Лекция 13. ЭЛЕКТРОННАЯ ТЕОРИЯ МЕТАЛЛОВ

Полностью вырожденный ферми-газ

Классическая теория описывает металл как совокупность кристаллической решетки, образованной атомами, и идеального электронного газа, состоящего из обобществленных валентных электронов. Рассматривая электроны как квантовые частицы, следует отметить, что для них, частиц с полуцелым спином, называемых фермионами, справедлива квантовая статистика Ферми-Дирака. Квантовый газ фермионов называется ферми-газ.

Для свободных электронов металл является своеобразной потенциальной ямой. Поверхность металла служит стенками, не позволяющими электронам выходить за пределы определенного объема. Энергетический спектр электрона в яме дискретен. На каждом энергетическом уровне, в соответствии с запретом Паули, могу находиться лишь два электрона, различающиеся направлением спина.

Средняя заселенность частицами $\overline{n_i}$ энергетического уровня E_i в системе фермионов определяется статистикой Ферми-Дирака

$$\overline{n_i} = \frac{1}{\exp\left(\frac{E_i - \mu}{kT}\right) + 1},$$

где μ - химический потенциал, а T - термодинамическая температура. Очевидно, что без учета спина для фермионов $\overline{n_i} \le 1$.

Рассмотрим заселенность энергетических уровней ферми-газа при температуре равной абсолютному нулю. Если $E_i < \mu$, то при $T \to 0$ $\exp\left(\frac{E_i - \mu}{kT}\right) \to 0$, а заселенность $\overline{n_i} \to 1$. Если же $E_i > \mu$, то при $T \to 0$ $\exp\left(\frac{E_i - \mu}{kT}\right) \to \infty$, а заселенность $\overline{n_i} \to 0$. Если $E_i = \mu$, то $\overline{n_i} = 1/2$ при любой температуре. Графически, рис. 1, средняя заселенность уровней такого газа выглядит как ступенька, обрывающаяся при значении энергии равной химическому потенциалу $\mu_0 = \mu(T = 0)$. Эта энергия называется энергией Ферми, $E_F = \mu_0$, а ферми-газ при температуре равной абсолютному нулю называется полностью вырожденным.

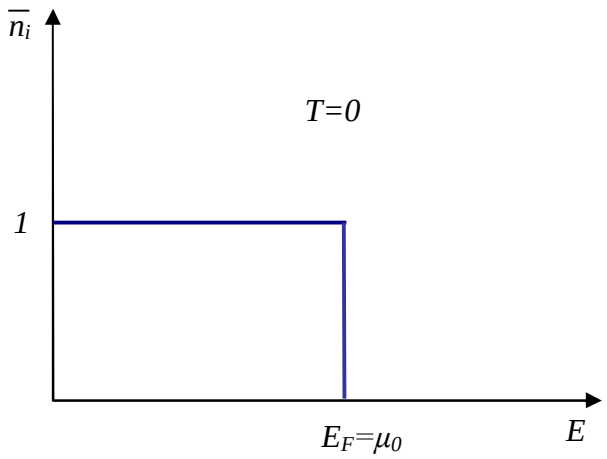


Рисунок 1

Ступенчатый вид распределения электронов по состояниям имеет следующее объяснение. Электроны последовательно заселяют энергетические уровни, начиная с минимального. Каждый уровень, в соответствии с запретом Паули, может принять лишь два электрона. Если в системе имеется N частиц, то они заполнят $N/2$ уровней, остальные останутся незаполненными. Тогда энергия Ферми - это максимальная кинетическая энергия, которой обладают электроны, последнего заселенного энергетического уровня ферми-газа, находящегося при температуре равной абсолютному нулю.

Металл содержит огромное количество электронов, и энергии соседних уровней различаются незначительно. При описании свойств такой системы удобно от дискретного энергетического спектра перейти к непрерывной функции числа состояний.

Фазовое пространство электрона

Три координаты и соответствующие проекции импульсов полностью определяют состояние частицы в классической механике. Определим для частицы шестимерное пространство, ортогональные оси координат которого представлены декартовыми координатами трехмерного пространства x, y, z и проекциями импульсов p_x, p_y, p_z. Такое пространство называется фазовым.

В каждый момент времени частица может быть представлена как точка $\left(x, y, z, p_x, p_y, p_z\right)$ в фазовом пространстве, а изменению состояния частицы соответствует траектория в фазовом пространстве. Элементарный объем фазового пространства $dxdydzdp_xdp_ydp_z$ классической частицы может быть сколь угодно малым, поскольку координаты и проекции импульсов непрерывны.

Иначе устроено фазовое пространство квантовой частицы и в частности электрона. В соответствии с принципом неопределенности невозможно одновременно точно определить координату частицы и соответствующую ей проекцию импульса

$$\Delta p_x \cdot \Delta x \geq h\,,\ \Delta p_y \cdot \Delta y \geq h\,,\ \Delta p_z \cdot \Delta z \geq h\,.$$

Поэтому элементарный объем фазового пространства $\Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z \cdot \Delta p_x \cdot \Delta p_y \cdot \Delta p_z = h^3$ является минимально допустимым. Если частица, изменяя состояние, остается внутри фазового объема (ячейки) h^3, то такие изменения принципиально не регистрируемы.

Пусть электронный газ занимает объем V, а значения импульсов электронов изменяются от 0 до p. В фазовом пространстве газу будет соответствовать шестимерная сфера, объем которой равен $\Omega = \frac{4}{3}\pi p^3 V$. Число фазовых ячеек, а другими словами число квантовых состояний электронов

$$Z = 2\Omega/h^3 = Vp^3 8\pi/\left(3h^3\right).$$

Удвоение числа состояний связано с наличием у электрона спина. В одной фазовой ячейке могут располагаться два электрона с противоположно направленными спинами.

Число состояний электронов, приходящихся на интервал импульсов от p до $p + dp$

$$dZ = V\frac{8\pi}{h^3}p^2 dp\,.$$

Для импульса и энергии свободной частицы имеем $E = p^2/2m$. Тогда $dp = mdE/\sqrt{2mE}$, а на интервал энергий E - $E + dE$ приходится следующее число квантовых состояний

$$dZ = V\frac{8\pi}{h^3}m\sqrt{2mE}dE\,.$$

Если максимальная энергия полностью вырожденного электронного газа есть энергия Ферми E_F, то наибольший импульс, которым обладают электроны $p_F = \sqrt{2mE_F}$, а число фазовых ячеек - Z_F. Тогда концентрация электронов (их число в единице объема)

$$n = \frac{Z_F}{V} = \frac{8\pi}{3h^3}p_F^3 = \frac{8\pi}{3h^3}\left(2mE_F\right)^{\frac{3}{2}}.$$

Следовательно, энергия Ферми определяется концентрацией электронов

$$E_F = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{3n}{\pi}\right)^{\frac{2}{3}}.$$

Полную энергию вырожденного электронного газа получим, интегрируя по всем заполненным состояниям

$$E = \int_0^{E_F} E\left(Z\right)dZ = V\frac{8\pi}{h^3}m\sqrt{2m}\int_0^{E_F} E^{\frac{3}{2}}dE = V\frac{8\pi}{3h^3}\left(2m\right)^{\frac{3}{2}}\frac{3}{5}E_F^{\frac{5}{2}} = \frac{3}{5}nVE_F\,.$$

Поскольку электронный газ содержит всего $N = nV$ электронов, то средняя энергия, приходящаяся на один электрон

$$\overline{E} = \frac{3}{5}E_F\,.$$

Оценим энергию Ферми для одновалентной меди. Если концентрация электронов $n \approx 8.5\cdot 10^{28}\,м^{-3}$, то $E_F \approx 7\,эВ$, а средняя энергия, приходящаяся на один электрон $\overline{E} \approx 4.2\,эВ$. Кинетическая энергия квантовых движений значительно превышает кинетическую энергию теплового движения электронов в классической постановке. При $T = 300K$ она составляет $kT \approx 10^{-2}\,эВ$.

Определим температура вырождения электронного газа как

$$T_g = E_F/k\,.$$

Для металлов она составляет $T_g \approx 10^4 K$, что значительно превышает температуру плавления. Поэтому можно считать, что при любых температурах электронный газ в металлах сильно вырожденный.

Сильно вырожденный ферми-газ

Повышение температуры электронного газа приводит к тому, что электроны, находящиеся вблизи уровня Ферми, получают дополнительную энергию kT. Поскольку для металлов $E_F \gg kT$, то заселенность энергетических уровней изменяется лишь в узкой области вблизи уровня Ферми. Электроны, имевшие энергию меньше чем E_F, переходят на уровни с энергией большей, чем E_F. Ступенька, определяющая заселенность энергетических уровней полностью вырожденного ферми-газа, размывается, как показано на рисунке.

Чем больше температура, тем больше размытие. При этом большая часть электронов ферми-газа, находящихся на более глубоких уровнях, не меняет своего состояния. Энергия газа в этом случае определяется интегралом по всем заселенным состояниям

$$E = \int_0^{\infty} E_i\overline{n_i}dZ\,.$$

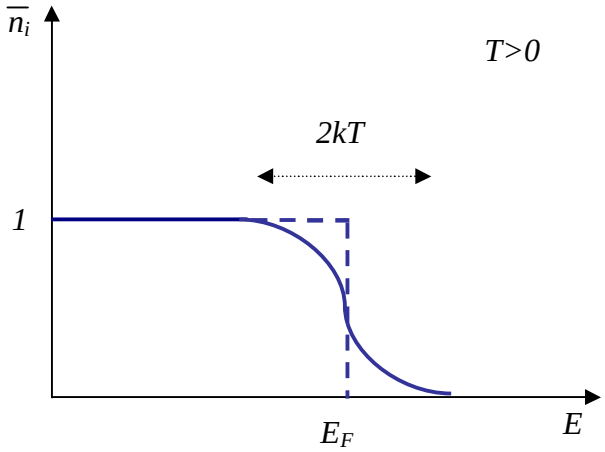


Рисунок 2

Оценим долю электронов, перешедших в состояния с энергией большей, чем энергия Ферми. Допустим, что энергетические уровни расположены равномерно, тогда в полосе шириною kT находится $\Delta N \sim N\,kT/E_F$ электронов. При комнатной температуре доля электронов, участвующих в тепловом хаотическом движении, чрезвычайно мала, $\Delta N/N < 0.01$. Основная масса электронов, имея значительную кинетическую энергию, в тепловом движении не участвует. Их кинетическая энергия имеет квантовую природу.

Возбуждаясь, электрон получает энергию $\sim kT$, тогда энергия ферми-газа увеличивается на

$$\Delta E \sim kT\Delta N = N\frac{(kT)^2}{E_F}.$$

Интегрирование по заселенным уровням дает результат, отличающийся от оценочного числовым коэффициентом

$$\Delta E = \frac{\pi^2}{4}N\frac{(kT)^2}{E_F}.$$

Тогда энергия сильно вырожденного электронного газа

$$E = \frac{3}{5}NE_F + \Delta E = \frac{3}{5}NE_F\left(1+\frac{5\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{E_F}\right)^2\right),$$

а теплоемкость, приходящаяся на один электрон,

$$C_V = \frac{1}{N}\frac{\partial E}{\partial T} = \frac{\pi^2}{2}k\frac{kT}{E_F}.$$

Теплоемкость ферми-газа существенно меньше теплоемкости идеального электронного газа. Число степеней свободы классического электрона равняется трем, поэтому $C_V^{клас} = 3k/2$, а

$$\frac{C_V}{C_V^{клас}} = \frac{\pi^2}{3}\frac{kT}{E_F} \ll 1.$$

Опыты по измерению электронной теплоемкости показывают, что теплоемкость электронного газа действительно мала и модель сильно вырожденного ферми-газа верно отражает свойства металлов.

Квантовая теория электропроводности металлов Зоммерфельда

Классическая теория объясняет электропроводность металлов наличием в нем свободных электронов. Образуя идеальный газ, свободные электроны совершают беспорядочное тепловое движение, а в присутствии электрического поля и направленное (дрейфовое) движение. При этом коэффициент электропроводность металла

$$\gamma = \frac{ne^2}{2m}\frac{\overline{L}}{\overline{V}},$$

где $\overline{L}$ - средняя длина свободного пробега, а $\overline{V}$ - средняя скорость теплового движения электрона.

В неравномерно нагретом электронном газе беспорядочное движение электронов обеспечивает перенос энергии к менее нагретым областям. Теплопроводность металла должна складываться из теплопроводности кристаллической решетки и электронного газа. Рассчитанный в рамках кинетической теории коэффициент теплопроводности электронного газа имеет вид

$$\lambda = \frac{1}{3}n\overline{V}C_V\overline{L},$$

где C_V - теплоемкость при постоянном объеме, приходящаяся на один электрон.

Тогда отношение коэффициентов теплопроводности и электропроводности

$$\frac{\lambda}{\gamma} = \frac{2}{3}\frac{m\overline{V}^2}{e^2}C_V.$$

Для классического идеального газа $C_V = \frac{3}{2}k$, $\frac{m\overline{V}^2}{2} = \frac{3}{2}kT$, а

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

Последнее выражение, устанавливающее, что у металлов отношение коэффициента теплопроводности к коэффициенту электропроводности линейно зависит от температуры, есть закон Видемана – Франца. Важно так же то, что отношение одинаково для всех металлов.

Закон Видемана – Франца находится в полном согласии с опытными данными. Однако, каждый в отдельности из коэффициентов, как теплопроводности, так и электропроводности разительно отличается от наблюдаемых в опыте.

Поскольку длина свободного пробега в классической теории не зависит от температуры, а $\overline{V} \sim \sqrt{T}$, то для электропроводности должна быть $\gamma \sim 1/\sqrt{T}$. В опыте же у металлов наблюдается линейная зависимость удельного электрического сопротивления от температуры. Теплоемкость металлов, которая должна состоять из теплоемкости кристаллической решетки и теплоемкости электронного газа, в опыте такова, как будто электронный газ в процессе нагревания вообще не участвует.

Электронная теория металлов, основанная на квантово-механическом подходе, разработана Зоммерфельдом. Электронный газ рассматривается на основе статистики Ферми-Дирака. Электропроводность и теплопроводность сильно вырожденного электронного газа определяется электронами, энергия которых незначительно отличается от энергии Ферми. Они заполняют узкую размытую область вблизи уровня Ферми шириною $2kT$. Тогда

$$C_V = \frac{\pi^2}{2}k\frac{kT}{E_F}, \text{ а } \frac{m\overline{V}^2}{2} \approx E_F.$$

Расчет электропроводности и теплопроводности сильно вырожденного электронного газа, дают выражения

$$\gamma = \frac{ne^2\overline{L_F}}{m\overline{V_F}}, \quad \lambda = \frac{1}{3}n\overline{V_F}C_V\overline{L_F}\ .$$

Близкие к классическим выражениям по форме они, однако, имеют иное физическое содержание. Поскольку в переносе заряда и энергии участвуют лишь электроны, энергия которых лежит вблизи уровня Ферми, то и электропроводность, и теплопроводность определяются их характеристиками: средней длиной свободного пробега - $\overline{L_F}$ и скоростью - $\overline{V_F}$.

Составляя из полученных зависимостей отношение λ/γ, получаем, что сильно вырожденный электронный газ подчиняется закону Видемана-Франца

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

Таким образом, становится понятно, что в классической теории теплоемкость ошибочно завышается, а средняя кинетическая энергия электрона занижается. В законе Видемана-Франца эти две ошибки, компенсируя друг друга, приводят к правильному результату.

Анализ движения электрона с учетом его взаимодействия с кристаллической решеткой позволяет определить среднюю длину свободного пробега. В идеально правильной кристаллической решетке электрон проводимости, рассматриваемый как волна де Бройля, распространяется без рассеяния. Так распространяется свет в прозрачной однородной среде. Металл не оказывает в этом случае сопротивления электрическому току.

Рассеяние электронных волн в металлах происходит на неоднородностях плотности. Неоднородности порождают как включения в кристаллическую решетку атомов другого сорта (примеси), так и флуктуации плотности вследствие ангармонических тепловых колебаний ионов кристаллической решетки. Эти неоднородности играют роль центров рассеяния.

Рассеяние на атомах примеси не зависит от температуры, а определяется их концентрацией. С повышением температуры рассеяние на тепловых колебаниях ионов возрастает, а длина свободного пробега уменьшается.

Если ион кристаллической решетки совершает колебания с амплитудой A, то площадь поперечного сечения такого центра рассеяния $S = \pi A^2$. Вероятность рассеяния электрона пропорциональна площади диска, а длина свободного пробега обратно пропорциональна площади. Поэтому $L_{фл} \sim 1/S \sim 1/A^2$. Вместе с тем энергия колебаний пропорциональна квадрату амплитуды, $E \sim A^2$, а мерой средней кинетической энергии тепловых колебаний служит температура, $E \sim T$. Объединяя, получаем, что средняя длина свободного пробега электрона при рассеянии на тепловых колебаниях ионов пропорциональна температуре $L_{фл} \sim T^{-1}$.

Если перейти к удельному электрическому сопротивлению $\rho = \gamma^{-1}$, то

$$\rho = \rho_{пр} + \rho_{фл}\ ,$$

где $\rho_{пр}$ - слагаемое, обусловленное наличием примесей, а $\rho_{фл}$ - тепловыми флуктуациями ионов. При этом $\rho_{пр} = const$. Скорость электронов вблизи уровня Ферми также не зависит от температуры, поэтому $\rho_{фл} \sim T$. Окончательно получаем, что удельное электрическое сопротивление металлов линейно зависит от температуры $\rho = \rho_0 + \alpha T$.

В области низких температур у чистых металлов температурная зависимость сопротивления отклоняется от линейного закона. При малых температурах наблюдается степенная зависимость вида $\rho \sim T^5$.