

вливают на величину длины свободного пробега $\langle \lambda_{\phi} \rangle$, но это влияние уменьшается с понижением температуры, поскольку в этом случае наиболее важными являются длинноволновые фононы, длины волн которых при 1 К достигают значений порядка 100 межатомных расстояний. На такие волны не влияют дефекты порядка средних межатомных расстояний, но зато они рассеиваются на поверхности кристалла, поэтому-то $\langle \lambda_{\phi} \rangle$, в основном, и определяются размерами образца.

Описанное выше поведение теплопроводности с температурой хорошо подтверждается многочисленными экспериментальными данными. На рис. 6.19 приведена типичная зависимость теплопроводности от температуры.

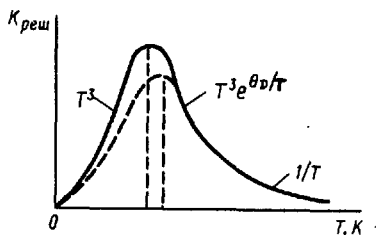


Рис. 6.19. Типичная зависимость теплопроводности от температуры для диэлектриков. Пунктирная кривая — теплопроводность образца меньших размеров, для которого максимум достигается при более высокой температуре

6.9. ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ МЕТАЛЛОВ. УЧЕТ ВКЛАДА СВОБОДНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

Металлы, в отличие от других твердых тел, как правило, являются хорошими проводниками тепла и электричества. В 1853 г. Видеман и Франц установили, что отношение теплопроводности к электропроводности для большинства металлов прямо пропорционально температуре:

$$\frac{K}{\sigma} = L T. \quad (6.102)$$

Эта зависимость получила название закона Видемана — Франца. Позднее, в 1881 г. Л. Лоренц (L. Lorenz) заметил, что отношение $K/\sigma T$ имеет одинаковую величину для многих металлов, т. е. является константой, получившей впоследствии название числа Лоренца. Первой теорией, объяснявшей механизм передачи тепла в металлах, а также давшей обоснование закону Видемана — Франца, была теория Друде (1900 г.). Друде предположил, что передача теплоты в металлах осуществляется свободными электронами, являющимися одновременно носителями электричества. По Друде металл представляется в виде ящика, заполненного свободными электронами, для которых справедливы законы кинетической теории газов. Для того, чтобы металл был электронейтральным, считалось, что ящик заполнен соответствующим количеством положительно заряжен-

ных и более тяжелых частиц (ионов), которые неподвижны. Друде использовал еще одно упрощение, считая, что все электроны в период между столкновениями имеют одну и ту же тепловую скорость. От этого упрощения отказался Х. Лорентц (H. Lorentz — 1905 г.) (не путать с Л. Лоренцем), который предположил, что электроны распределены по скорости в соответствии с функцией распределения Максвелла — Больцмана:

$$f = n \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-mv^2/(2k_B T)}. \quad (6.103)$$

где n — концентрация электронов, m — масса электрона, v — скорость. В соответствии с этим распределением электроны при температуре T обладают всеми возможными значениями скоростей от 0 до $+\infty$, причем при отсутствии внешних сил все направления скоростей равновероятны и постоянно изменяются вследствие столкновений с положительно заряженными частицами. В промежутках между столкновениями взаимодействие электрона с другими электронами и ионами не учитывалось.

Для вычисления коэффициента электропроводности, следуя Друде, будем предполагать, что за единицу времени электрон испытывает столкновения, т. е. изменяет направление скорости с вероятностью, равной $1/\tau$, где τ — время релаксации или время свободного пробега электрона. За время τ электрон проходит расстояние между столкновениями, равное средней длине свободного пробега $\langle \lambda_{\text{ср}} \rangle = v\tau$.

Если к двум противоположным концам металла приложить разность потенциалов, создающую в каждой точке металла электрическое поле напряженности E , то между двумя столкновениями электрон под действием силы $\vec{F} = e\vec{E}$ (e — заряд электрона) будет двигаться равномерно-ускоренно. К концу промежутка времени τ , слагающая скорости по направлению вектора \vec{E} изменится на величину, равную $(e\vec{E}/m)\tau$. Поскольку в теории Друде предполагается, что после столкновения скорость электрона может иметь любые направления, то вклад от v в среднюю скорость электронов будет равен нулю, а средняя скорость электронов в направлении поля \vec{E} будет равна среднему значению величины $(e\vec{E}/m)\tau$, т. е.

$$\langle \vec{v}_{\text{ср}} \rangle = (e\vec{E}/m)\tau. \quad (6.104)$$

Это среднее значение скорости в ускоренном движении получило название дрейфовой скорости (отношение $\langle \vec{v}_{\text{ср}} \rangle / \vec{E} = b$ называется подвижностью электронов, размерность $\text{м}^2/\text{В} \cdot \text{с}$). Существование у всех электронов этой слагающей скорости с

постоянным направлением выражается в том, что в направлении, обратном вектору \vec{E} , в металле будет происходить перемещение отрицательного электричества. При этом плотность тока можно вычислить, пользуясь известным выражением

$$\vec{j} = n e \langle \vec{v}_{\text{ср}} \rangle = \frac{n e^2 \tau}{m} \vec{E}. \quad (6.105)$$

С другой стороны, плотность тока, согласно закону Ома, равна

$$\vec{j} = \sigma \vec{E}. \quad (6.106)$$

Сравнивая выражения (6.105) и (6.106), видим, что

$$\sigma = n e^2 \tau / m = n e^2 \langle \lambda_{\text{эл}} \rangle / (m v). \quad (6.107)$$

При расчете коэффициента теплопроводности предполагается, что при наличии градиента температуры электроны от столкновения до столкновения проходят то же самое расстояние, равное средней длине свободного пробега $\langle \lambda_{\text{эл}} \rangle$, прежде чем передадут свою избыточную тепловую энергию атомам. Применяя к электронному газу представление кинетической теории газов, получим для коэффициента теплопроводности выражение, аналогичное найденному для фононов:

$$K_{\text{эл}} = \frac{1}{3} C_V^{\text{эл}} \langle v \rangle \langle \lambda_{\text{эл}} \rangle = \frac{1}{3} C_V^{\text{эл}} \langle v \rangle^2 \tau, \quad (6.108)$$

где $C_V^{\text{эл}}$ — теплоемкость электронного газа, $\langle \lambda_{\text{эл}} \rangle$ — длина свободного пробега электронов, $\langle v \rangle$ — средняя скорость электронов. Зная выражения (6.107) и (6.108) для $K_{\text{эл}}$ и σ , найдем их отношение

$$\frac{K_{\text{эл}}}{\sigma} = \frac{C_V^{\text{эл}} m v^2}{n e^2}. \quad (6.109)$$

Далее Друде, воспользовавшись результатами кинетической теории, положив $C_V^{\text{эл}} = \frac{3}{2} n \kappa_B$, а $\frac{m v^2}{2} = \frac{3}{2} \kappa_B T$, получим из (6.109) выражение

$$\frac{K_{\text{эл}}}{\sigma} = \frac{3}{2} \left(\frac{\kappa_B}{e} \right)^2 T. \quad (6.110)$$

Это и есть закон Видемана и Франца, где постоянная $L = \frac{3}{2} (\kappa_B/e)^2 = 1,11 \cdot 10^{-8}$ Вт·Ом/К², независимо от сорта металла. Постоянная L носит название — число Лоренца. Если сравнить число Лоренца, полученное в теории Друде — Лоренца, с экспериментальным числом, усредненным по многим металлам, равным $2,44 \cdot 10^{-8}$ Вт·Ом/К², то, как видим, согласие получается очень плохим. Это обстоятельство явилось весьма

серьезным затруднением для электронной теории металлов. Как видно из сказанного выше, для объяснения электропроводности и теплопроводности необходимо считать число свободных электронов в единице объема очень большим, но в таком случае тепловая энергия электронного газа ($\frac{m v^2}{2} = \frac{3}{2} \kappa_B T$)

должна иметь значительную величину, а следовательно, теплоемкость $C_V^{\text{эл}}$ должна приближаться к значению $3/2 n \kappa_B$, чего в эксперименте никогда не наблюдается. Более того, при объяснении теплоемкости твердых тел в области температур $T > \Theta_D$ приходится допустить, что электроны вообще не вносят вклада в теплоемкость и, как мы видели, электронный вклад в теплоемкость при комнатных температурах примерно в 100 раз меньше классического значения $3/2 n \kappa_B$. Таким образом, классическая теория Друде — Лорентца приводит к противоречию, т. к. она требует большого числа электронов для объяснения электропроводности и малого числа электронов — для объяснения величины теплоемкости.

В 1927 г. Зоммерфельд для устранения указанного противоречия, сохранив основные исходные положения теории, перенес в нее приемы новой квантовой статистики Ферми — Дирака, указав, что для электронов, подчиняющихся принципу запрета Паули, распределение Максвелла — Больцмана должно быть заменено распределением Ферми — Дирака:

$$f = \frac{(m/\hbar)^3}{4 \pi^3} \frac{1}{e^{(m v^2/2 - E_F)/(\kappa_B T)} + 1}. \quad (6.111)$$

Заменяя всюду распределение Максвелла — Больцмана на распределение Ферми — Дирака, Зоммерфельд получил для $K_{\text{эл}}$ и σ выражения

$$K_{\text{эл}} = \frac{2\pi^2}{9} \frac{\lambda_{\text{эл}} \kappa_B T}{\hbar} \left(\frac{3n}{4\pi} \right)^{2/3}, \quad (6.112)$$

$$\sigma = \frac{2}{3} \frac{e^2 \lambda_{\text{эл}}}{\hbar} \left(\frac{3n}{4\pi} \right)^{2/3}. \quad (6.113)$$

Тогда из (6.112) и (6.113) найдем

$$\frac{K_{\text{эл}}}{\sigma} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{\kappa_B}{e} \right)^2 T = LT. \quad (6.114)$$

где $L = \pi^2/3 (\kappa_B/e)^2 = 2,45 \cdot 10^{-8}$ Вт·Ом/К², что находится в превосходном согласии с экспериментальными данными. Заметим, что в реальной ситуации $K_{\text{эл}}/\sigma$ оказывается постоянной величиной, не зависящей ни от сорта металла, ни от температуры, только при обычных (комнатных) и более высоких температурах. В промежуточной области температур (между низкими и

обычными) указанное отношение зависит от сорта металла и от температуры, поскольку теплопроводность в этой области меняется с температурой не так быстро, как это следует из закона Видемана — Франца, если определять теплопроводность металлов по их электропроводности. Это отклонение от закона Видемана — Франца связано с тем, что средние длины свободного пробега электронов, соответствующие тепло- и электропроводности, вообще говоря, различны, а не одинаковы, как это предполагается в теории. Они с достаточно большой точностью равны только при высоких температурах.

Для качественной оценки поведения теплопроводности металлов в зависимости от температуры снова воспользуемся формулой

$$K_{эл} = \frac{1}{3} C_V^{эл} v_F \langle \lambda_{эл} \rangle. \quad (6.115)$$

Только здесь мы должны подставить вместо средней классической скорости теплового движения скорость, соответствующую энергии Ферми:

$$v_F = (\hbar/m) (3\pi^2 n)^{1/3}, \quad (6.116)$$

а вместо классической удельной теплоемкости C_V взять теплоемкость электронного газа, полученную нами [см. формулу (6.75)], исходя из квантовых представлений:

$$C_V^{эл} = \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{\kappa_B T}{E_F} \right) n \kappa_B. \quad (6.117)$$

Тогда формула (6.115) для коэффициента теплопроводности переписется в виде

$$K_{эл} = \frac{\pi^2}{3} \frac{n \kappa_B}{m v_F} \langle \lambda_{эл} \rangle T. \quad (6.118)$$

В формуле (6.118) от температуры зависит только $\langle \lambda_{эл} \rangle$, которая определяется рассеянием электронов на фононах, при этом она будет тем меньше, чем плотнее фононный газ. Процесс рассеяния соответствует передаче импульса и энергии от электрона колебаниям решетки или наоборот, т. е. процесс рассеяния сводится к тому, что электрон испускает или поглощает фононы.

В случае высоких температур ($T \gg \hbar \omega_D$) наиболее вероятно испускание и поглощение фононов с большими энергиями порядка $\hbar \omega_D$. Но $\hbar \omega_D \ll T$, поэтому из формулы (6.96) получаем, что концентрация фононов $\langle n_{\text{ф}} \rangle \approx T / (\hbar \omega_D)$. Как показано в квантовой теории твердого тела (см., например, А. А. Абрикосов. Введение в теорию нормальных металлов, М.: Наука, 1972), взаимодействие фононов с электронами описывается матричным элементом гамильтониана взаимодействия, зависящим от импульса рассеяния, и полная вероятность W рассеяния

с испусканием или, аналогично, с поглощением фонона оказывается пропорциональной T/\hbar . Отсюда время релаксации (или все равно что $\langle \lambda_{эл} \rangle$) $\tau \sim 1/W \sim \hbar/T$. Следовательно, $K_{эл} = \text{const}$, т. е. не зависит от температуры.

При низких температурах ($T \ll \hbar \omega_D$) наибольшую роль в рассеянии электронов играют фононы с энергией $\hbar \omega \sim T$. Поэтому энергия электронов существенно изменяется в каждом столкновении. Так как при каждом столкновении энергия меняется на величину порядка T , то для теплопроводности каждое столкновение эффективно. Соответствующее τ находится как $1/W$. Расчеты показывают, что W при низких температурах пропорциональна $(T/\hbar)(T/\hbar \omega_D)^2$. Отсюда

$$\tau \sim \langle \lambda_{эл} \rangle \sim \frac{\hbar}{T} \left(\frac{\hbar \omega_D}{T} \right)^2 \sim \frac{1}{T^3}.$$

Поэтому для металлов с понижением температуры коэффициент теплопроводности (формула 6.118), начиная с постоянной величины, при более высоких температурах будет возрастать пропорционально $1/T^2$.

При самых низких температурах вблизи абсолютного нуля, когда концентрация фононов становится малой, предельная длина свободного пробега $\langle \lambda_{эл} \rangle$ определяется дефектами и примесями и не зависит от температуры, тогда теплопроводность будет пропорциональна теплоемкости электронного газа, т. е. T .

В отличие от диэлектриков, где длина свободного пробега фононов при низких температурах, в основном, определяется размерами образца, в металлах длина свободного пробега электронов при этих температурах будет определяться дефектами и примесями. Это связано с тем, что энергия электронов (вблизи энергии Ферми), переносящих тепло, слабо зависит от температуры (формула 6.69). Длина волны Де Бройля $\lambda = \hbar/(m v_F)$ таких электронов порядка средних межатомных расстояний. Поэтому электроны сильно рассеиваются на дефектах атомных размеров и средняя длина свободного пробега $\langle \lambda_{эл} \rangle$ будет ограничена этими размерами.

Описанное поведение теплопроводности, связанной с переносом тепла свободными электронами, хорошо подтверждается экспериментальными данными. Типичная зависимость $K_{эл} = K_{эл}(T)$ в широком интервале температур имеет вид, показанный на рис. 6.20.

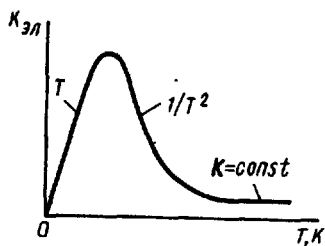


Рис. 6.20. Типичная зависимость теплопроводности от температуры для металлов.

В заключение отметим, что теплопроводность металлов, в общем случае, складывается из теплопроводности, обусловленной фононами, и теплопроводности, обусловленной свободными электронами:

$$K = K_{\text{реш}} + K_{\text{эл.}} \quad (6.119)$$

Однако приведенное ниже сравнение теплопроводности изоляторов и металлов говорит о том, что в металлах механизм теплопроводности, обусловленный фононами, «затушеван» гораздо более эффективным электронным механизмом переноса тепла. В изоляторе длина свободного пробега фонона при комнатной температуре $\lambda_{\text{ф}} = 3 \cdot 10^{-8}$ см, скорость звука $v_{\text{зв}} = 10^5$ см/с и теплоемкость $C_V = 3R$, тогда

$$K_{\text{реш}} = \frac{1}{3} C_V \langle v_{\text{зв}} \rangle \langle \lambda_{\text{ф}} \rangle = \frac{1}{3} \cdot 3R \cdot 10^5 \cdot 3 \cdot 10^{-8} = 0,3R.$$

В металле, если считать, что тепло переносится электронами, то для одновалентных металлов $\langle \lambda_{\text{эл}} \rangle = 10^{-5}$ см, $v_F = 10^8$ см/с, $C_V^{\text{эл}} = 0,1R$. Тогда

$$K_{\text{эл}} = \frac{1}{3} \cdot 0,1R \cdot 10^8 \cdot 10^{-5} = 0,3 \cdot 10^2 R.$$

Если принять, что фононный вклад в теплопроводность металла сравним с величиной теплопроводности в изоляторе, то

$$K_{\text{эл}}/K_{\text{реш}} = 10^2,$$

т. е. теплопроводность, обусловленная электронами, в 100 раз выше теплопроводности, обусловленной фононами. Заметим также, что для чистых веществ величины теплопроводности в максимуме зависимости $K = K(T)$ различаются не слишком сильно [от 1000 до 20000 Вт/(м·К)] для многих металлов и неметаллических кристаллов, но теплопроводность по обе стороны от максимума (ср. рис. 6.19 и 6.20) спадает с температурой для неметаллов более быстро, чем для металлов. Поэтому при достаточно низких и достаточно высоких температурах неметаллы проводят тепло хуже, чем металлы. Правда, имеются исключения из этого правила. Так, алмаз ($K_{\text{реш}} = 550$ Вт/(м·К)) при комнатной температуре проводит тепло лучше, чем самый хороший проводник тепла серебро ($K_{\text{эл}} = 407$ Вт/(м·К)). Эта аномалия, как показал анализ, связана с жесткостью межатомной связи и с массой частиц, составляющих кристалл. Чем жестче связь и чем меньше масса частиц, тем выше коэффициент теплопроводности.

6.10 ДИФФУЗИЯ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

Тепловые колебания атомов в твердых телах сводятся в основном к колебаниям с малой амплитудой, которые они совершают около средних положений равновесия. Однако кинетиче-