

$V = SL$  этого участка, равна

$$P = pV = \frac{1}{q} \left( \frac{U}{L} \right)^2 SL = \frac{U^2}{q \frac{L}{S}} = \frac{U^2}{R}, \quad (20.17)$$

где  $R = qL/S$  есть полное сопротивление этого участка.

Нетрудно убедиться, что выражение (20.17) тождественно ранее выведенному выражению (18.9) для закона Джоуля—Ленца.

## § 21. Основы современной теории металлов

Классическая электронная теория металлов, основы которой изложены в предыдущем параграфе, предсказывает, кроме закона Ома, и другие закономерности. Остановимся на некоторых из них.

Средняя энергия одного электрона

$$\bar{e} = \frac{3}{2} kT, \quad (21.1)$$

и средняя энергия электронного газа в единице объема

$$W = n\bar{e} = \frac{3}{2} knT. \quad (21.2)$$

Следовательно, теплоемкость единицы объема электронного газа будет равна

$$C_v = \frac{dW}{dT} = \frac{3}{2} kn, \quad (21.3)$$

а теплоемкость, отнесенная к одному электрону,

$$C_e = \frac{3}{2} k. \quad (21.4)$$

Высокая концентрация электронного газа и большая подвижность свободных электронов обусловливают легкую передачу заряда—высокую электропроводность металлов—и интенсивный перенос энергии—высокую теплопроводность металлов—по сравнению с диэлектриками. Считая, что практически вся теплопроводность металлов обусловлена свободными электронами, можно рассчитать коэффициент теплопроводности электронного газа  $\lambda$  методами кинетической теории газов. Используя формулы молекулярной физики (том I, часть II), найдем

$$\lambda = \frac{1}{3} l n C_e. \quad (21.5)$$

Сопоставляя (21.5) с выражением для коэффициента электропроводности

$$\gamma = \frac{n e^2 l}{2 m \bar{v}}, \quad (21.6)$$

видим, что металлы различаются концентрацией свободных электронов  $n$  и длиной свободного пробега  $l$ . Металлы, у которых произведение  $nl$  больше, обладают одновременно и большей электропроводностью и большей теплопроводностью.

Составим отношение  $\lambda$  к  $\gamma$ ; тогда величина  $nl$  сократится:

$$\frac{\lambda}{\gamma} = \frac{2m\bar{e}C_e}{3e^2} = \frac{4}{3} \frac{\bar{e}C_e}{e^2}. \quad (21.7)$$

Подставляя вместо  $\bar{e}$  и  $C_e$  их выражения согласно (21.1) и (21.4), получим

$$\frac{\lambda}{\gamma} = 3 \left( \frac{k}{e} \right)^2 T. \quad (21.8)$$

*Отношение теплопроводности к электропроводности для всех металлов должно быть одинаково и должно расти прямо пропорционально абсолютной температуре.* Это соотношение было экспериментально установлено еще в XIX веке Видеманом и Францем. Численный коэффициент в экспериментальном законе Видемана и Франца оказался очень близким к теоретическому значению в (21.8).

Однако это согласие теории с опытом вскоре оказалось нарушенным. Произведенные Лоренцем уточненные расчеты с учетом распределения электронных скоростей по Максвеллу привели к замене в теоретической формуле (21.8) множителя 3 на 2 и к резкому увеличению расхождения теории с опытом.

Второе затруднение классической электронной теории возникло при сопоставлении с опытом формул (21.3) и (21.4). Рассмотрим 1 килограмм-атом одновалентного металла. Он состоит из  $N_0 = 6,02 \cdot 10^{23}$  ионов, колеблющихся около своих положений равновесия, и  $N_e$  свободных электронов. Колебательная теплоемкость твердого тела по закону Дюлонга и Пти равна

$$C_{at} = 3R = 25 \frac{\text{кдж}}{\text{кг-атом-град}}.$$

Теплоемкость электронного газа

$$C_{el} = \frac{3}{2} k N_0 = \frac{3}{2} R = 12,5 \frac{\text{кдж}}{\text{кг-атом-град}}.$$

Таким образом, по электронной теории теплоемкость одновалентных металлов должна составлять

$$C_{met} = C_{at} + C_{el} = 37,5 \frac{\text{кдж}}{\text{кг-атом-град}}.$$

Однако опыт показывает, что теплоемкость металлов так же, как теплоемкость твердых диэлектриков, в соответствии с законом Дюлонга и Пти близка к  $25 \frac{\text{кдж}}{\text{кг-атом-град}}$ . Таким образом обнаружилось

неожиданное и непонятное явление практического отсутствия теплопроводности у электронного газа.

Третьим затруднением классической электронной теории металлов явилась невозможность правильно объяснить с ее помощью температурную зависимость сопротивления (15.10).

В знаменателе выражения (20.14) или (21.6) для электропроводности стоит средняя скорость  $\bar{v}$ , которая в соответствии с (20.2) должна быть пропорциональна корню квадратному из абсолютной температуры. Для объяснения же зависимости (15.10) электропроводность должна быть обратно пропорциональна абсолютной температуре  $T$  в первой степени, а не  $\sqrt{T}$ .

Приведенные выше противоречия указывают на то, что классическая электронная теория, представлявшая электрон как материальную точку, подчинявшуюся законам классической механики, не учитывала некоторых специфических свойств самого электрона, которые еще не были известны к началу XX века. Эти свойства были установлены позднее при изучении строения атома, и в 1924 г. была создана новая, так называемая квантовая или волновая механика движения электронов.

На основе квантовой механики советский физик Я. И. Френкель и немецкий физик А. Зоммерфельд разработали современную электронную теорию металлов.

Мы не можем здесь оперировать законами квантовой механики. Однако мы не связаны и с необходимостью производить точные расчеты. Наша цель состоит в изложении правильных и наглядных представлений о природе электрических процессов в металлах и других твердых телах. Мы будем исходить из современных представлений о строении атома, частично знакомых читателю, на которых мы сейчас коротко остановимся.

Атом состоит из ядра, вокруг которого движутся электроны. Орбиты электронов не произвольны, а строго определены. Орбиты подразделяются по слоям, причем энергии электронов, занимающих орбиты одного слоя, сравнительно близки друг к другу. Энергии же электронов, орбиты которых относятся к разным слоям, различаются уже на весьма большие величины. На каждой орбите может одновременно находиться не более двух электронов. Однако и эти электроны не тождественны в своих свойствах. Установлено, что электроны обладают собственным, т. е. внутренне им присущим, моментом количества движения — спином (от английского слова «spin» — «веретено»). Электроны, движущиеся по одной орбите, должны отличаться направлением спина, т. е. также находятся в различных состояниях.

Таким образом, электроны, образующие электронную оболочку атома, подчиняются следующему закону: *никакие два электрона не могут находиться в одном и том же состоянии*. Этот закон,

получивший название принципа Паули, оказался совершенно универсальным и применимым не только к электронам в атомах, но и к любым системам электронов \*).

Построим график энергий электронов для разных орбит какого-либо сложного атома (рис. 2.25). Наличие на данной орбите электрона — одного или двух — будем отмечать условно точками (острие стрелки спина, направленной на нас) и крестиками (оперение стрелки, направленной от нас), как это показано на рисунке.

Самым важным для дальнейшего является то обстоятельство, что качественно график уровней энергии системы электронов твердого тела имеет такой же вид. Согласно принципу Паули состояния электронов в любой системе должны различаться (двух электронов в одном и том же состоянии быть не может), а различным состояниям будут отвечать, вообще говоря, хоть сколько-нибудь различные энергии.

При образовании твердого тела из отдельных атомов и молекул происходит следующее. Состояния электронов, движущихся вокруг отдельных ядер на внутренних электронных оболочках, практически не меняются. Что же касается внешних электронных оболочек, то они в результате сближения отдельных атомов и возникающего при этом сильного взаимодействия между электронами перестраиваются. В одних случаях электроны продолжают удерживаться молекулами или ионами, которым они принадлежали. В этом случае подвижность электронов ограничена, и вещество представляет собой твердый диэлектрик, не способный проводить электрический ток, а лишь поляризующийся в электрическом поле. В других случаях электроны (валентные), как уже отмечалось выше, освобождаются, приобретают подвижность в веществе. В этом случае последнее представляет собой проводник — металл (промежуточный случай — наличие большого числа слабо связанных, почти свободных электронов — будет рассмотрен ниже, в параграфе, посвященном полупроводникам).

Особенно простую и наглядную картину электрических свойств твердых тел можно получить с помощью графиков энергии электронов в твердом теле, подобных графику энергий электронов в атоме (рис. 2.25).

Как и в случае отдельных атомов, значения энергии электронов в твердом теле образуют системы полос, в которых возможные

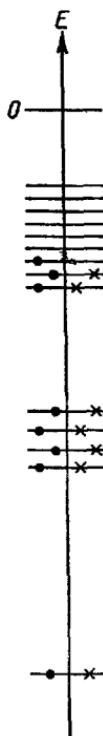
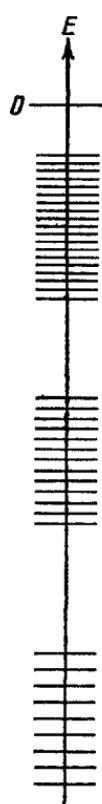


Рис. 2.25.

\* ) Принцип Паули применим ко многим элементарным частицам: протонам, нейtronам и некоторым другим, имеющим такой же спин, как и электрон.

значения энергии составляют множество очень близко расположенных уровней энергии, прерываемых полосами, в которых возможные для электронов значения энергии отсутствуют (рис. 2.26). Энергия, отвечающая переходу электрона с одного уровня на другой, соседний, внутри полосы совершенно ничтожна, во всяком случае много меньше средней кинетической энергии атомов  $kT$  при комнатной температуре.



Поэтому изменение состояния электрона внутри такой полосы можно было бы считать непрерывным, если бы не важное, отмеченное уже выше, обстоятельство — принцип Паули. Число различных состояний в случае их непрерывного изменения бесконечно велико. При ступенчатом же изменении состояний, т. е. при дискретной их последовательности, число состояний в каждой полосе конечно, а следовательно, в соответствии с принципом Паули и число электронов, способных находиться в этих состояниях, также конечно. Если, например, в полосе  $B$  все состояния заняты (на каждом энергетическом уровне по два электрона с противоположными спинами), то ни один электрон больше в эту полосу попасть не может.

Согласно принятой терминологии мы будем называть полосы, в которых заключены разрешенные уровни, разрешенными зонами (на рис. 2.26 полосы  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ); полосы же, в которых разрешенные уровни отсутствуют (полосы  $\alpha$  и  $\beta$  на рисунке), будем называть запрещенными зонами.

Подчеркнем, что наличие разрешенных энергетических уровней и полос еще не означает наличия электронов на них, как и в атоме наличие орбит — возможных путей движения электронов — не означает, что на этих орбитах обязательно находятся электроны.

Рассмотрим случай, когда нижние разрешенные зоны полностью укомплектованы электронами, ширина запрещенной зоны значительна ( $\gg kT$ ), а над нею расположена зона, в которой электронов нет (рис. 2.27).

Вещество, описываемое таким распределением электронов, есть диэлектрик. Действительно, состояние системы электронов может измениться только в том случае, если часть из них перейдет из нижних разрешенных энергетических зон в верхнюю разрешенную, но не занятую электронами зону. Но для этого нужна большая энергия, превышающая энергию теплового движения ( $\sim kT$ ) или энергию, которую электрон может приобрести во внешнем поле (случай очень больших полей, когда наступает пробой диэлектрика, мы здесь не рассматриваем). Следовательно, состояния элект-

Рис. 2.26.

ронов, ограниченные сверху широкой запрещенной зоной, меняться не могут. В частности, электроны не могут приобрести под влиянием слабого внешнего поля добавочную скорость (энергию), отвечающую возникновению тока проводимости. Значит, вещество, представленное рассмотренным энергетическим графиком, есть изолятор.

Рассмотрим теперь случай, когда в верхней занятой зоне остаются незанятые энергетические уровни. Как мы увидим сейчас, этот случай отвечает металлам. Будем называть верхнюю, свободную от электронов часть разрешенной зоны зоной проводимости. Переход электронов на уровне этой части разрешенной зоны связан с приобретением ими добавочной энергии (скорости), обусловливающей прохождение электрического тока. Начнем рассмотрение со случая, когда вещество обладает температурой, равной абсолютному нулю. Соответствующее этому случаю распределение электронов показано на рисунке 2.28, а: все нижние энергетические уровни заняты парами электронов с противоположными спинами. При  $T=0^{\circ}\text{K}$  энергия всей системы, в том числе и электронов, должна быть наименьшей из всех возможных. Хотя электроны, расположенные на верхних уровнях, и обладают сравнительно большой энергией, но перейти в состояние с меньшей энергией они не могут: ведь эти состояния уже заняты другими электронами. А появление двух или нескольких электронов в одном и том же состоянии невозможно (принцип Паули). Энергию электронов, занимающих самый высокий энергетический уровень (при  $T=0^{\circ}\text{K}$ ), мы будем обозначать  $e_{\max}$ . Ее величина по порядку равна  $10^{-11}$  эрг. Такого же порядка величины и средняя кинетическая энергия электронов при абсолютном нуле температуры. Для сравнения отметим, что средняя кинетическая энергия молекул однотипного газа при комнатной температуре ( $T \approx 300^{\circ}\text{K}$ ) составляет всего лишь  $5 \cdot 10^{-14}$  эрг. Следует твердо помнить, что огромная кинетическая энергия электронного газа в металлах обусловлена принципом Паули и имеет нетепловое происхождение. Ее нельзя отнять за счет понижения температуры. Это читателю уже известно: ведь движение электронов в атомах также не прекращается при приближении вещества к  $T=0^{\circ}\text{K}$ . В атомах электроны также не собираются все на нижнем энергетическом уровне (в первом слое орбит). Следовательно, рассмотренный нами электронный газ в металлах при абсолютном нуле дает нам еще один пример того, что материя без движения немыслима. Абсолютный нуль для любых систем (диэлектриков, металлов и т. д.) означает не полное отсутствие движения, но состояние с минимальной возмож-



Рис. 2.27.

ной энергией, которую уже нельзя уменьшить за счет охлаждения.

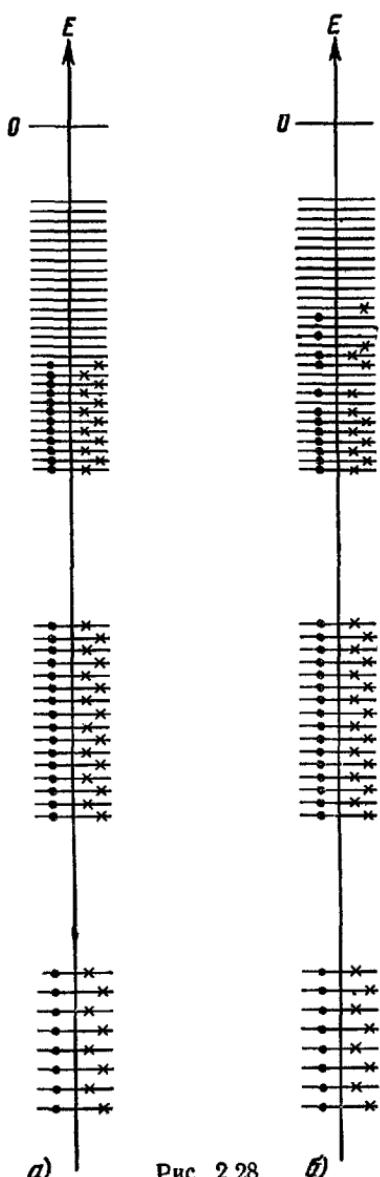


Рис. 2.28.

жены в непосредственной близости от свободных уровней. Для их перехода на более высокий уровень нужна лишь

С повышением температуры колеблющиеся ионы решетки начинают передавать электронам энергию и переводить часть электронов на более высокие энергетические уровни. Однако даже при комнатных температурах средняя энергия теплового движения  $\sim kT$  мала по сравнению со средней энергией электронов при абсолютном нуле  $E_{T=0} = \varepsilon_0$ , и эта порция энергии достаточна лишь для перевода электрона на один из ближайших энергетических уровней. Рассматривая электроны, движущиеся на низших уровнях, мы видим, что все ближайшие более высокие уровни полностью заняты электронными парами. Нижний электрон мог бы перейти на более высокий энергетический уровень, лишь перепрыгнув все вышележащие, которые заняты. Но для такого большого энергетического скачка энергии порядка  $kT$  недостаточно. Поэтому поглощать тепловую энергию могут лишь электроны, находящиеся на наиболее высоких уровнях, как это показано на рис. 2.28, б, а таких электронов в металле сравнительно мало. Таким образом, подавляющая часть электронов «приморожена» к своим энергетическим уровням, и все они не способны принимать добавочную энергию. В этом обстоятельстве и состоит разгадка ничтожно малой теплоемкости электронного газа. При не слишком высоких температурах воспринимать добавочную энергию («нагреваться») могут лишь очень немногие электроны, энергетические уровни которых расположены в непосредственной близости от свободных уровней. Для их

энергия  $\sim kT$ , и такой переход становится возможным. Но при обычных температурах относительное число таких электронов столь мало, что их доля в общей теплоемкости тела остается практически незаметной.

Общий ход зависимости приходящейся на один электрон в металле средней энергии  $\bar{\epsilon}(T)$  с изменением абсолютной температуры  $T$  показан на рис. 2.29 (полная энергия электронного газа получается умножением  $\bar{\epsilon}(T)$  на число электронов  $N$ , так что график ее зависимости от температуры имеет тот же вид).

Соображения Я. И. Френкеля позволяют очень наглядно показать общий характер зависимости  $\bar{\epsilon}$  от  $T$ . Действительно, при низких температурах число возбужденных (перешедших на более высокие энергетические уровни) электронов  $n'$  определяется

из условия, что добавочная энергия наиболее высоко поднявшихся электронов имеет порядок средней энергии теплового движения:

$$n' \Delta \epsilon \approx kT,$$

где  $\Delta \epsilon$  — разность энергий соседних уровней. Отсюда

$$n' = \frac{kT}{\Delta \epsilon},$$

а общая добавка к энергии электронного газа равна

$$n' kT \approx \frac{(kT)^2}{\Delta \epsilon}.$$

Следовательно, и добавка к средней энергии, приходящейся на один электрон, возрастает пропорционально  $T^2$ . Обозначая коэффициент пропорциональности через  $\alpha$ , имеем

$$\bar{\epsilon} = \epsilon_0 + \alpha T^2 \quad (\text{при обычных } T). \quad (21.9)$$

При очень низких температурах

$$\bar{\epsilon} \approx \epsilon_0 = \text{const}, \quad (21.9a)$$

и, следовательно, теплоемкость, отнесенная к одному электрону, при обычных температурах

$$C_e = \frac{d\bar{\epsilon}}{dT} = 2\alpha T, \quad (21.10)$$

а при низких температурах

$$C_e \rightarrow 0. \quad (21.10a)$$

При очень высоких температурах (порядка десятков тысяч градусов, недостижимых при обычных условиях для твердых металлов),  $kT$  становится столь большой величиной, что возбуждаются электроны всех уровней, а не только верхних. Теперь число возбуждаемых электронов уже постоянно и равно полному их числу и далее не меняется с ростом температуры. Принимаемая каждым из них средняя энергия пропорциональна  $T$ , и электронный газ приобретает свойства классического газа:

$$\bar{\epsilon} = \frac{3}{2} kT, \quad C_e = \frac{3}{2} k = \text{const.}$$

Таким образом, кривая зависимости  $\bar{\epsilon}$  от  $T$ , как это видно из рис. 2.29, идет вначале как парабола второй степени, затем переходит в кривую, асимптотически стремящуюся к классической прямой:  $\bar{\epsilon}_{\text{класс}} = \frac{3}{2} kT$ . Огметим еще раз, что при обычных условиях этот участок кривой недостижим, так как металл обращается в пар задолго до достижения указанных температур.

В теоретическую формулу подтвержденного опытом закона Видемана — Франца (21.7) входит произведение  $\bar{\epsilon} C_e$ . По классической электронной теории

$$\bar{\epsilon} = \frac{3}{2} kT, \quad C_e = \frac{3}{2} k = \text{const} \quad \text{и} \quad \bar{\epsilon} C_e \sim T.$$

По современным представлениям соотношения средней энергии и теплоемкости получаются обратными:

$$\bar{\epsilon} \approx \epsilon_0 = \text{const} \quad \text{и} \quad C_e = 2\alpha T \sim T.$$

В результате по-прежнему произведение  $\bar{\epsilon} C_e \sim T$ . Точные вычисления дают окончательное выражение:

$$\frac{\lambda}{\gamma} = \frac{\pi^2}{3} \left( \frac{k}{e} \right)^2 T, \quad (21.11)$$

отличающееся от (21.8) лишь численным множителем и еще лучше согласующееся с опытом.

Из практического постоянства средней энергии  $\bar{\epsilon}$  следует, что и  $\bar{u} \approx \text{const}$ . Поэтому температурная зависимость удельного сопротивления

$$\rho = \frac{1}{\gamma} = \frac{2m\bar{u}}{ne^2l} \quad (21.12)$$

может определяться лишь длиной свободного пробега  $l$ . При абсолютном нуле температуры электроны движутся сквозь весь кристалл,

не испытывая столкновений. Следовательно, при  $T \rightarrow 0^{\circ}\text{K}$

$$l \rightarrow \infty \text{ и } q \rightarrow 0. \quad (21.13)$$

Причиной этого также является волновая природа электрона. При  $T = 0^{\circ}\text{K}$  ионы металла образуют неподвижную кристаллическую решетку, и электронные волны, огибая ионы, проходят через весь кристалл, не отклоняясь в стороны.

С повышением температуры ионы металла приходят в тепловое колебательное движение, нарушающее идеальную правильность кристаллической решетки. То сближаясь, то удаляясь друг от друга, ионы создают «флуктуации» плотности, на которых происходит расщепление электронных волн, соответствующее соударениям электронов с кристаллической решеткой. Чем выше температура, тем интенсивнее и чаще возникающие флуктуации кристаллической решетки и тем короче длина свободного пробега электрона. Согласно вычислениям

$$l \sim T^{-1} \text{ и } q \sim T, \quad (21.14)$$

в полном соответствии с опытом.

Правильность изложенных представлений подтверждается и другими фактами. Неоднородности в кристаллической решетке можно создавать и другим путем, например внедряя в металл атомы примесей. И действительно, достаточно сравнительно небольшого количества примесей к чистому металлу, чтобы его сопротивление резко возросло. Известно, что серебро (Ag) имеет сопротивление меньшее, чем алюминий (Al). Однако если к чистому Al добавлять Ag, то сопротивление будет не убывать, а возрастать. При  $\sim 90\%$  Ag сопротивление будет примерно в 15 раз больше сопротивления чистого Al и в 30 раз больше, чем у чистого серебра. Причина

состоит в том, что решетка, образующаяся из атомов двух сортов, оказывается весьма нерегулярной, в силу чего и возрастает сопротивление сплава. Лишь когда количество Ag в сплаве будет близким к 100%, сопротивление сплава начнет уменьшаться, как это показано на рис. 2.30.

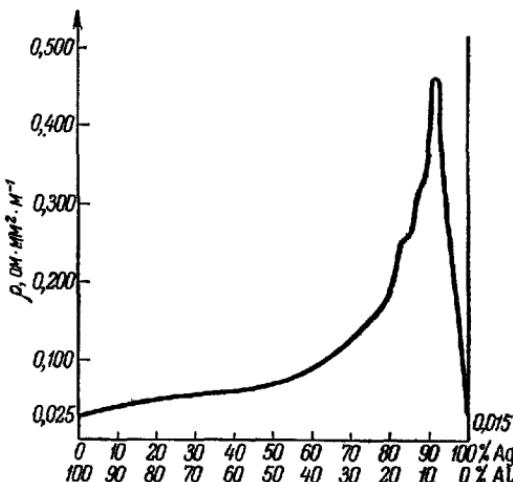


Рис. 2.30.

Таким образом, современная теория металлов, учитывающая волновые свойства электрона, разъясняет противоречия, возникающие в классической электронной теории, и правильно предсказывает целый ряд новых фактов.

## § 22. Контактные явления и термоэлектродвижущая сила

Электроны в металле свободно перемещаются через весь кристалл, но не покидают его. Как только электрон выходит наружу, весь кусок металла заряжается положительно и втягивает этот электрон обратно. Между тем, обладая кинетической энергией, электроны непрерывно «выскаивают» из металла на расстояния, не превышающие атомных размеров, и втягиваются обратно. В результате решетка из положительных ионов будет снаружи обволакиваться тонким слоем отрицательных электронов, и на всей поверхности металла образуется *двойной электрический слой*, как показано на рис. 2.31, а.

Этот двойной слой является своеобразным конденсатором, препятствующим новым электронам выходить изнутри металла наружу.

Обозначим разность потенциалов на обкладках этого

конденсатора через  $\varphi$ . Работа, необходимая для вырываания из металла неподвижного, т. е. не обладающего кинетической энергией, электрона, равна  $e\varphi$ . На эту величину потенциальная энергия электрона, вышедшего из металла, будет превышать его потенциальную энергию внутри металла (рис. 2.31, б).

Но в металле неподвижных электронов нет, и подавляющая их часть обладает большой кинетической энергией. Обозначим через  $\varepsilon_{\max}$  наибольшую кинетическую энергию электрона в металле и отложим эту величину на графике рис. 2.31, б. Для выхода из металла электронов с кинетической энергией  $\varepsilon_{\max}$  должна быть произведена работа

$$A = e\varphi - \varepsilon_{\max}, \quad (22.1)$$

где  $A$  — наименьшая работа, необходимая для выхода электрона из металла, — называется работой выхода электрона. Вели-

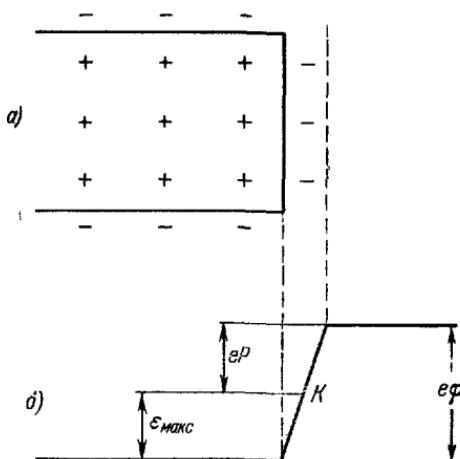


Рис. 2.31