению полного импульса до нуля за счет перераспределения занятых состояний (+), но для возвращения системы к распределению, отвечающему основному состоянию, необходимы также фоновые процессы, такие, как переход $B \rightarrow C$.

Если среднее время между столкновениями равно τ , то стационарное в данном поле смещение сферы Ферми δk определяется выражением (7.45). Для приращения скорости δv имеем:

$$\delta v = -eE\tau/m. \quad (7.46)$$

Если в единице объема мы имеем n электронов, каждый с зарядом $q = -e$, то в постоянном электрическом поле E согласно (7.46) плотность электрического тока, вызванного полем E , равна

$$j = nq \delta v = ne^2\tau E/m. \quad (7.47)$$

Это выражение имеет форму закона Ома. Электропроводность σ есть по определению коэффициент пропорциональности между плотностью тока j и полем E , т. е. $j = \sigma E$; следовательно, из (7.47) имеем для σ :

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m}. \quad (7.48)$$

Удельное электросопротивление ρ есть по определению величина, обратная электропроводности, т. е.

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{m}{ne^2\tau}. \quad (7.49)$$

Проводимость и удельное сопротивление металлов при 295 °K

Li 1.07 9.32	Be 3.08 3.25											B	C	N	O	F	Ne					
Na 2.11 4.75	Mg 2.33 4.30											Al	Si	P	S	Cl	Ar					
												← Электропроводность, $10^5 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ →					3.65					
												← Удельное сопротивление, $10^{-6} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ →					2.74					
K 1.39 7.19	Ca 2.78 3.6	Sc 0.21 46.8	Ti 0.23 4.31	V 0.50 19.9	Cr 0.78 12.9	Mn 0.072 139	Fe 1.02 9.8	Co 1.72 5.8	Ni 1.43 7.0	Cu 5.88 1.70	Zn 1.69 5.92	Ga 0.67 14.85	Ge	As	Se	Br	Kr					
Rb 0.80 12.5	Sr 0.47 21.5	Y 0.17 58.5	Zr 0.24 42.4	Nb 0.69 14.5	Mo 1.89 5.3	Tc ~0.7 ~14	Ru 1.35 7.4	Rh 2.08 4.8	Pd 0.95 10.5	Ag 6.21 1.61	Cd 1.38 7.77	In 1.14 8.75	Sn 0.91 11.0	Sb 0.24 41.3	Te	I	Xe					
Cs 0.50 20.0	Ba 0.26 39.	La 0.13 79	Hf 0.33 30.6	Ta 0.76 1.1	W 1.89 5.3	Re 0.54 18.6	Os 1.10 9.1	Ir 1.96 5.1	Pt 0.96 10.4	Au 4.55 2.20	Hg _{liq} 0.10 95.9	Tl 0.61 16.4	Pb 0.48 21.0	Bi 0.086 116	Po 0.22 46	At	Rn					
Fr	Ra	Ac																				
			Ce 0.12 81	Pr 0.15 67	Nd 0.17 59	Pm	Sm 0.10 99	Eu 0.11 89	Gd 0.070 134	Tb 0.090 111	Dy 0.11 90.0	Ho 0.13 77.7	Er 0.12 81	Tm 0.16 62	Yb 0.38 26.4	Lu 0.19 53						
			Th 0.66 15.2	Pa	U 0.39 25.7	Np 0.085 119	Pu 0.070 143	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw						

Значения удельного сопротивления взяты из книги Мидена [9]; остаточное сопротивление во всех случаях вычтено.

Значения ρ и σ ряда химических элементов приведены в табл. 7.3.

Полученное для электропроводности выражение (7.48) поддается простой интерпретации. Естественно, что перемещающийся заряд пропорционален плотности заряда ne ; множитель e/m появляется потому, что ускорение заряда в данном электрическом поле E пропорционально величине заряда электрона e и обратно пропорционально его массе m , а параметр τ (его называют временем релаксации) характеризует время, в течение которого поле действует на «свободный» носитель заряда. (Мы предполагаем, что каждое последующее столкновение полностью «стирает» у электрона «память» о всех предыдущих, формируя, таким образом, среднюю, так называемую дрейфовую, скорость.)

Можно изготовить столь чистый кристалл меди, что его проводимость при температуре жидкого гелия (4°K) будет почти в 10^5 раз больше, чем при комнатной температуре. В последнем случае время релаксации $\tau \approx 2 \cdot 10^{-9}$ сек.

Можно также ввести среднюю длину свободного пробега l электрона проводимости, определив ее соотношением

$$l = v_F \tau, \quad (7.50)$$

где v_F — скорость электрона на поверхности Ферми. Из рис. 7.11 видно, что все столкновения приходится на долю лишь тех электронов, которые в k -пространстве лежат вблизи поверхности Ферми. Из табл. 7.1 мы можем узнать, что для меди $v_F = 1,57 \cdot 10^8$ см/сек, и, таким образом, средняя длина свободного пробега для меди

$$l(300^\circ\text{K}) \approx 3 \cdot 10^{-6} \text{ см}; \quad l(4^\circ\text{K}) \approx 0,3 \text{ см}. \quad (7.51)$$

При температурах жидкого гелия у ряда очень чистых металлов наблюдалась средняя длина свободного пробега порядка 10 см.

Экспериментальные данные об электросопротивлении металлов. Электросопротивление большинства металлов при комнатных температурах ($\sim 300^\circ\text{K}$) обусловлено в основном столкновениями электронов проводимости с решеточными фононами, а при температуре жидкого гелия (4°K) — столкновениями с примесными атомами и механическими дефектами решетки (см. рис. 7.12).

Удельное сопротивление ρ металла, содержащего примесные атомы, можно обычно записать в виде суммы

$$\rho = \rho_L + \rho_i, \quad (7.52)$$

где ρ_L — часть удельного сопротивления, обусловленная тепловым движением атомов решетки, а ρ_i — часть, обусловленная рассеянием электронных волн на примесных атомах, которые

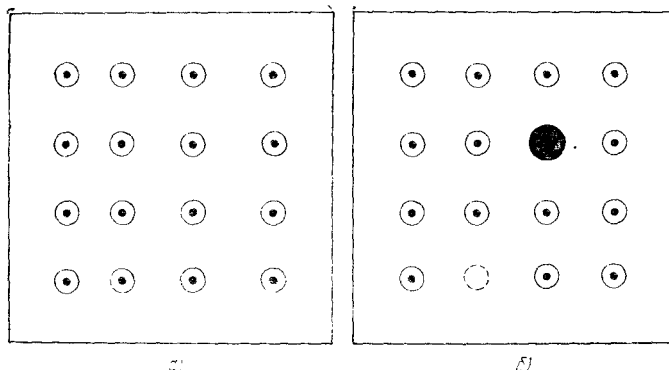


Рис. 7.12. Электросопротивление большинства металлов обусловлено столкновениями электронов с нарушениями регулярной структуры решетки. а) Нарушения, связанные с тепловыми колебаниями атомов (фононы); б) нарушения типа вакантного узла (пунктирный кружок) и примесного атома замещения (черный кружок).

нарушают периодичность решетки. Если концентрация примесных атомов невелика, то часть ρ_L оказывается не зависящей от температуры. Это утверждение называется *правилом Матиссена*.

Величина, известная под названием *остаточного сопротивления*, получается путем экстраполяции кривой температурной зависимости сопротивления к $T = 0^\circ\text{K}$. Эта величина эквивалентна ρ_L , поскольку ρ_L при $T \rightarrow 0$ обращается в нуль. На рис. 7.13 приведены результаты измерений сопротивления на трех образцах Na; видно, что остаточное сопротивление меняется от образца к образцу, тогда как сопротивление, обусловленное

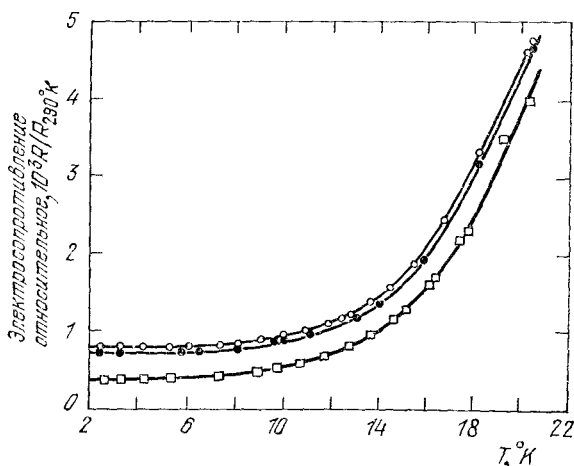


Рис. 7.13. Температурный ход электросопротивления натрия при температурах ниже 20°K . Представлены результаты измерений на трех образцах [7].

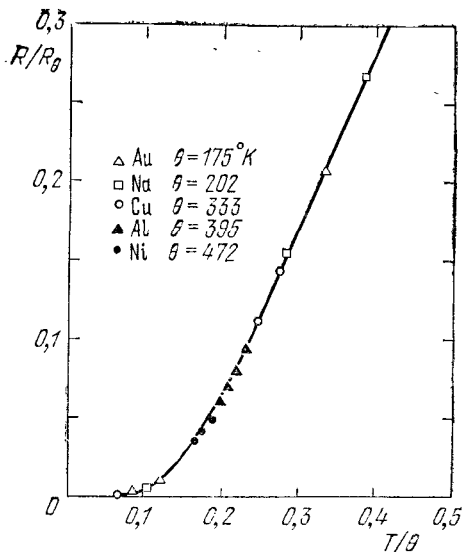


Рис. 7.14. Температурная зависимость относительного электросопротивления (R/R_0), построенная по полуэмпирической формуле Грюнайзена (сплошная кривая), и экспериментальные точки для нескольких металлов. (По Бардну [8].)

тепловым движением атомов решетки, не зависит от типа образца, т. е. одно и то же у всех образцов.

Для характеристики температурной зависимости сопротивления иногда используют *отношение удельных сопротивлений* данного образца при комнатной температуре и при температуре жидкого гелия. В исключительных случаях в уникальных образцах это отношение может быть огромным, достигая 10^5 и даже 10^6 , в то время как существуют сплавы, в которых это отношение может быть довольно низким, например около 2.

Решеточный (т. е. фононный) вклад в электросопротивление в простых металлах зависит от температуры по-разному: при высоких температурах в основном по закону $\rho_L \sim T$. При $T \ll \theta$, где θ — температура Дебая, имеем: $\rho_L \approx T^5$. Экспериментальные результаты приведены на рис. 7.14. Линейная зависимость ρ_L от T при высоких температурах есть следствие того факта, что вероятность рассеяния любого электрона пропорциональна числу фононов. (При высоких температурах число фононов служит мерой среднеквадратичной локальной деформации.) Работы, в которых даны детальные теоретические расчеты, цитируются в книге Мидена [9]; см., в частности, работу [10].

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ МЕТАЛЛОВ

В гл. 6 было установлено выражение для коэффициента теплопроводности K газа: $K = \frac{1}{3} C v l$, где v — скорость частиц газа, C — теплоемкость единицы объема газа, l — средняя длина свободного пробега. Теплопроводность газа Ферми можно

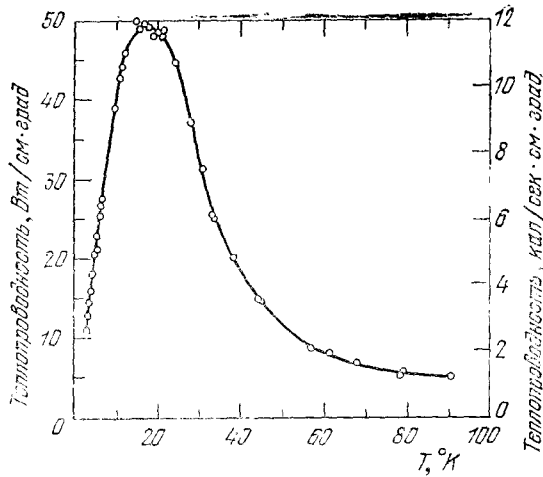


Рис. 7.15. Температурная зависимость теплопроводности меди [11].

получить, воспользовавшись выражением (7.38) для теплоемкости электронного газа Ферми и полагая $\epsilon_F = \frac{1}{2} n v_F^2$; тогда для коэффициента теплопроводности электронного газа K_{el} получим:

$$K_{el} = \frac{\pi^2}{3} \cdot \frac{n k_B^2 T}{m v_F^2} \cdot v_F \cdot l = \frac{\pi^2 n k_B^2 T \tau}{3 m}, \quad (7.53)$$

где $l = v_F \tau$, τ — среднее время между столкновениями, n — концентрация электронов.

Возникает естественный вопрос: что является переносчиком большей части теплового потока в металлах — электроны или фононы? Известно, что нормальные чистые металлы при комнатных температурах имеют теплопроводность на один-два порядка величины большую, чем твердые диэлектрики, а следовательно, при этих условиях почти весь поток тепла должны переносить электроны. В чистых металлах теплопроводность обусловлена в основном электронами при любых температурах. В металлах с примесями, а также в неупорядоченных сплавах вклад фононов в теплопроводность может быть сравнимым с вкладом электронов.

Результаты измерений на меди приведены на рис. 7.15. Экспериментальные кривые для многих металлов приведены в статье Розенберга [12] и сводке Пауэлла и Блэнпайда [13].

Отношение коэффициента теплопроводности к удельной проводимости. Закон Видемана — Франца утверждает, что для металлов при не очень низких температурах отношение коэффициента теплопроводности к удельной электрической проводимости прямо пропорционально температуре, причем коэффициент

Экспериментальные значения чисел Лоренца

Металл	$L \cdot 10^8$, Вт·Ом/град ²		Металл	$L \cdot 10^8$, Вт·Ом/град 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			

пропорциональности является универсальной постоянной (не зависит от химической индивидуальности металла). Этот результат был весьма важным этапом истории развития теории металлов, так как свидетельствовал в пользу модели электронного газа. Закон Видемана — Франца можно легко объяснить и получить, если воспользоваться выражениями (7.48) для σ и (7.53) для K :

$$\frac{K}{\sigma} = \frac{\pi^2 k_B^2 T n \tau / 3m}{n e^2 \tau / m} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 T. \quad (7.54)$$

В связи с этим законом часто вводят число Лоренца L , определяемое соотношением

$$L \equiv K / \sigma T. \quad (7.55)$$

Согласно (7.54) число Лоренца должно иметь следующее значение:

$$\begin{aligned} L &= \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 = 2,72 \cdot 10^{-13} \text{ электростат. ед./град}^2 = \\ &= 2,45 \cdot 10^{-8} \text{ Вт} \cdot \text{Ом/град}^2. \end{aligned} \quad (7.56)$$

Это выражение для L замечательно тем, что не содержит ни концентрации n , ни массы m . Оно не содержит и τ , если время релаксации одно и то же для электронных и тепловых процессов. Экспериментальные значения L для 0°C и 100°C приведены в табл. 7.4; эти значения хорошо согласуются с (7.56).

По чисто классической теории с максвелловским распределением скоростей для L получим: $L = 3(k_B/e)^2$; этот результат очень близок к (7.56) и находится в прекрасном согласии с опытом. Цитата из Лоренца, вынесенная в эпиграф к этой главе, относится к этому счастливому совпадению.

При низких температурах ($T \ll \theta$) значения L обнаруживают тенденцию к уменьшению; для чистой меди вблизи 15°K экспериментальное значение на порядок величины меньше, чем значение, предсказываемое формулой (7.56). Причину этого приписывают различию типов столкновений, обуславливающих процессы теплопроводности (т. е. величину K) и процессы электропроводности (т. е. величину σ). Времена релаксации для этих двух типов процессов (τ_{th} и τ_{el}) различны.

ЗАДАЧИ

7.1. Частица в ящике. а) Используя граничное условие $\psi=0$ на поверхности куба со стороной L , найти все волновые функции для первых трех различных по величине уровней энергии.

б) Записать выражения для величин энергий каждого уровня.

в) Чему равно вырождение каждого уровня, т.е. каково число независимых волновых функций, соответствующих состояниям с одной и той же энергией? (При подсчете вырождения пренебречь наличием спина у электрона.)

7.2. Кинетическая энергия электронного газа. Показать, что при абсолютном нуле кинетическая энергия электронного газа (в трехмерном случае) равна

$$E_0 = \frac{3}{5} N \epsilon_F,$$

где N — число электронов в системе, ϵ_F — энергия Ферми.

7.3. Давление и модуль всестороннего сжатия электронного газа. а) Вывести формулу, связывающую давление и объем электронного газа при 0°K .

Указание: Воспользоваться результатом задачи 7.2 и формулой для ϵ_F , содержащей концентрацию электронов n . Результат можно записать в виде: $P = \frac{2}{3} E_0 / V$.

б) Показать, что модуль всестороннего сжатия $B = -V(\partial P / \partial V)$ электронного газа при 0°K равен $B = \frac{5}{3} P = 10E_0 / 9V$.

в) Пользуясь данными из табл. 7.1, оценить для лития вклад в модуль B , связанный с наличием в металле электронного газа, и сравнить результат с экспериментально измеренным значением модуля B , используя формулу (1.29) и величины из табл. 4.2.

7.4. Химический потенциал. Найти точное трансцендентное уравнение для химического потенциала $\mu(T)$ газа Ферми в двумерном случае. *Указание:* Плотность состояний свободного электронного газа в двумерном случае не зависит от энергии: $\mathcal{D}(\epsilon) = m/\pi\hbar^2$ на единицу поверхности (двумерного) объема.

7.5. Граничные условия и волновые функции. Пусть в кристалле введена система координат с неортогональными единичными векторами \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} . Показать, что граничные условия на поверхностях параллелепипеда с ребрами $N_1\mathbf{a}$, $N_2\mathbf{b}$, $N_3\mathbf{c}$ дают для решений волнового уравнения свободного электрона функции вида

$$\psi \sim \exp \left[i \left(\frac{l}{N_1} \mathbf{A} + \frac{m}{N_2} \mathbf{B} + \frac{n}{N_3} \mathbf{C} \right) \cdot \mathbf{r} \right],$$

где l , m , n — положительные или отрицательные целые числа; N_1 , N_2 , N_3 — также целые числа; \mathbf{A} , \mathbf{B} , \mathbf{C} — векторы обратной решетки.

7.6. Ферми-газы в астрофизике. а) Масса Солнца $M_\odot = 2 \cdot 10^{33}$ г. Оценить число электронов в веществе Солнца. В звездах типа белых карликов вследствие ионизации электроны свободны, а поскольку плотность таких звезд очень велика, то же количество электронов разместились бы в объеме шара радиусом $2 \cdot 10^9$ см. Определить энергию Ферми электронов в этом случае.

б) В релятивистском пределе $\epsilon \gg mc^2$ энергия электрона ϵ связана с волновым числом k соотношением $\epsilon \approx pc = \hbar ck$. Показать, что в этом случае энергию Ферми электрона ϵ можно грубо приближенно оценить из соотношения $\epsilon_F \approx \hbar c (N/V)^{1/3}$.

в) Пусть в веществе пульсара радиусом 10 км содержится такое же число электронов, как получено выше в (а); показать, что в этом случае энергия Ферми будет порядка 10^8 эВ. Эта оценка позволяет объяснить, почему пульсары считают состоящими в основном из нейтронов, а не из протонов и электронов. Действительно, энергия, выделяющаяся при распаде нейтрона $n \rightarrow p + e^-$, составляет лишь $0,8 \cdot 10^6$ эВ и недостаточно велика для образования такого количества электронов, которое сформировало бы фермиевское электронное «море». Распад нейтронов происходит лишь до тех пор, пока концентрация электронов не достигнет величины, отвечающей энергии Ферми, равной $0,8 \cdot 10^6$ эВ, при которой концентрации нейтронов, протонов и электронов будут находиться в равновесии.

7.7. Жидкий He^3 . Атомы He^3 имеют спин, равный $1/2$, и следовательно являются фермионами. Плотность жидкого гелия из He^3 вблизи абсолютного нуля равна $0,081$ г/см³. Вычислить энергию Ферми ϵ_F и температуру Ферми T_F . (Обзор свойств жидкого He^3 имеется, например, в книге Уилкса [14].)