Глава 7. СВОБОДНЫЙ ЭЛЕКТРОННЫЙ ГАЗ ФЕРМИ. I

	252
Температурная зависимость функции распределения Ферми — Дирака 2	255
Свободный электронный газ в трехмерном случае	257
Теплоемкость электронного газа	261
Экспериментальные данные по электронной теплоемкости металлов (265). Фермижидкость (268).	
Электропроводность и закон Ома	269
Экспериментальные данные об электросопротивлении металлов (273).	
Теплопроводность металлов	275
Стношение коэффициента теплопроводности к удельной проводимости (276).	
Задачи	278
Литература	776
Приложение, относящееся к данной главе: Е. Функция распределения Ферми — Дирака	

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

Г. А. Лорентц

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 потсициал нонных 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 проведимости ведут себя почти так же, как свободные электроны. Исключение составляют металлы, где имеет место перекрытие *d*-оболочек или где эпергия 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, лантанонды и актинонды.

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 нона 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 ближай-шего 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-

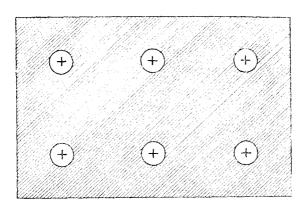


Рис. 7.1. Модель кристалла металлического натрия. Светлые кружки изображают иониые остовы, т. е. ноны Na+; они «ногружены» в электронную жидкость, образованную электронами проводимости. Электроны проводимости — бывшие валентные электроны атомов Na. В изолированных атомах эти электроны находились в 3s-состоянии. Ионные остовы сохраняют 10 электроков 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 (Си, Ag, Au) ионные остовы относительно больше и соприкасаются один с другим. Как правило, кристаллы іцелочных 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 элек-

тронным 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 $\mathcal{H}\psi=\epsilon\psi$; потенциальной энергией мы пренебрегаем и поэтому гамильтоннан $\mathcal{H}=p^2/2m$, где p— импульс электрона. В квантовой механике импульс p есть оператор — $i\hbar\frac{d}{dx}$. Тогда

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

где ε_n — энергия электрона в состоянии n, описываемом волновой функцией (орбиталью) ψ_n^{-1}). Граничные условия имеют вид

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

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

[Термин «орбиталь» в смысле, близком к указанному, широко используется в квантовой химин; 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 оссиріед», естественные для английского языка (в буквальном переводе: «электрон в орбитали», «каждая орбиталь может быть занята»), оказываются чуждыми русской научной фразеологин. 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 эпергии 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.

¹⁾ Мы будем пользоваться термином «орбиталь» для волновой функции, являющейся любым решением волнового уравнения системы с одним электроном. Это позволяет отличать волновую функцию, являющуюся точный решением волнового уравнения для системы N электронов, от любого пры лиженного 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.

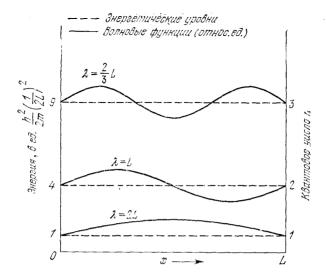


Рис. 7.2. Первые три эпергетических уровня свободного электрона массы m, движение которого ограничено отрезком прямой линии длиной L. Уровни изображены пунктирными прямыми. Сплошными кривыми показаны графики волновых функций соответствующих состояний. Каждому энергетическому уровню отвечает квантовое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

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

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

Итак, волновая функция

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

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

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

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

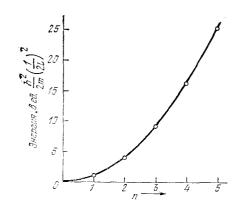


Рис. 7.3. Зависимость эмергии электрона от квантового числа *п* (квадратичная функция) для случая одномерной модели свободных электронов.

Пусть в нашей системе на отрезке (0, L) имеется N электронов. В простейшей формулировке принцип Паили утвержнает, 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 электроном 1). 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 уровие. Согласно (7.5) при $n=n_F$ в одномерном случае имеем:

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

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

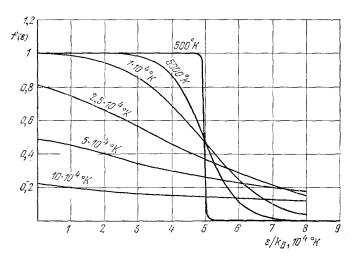


Рис. 7.4. Функция распределения Ферми — Дирака при различных температурах для случая $T_F \equiv \varepsilon_F/k_B = 50~000$ °К. Графики относятся к случаю трехмерного электронного газа. Полное число частиц постоянно и не зависит от температуры. (В. Feldman.)

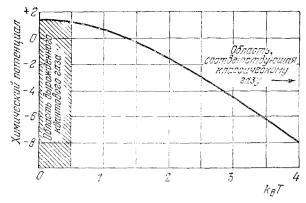


Рис. 7.5. Температурная зависимость химического потенциала для газа невзаимодействующих фермионов (трехмерный случай). Для удобства построения графика концентрация частиц выбрана такой, что $\mu\left(0\right)$ \equiv e_{p} = $\left(3/2\right)^{x_{i}}$.

ситуацию иллюстрирует рис. 7.4, где изображены графики функции

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon - \mu)/k_B T} + 1}.$$
 (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 $T \to 0$ 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

$$\sum_{i} f(\varepsilon_{i}) = N,$$

или в интегральной форме:

$$\int_{0}^{\infty} d\varepsilon f(\varepsilon) \, \mathscr{D}(\varepsilon) = N,$$

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

 $^{^4}$) Если ϵ_ℓ — один из разрешенных уровней, то при любой температуре должно иметь место равенство

 $\varepsilon = \mu$ 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 $f(\varepsilon) \approx \exp\left[(\mu - \varepsilon)/k_B T\right]$. 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:

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

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:

$$\psi_{n}(\mathbf{r}) = A \sin\left(\frac{\pi n_{x}}{L} x\right) \sin\left(\frac{\pi n_{y}}{L} y\right) \sin\left(\frac{\pi n_{z}}{L} z\right), \tag{7.9}$$

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, τ . e.

$$\psi(x + L, y, z) = \psi(x, y, z), \tag{7.10}$$

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

9 Ч, Киттель 257

¹⁾ При наличии внешнего поля є 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 словоупотребление 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:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}},\tag{7.11}$$

при условин, что компоненты волнового вектора \boldsymbol{k} принимают следующий набор значений:

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

и аналогичные наборы для k_y и k_z . Иначе говоря, любая компонента вектора k имеет вид $2n\pi/L$, где n— целое положительное или отрицательное число. Компоненты 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), условии (7.10) удовлетворяются; действительно,

$$\exp[ik_x(x+L)] = \exp[i2n\pi(x+L)/L] =$$

$$= \exp(i2n\pi x/L) \exp(i2n\pi) = \exp(i2n\pi x/L) = \exp(ik_x x).$$
 (7.13)

Подставляя (7.11) в (7.8), получим:

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

т. е. собственные значения энергии $\varepsilon_{\pmb{k}}$ состояний с волновым вектором \pmb{k} .

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

$$k = 2\pi/\lambda. \tag{7.15}$$

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

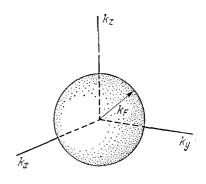
$$\hat{\boldsymbol{p}}\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = -i\hbar\nabla\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = \hbar\hbar\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}). \tag{7.16}$$

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

$$\mathbf{v} = \hbar \mathbf{k}/m. \tag{7.17}$$

В основном состоянии системы из N свободных электронов занятые состояния можно описывать точками внутри сферы в 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 k-пространстве) занимают сферическую область с радиусом k_F . Этот радиус определяется соотношением $\varepsilon_F = \hbar^2 k_F^2/2m$, 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:

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2. \tag{7.18}$$

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 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

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

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

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

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 :

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

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:

$$v_F = \frac{\hbar k_F}{m} = \frac{\hbar}{m} \left(\frac{3\pi^2 N}{V}\right)^{1/s}.$$
 (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 см³ (из табл. 1.5). Если выражать k_F в см $^{-1}$, v_F — в см/сек, V — в см³, то получим следующие соотношения: $k_F = (3\pi^2N/V)^{4/8} = (29,609\ N/V)^{4/8}; \ v_F = \hbar k_F/m = 1,157k_F; \ e_F = ^{1}/_{2}\ mv_F^2$, или, если e_F выразить в эВ, то e_F (эВ) = 0,284 · 10 $^{-15}v_F^2$; T_F (°K) = 1,16 · 10 $^{4}e_F$ (эВ).

Валентность	Металл	Концентрания электронов N/V, см ⁻³	Hapametp r _S *)	Волновой вектор Ферми & F., см - ¹	Скорость Ферми vf., см/сек	Эпергия Ферми є г., эВ	Температура Ферми $T_F = \varepsilon_F/k_B$, «К
1	Li Na K Rb Cs Cu Ag Au	$\begin{array}{c} 4,70 \times 10^{22} \\ 2,65 \\ 1,40 \\ 1,15 \\ 0,91 \\ 8,45 \\ 5,85 \\ 5,90 \end{array}$	3,25 3,93 4,86 5,20 5,63 2,67 3,02 3,01	$ \begin{vmatrix} 1,11 \times 10^8 \\ 0,92 \\ 0,75 \\ 0,70 \\ 0,64 \\ 1,36 \\ 1,20 \\ 1,20 \end{vmatrix} $	1,29×10 ⁸ 1,07 0,86 0,81 0,75 1,57 1,39 1,39	4,72 3,23 2,12 1,85 1,58 7,00 5,48 5,51	5,48×10 ⁴ 3,75 2,46 2,15 1,83 8.12 6,36 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	1,02	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 $r_{\rm S}{=}r_0/a_H$, где $a_H{-}$ боровский раднус (0,529·10 $^{-8}$ см), а $r_0{-}$ раднус 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 $\mathcal{D}(\varepsilon)$, часто называемого плотностью состояний. Используем (7.21) для нахождения полного числа состояний с энергией меньшей или равной ε_F :

$$N = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2m\epsilon_F}{\hbar^2}\right)^{\gamma_2},\tag{7.23}$$

так что для плотности состояний при энергии Ферми получим:

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

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

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

откуда

$$\mathcal{D}(\varepsilon_F) \equiv \frac{dN}{d\varepsilon_F} = \frac{3N}{2\varepsilon_F}.$$
 (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 $\varepsilon(k)$ и действовать в полной аналогии с расчетом, примененным при выводе (6.34), т. е. записать $\mathcal{D}(\varepsilon)$ в виде

$$\mathscr{D}(\varepsilon) = \frac{2V}{(2\pi)^3} \int \frac{dS_{\varepsilon}}{|\operatorname{grad}_{\boldsymbol{k}} \varepsilon|}, \qquad (7.26)$$

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

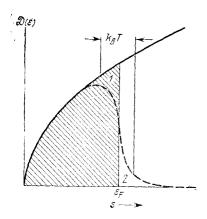


Рис. 7.7. Плотность состояний $\mathcal{D}(\varepsilon)$ как функция энергии ε для газа свободных электронов в трехмерном случае. Заштрихованная область ограничивает состояния, занятые при абсолютном нуле (с энергиями от 0 до ε_F). Пунктирная кривая соответствует области энергий шариной k_BT , где плотность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

должна приходиться теплоемкость, равная $^{3}/_{2}k_{B}$, где k_{B} — постоянная Больцмана. Если каждый из N атомов металла «отдает» в электронный газ один валентный электрон и эти электроны свободно движутся в металле, то вклад электронов в теплоемкость металла в целом должен составлять $^{3}/_{2}Nk_{B}$. 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, что 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 быть дан 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 пуле обращается в пуль, а при низких температурах пропорциональна абсолютной температуре».

Когда мы нагреваем образец от абсолютного нуля, не кажлый 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 NT/T_F электронов обладает избыточной тепловой энергией порядка k_BT , а полная энергия ΔE теплового возбуждения электронов составляет величину порядка

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

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

$$C_{\rm el} = \frac{\partial \Delta E}{\partial T} \approx N k_B \frac{T}{T_F};$$
 (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 $C_{\rm el}$ согласно (7.27) много меньше значения $^{3}/_{2}Nk_{B}$, 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; иизкими будем считать температуры, удовлетворяющие условию $k_BT \ll \varepsilon_F$. 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:

$$\Delta E = \int_{0}^{\infty} f(\varepsilon) \, \varepsilon \mathcal{D}(\varepsilon) \, d\varepsilon - \int_{0}^{\varepsilon_{f}} \varepsilon \mathcal{D}(\varepsilon) \, d\varepsilon \,. \tag{7.28}$$

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:

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

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

$$C_{\rm el} = \frac{\partial \Delta E}{\partial T} = \int_{0}^{\infty} \varepsilon \mathcal{D}(\varepsilon) \frac{\partial f}{\partial T} d\varepsilon, \qquad (7.30)$$

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

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

$$C_{\rm el} = \frac{\partial \Delta E}{\partial T} = \int_{0}^{\infty} (\varepsilon - \varepsilon_F) \frac{\partial f}{\partial T} \mathcal{D}(\varepsilon) d\varepsilon. \tag{7.32}$$

При низких температурах ($k_BT/\varepsilon_F < 0.01$), 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:

$$C_{\rm el} \approx \mathcal{D}\left(\varepsilon_F\right) \int_0^\infty \left(\varepsilon - \varepsilon_F\right) \frac{\partial f}{\partial T} d\varepsilon.$$
 (7.38)

Изучение графиков на рис. 7.4 дает основания предположить 1), 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 $\epsilon_F \equiv \mu(0)$. Тогда

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

вводя далее сокращенное обозначение

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

можно переписать (7.33) в следующей форме:

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

Поскольку величина e^x в подинтегральном выражении при $x = -\epsilon_F/k_BT$ пренебрежимо мала, то нижний предел в интеграле можно без опасений заменить на $-\infty$. Получающийся в результате определенный интеграл принадлежит к числу табличных 2):

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

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

 $^{^{2}}$) Заметим, кстати, что подинтегральная функция является четной функцией x (см. также книгу автора [1]).

и, следовательно, для $C_{\rm el}$ получим:

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

Из (7.25) для свободного электронного газа имеем:

$$\mathcal{D}\left(\varepsilon_{F}\right) = \frac{3N}{2\varepsilon_{F}} = \frac{3N}{2k_{B}T_{F}},\tag{7.37}$$

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

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

$$\frac{C}{T} = \gamma + AT^2. \tag{7.39}$$

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.

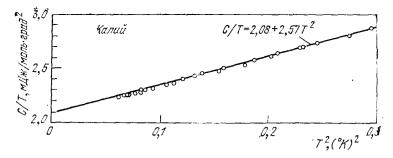


Рис. 7.8. Результаты измерений теплоемкости калия: график зависимости C/T от T^2 . Экспериментальные точки на графике нанесены по данным адиабатического размагничивания [2].

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

Зчачения постоянной γ в выражении $oldsymbol{C}_{\mathrm{el}} = \gamma oldsymbol{T}$ для электронной теплоемкости металлов

Li 1.63 0.749	Be 0.17 0.500											В	С	N
2.18 Na 1.38 1.094 1.26	0.34 Mg 1.3 0.992 1.3	— Знай значения у, nДж/(моль град ²) — Рассчит значения у мЦж/(моль град ²) — m*/m=(знап. у)/(расочит. у)										AI 1.35 0.912 1.43	Si	Р
K 2.08 1.668 1.25	Ca 2.9 1.511 1.9	Sc 10.7	T i 3.35	V 9.26	Cr 1.40	Mn (γ) 9.20		Co 4 73	Ni 7.02	Cu 0.595 0.505 1.38	Zn 0.64 0.753 0.85	Ga 0.596 1.025 0.58	Ge	As 0.19
Rb 2.41 1.911 1.26	Sr 3.6 1.790 2.0	Y 10.2	Zr 2.80	Nb 7.79	Mo 2.0	Tc -	Ru 3.3	R ክ 4.9	Pd 9.42	Ag 0.646 0.645 1.00	Cd 0.688 0.948 0.73	In 1.69 1.233 1.37	Sn (*) 1.78 1.410 1.26	Sb 0.11
Cs 3.20 2.238 1.43	Ba 2.7 1.937 1.4	La 10.	Hf 2.16	Ta 5.9	W 1.3	Re 2.3	0s 2.4	ir 3.1	Pt 6.8	Au 0.729 0.642 1.14	Hg (α) 1.79 0.952 1.68	Ti 1.47 1.29 1.14	Pb 2.98 1.509 1.97	Bi 0.908

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

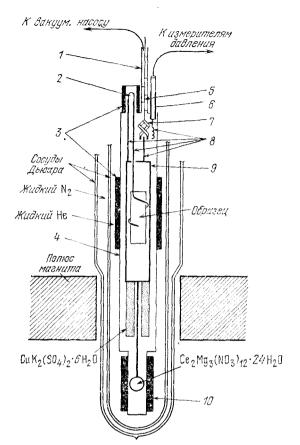


Рис. 7.9. Устройство установки для измерения теплоемкости в интервале температур от 0.05 °К до 1 °К. Механический тепловой ключ используется для охлаждения образца и нарамагинтной соли до 1 °К путем испарения жидкого гелия. Температуры инже 1 °К достигаются путем адпабатического разматиччивания (см. гл. 15) соли СиК₂(SO₄)₂·6H₂O и определяются из измерений магнитной восприничивости другой соли Се₂Mg₃(NO₃)₁₂·24H₂O, поскольку в данной области температур восприничивость этой соли следует закону Кюри. Толловой контакт между образиом и нарамагинтной солью осуществляется при номощи сверхпроводящего теплового ключа, изготовленного из свинцовой проволоки, которая в нормальном (не сверхпроводящем) состоянии является хорошим проводинком тепла, а в сверхпроводящем состоянии — плохим; регулировка производится изменением величины тока в сверхпроводящем соленонде, внутри которого помещен образец. Термометр сопротивления, проградупрованный по магнитному термометру, и электронагреватель соединены непосредственно с образцом.

I — 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 воспринмчивости.

электронов массы т (на один моль):

$$\gamma_{\text{free}} = \frac{1}{3} \pi^2 \mathcal{D} \left(\varepsilon_F \right) k_B^2 = \frac{\pi^2 N_0 k_B^2 z}{2\varepsilon_F} , \qquad (7.40)$$

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 $m_{\rm th}^*$ к массе электрона m, которое определяется отношением экспериментального значения $\gamma_{\rm obs}$ к теоретическому значению $\gamma_{\rm free}$ (для свободных электронов):

$$\frac{m_{\rm th}^*}{m} \equiv \frac{\gamma_{\rm obs}}{\gamma_{\rm tree}}.$$
 (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 $m_{\rm th}^*/m$ 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 рассматривает-

ся 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 массы 1). 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 Не³ 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 взаимолействия 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 экспериментально 2).

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 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-жидкости 3); один из этих типов назвали нулевым звуком (в этом случае возбуждения связаны с отклонением формы поверхности Ферми от сферической), второй тип аналогичен спиновым вол-

нам (см. гл. 16).

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ЗАКОН ОМА

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

$$m\mathbf{v} = \hbar\mathbf{k}.\tag{7.42}$$

Со стороны электрического поля \boldsymbol{E} и магнитного поля \boldsymbol{B} на электрон 4) действует сила \emph{F} , равная $-e\left(\emph{\emph{E}}+rac{1}{c}\emph{\emph{\emph{v}}} imes\emph{\emph{\emph{B}}}
ight)$, поэтому по второму закону Ньютона уравнение движения электрона имеет вид

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

См. также книгу Пайнса и Нозьера [5].
 См., например, анализ свойств Na и K в работах Райса [6].
 См. работы Л. Д. Ландау [4].
 Заряд электрона обозначим —e, заряд протона e.