

Проводимость металлов

Распределение электронов по энергии

Мы приступаем к изучению свойств свободных электронов в металлах, но сначала изучим свойства распределения Ферми – Дирака, поскольку, обладая спином $1/2$, электроны являются фермионами и подчиняются именно этой статистике. Функция Ферми – Дирака определяет вероятность заселения¹ уровня с энергией ε и имеет вид

$$f(\varepsilon) = 1 / (e^{\frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{kT}} + 1). \quad (1)$$

Здесь ε_f – энергия Ферми, параметр, определяемый из очевидного условия, что сумма заселенностей всех уровней энергии должна равняться полному числу электронов:

$$\sum_{\varepsilon} f(\varepsilon) = N_e. \quad (2)$$

Всегда $0 \leq f(\varepsilon) \leq 1$, поэтому вероятность заселенности некоторого уровня энергии совпадает со средним числом электронов на нем.

Поскольку правая часть этого уравнения не зависит от температуры, то энергия Ферми *должна* от нее зависеть, чтобы компенсировать изменения аргументов экспонент в левой части (2).²

Пусть $\varepsilon_f(0)$ – значение энергии Ферми при $T = 0$. Выберем какой-либо уровень энергии $\varepsilon < \varepsilon_f(0)$ и перейдем в (1) к пределу при $T \rightarrow 0$. Получим $f(\varepsilon) \rightarrow 1$. Если же выбрать уровень с энергией $\varepsilon > \varepsilon_f(0)$, то $f(\varepsilon) \rightarrow 0$.

Распределение
Ферми – Дирака

Уравнение для ε_f

¹ Мы пока забудем, что благодаря двум возможным ориентациям спина на каждом уровне энергии могут находиться 2 электрона. Вспомним об этом чуть позже, в более удобный момент.

² Вообще говоря, для зависящего от температуры параметра распределения Ферми – Дирака лучше сохранить название «химический потенциал» $\mu(T)$, а термин «энергия Ферми» зарезервировать для температуры $T = 0$, так что $\varepsilon_f = \mu(0)$. Кстати, не надо избегать фразы «температура равно нулю», понимая, что речь при этом идет о значениях физических величин при предельном переходе $T \rightarrow 0$.

Таким образом, при температуре $T = 0$ ¹

$$f(\varepsilon) = \begin{cases} 1, & \varepsilon < \varepsilon_F(0), \\ 0, & \varepsilon > \varepsilon_F(0). \end{cases} \quad (3)$$

Функция Ф.-Д.
 $f(\varepsilon)$ при $T = 0$

Эта функция имеет вид «ступеньки вниз» и говорит, что все уровни ниже энергии Ферми заполнены, а выше – свободны.

Миром правят два противоборствующих принципа: принцип лениности («лучше сидеть, чем стоять, лучше лежать, чем сидеть...») и принцип свободолюбия (приводящий к анархии и беспорядку). Согласно первому принципу, система, если только *это возможно, стремится к разрешенному состоянию с наименьшей энергией. Второй принцип – возрастание энтропии* при первой возможности – приводит, в частности, к хаотизации,² появлению частиц со сравнительно большой энергией и т.д.

При температуре, стремящейся к нулю, всегда побеждает леньность, и все частицы стремятся занять самые низкие по энергии доступные уровни. Коллективисты-бозоны собираются все на нижний энергетический уровень («Бозе-Эйнштейновская конденсация», приводящая к таким явлениям как сверхтекучесть и сверхпроводимость), а индивидуалистам-фермионам приходится занимать уровни последовательно, подчиняясь принципу запрета Паули, что и отражает распределение (3).

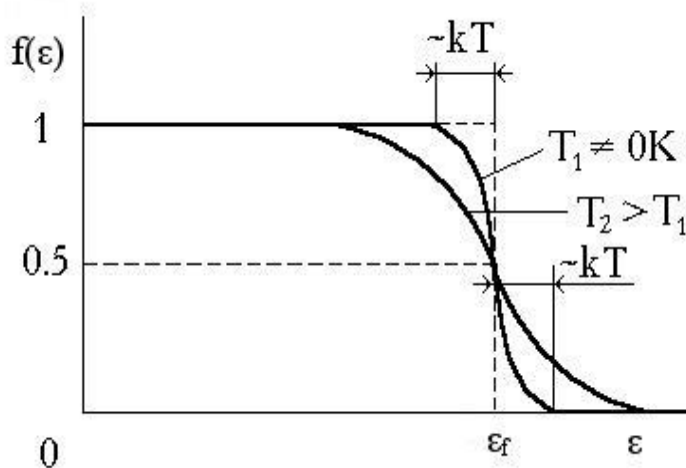
Число занятых уровней в два раза меньше числа электронов (из-за того, что на каждом уровне могут находиться 2 электрона с различной ориентацией спина). Часто бывает удобно считать, что уровни как бы двойные.³

При повышении температуры ступенька (3) размывается, как показано на рисунке для двух близких к нулю температур $T_2 > T_1$. Обратим внимание, что ширина размытия оказывается порядка kT .

¹ Если $\varepsilon = \varepsilon_F(T)$, то $f(\varepsilon) = 1/2$ (при любой температуре). Однако в статистических системах заполнение одного уровня роли не играет. Отметим еще, что, скорее всего, вообще нет уровня с энергией, равной ε_f , так что используемое иногда название «уровень Ферми» (вместо «энергия Ферми») надо признать неудачным.

² Замечательное оправдание перед мамой: «Беспорядок в комнате есть следствие второго начала термодинамики, что я могу поделаться?».

³ Вообще полезно иметь в виду, что уровни энергии могут быть вырождены, и на каждом из них тогда может помещаться более двух электронов. Здесь мы учитывать это обстоятельство не будем.



При дальнейшем повышении температуры становится заметным смещение энергии Ферми влево, к меньшим значениям. Пока $kT \ll \varepsilon_F(0)$ справедлива приближенная формула

$$\varepsilon_F(T) \approx \varepsilon_F(0) \left(1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\varepsilon_F(0)}\right)^2\right).$$

При еще большей температуре электроны распределяются в широком интервале энергий, и, наконец, наступает момент, когда энергия Ферми уходит в область, где нет уровней энергии, при этом выполняется условие $\varepsilon - \varepsilon_F(T) \gg kT$ для всех энергетических уровней ε и, конечно,

$$\exp\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{kT}\right) \gg 1, \quad (4)$$

Единицей в знаменателе распределения (1) можно пренебречь, и мы получаем классическое распределение Больцмана

$$f(\varepsilon) \approx e^{\varepsilon_F/kT} e^{-\varepsilon/kT} (\ll 1). \quad (5)$$

Переход к классическому распределению электронов по энергиям при высоких температурах происходит потому, что вероятность найти электрон на каком-либо конкретном уровне становится очень малой (электроны разбежались по огромному числу уровней) и принцип запрета Паули перестает сказываться (оставаясь, конечно, справедливым). В самом деле, распределение Ферми – Дирака получается из-за того, что электрон не может перейти на занятый уровень, но теперь про это ограничение можно забыть.

Переход к классическому распределению электронов по энергиям

Классическое распределение

Свойства электронного газа сильно зависят от того, насколько заметно сказываются ограничения, связанные с запретом Паули. Если эти ограничения существенны, то электронный газ называется *вырожденным*, в противном случае – невырожденным. Классический электронный газ – невырожденный.

Вырожденный и невырожденный электронный газ

В качестве оценочной характеристики вводят *температуру вырождения* T_B . Мы примем простое определение, а именно назовем температурой вырождения температуру, при которой ширина размытия ступеньки равна энергии Ферми при $T = 0$:

Температура вырождения

$$k T_B = \varepsilon_F(0).^1$$

При температуре вырождения электроны «расползаются» на число уровней лишь в 2 – 3 раза большее их собственного числа и газ, конечно, остается еще вырожденным, поэтому электронный газ считается вырожденным, если

$$T < \sim T_B.$$

электронный газ можно считать невырожденным, если $T \gg T_B$.

Теперь обратимся к нахождению энергии Ферми. Мы уже говорили, что она определяется как корень уравнения (2). Первая сложность, с которой мы сталкиваемся, заключается в вычислении суммы, стоящей в левой части этого уравнения. Гораздо удобнее было бы работать с интегралом, и оказывается, что сумму действительно можно заменить интегралом, если уровни энергии составляют *квазинепрерывный* спектр, т.е. располагаются очень близко друг к другу (более точное определение будет следовать из построения, которое мы сейчас проведем).

Квазинепрерывный спектр энергий

Пусть $F(\varepsilon_i)$ – произвольная функция, заданная на значениях энергии ε_i и требуется вычислить сумму

$$\sum_{\varepsilon_i} F(\varepsilon_i) \quad (6)$$

Выберем интервал энергий $\Delta\varepsilon$ достаточно малым, так чтобы функция $F(\varepsilon_i)$ не изменялась существенно в пределах этого интервала. Тогда часть суммы (2) по уровням в пределах интервала $\Delta\varepsilon$ сведется к произведению $F(\varepsilon)\Delta N_{ур}$, где

¹ При этом температура вырождения совпадает с так называемой температурой Ферми.

$\Delta N_{ур}$ – число уровней в пределах интервала $\Delta\varepsilon$, а ε – некоторая энергия из этого интервала. Наложим на наш интервал еще одно условие, а именно, чтобы число уровней в нем было пропорционально его длине:

$$\Delta N_{ур} \propto \Delta\varepsilon.$$

Для этого необходимо, чтобы наш интервал, с одной стороны, был достаточно мал (иначе скажется неравномерность распределения уровней), а с другой стороны, достаточно велик с тем, чтобы в нем было много уровней (иначе пропорциональность просто невозможна). Удовлетворить этим, в общем-то, противоречивым условиям можно лишь приближенно, и, если получающаяся погрешность нас удовлетворяет (много уровней оказывается в достаточно малом интервале), то спектр энергий можно считать квазинепрерывным.

В силу упомянутой неравномерности коэффициент пропорциональности, конечно, зависит от энергии. Положим

$$\Delta N_{ур}(\varepsilon) = Vg(\varepsilon)\Delta\varepsilon. \quad (7)$$

В коэффициенте пропорциональности мы явно выделили объем электронного газа, потому что, как мы скоро убедимся, число уровней всегда ему пропорционально. Функция $g(\varepsilon)$ характеризует «густоту» уровней и называется плотностью (числа) состояний: произведение $g(\varepsilon)\Delta\varepsilon$ есть число уровней в интервале энергий $\Delta\varepsilon$ в расчете на единицу объема электронного газа.

Плотность (числа) состояний

Теперь, разбивая ось энергий на интервалы $\Delta\varepsilon$, сумму (6) можно преобразовать так:

$$\sum_{\varepsilon_i} F(\varepsilon_i) \approx V \sum_{\Delta\varepsilon} F(\varepsilon) g(\varepsilon) \Delta\varepsilon \rightarrow V \int_{\varepsilon_{min}}^{\varepsilon_{max}} F(\varepsilon) g(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (8)$$

Последний переход также приближенный и требует малости интервала $\Delta\varepsilon$.

Введем концентрацию электронов $n = N_e/V$ и перепишем уравнение (2), используя (8) для распределения Ферми – Дирака ($F(\varepsilon) = f(\varepsilon)$):

$$\int_{\varepsilon_{min}}^{\varepsilon_{max}} f(\varepsilon) g(\varepsilon) d\varepsilon = n \quad (9)$$

Здесь величина $d\varepsilon$ – не совсем бесконечно малая в математическом смысле, ведь в пределах $d\varepsilon$ должно нахо-

Бесконечно малая величина в физическом смысле

даться много дискретных уровней! В таких случаях говорят, что это *бесконечно малая величина в физическом смысле*, т.е., в действительности, конечная величина, с которой можно обращаться как с математической бесконечно малой, оставаясь в рамках допустимой погрешности.

Приглядимся к подынтегральной функции в формуле (9). Произведение $g(\epsilon)d\epsilon$ – число состояний в интервале $\Delta\epsilon$, а $f(\epsilon)$ – вероятность того, что они заняты электронами, поэтому $f(\epsilon)g(\epsilon)d\epsilon$ дает *среднее число электронов с энергиями в этом интервале в единице объема*. Если считать, что ϵ_{min} и ϵ_{max} не обязательно абсолютно минимальная и максимальная энергии соответственно, то интеграл (9) определяет среднюю концентрацию электронов с энергиями в интервале от ϵ_{min} до ϵ_{max} .

Следующий этап – нахождение функции $g(\epsilon)$ плотности состояний для реальных металлов – вообще говоря, весьма и весьма сложен. Мы ограничимся рассмотрением самой простой модели – очень большого числа электронов в бесконечно глубокой яме, представляющей собой прямоугольный параллелепипед с макроскопическими размерами l_1, l_2 и l_3 (это размеры бруска металла) вдоль осей x, y и z соответственно.

Как мы знаем, стационарные решения для частицы в такой яме представляют собой стоячие волны со следующими возможными проекциями волновых векторов на оси x, y и z :

$$k_x = \frac{\pi n_1}{l_1}, \quad n_1 = 1, 2, \dots$$

$$k_y = \frac{\pi n_2}{l_2}, \quad n_2 = 1, 2, \dots$$

$$k_z = \frac{\pi n_3}{l_3}, \quad n_3 = 1, 2, \dots$$

Представим себе необычное k -пространство, где вместо осей x, y и z используются оси k_x, k_y и k_z . В этом пространстве состояния частицы представляются точками. расстояние между которыми вдоль осей суть $\frac{\pi}{l_1}, \frac{\pi}{l_2}$ и $\frac{\pi}{l_3}$. Какой объем приходится на одно состояние? Посмотрите на лист бумаги в клетку. Назовем узлом пересечение горизонтальных и вертикальных линий. Какая площадь приходится

Расчет средней концентрации электронов с энергиями в интервале от ϵ_{min} до ϵ_{max}

на один узел (аналог точек разрешенных состояний)? Если не обращать внимания на границы листа (там мало узлов) и чуть-чуть задуматься, то станет ясно, что на каждый узел приходится как раз одна клеточка (например, та, для которой узел служит нижним левым углом). В нашем случае на одно состояние приходится объем $\frac{\pi}{l_1} \cdot \frac{\pi}{l_2} \cdot \frac{\pi}{l_3} = \frac{\pi^3}{V}$.

Теперь зададимся вопросом, сколько состояний находится между значениями модуля волнового вектора k и $k + dk$ (по аналогии с (7) это число уровней можно записать в виде $V \tilde{g}(k) dk$, где $\tilde{g}(k)$ – тоже плотность числа состояний, но в зависимости не от энергии, а от волнового числа).¹ Ответ находится так же, как в 3 классе. Нужно объем одной восьмой (поскольку все k_x , k_y и k_z больше нуля) сферического слоя толщиной dk разделить на объем, приходящийся на одно состояние:

$$V \tilde{g}(k) dk = 2 \cdot (1/8) \cdot 4\pi k^2 dk / \left(\frac{\pi^3}{V}\right) = V \frac{k^2 dk}{\pi^2},$$

т.е.

$$\tilde{g}(k) = k^2 / \pi^2. \quad (10)$$

Раз результат получился простой, то, наверное, он и правильный. Но откуда взялся множитель 2? Это мы, наконец, учли два спиновых состояния.

Поскольку

$$\varepsilon(k) = \hbar^2 k^2 / (2m) \text{ или } k(\varepsilon) = \sqrt{2m\varepsilon} / \hbar$$

а количество уровней в соответственных интервалах $d\varepsilon$ и dk одинаково

$$g(\varepsilon) d\varepsilon = \tilde{g}(k) dk,$$

то

$$g(\varepsilon) = \tilde{g}(k(\varepsilon)) \frac{dk}{d\varepsilon}.$$

После простых вычислений окончательно получаем

$$g(\varepsilon) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon}. \quad (11)$$

При выводе функции Планка нам нужна была формула для плотности числа мод (аналога плотности степеней свободы). Теперь мы можем почти ее написать, ведь моды – это те же стоячие волны и для них справедлива формула

Функция $\tilde{g}(k)$
плотности состояний в зависимости от волнового числа

Функция $g(\varepsilon)$
плотности числа состояний

¹ dk – конечно, бесконечно малая величина в физическом смысле.

(10), причем [умножение на 2](#) теперь соответствует двум возможным независимым поляризациям. Итак, нас интересует функция $g(\omega)$ такая, что $g(\omega)d\omega$ есть число стоячих волн в интервале частот $d\omega$, приходящихся на единицу объема. Имеем

$$k = \omega/c, \quad g(\omega)d\omega = \tilde{g}(k)dk,$$

так что с учетом (10)

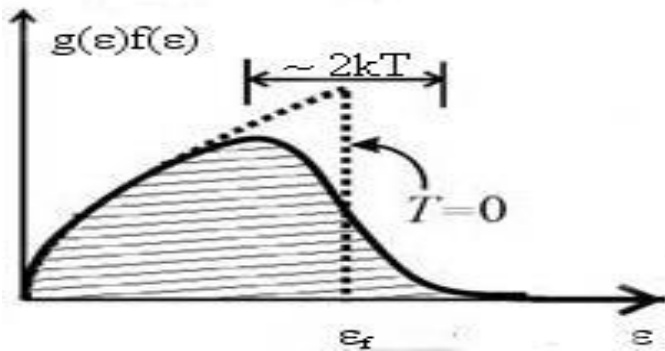
$$g(\omega) = \tilde{g}(k(\omega)) \frac{dk}{d\omega} = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3},$$

и для плотности теплового равновесного излучения получаем формулу Планка

$$u(\omega, T) = g(\omega) \langle \varepsilon \rangle = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1}.$$

Мы готовы, в принципе, решать уравнение (2) для нахождения энергии Ферми, однако в общем случае это можно сделать только численно. Сейчас мы ограничимся случаем $T = 0$, а в дальнейшем рассмотрим еще случай невырожденного электронного газа.

При $T = 0$ плотность функции распределения по энергиям (перечитайте текст [здесь](#)) $f(\varepsilon)g(\varepsilon)$ имеет вид, показанный на рисунке пунктирной линией (см. (3) и (11)), а



уравнение (9) записывается так:

$$\int_0^{\varepsilon_F(0)} g(\varepsilon)d\varepsilon = n$$

где n – концентрация электронов.

Интегрируя функцию $g(\varepsilon)$ (11), получаем уравнение

$$\frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m\varepsilon_F(0)}{\hbar^2} \right)^{3/2} = n$$

и, решая его, находим следующее выражение для энергии Ферми при нулевой температуре электронного газа через концентрацию электронов n :

$$\varepsilon_F(0) = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3}. \quad (12)$$

Плотность мод излучения

Энергия Ферми при $T = 0$.

Оценка энергии Ферми по этой формуле дает величину $2 - 7$ эВ, а температуры Ферми (вырождения) – в пределах $(3 - 8) \cdot 10^4$ К, что на порядок больше температуры солнечной поверхности, так что при комнатной температуре электроны в металле просто «замерзают».¹

Сделаем важный вывод: *электронный газ в металлах сильно вырожден*. Это оправдывается во многих случаях использование для оценок распределения электронов по энергиям при $T = 0$.

Электронный газ в металлах сильно вырожден

Обратим внимание, что при нулевой температуре максимальная энергия электронов совпадает с энергией Ферми $\varepsilon_f(0)$, а максимальное значение волнового числа равно

$$k_F(0) = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m\varepsilon_F(0)} = (3\pi^2 n)^{1/3} \approx \pi n^{1/3} = \pi/a,$$

где a – постоянная простой кубической решетки². Наконец, максимальный импульс есть $p_F(0) = \hbar k_F(0)$.

Полученные оценки оправдывают допущение о квазинепрерывном характере спектра. В самом деле, расстояние между уровнями Δk в k -пространстве, как мы видели, порядка $1/l$, где l – размер кристалла, так что $\Delta k \ll k_F(0)$.

Коль скоро мы знаем плотность распределения электронов по энергиям, мы можем вычислить некоторые статистические параметры электронного газа.

Пусть, как и раньше $F(\varepsilon)$ – произвольная функция энергии. Тогда ее среднее значение вычисляется так:

$$\langle F \rangle = \int_0^\infty F(\varepsilon) f(\varepsilon) g(\varepsilon) d\varepsilon / \int_0^\infty f(\varepsilon) g(\varepsilon) d\varepsilon,$$

где в общем случае распределение Ферми – Дирака $f(\varepsilon)$ дается формулой (1). При температуре $T = 0$ вычисления упрощаются:

$$\langle F \rangle = \int_0^{\varepsilon_f(0)} F(\varepsilon) g(\varepsilon) d\varepsilon / \int_0^{\varepsilon_f(0)} g(\varepsilon) d\varepsilon.$$

При использовании этой формулы достаточно помнить, что $g(\varepsilon) \propto \sqrt{\varepsilon}$, так как все константы в (11) сокращаются. Для примера вычислим среднее значение энергии

Вычисление средних значений.

¹ Приведенный выше рисунок не очень удачен в смысле масштаба: размытие $\sim kT$ должно быть существенно меньше энергии Ферми. Попутно отметим, что при решении задач часто удобно пользоваться значением постоянной Больцмана $k = 8,6 \cdot 10^{-5}$ эВ/К.

² Для оценки мы заменили тройку на число π и положили, что на одну кристаллическую ячейку объемом a^3 приходится 1 свободный электрон, так что $n = 1/a^3$.

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\int_0^{\varepsilon_f(0)} \varepsilon g(\varepsilon) d\varepsilon}{\int_0^{\varepsilon_f(0)} g(\varepsilon) d\varepsilon} = \frac{3}{5} \varepsilon_F(0),$$

среднее значение модуля импульса

$$\langle p \rangle = \frac{\int_0^{\varepsilon_f(0)} \sqrt{2m\varepsilon} \cdot g(\varepsilon) d\varepsilon}{\int_0^{\varepsilon_f(0)} g(\varepsilon) d\varepsilon} = \frac{3}{4} \sqrt{2m\varepsilon_f(0)} = \frac{3}{4} p_F(0)$$

и среднюю тепловую скорость (тоже, конечно, по модулю)

$$v_T = \frac{3}{4} v_F(0) \quad (13)$$

Классическая теория проводимости металлов

Друде - Лоренца

Коротко опишем, как объясняется проводимость металлов в классической физике. Ее обеспечивает газ свободных невзаимодействующих¹ электронов, к которому применимы положения кинетической теории молекулярных газов. Под действием электрического поля электроны приобретают *скорость* направленного движения (или *дрейфовую* скорость) \mathbf{u} , которая, складываясь с хаотической скоростью теплового движения \mathbf{v}_T , дает полную скорость электрона

$$\mathbf{v} = \mathbf{v}_T + \mathbf{u}.$$

Средняя тепловая скорость $\langle v_T \rangle = \sqrt{\frac{3kT}{\pi m}}$ при комнатной температуре² оказывается порядка 10^2 км/с, в то время как при плотности тока 10 А/мм² дрейфовая скорость составляет примерно 1 мм/с, т.е. ничтожную величину по сравнению с v_T , но именно направленное движение ответственно за электрические явления, которые мы постоянно используем. Причина заключается в том, что при усреднении тепловое слагаемое исчезает ($\langle \mathbf{v}_T \rangle = 0$), и $\langle \mathbf{v} \rangle = \mathbf{u}$. Поэтому в дальнейшем мы будем следить только за дрейфовой скоростью.

Под действием электрического поля электроны ускоряются, и необходим механизм стабилизации скорости. В

¹ «Свободный» электрон не взаимодействует с решеткой иначе как сталкиваясь с ее ионами. Кроме того, считается, что электроны не взаимодействуют между собой.

² Здесь и далее m – масса электрона.

прошлом семестре мы видели, что все происходит так, как будто электроны движутся с трением:

$$m \frac{du}{dt} = -eE - ru. \quad (14)$$

Скорость установившегося движения тогда находится из условия $\frac{du}{dt} = 0$, т.е.

$$\mathbf{u} = -\frac{eE}{r}. \quad (15)$$

Такой феноменологический подход позволил нам получить законы Ома и Джоуля – Ленца в дифференциальной форме, но естественно возникает вопрос, что же это за трение такое.

Согласно теории Друде, электроны сталкиваются ионами решетки, и после столкновения их дрейфовая скорость в среднем обращается в ноль. Обозначим τ *среднее время свободного пробега*, т.е. среднее время между столкновениями. Тогда в среднем электрон разгоняется по закону $\mathbf{u}(t) = -eEt/m$ как раз в течении времени τ , так что ¹

$$\langle \mathbf{u} \rangle = -e\tau E/m. \quad (16)$$

Для краткости формул мы сохраним обозначение \mathbf{u} и для средней скорости $\langle \mathbf{u} \rangle$. Сравнивая соотношения (15) и (16), мы видим, что столкновения с решеткой действительно как бы приводят к силе трения с коэффициентом $r = m/\tau$. Это помогает понять, почему время τ еще называют *временем релаксации импульса*. Пусть в некоторый момент времени внешнее поле E выключается. Тогда уравнение (14) переходит в уравнение (импульс $\mathbf{p} = m\mathbf{u}$) $\frac{d\mathbf{p}}{dt} = -\mathbf{p}/\tau$ с решением $\mathbf{p} = \mathbf{p}_0 e^{-t/\tau}$ – импульс «релаксирует» к нулю, уменьшаясь в e раз за время τ .

Плотность тока по определению есть

$$\mathbf{j} = -en\mathbf{u},$$

т.е.

$$\mathbf{j} = (e^2 \tau n/m) \mathbf{E}.$$

Средняя скорость дрейфа

Время релаксации импульса

¹ На первый взгляд может показаться, что формула (16) должна содержать дополнительный множитель вроде 1/2. Такая ошибка до сих пор встречается, например, в некоторых лекциях, выложенных в Интернете. Аккуратный анализ (см. Дополнении 1), показывает, что верна именно приведенная здесь формула. Это связано с тем, что кроме электронов, которым не повезло, и они столкнулись раньше, чем прошло время τ , есть электроны, не испытывающие столкновений в течении времени, большем чем τ .

Мы пришли к знакомому нам закону Ома в дифференциальной форме $\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}$ с удельной проводимостью

$$\sigma = e^2 \tau n / m. \quad (17)$$

Наряду со средним временем свободного пробега используют также *среднюю длину свободного пробега* λ . Для оценок можно считать, что

$$\lambda \approx v_T \tau, \quad (18)$$

хотя точное соотношение между этими величинами содержит корректирующий множитель, который можно получить, используя распределение Максвелла по скоростям.¹

Теория Друде во многих отношениях хорошо согласуется с экспериментом, приводит к законам Ома и Джоуля – Ленца и объясняет возникновение «трения» при движении электронов. Одновременно с этим, она столкнулась с целым рядом сложностей. Здесь мы обсудим две из них.

При комнатных температурах измерение удельной проводимости и последующее вычисление длины свободного пробега электронов по формулам (17) и (18) приводит для многих металлов к довольно разумной величине λ порядка нескольких межатомных расстояний. Однако при понижении температуры согласие с экспериментом становится гораздо хуже, проводимость увеличивается гораздо быстрее, чем по формуле Друде (17).

Если электроны сталкиваются с ионами решетки, то длина свободного пробега λ практически не должна зависеть от температуры (изменением межатомного расстояния можно пренебречь). В самом деле, если при $T = 300 \text{ K}$ электрон сталкивается, скажем, с каждым пятым ионом, то почему при $T = 200 \text{ K}$ он будет сталкиваться с каждым седьмым?

Средняя тепловая скорость электронов зависит от температуры как $v_T \propto \sqrt{T}$, так что время свободного пробега $\tau \approx \lambda / v_T \propto 1 / \sqrt{T}$, а с ним и удельная проводимость

$$\sigma \propto 1 / \sqrt{T}.$$

Эксперимент же дает при комнатной (и более высокой) температуре

$$\sigma \propto 1 / T,$$

Формула Друде для удельной проводимости

Длина свободного пробега

Класс. теоретическая зависимость уд. проводимости от температуры
Экспериментальная температурная зависимость уд. проводимости

¹ Все, что мы обсуждаем здесь, было предложено П. Друде. Дополнительный анализ с использованием распределения Максвелла был выполнен Х. Лоренцом.

а при низких температурах зависимость становится еще сильнее.

Вторая сложность, с которой встречается теория Друде, касается теплоемкости металлов. Много лет назад в телепередаче «Что, где, когда?» на вопрос «Почему кусок металла кажется холоднее куска дерева?» был засчитан как правильный абсолютно неверный ответ «потому что теплоемкость металла больше». ¹Удивительно как раз то, что электроны, вопреки классическим представлениям, почти не дают вклада в теплоемкость, так что теплоемкость металлов при не слишком низких температурах ² мало отличается от теплоемкости диэлектриков с той же структурой решетки.

Эти и другие проблемы были решены *квантовой* теорией проводимости металлов. С элементами этой теории мы сейчас и познакомимся.

Чуть-чуть о квантовой теории проводимости

металлов

Вспомним дифракцию рентгеновских лучей на кристаллической решетке. При выполнении условия Вульфа - Брэгга ³ происходит интенсивное отражение волн от атомных плоскостей кристалла, а в остальных случаях волны проходят через строго периодическую структуру, полностью «игнорируя» ее. Поэтому электроны проводимости ⁴ в металлах, проявляя волновые свойства (их длина волны де Бройля имеет те же порядки величин, что и рентгеновские лучи), *не «чувствуют»* строго периодическую структуру и

Запомним: Проводимость металлов *уменьшается* с ростом температуры из-за уменьшения τ .

Свободное движение свободных электронов

¹ Правильный ответ «потому что *теплопроводность* металла гораздо больше. В процессе передачи тепла, как и в проводимости, основную роль играют свободные электроны.

² При очень низких температурах теплоемкость решетки может быть очень мала, и теплоемкость электронного газа может даже ее превосходить.

³ Часто можно услышать название «формула Вульфа – Брэггов», поэтому сделаем маленькое уточнение. Уильям Генри Брэгг и его сын Уильям Лоренс Брэгг – лауреаты Нобелевской премии 1915 года «за заслуги в исследовании структуры кристаллов с помощью рентгеновских лучей». Уильям Генри Брэгг изобрел рентгеновский спектрометр, а Уильям Лоренс Брэгг одновременно с российским кристаллографом Г.В. Вульфом вывел формулу дифракции рентгеновских лучей на кристаллической решетке.

⁴ Так еще называют электроны, приводящие к току в любых проводящих веществах.

не могут рассеиваться на ионах решетки, если только не выполнено условие Вульфа – Брэгга.¹

Но тогда немедленно встает вопрос о том, что препятствует их бесконечному разгону. Ответ почти очевиден: электроны должны рассеиваться на любых отклонениях от строгой периодичности решетки. Это, во-первых, примеси и всевозможные дефекты кристаллической решетки, рассеяние на которых доминирует при низких температурах, а во-вторых – рассеяние на тепловых колебаниях ионов, роль которого возрастает с ростом температуры решетки.

Тепловые колебания отдельных ионов связаны друг с другом и представляют собой (стоячие) акустические волны с частотой ω , доходящей до $10^{12} - 10^{14} \text{ с}^{-1}$ (так называемый *гиперзвук*). Подобно электромагнитным волнам их можно «проквантовать» – представить в виде квантов акустических волн, называемых *фононами*.

Фононы бывают разных типов. *Акустическими* фононами называются фононы, соответствующие колебаниям узлов решетки как целого. Эти фононы представлены тремя ветвями: одна ветвь происходит из продольных гиперзвуковых волн и две ветви – из поперечных волн, отличающихся друг от друга поляризацией (аналогично фотонам). Их энергия ϵ_{phon} при не слишком больших волновых числах k_{phon} дается приближенной формулой $\epsilon_{phon} \approx \hbar v_s k_{phon}$, где v_s – скорость звука. Если узлы кристаллической решетки содержат более одного атома (иона), то возможны колебания этих ионов относительно друг друга без смещения центра масс узла, приводящие к существованию *оптических* фононов. Частота, а с ней и энергия таких фононов очень слабо зависят от волнового числа $\epsilon_{phon}(\omega) = \hbar\omega \approx const$.

Волновой вектор фонона определяет его квазиимпульс² $q = \hbar k_{phon}$. Процессы рассеяния электронов на фононах можно представить как поглощение

На чем рассеиваются электроны?

Сказочка о фононах

¹ Что происходит при выполнении этого условия, мы обсудим при изучении проводимости полупроводников.

² Говоря об электронах и фононах в кристаллах, используют термин «квазиимпульс» вместо слова «импульс», поскольку эта величина в некоторых процессах может не сохраняться – часть полного импульса (который, конечно сохраняется) при этом передается решетке как целому. Такие процессы называются «процессами переброса», и мы к ним вернемся при изучении свойств полупроводников.

$$\varepsilon' = \varepsilon + \varepsilon_{phon}, \quad \mathbf{p}' = \mathbf{p} + \mathbf{q}$$

и испускание

$$\varepsilon' = \varepsilon - \varepsilon_{phon}, \quad \mathbf{p}' = \mathbf{p} - \mathbf{q}$$

фонона электроном. Здесь ε и \mathbf{p} – энергия и квазиимпульс электрона до взаимодействия, а ε' и \mathbf{p}' – после него.

Спин фононов равен нулю, так что фононы – бозоны, и среднее число фононов с энергией ε_{phon} дается распределением Бозе – Эйнштейна:

$$N = (e^{\frac{\varepsilon_{phon}}{kT}} - 1)^{-1}. \quad (19)$$

Много только таких фононов, энергия которых удовлетворяет условию $\varepsilon_{phon} \ll kT$, при этом

$$N \propto T. \quad (20)$$

Отсюда следует очень важный вывод.

В случае сильно вырожденного электронного газа (например, в металлах) в процессах рассеяния на фононах могут принимать участие только электроны, занимающие уровни в пределах размытия (см. рисунки). В самом деле, остальные электроны не могут поглотить или испустить фонон с энергией $\varepsilon_{phon} < kT$, так как уровень, куда они при этом должны перейти, заведомо занят.

Это соображение сразу объясняет, почему электронный вклад в теплоемкость оказывается незначительным (не превосходит нескольких процентов от теплоемкости решетки при комнатной температуре): ведь в ее формировании участвует только очень малая часть электронов ($\sim kT/\varepsilon_F(0)$), остальные просто не могут воспринимать тепло.

Теперь обратимся к проводимости. Стационарная нормированная функция (без временного множителя) совершенно свободного электрона имеет вид¹

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}/\hbar}.$$

Электронный газ, как мы видели, в металлах вырожден, а уровни энергии квазинепрерывны.

Поглощение фонона
Испускание фонона

Среднее число фононов с энергией ε_{phon}

¹ Более точный анализ показывает, что ψ -функция электрона в решетке отличается от приведенной здесь модулирующим множителем, имеющим трансляционную симметрию решетки, образуя так называемые функции Блоха.

Оказывается, что можно считать, что импульс любого электрона под воздействием электрического поля E изменяется по закону

$$\mathbf{p} = \mathbf{p}_0 - e\mathbf{E}t, \quad (21)$$

где \mathbf{p}_0 – импульс электрона при $t = 0$.

Попробуем написать уравнение Шредингера для электрона в однородном электрическом поле E , направленном вдоль оси x . Поскольку задача, фактически, одномерная, далее не будем указывать векторный характер поля, и будем писать просто E , имея в виду проекцию на указанную ось. Потенциал такого поля с точностью до константы есть $-xE$, а потенциальная энергия электрона в нем равна xeE . Поэтому уравнение Шредингера имеет вид

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial t} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + xeE \right) \Psi(x,t). \quad (22)$$

Поскольку можно ожидать, что импульс будет изменяться по закону (21), попробуем в качестве решения этого уравнения взять функцию ¹

$$\Psi(x,t) = A \cdot e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t \varepsilon(t) dt} \exp\left(\frac{i}{\hbar} (p_0 - eEt)x\right). \quad (23)$$

Подставляя эту функцию в уравнение (21), получаем

$$i\hbar \left(-\frac{i}{\hbar} \varepsilon(t) - \frac{i}{\hbar} eEx \right) = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{i}{\hbar} (p_0 - eEt) \right)^2 + xeE,$$

или

$$\varepsilon(t) = \frac{(p_0 - eEt)^2}{2m}.$$

Это условие, при котором функция (23) служит решением уравнения (22). Но именно так должна изменяться кинетическая энергия, если импульс изменяется по закону (21)!

Под действием электрического поля электроны разгоняются, рассеиваются на дефектах решетки или фононах, и вновь разгоняются. Если считать, что среднее значение начального импульса равно нулю ($\langle \mathbf{p}_0 \rangle = 0$), то средний импульс дрейфа есть

$$\langle \mathbf{p} \rangle = -e\mathbf{E}\tau,$$

и далее все как в классическом описании. В частности, верна формула (17) для удельной проводимости с той лишь разницей, что для не слишком низких температур среднее время свободного пробега электронов τ теперь определяется столкновениями с фононами.

Это можно пропустить

Далее пропускать нельзя

¹ Обычный временной множитель в волновой функции $e^{-\frac{i}{\hbar}Et}$ при $E = const$ также можно записать в виде $e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t E dt}$.

Переходя к обсуждению температурной зависимости удельной проводимости, прежде все заметим, что средняя скорость электронов в условиях сильного вырождения согласно формуле (13) не зависит от температуры. При рассеянии на фононах нельзя считать, что длина свободного пробега λ не зависит от температуры. Она, очевидно, обратно пропорциональна числу фононов, так что при температурах, близких к комнатной (и выше), согласно формуле (20)

$$\sigma \propto 1/T,$$

при более низких температурах эта зависимость еще сильнее (см. (19)) в полном согласии с экспериментом.

Наконец, зададимся вопросом, почему вклад в проводимость дают все электроны (в формулу (17) входит их полная концентрация). Казалось бы, набирать энергию, как и рассеиваться, могут только электроны, которым есть куда перейти, т.е. только из области размытия вблизи энергии Ферми. Суть дела заключается в том, что под действием электрического поля ускоряются одновременно *все* электроны, «уступая друг другу место». Рассеяние же наступает тогда, когда энергия электрона действительно будет в области размытия.

Температурная зависимость удельной проводимости

Дополнение 1

Допустим, что произошло маловероятное событие: мы 20 раз бросили игральный кубик, и все 20 раз выпала единичка. Какова вероятность того, что при следующем броске она выпадет опять? Вероятность этого события будет такой же, как если бы мы бросали в первый раз – $1/6$. В природе много таких процессов (называемых марковскими), когда вероятность некоторого события не зависит от предыстории. В частности, в большинстве случаев можно считать, что вероятность электрону столкнуться с ионом не зависит от того, насколько ему везло раньше, т.е. от того, какое время прошло от предыдущего столкновения. За малое время dt эта вероятность пропорциональна только dt и пусть есть dt/τ .

Обозначим $\mathcal{P}(t)$ вероятность электрону *не* испытать столкновений с некоторого момента $t = 0$. Произведение $\mathcal{P}(t) \cdot dt/\tau$ есть вероятность столкнуться за время dt по истечении времени t (условно можно сказать «столкнуться как раз в момент времени t »), поскольку события «не столкнуться за время t » и «столкнуться за время dt » независимы. Вероятность $\mathcal{P}(t + dt)$ не столкнуться за время $t + dt$ будет меньше $\mathcal{P}(t)$ как раз на эту вероятность: $\frac{d\mathcal{P}(t)}{dt} dt = -\mathcal{P}(t) \cdot dt/\tau$, т.е. получается уравнение $\frac{d\mathcal{P}(t)}{dt} = -\mathcal{P}(t)/\tau$ с решением

$$\mathcal{P}(t) = e^{-t/\tau}.$$

Из [смысла произведения](#) $\mathcal{P}(t) \cdot dt/\tau$ ясно, что $\left| \frac{d\mathcal{P}(t)}{dt} \right| = e^{-t/\tau}/\tau$ есть плотность функции распределения электронов по времени свободного пробега t , и ее помощью можно найти, например, среднее время свободного пробега

$$\langle t \rangle = \int_0^{\infty} t \cdot (e^{-t/\tau}/\tau) dt = \tau,$$

что определяет смысл введенного выше параметра τ .¹ Если время свободно пробега некоторого электрона равно t , то приобретенная им скорость есть $u = -eEt/m$, а средняя дрейфовая скорость вычисляется стандартно:

Вероятность не столкнуться за время t (может быть и дольше)

¹ Все сказанное здесь можно применить ко многим задачам, в частности, к выводу закона радиоактивного распада ядер.

$$\langle u \rangle = - \int_0^{\infty} eEt/m \cdot (e^{-t/\tau}/\tau) dt = -eE\tau/m$$

в полном согласии с формулой [\(16\)](#).