

фононов (одна продольная и две поперечные). Заменяя в (6.41) ρ на энергию E , пользуясь выражением (6.40), получим

$$G(E) = \frac{12 \pi V}{(2\pi \hbar)^3} \cdot \frac{1}{(v_s)^3} E^{1/2}. \quad (6.42)$$

Поскольку полное число фононов в ограниченном твердом теле не может быть больше $3N$, то

$$\int_0^{\kappa_D \Theta_D} G(E) dE = 3N. \quad (6.43)$$

Отсюда, с учетом формулы (6.42),

$$G(E) = \frac{9NE^2}{(\kappa_B \Theta_D)^3}. \quad (6.44)$$

Фононы подчиняются статистике Бозе — Эйнштейна, поэтому среднее число фононов в одной ячейке фазового пространства объемом $(2\pi \hbar)^3/V$ с энергией E определяется выражением (5.73). Тогда полная энергия фононов в кристалле

$$\langle E \rangle = \int_0^{\kappa_D \Theta_D} E G(E) \langle n(\kappa, s) \rangle dE = \frac{9N \kappa_B T}{(\Theta_D/T)^3} \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}, \quad (6.45)$$

где

$$x = E/(\kappa_B T) = \hbar \omega (\kappa_B T); \quad \Theta_D = \hbar \omega_D / \kappa_B.$$

Сравнение формул (6.45) и (6.32) указывает на их полную тождественность. Отсюда можно сделать вывод о том, что представление о фононах позволяет использовать понятия и математические приемы, справедливые для обычных реальных частиц.

6.5. ТЕПЛОЕМКОСТЬ МЕТАЛЛОВ. УЧЕТ ВКЛАДА СВОБОДНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

По современным представлениям, металл рассматривается как совокупность системы положительно заряженных ионов, колеблющихся около их средних положений равновесия в кристаллической решетке, и системы относительно свободных коллективизированных валентных электронов, образующих в металле своеобразный газ.

При обсуждении закона Дюлонга и Пти отмечалось, что если исходить из классических представлений и считать электроны в металле свободными, так же как молекулы идеального



Рис. 6.6. Распределение Максвелла - Больцмана при различных температурах

не вносят вклада в теплоемкость металлов. Однако, как оказалось позднее, при достаточно низкой температуре, близкой к температуре абсолютного нуля, теплоемкость полностью определяется электронами. Объяснение этому факту удалось найти Зоммерфельду в рамках квантовой физики.

Свободные электроны в металле обладают резко выраженными квантовыми свойствами, главным из которых является то, что их энергия квантована и они подчиняются принципу запрета Паули (1925), согласно которому в состоянии с одной и той же энергией может находиться не более двух электронов с противоположно направленными спинами, т. е. только два электрона могут иметь одинаковую энергию и направление движения.

Принцип Паули сразу позволяет объяснить распределение электронов в твердом теле по энергиям. При абсолютном нуле температуры они будут располагаться по ступеням энергетической лестницы по два электрона на уровень, начиная с самого нижнего до самого высокого, определяемого имеющимся в твер-

дом теле числом свободных электронов (см. рис. 6.7, а). Если имеется N свободных электронов, то число занятых уровней будет равно $N/2$. В этом случае, как говорят, электронный газ полностью «вырожден». Уровень, который отделяет полностью заполненные уровни от полностью пустых, называется уровнем Ферми,

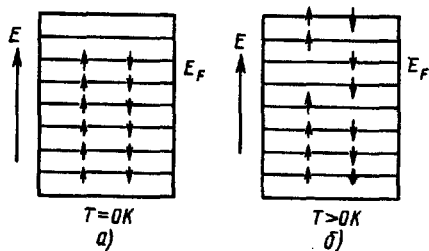


Рис. 6.7. Распределение электронов по энергетическим уровням (схематическое представление) при $T=0K$ и $T>0K$. Маленькими стрелками показаны направления спинов электронов

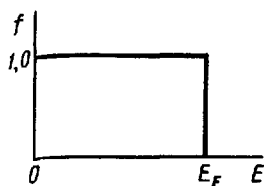


Рис. 6.8. Распределение электронов по энергиям при $T=0\text{K}$

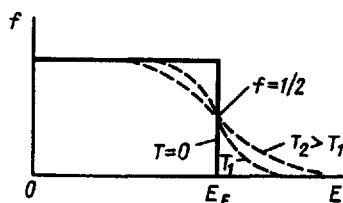


Рис. 6.9. Распределение электронов по энергиям при $T>0\text{K}$

или энергией Ферми, и обозначается через E_F .

Эту ситуацию можно представить в виде графика (см. рис. 6.8). По оси ординат будем откладывать среднее и вероятное число электронов в данном энергетическом состоянии, обозначим его через $2f$, а по оси абсцисс — энергию E . Если $f=1$ и $2f=2$, то состояние полностью занято и в нем находится два электрона с противоположно направленными спинами.

Повышение температуры выше 0K оказывает влияние только на электроны, находящиеся вблизи уровня Ферми, которые возбуждаются и переходят в соседние более высокие незанятые состояния (рис. 6.7, б). «Вырождение» постепенно снимается. Электроны, расположенные на более низких энергетических уровнях (значительно ниже уровня Ферми), в силу принципа Паули, не могут принимать участия в тепловом движении, поскольку для этого им необходимо, при повышении температуры, перейти на следующие более высокие энергетические уровни, а они заняты. Для более высокой температуры распределение будет иметь вид, показанный на рис. 6.9.

Как видно из рис. 6.9, при повышении температуры распределение в виде ступеньки, имеющее место при 0K , вблизи $E=E_F$ размывается и появляется вероятность заселения электронами состояний, находящихся выше E_F .

В 1926 году Ферми и независимо от него Дирак математически нашли вид функции f распределения электронов по энергиям, которая хорошо описывает поведение электронов как при низких (рис. 6.8), так и при высоких температурах (рис. 6.9). Эта функция, получившая название *функции распределения Ферми — Дирака*, имеет вид

$$f = 1 / \left[\exp \left(\frac{E - E_F}{\kappa_B T} \right) + 1 \right]. \quad (6.46)$$

Из (6.46) легко видеть, что при $T=0\text{K}$, для $E \leq E_F$, $f=1$, а для $E > E_F$, $f=0$. При очень высоких температурах, когда $\kappa_B T \gg E_F$, и больших энергиях $\exp(E - E_F) / (\kappa_B T) \gg 1$ распределение Ферми (6.46) переходит в классическое распределение Максвелла — Больцмана

$$f = e^{-E_F / (\kappa_B T)} e^{-E / (\kappa_B T)} = A e^{-E / (\kappa_B T)} \quad (6.47)$$

Электроны в этом случае будут вести себя как обычные классические частицы идеального газа. Таким образом, при условии $\exp[(E - E_F)/(k_B T)] \gg 1$ «вырождение» электронного газа полностью снимается. Температура, при которой произойдет снятие «вырождения», $T_F = E_F/k_B \approx 5 \cdot 10^4$ К. Отсюда становится понятным, почему поведение электронного газа в металлах в отношении многих свойств резко отличается от свойств обычного молекулярного газа, поскольку он остается «вырожденным» вплоть до температуры плавления и его распределение очень мало отличается от распределения Ферми — Дирака при 0 К.

Из всего вышесказанного следует, что тепловую энергию в металле, при его нагреве, воспринимают не все свободные электроны, как это имеет место для обычного идеального газа, а только те, энергия которых лежит в интервале $k_B T$ вблизи энергии Ферми. Именно эти электроны и определяют теплоемкость электронного газа.

В модели свободных электронов волновая функция электрона должна удовлетворять уравнению Шредингера

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(r) = E \psi(r). \quad (6.48)$$

Поскольку движение электрона ограничено объемом V металла, необходимо ввести граничные условия, которым должно удовлетворять решение этого уравнения, имеющее вид плоской волны

$$\psi(r) = C \exp(i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}). \quad (6.49)$$

Так же как ранее для фононов, воспользуемся циклическими граничными условиями (Борна — Кармана). Предположим, что металл имеет форму куба со стороной $L = V^{1/3}$. Тогда условия Борна — Кармана имеют вид

$$\begin{aligned} \psi(x+L, y, z) &= \psi(x, y, z) \\ \psi(x, y+L, z) &= \psi(x, y, z) \\ \psi(x, y, z+L) &= \psi(x, y, z). \end{aligned} \quad (6.50)$$

Волновая функция (6.49) удовлетворяет этим условиям, если

$$e^{i\kappa_x L} = e^{i\kappa_y L} = e^{i\kappa_z L} = 1, \quad (6.51)$$

т. е. если

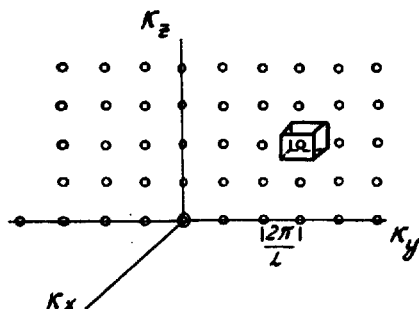
$$\kappa_x = \frac{2\pi n_x}{L}, \quad \kappa_y = \frac{2\pi n_y}{L}, \quad \kappa_z = \frac{2\pi n_z}{L} \quad (6.52)$$

где n_x, n_y, n_z — целые числа.

Таким образом, допустимым волновым функциям соответствуют только определенные точки \mathbf{k} -пространства (рис. 6.10).

Компоненты разрешенных волновых векторов \mathbf{k} по всем трем

рис. 6.10. Разрешение точки в κ -пространстве для циклических граничных условий. Все пространство будет заполнено, если каждая точка окружена кубической ячейкой объемом $\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3$



осям $(\kappa_x, \kappa_y, \kappa_z)$ представляют собой целые кратные от $2\pi/L$. Все κ -пространство будет заполнено, если каждая из этих разрешенных точек окружена кубической ячейкой, имеющей объем $(2\pi/L)^3 = (2\pi)^3/V$. В p -пространстве такие фазовые ячейки имеют объем $(2\pi\hbar)^3/V$.

Для любого реального металлического кристалла, имеющего макроскопические размеры, эти кубические ячейки очень малы, а число их велико ($\sim 10^{22} \text{ м}^{-3}$). В силу связи между энергией свободного электрона и его волновым вектором, даваемой соотношением

$$E(\kappa) = \frac{\hbar^2 \kappa^2}{2m}, \quad (6.53)$$

каждому разрешенному значению κ соответствует разрешенное значение энергии E . В состоянии с этой энергией может находиться два электрона с противоположно направленными спинами. Таким образом, как отмечалось выше, в основном состоянии (при $T=0 \text{ К}$) системы из N свободных электронов занятыми окажутся $N/2$ энергетических уровней. Последний занятый уровень — это уровень Ферми E_F .

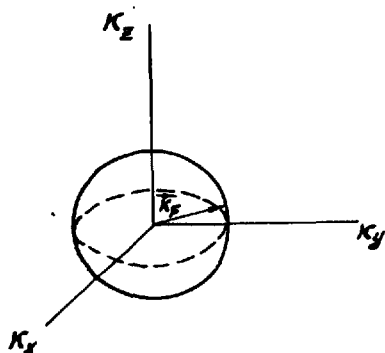
Если занятые состояния описывать точками в κ -пространстве, то для системы из N свободных электронов эти заполненные состояния образуют сферическую область с радиусом κ_F (рис. 6.11). Радиус κ_F этой сферы, называемой *сферой Ферми*, определяется из соотношения

$$E_F = \frac{\hbar^2 \kappa_F^2}{2m}, \quad (6.54)$$

κ_F называется волновым вектором Ферми. Энергия, соответствующая поверхности этой сферы, является энергией Ферми. Сама поверхность сферы Ферми, отделяющая в κ -пространстве заполненные состояния от незаполненных, называется *поверхностью Ферми*.

При радиусе κ_F сфера Ферми имеет объем $V_F = \frac{4\pi}{3} \kappa_F^3$. Для нахождения числа разрешенных значений κ внутри сферы этот

Рис. 6.11. Сфера Ферми в K -пространстве отделяет заполненные состояния от незаполненных



объем надо разделить на объем фазовой ячейки

$$\frac{V_F}{(2\pi)^3/V} = \frac{4\pi}{3} \frac{V}{2\pi^3} \kappa_F^3 = \frac{\kappa_F^3}{6\pi^2} V. \quad (6.55)$$

Каждое разрешенное состояние заполняется двумя электронами с противоположными спинами. Для системы, содержащей N электронов, должно выполняться условие

$$N = 2 \frac{\kappa_F^3}{6\pi^2} V = \frac{\kappa_F^3}{3\pi^2} V. \quad (6.56)$$

Отсюда находим связь между радиусом сферы Ферми κ_F и электронной плотностью ($n = N/V$)

$$n = \frac{\kappa_F^3}{3\pi^2}. \quad (6.57)$$

Поверхность Ферми — это одно из фундаментальных понятий современной теории металлов. Как мы увидим далее, в общем случае она не является сферической.

Формулу для теплоемкости электронного газа можно получить, если известна зависимость энергии Ферми и полной энергии электронов от температуры. Для нахождения этих зависимостей необходимо знание распределения электронных состояний по энергии, которое является наиболее важной характеристикой электронного энергетического спектра. Для описания этого распределения введем понятие плотности состояний. Снова, как это мы делаем для k -пространства (рис. 6.4), в пространстве импульсов построим сферы радиусами p и $p + dp$. Объем сферического слоя толщиной dp

$$dV_{\text{сл}} = \frac{4\pi}{3} (p + dp)^3 - \frac{4\pi}{3} p^3 \approx 4\pi p^2 dp. \quad (6.58)$$

Разобьем p -пространство на фазовые ячейки объемом $(2\pi\hbar)^3/V$,

где V — объем кристалла. В объеме $dV_{\text{сл}}$ таких ячеек будет

$$dz = \frac{dV_{\text{сл}}}{(2\pi\hbar)^3/V} = \frac{4\pi p^2 dp V}{(2\pi\hbar)^3}. \quad (6.59)$$

Энергия свободного электрона равна

$$E = p^2/(2m), \quad (6.60)$$

где $p = mv$ — импульс электрона, v — скорость, m — масса электрона. Заменяя в (6.59) импульс p энергией E , получим

$$dz = \frac{V}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2} dE. \quad (6.61)$$

Тогда число квантовых состояний в единице объема металла, лежащих в интервале от E до $E + dE$, равно

$$\frac{dz}{V} = \frac{1}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2} dE. \quad (6.62)$$

Величина

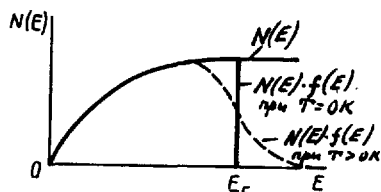
$$\frac{1}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2} = N(E) \quad (6.63)$$

есть плотность состояний, т. е. число состояний в единичном интервале энергий для единичного объема кристалла. Вид функции плотности состояний показан на рис. 6.12. Так как на каждое квантовое состояние, в соответствии с принципом Паули, приходится два электрона с противоположно направленными спинами, то число электронов, приходящееся на единичный интервал энергии для единичного объема кристалла вблизи E с учетом функции распределения Ферми — Дирака и формулы (6.62) будет даваться выражением:

$$dN = 2N(E)f(E)dE = \frac{2}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{E^{1/2} dE}{e^{(E-E_F)/(k_B T)} + 1} \quad (6.64)$$

Для того, чтобы найти энергию Ферми, нужно вычислить сум-

Рис. 6.12. Плотность состояний $N(E)$ для свободных электронов в металле и плотность заполненных состояний $N(E) \cdot f(E)$ в соответствии с законом Ферми — Дирака (для $T = 0\text{K}$ и $T > 0\text{K}$)



марное число электронов N на всех уровнях, это приведет к выражению

$$N = \int_0^{\infty} 2 V N(E) dE = \frac{2V}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{E^{1/2} dE}{e^{(E-E_F)/(\kappa_B T)} + 1} \quad (6.65)$$

При $T=0$ К, $f(E)=1$ интегрирование надо ввести от 0 до $E=E_F(0)$, тогда

$$N = \frac{2V}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^{E_F} E^{1/2} dE. \quad (6.66)$$

Отсюда

$$E_F(0) = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3N}{8\pi V} \right)^{2/3} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3n}{8\pi} \right)^{2/3} = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3}, \quad (6.67)$$

где $n=N/V$ — концентрация электронов или число электронов на единицу объема кристалла. Взяв $\hbar=1,05 \cdot 10^{-34}$ Дж·с, $m=9,1 \cdot 10^{-31}$ кг, $n=10^{29}$ м⁻³, получим

$$E_F(0) = 8 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} = 5 \text{ эВ}.$$

При $T>0$ определение уровня Ферми сводится к вычислению интеграла

$$\int_0^{\infty} \frac{E^{1/2} dE}{e^{(E-E_F)/(\kappa_B T)} + 1}. \quad (6.68)$$

Поскольку этот интеграл вычислить трудно, то используют тот факт, что вблизи $E=E_F$ функция Ферми очень круто падает вниз, и, произведя разложение в ряд, получают:

$$E_F(T) = E_F(0) \left\{ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left[\frac{\kappa_B T}{E_F(0)} \right]^2 + \dots \right\}. \quad (6.69)$$

Так как энергия Ферми $E_F(0)=5$ эВ, а $\kappa_B T$ при $T=300$ К составляет примерно 0,03 эВ, то в металлах уровень Ферми слабо зависит от температуры.

Полученное выражение (6.63) для плотности электронных состояний в металле позволяет вычислить энергию $U_e(T)$ электронов при конечной температуре T и электронную теплоемкость $C_V^{эл}(T)$.

Энергия U_e электронов в единице объема равна:

$$U_e(T) = \int_0^{\infty} E f(E, T) N(E) dE. \quad (6.70)$$

Интегрируя (6.58) по частям, находим

$$U_e(T) = v(E) f(E, T) \Big|_0^{\infty} - \int_0^{\infty} v(E) \frac{\partial f(E, T)}{\partial E} dE, \quad (6.71)$$

где

$$v(E) = \int_0^E EN(E) dE.$$

Очевидно, что $v(E) = 0$ при $E = 0$, а $f(E, T) = 0$, при $E \rightarrow \infty$. Тогда первое слагаемое в правой части (6.71) исчезает и

$$U_e(T) = - \int_0^{\infty} v(E) \frac{\partial f(E, T)}{\partial E} dE.$$

Поскольку функция $\partial f(E, T)/\partial E$ при температурах $T \ll E_F/\kappa_B$ близка к δ -функции с центром при $E = E_F$, оставшееся интегрирование можно выполнить, разложив $v(E)$ в ряд по степеням $(E - E_F)$:

$$v(E) = v(E_F) + (E - E_F)v'(E_F) + \frac{1}{2}(E - E_F)^2 v''(E_F) + \dots$$

Подставив это разложение в (6.71), получим

$$\begin{aligned} u_e(T) = & - \int_0^{E_F} EN(E) dE \int_0^{\infty} \frac{\partial f(E, T)}{\partial E} dE - \\ & - E_F N(E_F) \int_0^{\infty} (E - E_F) \frac{\partial f(E, T)}{\partial E} dE - \\ & - \frac{1}{2} \frac{d}{dE_F} [E_F N(E_F)] \int_0^{\infty} (E - E_F)^2 \frac{\partial f(E, T)}{\partial E} dE. \quad (6.72) \end{aligned}$$

Для всех разумных температур $E_F/(\kappa_B T)$ велико и, поскольку подынтегральные выражения в (6.72) заметно отличаются от нуля лишь вблизи E_F , то нижние пределы у интегралов, в которые входят $\partial f(E, T)/\partial E$, практически без потери точности, можно заменить на $-\infty$.

Так как функция $\partial f(E, T)/\partial E$ четная относительно аргумента $(E - E_F)$, то $\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial f(E, T)}{\partial E} dE = 1$, а $\int_{-\infty}^{+\infty} (E - E_F) \frac{\partial f(E, T)}{\partial E} dE = 0$.

Если сделать замену переменных $(E - E_F)/(\kappa_B T) = x$, то $\int_{-\infty}^{+\infty} (E - E_F)^2 \left(\frac{\partial f(E, T)}{\partial E} \right) dE$ сводится к табличному интегралу

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

Таким образом, формула (6.72) запишется в виде

$$U_e(T) = \frac{2}{5} N(E_F) E_F^2 + \frac{\pi^2}{4} (\kappa_B T) N(E_F), \quad (6.73)$$

где энергия Ферми $E_F = E_F(T)$ (см. (6.69)).

С помощью (6.69) формулу (6.73) для энергии электронов преобразуем к виду

$$U_e(T) = U_e^0 + \frac{\pi^2}{6} (\kappa_B T)^2 N[E_F(0)], \quad (6.74)$$

где U_e^0 — энергия электронов при $T=0$ К.

Из (6.74) для теплоемкости электронного газа единицы объема металла получим:

$$\begin{aligned} C_{V}^{\text{эл}} &= \left[\frac{\partial U_e(T)}{\partial T} \right]_V = \frac{\pi^2}{3} \kappa_B^2 N[E_F(0)] T = \\ &= \frac{\pi^2}{2} \kappa_B n \left[\frac{\kappa_B T}{E_F(0)} \right] = \gamma_3 T. \end{aligned} \quad (6.75)$$

Теперь сравним выражение (6.75) для теплоемкости электронного газа с классическим результатом для идеального газа $C_{V}^{\text{кл}} = \frac{3}{2} n \kappa_B$. Для этого возьмем отношение

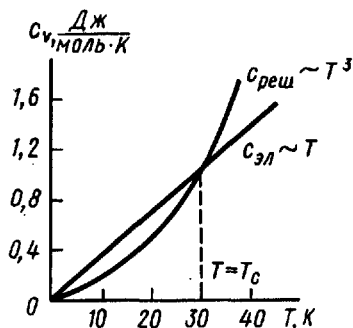
$$\frac{C_{V}^{\text{эл}}}{C_{V}^{\text{кл}}} = \frac{\pi^2}{2} \left[\frac{\kappa_B T}{E_F(0)} \right] \frac{n \kappa_B^2}{3 n \kappa_B} = \frac{\pi^2}{3} \left[\frac{\kappa_B T}{E_F(0)} \right]. \quad (6.76)$$

Это отношение пропорционально температуре, и даже при комнатной температуре (300 К) равно по порядку величины всего лишь 10^{-2} . Этим и объясняется тот факт, что свободные электроны при комнатной температуре не вносят вклада в теплоемкость металлов. При температурах значительно более низких, чем комнатная, теплоемкость, обусловленная колебаниями решетки, падает пропорционально T^3 , а теплоемкость, обусловленная электронным газом, изменяется линейно. Так что при низких температурах общее выражение для удельной теплоемкости твердого тела будет иметь вид:

$$C_V = \gamma_3 T + \gamma_D T^3. \quad (6.77)$$

Вблизи абсолютного нуля теплоемкость, связанная с колебаниями решетки, падает быстрее электронной теплоемкости (рис. 6.13). Приравняв теплоемкости $C_{\text{реш}} = C_{\text{эл}}$ [ср. формулы (6.37) и (6.75)], можно определить температуру, начиная с которой, при понижении температуры, становится существенным

Рис. 6.13. Вблизи ОК теплоемкость электронного газа выше теплоемкости решетки: T_c — температура, при которой $C_{реш} = C_{эл}$



вклад в теплоемкость электронов. Эта температура примерно равна

$$T_c \approx 1/10 \Theta_D. \quad (6.78)$$

6.6. ТЕПЛОЕ РАСШИРЕНИЕ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

При рассмотрении колебаний атомов кристаллической решетки, а также теплоемкости твердых тел, связанной с этими колебаниями, предполагалось, что силы, действующие между атомами, упругие и атомы совершают гармонические колебания с малыми амплитудами около их средних положений равновесия. Это позволило разделить весь спектр колебаний на независимые моды, рассчитать в этом приближении тепловую энергию кристалла и получить формулу для теплоемкости, хорошо описывающую ее поведение при низких и высоких температурах. Однако для объяснения ряда явлений, таких, например, как тепловое расширение твердых тел и теплопроводность, сделанных предположений уже недостаточно и необходимо принимать во внимание тот факт, что силы взаимодействия между атомами в решетке не совсем упругие, т. е. они зависят от смещения атомов из положения равновесия не линейно, а содержат ангармонические члены второй и более высоких степеней, влияние которых возрастает с ростом температуры.

Прежде всего покажем, что, если бы силы, удерживающие атом в состоянии равновесия, линейно зависели от его смещения, то тепловое расширение отсутствовало бы вовсе, т. е. размеры твердого тела не зависели бы от температуры.

Рассмотрим простую модель двух атомов, расположенных по соседству. Допустим, что между этими атомами имеет место упругая сила взаимодействия. Тогда линейной зависимости силы от смещения x атома из положения равновесия при $x = x_0$ будет соответствовать параболический ход потенциальной энергии (рис. 6.14):

$$U(x) = C x^2 / 2 = \beta x^2, \quad (6.79)$$

где $C = 2\beta$ — коэффициент квазиупругой силы,