

ливо для алюминия — элемента третьей группы ($z \approx 3$). Помимо «нормальных металлов», для которых коэффициент Холла отрицателен, причем $c^2 R \sim 10^{-3} \div 10^{-4}$, существуют металлы, обладающие *аномальными свойствами*. Так, коэффициент Холла висмута и всех металлов пятой группы периодической системы аномально велик (у висмута он примерно в 10^4 раз больше, чем у нормальных металлов) и резко меняется с температурой. У ферромагнетиков коэффициенты Холла в 10—100 раз больше, чем у нормальных металлов, и зависят от напряженности магнитного поля. Наиболее замечательно, однако, что коэффициент Холла может быть как положительным, так и отрицательным. Так, он отрицателен для щелочных металлов, Cu, Ag, Au, Mg, Ca, Hg, Al, Ga, In, Ti, Mn, Ni, Sn, Pd, Bi, Pt и положителен для Be, Zn, Cd, Tl, V, Cr, Fe, Co, Pb, Mo, Ru, As, Sb, Ta, W, Re, Ir. Дело обстоит так, как если бы носителями тока во второй из этих групп металлов были не отрицательные ($e < 0$), а положительные ($e > 0$) частицы. Такое заключение, однако, противоречит всей совокупности наших сведений о природе металлов. Это противоречие долгое время являлось одной из основных трудностей в электронной теории металлов. Оно было вполне удовлетворительно разрешено квантовой теорией металлов (см. § 100).

§ 99. Применения статистики Ферми — Дирака к электронам в металлах

1. В § 42 мы говорили, что теория Друде, в которой электроны в металлах трактуются как частицы идеального газа, натолкнулась на трудности в вопросе о теплоемкости электронного газа. Эти трудности были успешно преодолены Зоммерфельдом (1868—1951) в 1928 г. Зоммерфельд сохранил модель свободных электронов, но применил к ней вместо классической статистики квантовую статистику Ферми — Дирака (см. т. II, § 82).

В отличие от классической квантовая статистика принимает во внимание, что частица или система частиц, совершающая финитное движение в заданном силовом поле, может находиться лишь во вполне определенных *квантовых состояниях*, которым соответствуют определенные значения энергии. Эти значения называются *энергетическими уровнями* системы. При финитных движениях энергетические уровни *дискретны*, т. е. отделены один от другого конечными интервалами. В модели идеального электронного газа финитность и квантование движения обусловлены большими отталкивательными силами, действующими на электроны вблизи поверхности тела. Эти силы играют роль *непропускаемых стенок*, не позволяющих электронному газу выходить за пределы занимаемого им объема. При отсутствии таких «стенок» движение электронов было бы инфинитным и неквантованным.

В случае статистики Ферми — Дирака, которой подчиняется электронный газ, принимается во внимание также *принцип Паули*, согласно которому в каждом квантовом состоянии может находиться не более одного электрона. Соблюдение принципа Паули означает, что даже между «свободными» электронами существует какое-то взаимодействие, так что электроны нельзя считать вполне независимыми частицами. Однако это взаимодействие не является силовым.

Оно — сугубо квантовый эффект, чуждый классическим представлениям.

С учетом всего изложенного для среднего числа электронов \bar{f} , принадлежащих на одно квантовое состояние, получается выражение

$$\bar{f} = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon - \mu}{kT}} + 1}, \quad (99.1)$$

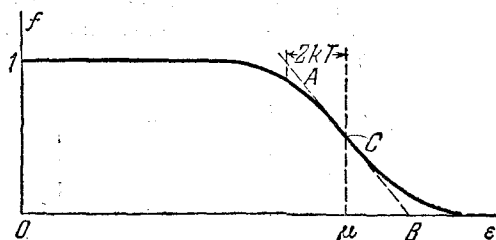


Рис. 237.

где ϵ — кинетическая энергия электрона в рассматриваемом квантовом состоянии, а μ — постоянная (химический потенциал электрона). Вид функции f представлен на рис. 237 сплошной линией.

2. При конкретных применениях формулы (99.1) необходимо знать число квантовых состояний, в которых может находиться электрон. Ответ на этот вопрос дает квантовая механика. Приведем его без всяких обоснований. Введем *фазовое пространство* электрона, т. е. шестимерное пространство, по координатным осям которого откладываются прямоугольные пространственные координаты x, y, z и соответствующие им проекции импульса электрона p_x, p_y, p_z . Импульс электрона связан с его кинетической энергией ϵ соотношением $\epsilon = p^2/(2m)$. Пусть V — объем, занимаемый электронным газом, а импульс электрона может принимать все значения от нуля до p . Объем соответствующего фазового пространства определяется выражением $\Omega = \frac{4\pi}{3} p^3 V$. Введем, далее, фазовые ячейки с фазовым объемом h^3 каждая. Число таких ячеек в рассматриваемой области фазового пространства будет Ω/h^3 . Если бы электрон не обладал спином, то, как показывает квантовая механика, тому же выражению было бы равно и искомое число квантовых состояний электрона. Из-за наличия спина это выражение надо удвоить, так как в одной фазовой ячейке могут помещаться два электрона с противоположно направленными спинами. В дальнейшем будем предполагать, что $V = 1$. Тогда число квантовых состояний с импульсами от 0 до p представится выражением

$$Z = 2 \frac{\Omega}{h^3} = \frac{8\pi}{3h^3} p^3. \quad (99.2)$$

Число квантовых состояний с импульсами между p и $p + dp$ будет

$$dZ = \frac{8\pi p^2}{h^3} dp, \quad (99.3)$$

а с кинетической энергией между ϵ и $\epsilon + d\epsilon$

$$dZ = \frac{4\pi}{h^3} (2m)^{3/2} \epsilon^{1/2} d\epsilon. \quad (99.4)$$

3. Вычисления с использованием формулы (99.1) очень громоздки, хотя в принципе и просты. Однако основной интерес представляет случай *вырожденного* электронного газа, т. е. газа вблизи абсолютного нуля температур. Рассмотрим сначала полное вырождение, когда $T = 0$. В этом случае функция (99.1) переходит в

$$f = \begin{cases} 1, & \text{если } \epsilon < \mu, \\ 1/2, & \text{если } \epsilon = \mu, \\ 0, & \text{если } \epsilon > \mu. \end{cases}$$

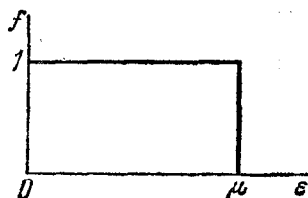


Рис. 238.

Она представлена на рис. 238. Наибольшая энергия, которую может принимать электрон, $\epsilon_{\text{макс}} = \mu$, а наибольший импульс — $p_{\text{макс}} = \sqrt{2m\mu}$. Величина μ называется *энергией* или *границей Ферми*. Число электронов в единице объема

$$n = Z_{\text{макс}}' = \frac{8\pi}{3h^3} p_{\text{макс}}^3 = \frac{8\pi}{3h^3} (2m\mu)^{3/2}, \quad (99.5)$$

откуда

$$\mu = \epsilon_{\text{макс}} = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{3n}{\pi} \right)^{2/3}. \quad (99.6)$$

Полная энергия газа

$$\mathcal{E} = \int \epsilon dZ = \frac{3n}{2} \mu^{-3/2} \int_0^{\mu} \epsilon^{3/2} d\epsilon = \frac{3}{5} \mu n,$$

а средняя энергия, приходящаяся на один электрон,

$$\bar{\epsilon} = \frac{3}{5} \mu = \frac{3h^2}{4m} \left(\frac{3n}{\pi} \right)^{2/3}. \quad (99.7)$$

Величина

$$T_g = \frac{\bar{\epsilon}}{k} = \frac{3h^2}{40mk} \left(\frac{3n}{\pi} \right)^{2/3} \quad (99.8)$$

имеет размерность температуры и называется *температурой вырождения электронного газа*. Газ считается вырожденным, если его температура $T < T_g$. При сильном вырождении $T \ll T_g$.

Давление электронного газа

$$\mathcal{P} = \frac{2}{3} n \bar{\epsilon} = \frac{h^2 n}{20m} \left(\frac{3n}{\pi} \right)^{2/3}. \quad (99.9)$$

Полагая для меди (см. табл. 5 на стр. 442) $n = 10^{22}$ см⁻³, по этим формулам находим $T_g \approx 5 \cdot 10^4$ К, $\mathcal{F} \approx 5 \cdot 10^4$ атм. Для всех металлов температура вырождения T_g много выше температуры плавления. Полученные цифры показывают, насколько мала кинетическая энергия теплового движения электронов металла по сравнению с «нулевой энергией», которой обладают электроны при абсолютном нуле температур. Практически электроны проводимости всех металлов находятся в состоянии сильного вырождения.

4. От полностью вырожденного перейдем к рассмотрению *сильно вырожденного* электронного газа. В этом случае почти все квантовые состояния ниже границы Ферми, для которых $\mu - \epsilon \gg kT$, заполнены электронами, как и при абсолютном нуле температур. Исключение составляют только квантовые состояния вблизи самой границы Ферми. Здесь «прямоугольное распределение» Ферми, соответствующее абсолютному нулю температур, возмущается тепловым движением электронов, для которых $\epsilon - \mu \sim kT$. Такие электроны непрерывно пересекают границу Ферми в прямом и обратном направлениях, причем в состоянии статистического равновесия средние числа прямых и обратных процессов одинаковы. Только такие электроны участвуют в тепловом движении. Ими, в частности, обусловлена теплоемкость электронного газа в металлах.

Выразим прежде всего концентрацию и кинетическую энергию электронного газа через энергию Ферми μ . Для этого надо вычислить два интеграла:

$$n = \int f dZ \quad \text{и} \quad \mathcal{E} = \int \epsilon f dZ,$$

в которых интегрирование производится по всем значениям импульса p или энергии ϵ . Поскольку точное вычисление этих интегралов очень громоздко и требует специальных искусственных приемов, упростим задачу. Проведя в точке C (см. рис. 237) касательную AB к кривой Ферми, заменим этой касательной соответствующий участок кривой распределения Ферми. Иначе говоря, распределение Ферми аппроксимируем функцией

$$f = \begin{cases} 1, & \text{если } \epsilon < \mu - 2kT, \\ \frac{1}{2} + \frac{\mu - \epsilon}{4kT}, & \text{если } \mu - 2kT < \epsilon < \mu + 2kT, \\ 0, & \text{если } \mu + 2kT < \epsilon. \end{cases}$$

Тогда

$$n = \frac{3}{2} Z_{\text{макс}} \mu^{-3/2} \int_0^{\mu - 2kT} \epsilon^{1/2} d\epsilon + \frac{3}{2} Z_{\text{макс}} \mu^{-3/2} \int_{\mu - 2kT}^{\mu + 2kT} \left(\frac{1}{2} + \frac{\mu - \epsilon}{4kT} \right) \epsilon^{1/2} d\epsilon,$$

где для сокращения введено выражение $Z_{\text{макс}}$, определяемое формулой (99.5). Взяв первый интеграл и учитывая, что $kT \ll \mu$,

преобразуем результат с помощью разложения бинома. Обрывая разложение на членах второй степени по kT/μ , получим

$$\int \varepsilon^{1/2} d\varepsilon = \frac{2}{3} \mu^{3/2} \left(1 - \frac{2kT}{\mu}\right)^{3/2} \approx \frac{2}{3} \mu^{3/2} \left(1 - \frac{3kT}{\mu} + \frac{3}{2} \frac{k^2 T^2}{\mu^2}\right).$$

Во втором интеграле произведем замену переменной: $(\varepsilon - \mu)/(2kT) = x$. Тогда

$$\varepsilon^{1/2} = \mu^{1/2} \left(1 + \frac{2kTx}{\mu}\right)^{1/2} = \mu^{1/2} \left(1 + \frac{kTx}{\mu}\right),$$

$$\int \left(\frac{1}{2} + \frac{\mu - \varepsilon}{4kT}\right) \varepsilon^{1/2} d\varepsilon = kT \mu^{1/2} \int_{-1}^{+1} (1-x) \left(1 + \frac{kT}{\mu} x\right) dx = 2kT \mu^{1/2} \left(1 - \frac{1}{3} \frac{kT}{\mu}\right).$$

В результате получится

$$n = Z_{\text{макс}} \left(1 + \frac{1}{2} \frac{k^2 T^2}{\mu^2}\right). \quad (99.10)$$

Совершенно так же находим

$$\mathcal{E} = \frac{3}{5} \mu Z_{\text{макс}} \left(1 + \frac{5}{2} \frac{k^2 T^2}{\mu^2}\right). \quad (99.11)$$

Средняя энергия, приходящаяся на один электрон,

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\mathcal{E}}{n} = \frac{3}{5} \mu \left(1 + 2 \frac{k^2 T^2}{\mu^2}\right), \quad (99.12)$$

а теплоемкость

$$c_v = \frac{\partial \bar{\varepsilon}}{\partial T} = \frac{12}{5} \frac{k^2}{\mu} T. \quad (99.13)$$

Поскольку для всех металлов вплоть до температуры плавления $kT/\mu \ll 1$, для теплоемкости c_v получается величина, малая по сравнению с k . Тем самым устраняются трудности, на которые натолкнулась классическая теория в вопросе о теплоемкости электронов в металлах.

5. Применим теперь теорию Зоммерфельда к выводу закона Видемана и Франца. Для этого воспользуемся формулой (42.24) и учтем, что перенос тепла в металлах осуществляется только электронами вблизи границы Ферми, средняя кинетическая энергия которых $\frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \mu$. Подставив (99.13) в (42.26), получим

$$\frac{\chi}{\lambda} = \frac{16}{5} \left(\frac{k}{e}\right)^2 T. \quad (99.14)$$

Численный коэффициент $16/5 = 3,2$ практически не отличается от коэффициента $\frac{1}{3} \pi^2 = 3,29$, полученного Зоммерфельдом при строгих расчетах, а также от коэффициента 3, полученного в элементарной классической теории Друде. Однако классическая теория, приводя к практически правильному конечному результату (42.27), давала этому результату совершенно неправильное объяснение.

По этой теории пропорциональность между χ/λ и T объяснялась тем, что средняя кинетическая энергия электрона равна $\frac{3}{2}kT$, т. е. пропорциональна абсолютной температуре. На самом деле закон Видемана и Франца (99.14) объясняется тем, что абсолютной температуре пропорциональна не средняя энергия, а *теплоемкость электрона*. Классическая теория допускала ошибку, завышая теплоемкость электронного газа. Однако эта ошибка случайно компенсировалась другой ошибкой. Скорость электронов, переносящих тепло, определяется их кинетической энергией *вблизи границы Ферми*, тогда как классическая теория считала, что эта скорость порядка классической средней скорости теплового движения $\sqrt{kT/m}$. Тем самым скорость электронов, переносящих тепло, сильно занижалась, а конечный результат (42.27) получался правильным.

6. Несмотря на успехи, теория Зоммерфельда обладает и существенными недостатками. В этой теории взаимодействие электронов с ионами кристаллической решетки, как и в классической теории, учитывается посредством *формально введенной* длины свободного пробега электрона \bar{l} . Каково происхождение длины \bar{l} , как она зависит от температуры T — на эти вопросы теория Зоммерфельда не дает никакого ответа. Классическая теория (без достаточных на то оснований) считала, что процесс столкновения электронов с ионами решетки аналогичен столкновению твердых шариков. В такой модели \bar{l} не зависит от температуры. Поэтому по формуле (42.25) следовало бы ожидать, что $\lambda \sim 1/T$. Если и в теории Зоммерфельда принять, что \bar{l} не зависит от T , то λ также не должна была бы зависеть от T . На самом деле оба эти результата не согласуются с опытом. Для большинства чистых металлов при не очень низких температурах λ приблизительно обратно пропорциональна T : $\lambda \sim 1/T$.

Для решения вопроса надо рассмотреть на основе уравнений квантовой механики движение электрона *с учетом его взаимодействия с кристаллической решеткой*. Качественно основной результат можно понять без вычислений. Согласно квантовой механике движение электрона аналогично распространению какой-то волны в пространстве. В идеально прозрачной и однородной среде, например, световая волна распространяется без всякого ослабления и рассеяния в стороны. Так же вела бы себя и «электронная волна», если бы кристаллическая решетка, в которой она распространяется, была идеально правильной. В этом случае металл не оказывал бы электрическому току никакого сопротивления. На самом деле в реальной решетке *всегда есть примеси и возникают тепловые флуктуации*, нарушающие ее идеальную структуру. Благодаря этому электронная волна проходит через кристаллическую решетку не только в прямом направлении, но и рассеивается в стороны подобно тому, как рассеивается световой луч при распространении в мутной

среде. Ослабление интенсивности волны происходит по экспоненциальному закону, т. е. $\propto \exp(-x/\bar{l})$, где \bar{l} — постоянная, которая и играет роль длины свободного пробега электрона (см. т. II, § 88). Для полной длины свободного пробега электрона \bar{l} можно написать

$$\frac{1}{\bar{l}} = \frac{1}{\bar{l}_{\text{фл}}} + \frac{1}{\bar{l}_{\text{пр}}}, \quad (99.15)$$

где первый член справа обусловлен тепловыми флуктуациями, а второй — примесями. Величина $\bar{l}_{\text{пр}}$ от температуры не зависит, а для $\bar{l}_{\text{фл}}$ при обычных температурах расчет дает $\bar{l}_{\text{фл}} \propto T^{-1}$. В соответствии с этим и с формулой (42.25) получаем для удельного сопротивления

$$\rho \equiv \frac{1}{\lambda} = \alpha T + \rho_0, \quad (99.16)$$

где α и ρ_0 — постоянные. Для чистых металлов $\rho_0 = 0$, $\rho \propto T$. При низких температурах (которые, однако, выше критической температуры перехода в сверхпроводящее состояние) теория для чистых металлов дает $\rho \propto T^5$. Эти выводы теории согласуются с опытом.

7. В заключение рассмотрим парамагнетизм газа свободных электронов (см. § 77, пункт 9), теория которого была дана Паули. Будем предполагать, что электронный газ полностью вырожден. При помещении в магнитное поле спин электрона может ориентироваться либо по, либо против поля. Этим ориентациям соответствуют два значения полной энергии электрона: $\epsilon - \mathcal{M}H$ и $\epsilon + \mathcal{M}H$, где $\mathcal{M} = eh/(4\pi mc)$ — магнетон Бора, а ϵ по-прежнему означает кинетическую энергию электрона. Первая ориентация является более предпочтительной, поскольку ей соответствует меньшее значение полной энергии. Весь электронный газ можно рассматривать как два независимых газа, отличающиеся друг от друга ориентациями спинов электронов. В распределении Ферми вместо кинетической энергии ϵ надо взять полную энергию $\epsilon \mp \mathcal{M}H$. От этого аргумент $\epsilon - \mu$ заменится на $\epsilon - (\mu \mp \mathcal{M}H)$. Отсюда видно, что влияние магнитного поля сводится к смещению границы Ферми. Для газа с параллельной ориентацией спинов граница Ферми $\mu_1 = \mu + \mathcal{M}H$, а с антипараллельной $\mu_2 = \mu - \mathcal{M}H$. Далее, при рассмотрении каждого газа число состояний в формуле (99.2) надо уменьшить вдвое, т. е. вместо Z взять $Z/2$, поскольку в каждом газе осуществляется лишь одна из ориентаций спина. С учетом всего этого для избытка концентрации одного газа над другим можно написать

$$n_1 - n_2 = \frac{Z}{2} (\mu + \mathcal{M}H) - \frac{Z}{2} (\mu - \mathcal{M}H),$$

где индекс 1 относится к параллельной, а индекс 2 — к антипараллельной ориентациям спинов. Предполагая, что $\mathfrak{M}H \ll \mu$, можем написать

$$n_1 - n_2 = \mathfrak{M}H \frac{\partial Z}{\partial \mu}.$$

Магнитный момент единицы объема будет

$$I = \mathfrak{M} (n_1 - n_2) = \mathfrak{M}^2 \frac{\partial Z}{\partial \mu} H,$$

а магнитная восприимчивость электронного газа

$$\kappa = \mathfrak{M}^2 \frac{\partial Z}{\partial \mu} = \mathfrak{M}^2 \frac{\partial n}{\partial \mu}.$$

Согласно формуле (99.5) $n \sim \mu^{3/2}$, и потому $dn/n = 3/2 d\mu/\mu$. С учетом этого

$$\kappa = \frac{3}{2} \frac{\mathfrak{M}^2 n}{\mu}. \quad (99.17)$$

Подставив сюда значение для \mathfrak{M} и воспользовавшись формулой (99.6), получим

$$\kappa = \left(\frac{3n}{\pi^4} \right)^{1/3} \frac{e^2}{4mc^2}. \quad (99.18)$$

Формула (99.18) получена в предположении, что $T = 0$. Влияние температуры на магнитную восприимчивость электронного газа в состоянии сильного вырождения может сказаться лишь в виде малого поправочного члена порядка $(kT/\mu)^2$ к основному эффекту, выражаемому формулой (99.18). Поэтому можно сказать, что парамагнетизм электронного газа не зависит от температуры. При выводе не учтено влияние магнитного поля на движение электронов. Если это учесть методами квантовой механики, то, как показал Л. Д. Ландау, выражение (99.18) надо уменьшить на одну треть. В таком виде формула удовлетворительно согласуется с опытом для щелочных металлов натрия и калия.

§ 100. Металлы и полупроводники

1. Удельная проводимость λ металлов при комнатной температуре меняется примерно в пределах от $6 \cdot 10^3$ до $6 \cdot 10^5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Твердые вещества с удельной проводимостью примерно от 10^4 до $10^{10} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ принято относить к классу так называемых *полупроводников*, а вещества с еще меньшей λ (приблизительно от 10^{10} до $10^{20} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) — к классу *диэлектриков*, или *изоляторов*. Носителями тока в полупроводниках и диэлектриках могут быть как электроны, так и ионы. В последнем случае говорят о *твердых*