



Доцент Климонский Сергей Олегович План лекций

1. Введение. Структура кристаллов
2. Волны в кристаллической решетке (фононы)
3. Тепловые свойства диэлектриков
4. Классическая теория свободного электронного газа Друде-Лоренца
5. Квантовая теория свободного электронного газа
6. Основы теории электронных энергетических зон
7. Свойства полупроводников
8. Электрические свойства диэлектриков
9. Диамагнетизм и парамагнетизм
10. Ферромагнетизм и антиферромагнетизм
11. Дефекты в твердых телах
12. Некоторые вопросы оптики твердых тел



Основная литература:

1. Ч. Киттель. Введение в физику твердого тела. М: «Наука», 1978.
2. А.Г. Гуревич. Физика твердого тела. Санкт-Петербург: «Невский Диалект», 2004.



I. Введение. Структура кристаллов

(Киттель – гл. 1)

1.1. Понятие об агрегатных состояниях

1.2. Структура кристаллов

1.3. Обратная решетка

1.1. Понятие об агрегатных состояниях

Агрегатными состояниями называются состояния одного и того же вещества при разных температурах и давлениях, переходы между которыми сопровождаются скачкообразными изменениями физических свойств (плотность, проводимость и т.д.).

Три классических агрегатных состояния: твердое, жидкое и газообразное.

1.2. Структура кристаллов

Возможные элементы точечной симметрии: поворот вокруг оси $N = 2, 3, 4$ или 6-го порядка (при повороте вокруг данной оси на угол $180, 120, 90$ или 60° , соответственно, кристалл должен совместиться сам с собой), отражение в плоскости и инверсия. Различные комбинации этих элементов приводят к 32 точечным группам симметрии.

Кристаллическая решетка также всегда обладает трансляционной симметрией. Это означает, что при смещении в пространстве на определенные векторы трансляции T она будет совмещаться сама с собой.

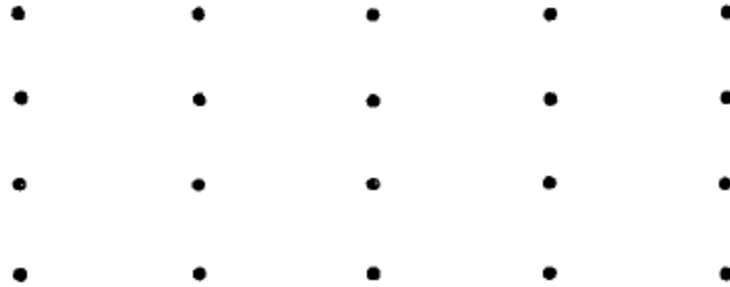
Три некопланарных вектора трансляций наименьшей длины (\mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3) называются основными векторами трансляций. Система точек, задаваемых радиус-векторами

$$\mathbf{T} = m_1\mathbf{a}_1 + m_2\mathbf{a}_2 + m_3\mathbf{a}_3, \quad (1)$$

где m_1 , m_2 и m_3 – любые целые числа, называется решеткой Браве. Различают 14 типов решеток Браве разной симметрии. Однако, решетка Браве исчерпывающим образом описывает структуру лишь одноатомных кристаллов. В остальных случаях с каждой точкой решетки Браве оказывается связано несколько атомов, образующих базис кристалла. Реальный кристалл можно получить трансляцией базиса на все возможные векторы трансляции (1).

Комбинации элементов точечной и трансляционной симметрии приводят к появлению плоскостей скользящего отражения и винтовых осей. В итоге существует 230 различных групп пространственной симметрии кристаллов. Все они разбиваются на 6 сингоний (устаревшее понятие) или 7 кристаллических систем.

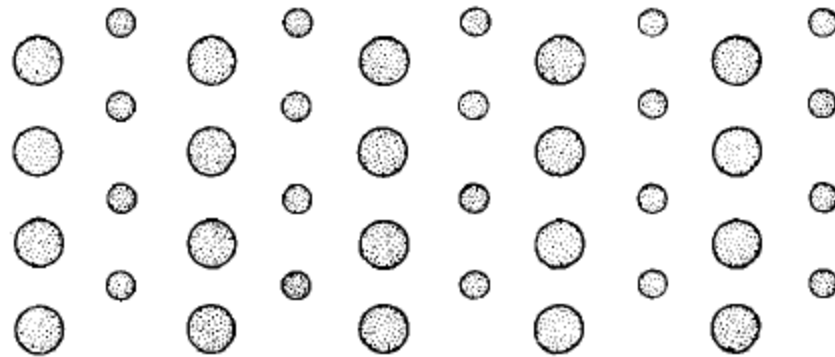
Решетка и базис



а) Пространственная решетка



б) Базис, содержащий два различных иона

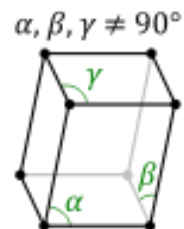


в) Кристаллическая структура

Кристаллические решетки

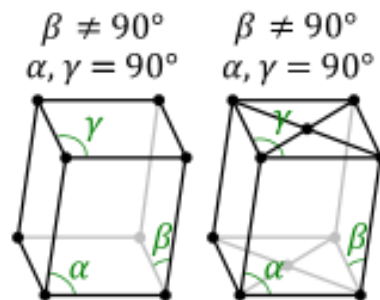


Триклинная

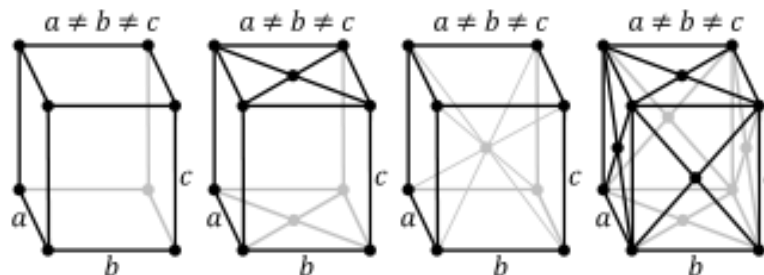


Элементарной ячейкой называют многогранник, различными трансляциями которого можно без пропусков и перекрытий заполнить весь кристалл.

Моноклиная



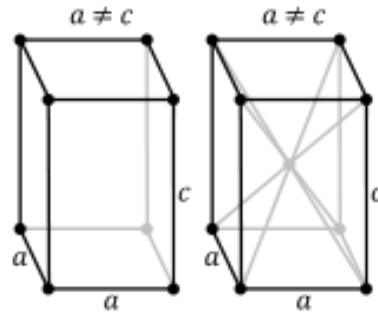
Ромбическая



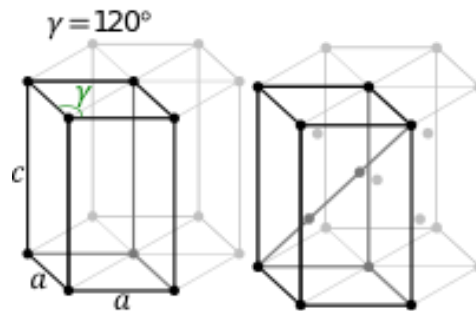
Кристаллические решетки



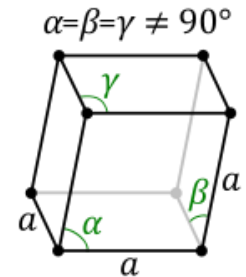
Тетрагональная



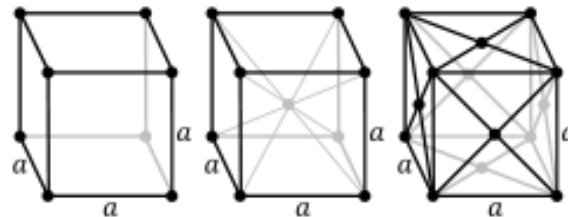
Гексагональная



Тригональная: $a_1 = a_2 = a_3$



Кубическая



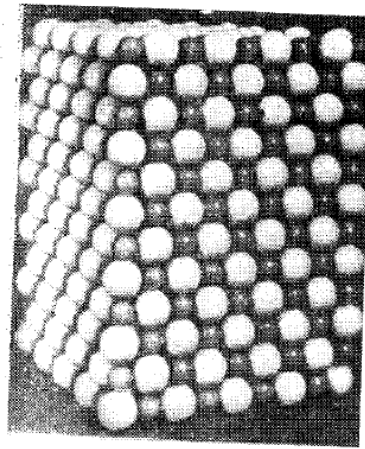


Рис. 1.23. Модель структуры хлористого натрия [20]. Ионы натрия имеют меньшие размеры, чем ионы хлора.

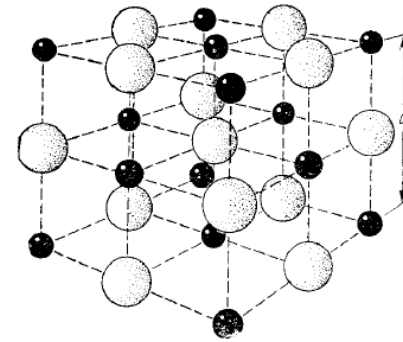


Рис. 1.24. Кристаллическая структура хлористого натрия. Пространственной решеткой является гранецентрированная кубическая решетка, а базис состоит из иона Na^+ с координатами 000 и иона Cl^- с координатами $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$.

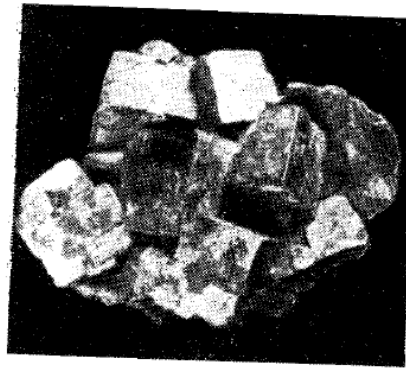


Рис. 1.25. Природные кристаллы сульфида свинца PbS , имеющие структуру типа NaCl . (В. Burlinson.)

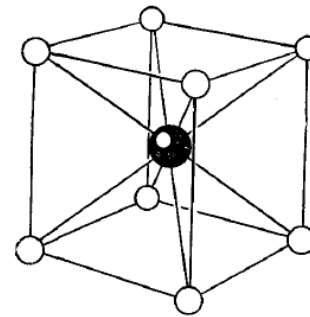


Рис. 1.26. Кристаллическая структура хлористого цезия. Пространственной решеткой является простая кубическая решетка, а базис состоит из иона Cs^+ с координатами 000 и иона Cl^- с координатами $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$.

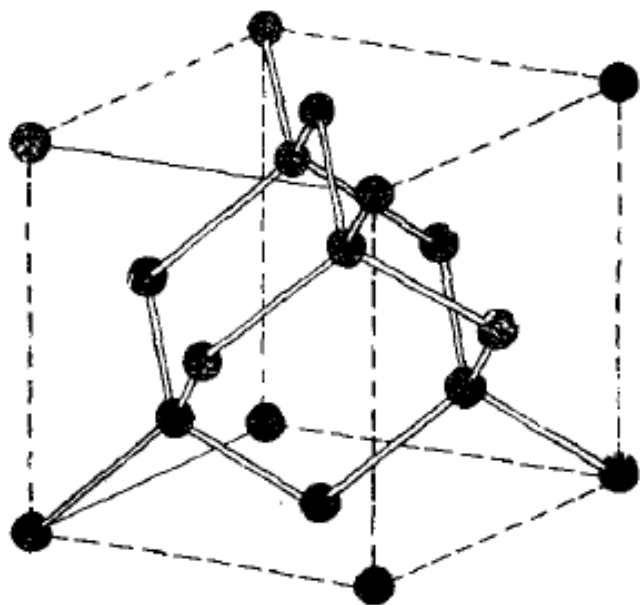


Рис. 1.29. Изображение кристаллической структуры алмаза, показывающее тетраэдрическое расположение связей

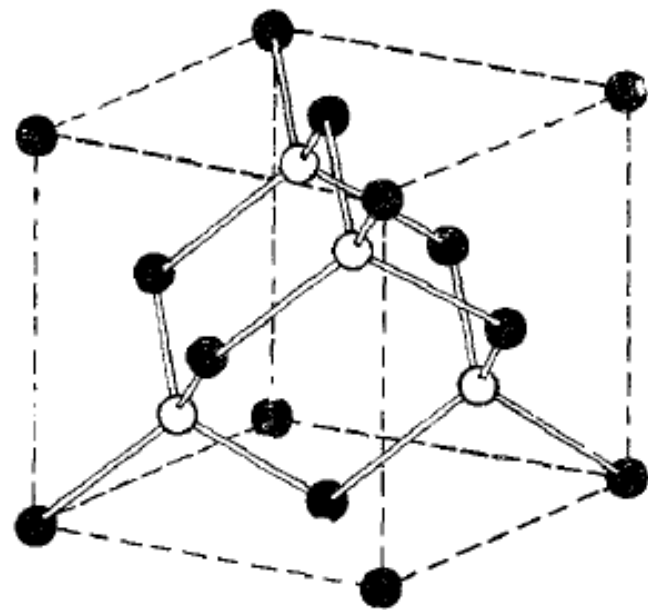


Рис. 1.30 Кубическая модификация структуры сульфида цинка.

Ячейка Вигнера-Зейтца

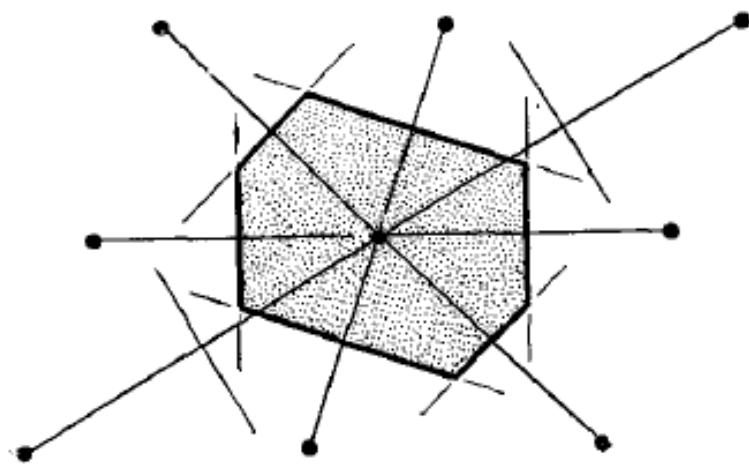


Рис. 1.8. Прimitивную ячейку можно также выбрать следующим образом: 1) провести линии, соединяющие данную точку решетки со всеми соседними точками; 2) через середины этих линий перпендикулярно к ним провести новые линии или плоскости. Полученная таким способом ячейка наименьшего объема есть primitive ячейка Вигнера — Зейтца. С помощью таких ячеек можно заполнить все пространство кристаллической решетки так же, как и с помощью ячеек, показанных на рис. 1.7.

1.3. Обратная решетка

Обратная решетка – это система точек, задаваемых радиус-векторами

$$\mathbf{V} = n_1 \mathbf{b}_1 + n_2 \mathbf{b}_2 + n_3 \mathbf{b}_3, \quad (2)$$

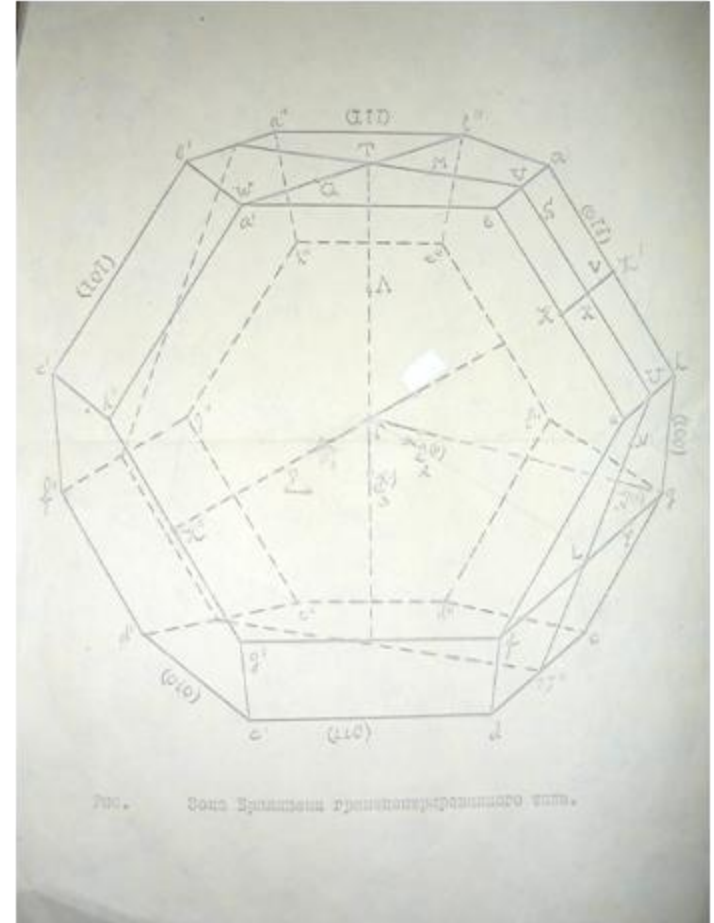
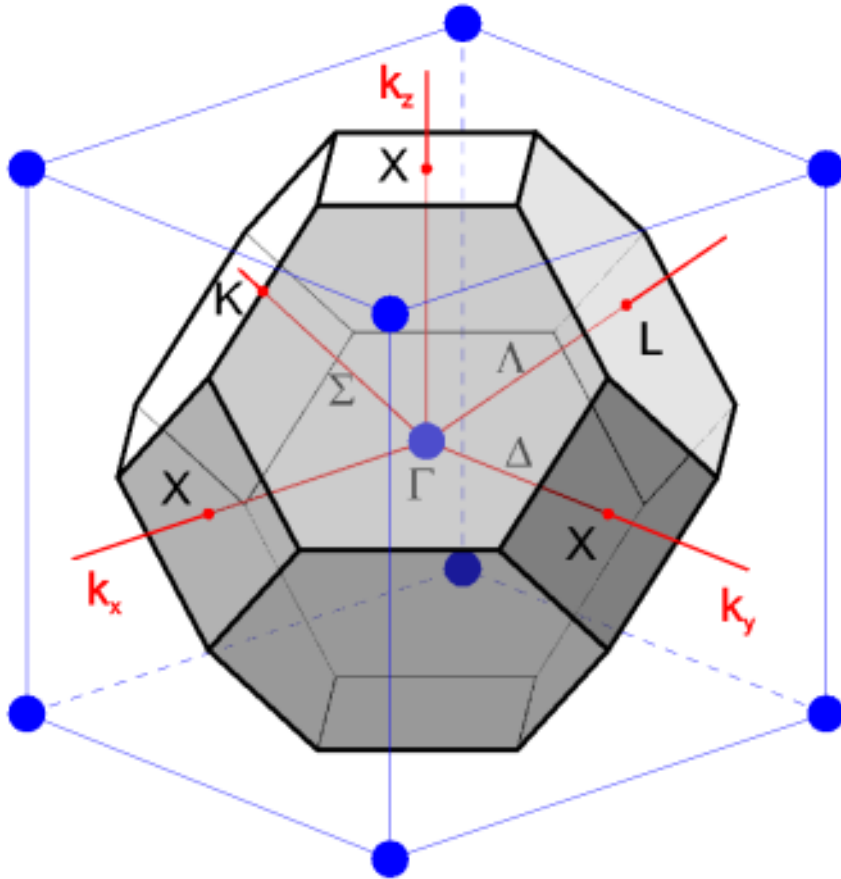
где n_1, n_2 и n_3 – любые целые числа, $\mathbf{b}_1 = 2\pi[\mathbf{a}_2 \mathbf{a}_3]/V_a$, $\mathbf{b}_2 = 2\pi[\mathbf{a}_3 \mathbf{a}_1]/V_a$, $\mathbf{b}_3 = 2\pi[\mathbf{a}_1 \mathbf{a}_2]/V_a$, и объем примитивной элементарной ячейки исходной решетки $V_a = \mathbf{a}_1[\mathbf{a}_2 \mathbf{a}_3]$.

В случае прямоугольной решетки векторы обратной решетки \mathbf{b}_i параллельны векторам прямой решетки \mathbf{a}_i , а по величине $b_i = 2\pi/a_i$. Решетка, обратная к ГЦК, является ОЦК, а решетка, обратная к ОЦК – ГЦК. Решетка, обратная к обратной, является прямой. Объемы примитивных ячеек прямой и обратной решеток связаны следующим образом: $V_b = (2\pi)^3/V_a$.

Ячейка Вигнера-Зейтца обратной решетки называется первой зоной Бриллюэна. В случае прямоугольной решетки ее границы по оси x будут располагаться в точках

$$b_x = \pm \pi/a_x. \quad (3)$$

Ячейка Вигнера-Зейтца в обратной решетке (первая зона Бриллюэна)



Зона Бриллюэна для ГЦК-решетки.



Главные выводы

1. Все кристаллы имеют трансляционную симметрию и те или иные элементы точечной симметрии. Всего имеется 230 групп симметрии, разделяющихся на 7 кристаллических систем.
2. Кристалл может быть получен трансляциями базиса (кристалл = решетка Браве + базис).
3. Кристаллическая ячейка наименьшего объема называется примитивной. Один из способов построения примитивной ячейки – метод Вигнера-Зейтца.
4. Ячейка Вигнера-Зейтца обратной решетки называется первой зоной Бриллюэна.



II. Волны в кристаллической решетке (фононы)

(Киттель – гл. 5)

2.1. Корпускулярно-волновой дуализм де Бройля

2.2. Упругие волны в цепочке из одинаковых атомов

2.3. Упругие волны в двухатомной цепочке

2.4. Локальные фононные колебания

2.1. Корпускулярно-волновой дуализм де Бройля

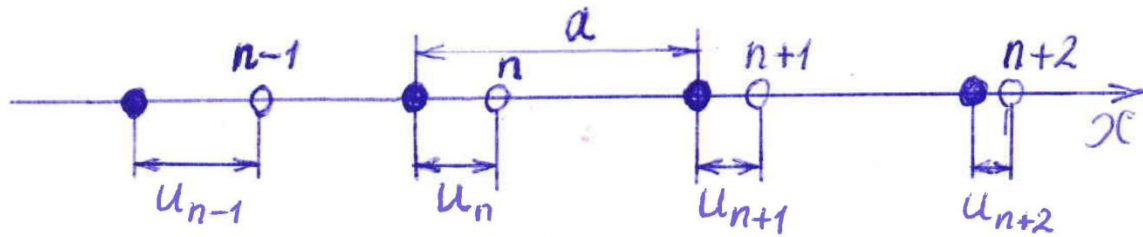
Любой свободной частице с кинетической энергией E и импульсом \mathbf{p} соответствует монохроматическая волна с частотой колебаний ω и волновым вектором \mathbf{k} и наоборот, причем

$$E = \hbar\omega$$

$$\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$$

Примечание: волновой вектор \mathbf{k} перпендикулярен фазовым поверхностям (показывает направление их движения) и по модулю равен $|\mathbf{k}| = \omega/v = 2\pi/\lambda$, где v – фазовая скорость и λ – длина волны.

2.2. Упругие волны в цепочке из одинаковых атомов



$$\begin{cases} F_n = \sum_m C_m (u_{n+m} - u_n) & \text{— закон Гукера} \\ F_n = M a_n = M \frac{d^2 u_n}{dt^2} & \text{— II закон Ньютона} \end{cases}$$

(m=0, ±1, ±2, ...)

$$M \frac{d^2 u_n}{dt^2} = \sum_{m=-\infty}^{\infty} C_m (u_{n+m} - u_n)$$

Ищем решение в виде монохроматической волны

$$u_n = u_0 e^{i(\omega t - k x)} = u_0 e^{i(\omega t - k n a)}$$

Подстановка в уравнение дает

$$-\omega^2 M u_0 e^{i(\omega t - k n a)} = \sum_m C_m (e^{-i k (n+m) a} - e^{-i k n a}) u_0 e^{i \omega t}$$

Делим обе части на $U_0 e^{i(\omega t - kx)}$.

$$-\omega^2 \mu = \sum_m C_m (e^{-ikma} - 1)$$

Трансляционная симметрия $\rightarrow C_m = C_{-m} \Rightarrow$

$$\omega^2 \mu = - \sum_{m=1}^{\infty} C_m (e^{ikma} + e^{-ikma} - 2) =$$

$$= - \sum_{m=1}^{\infty} C_m [\cos(kma) + i \sin(kma) + \cos(-kma) - i \sin(kma) - 2]$$

$$\boxed{\omega^2 = \frac{2}{\mu} \sum_{m=1}^{\infty} C_m [1 - \cos(kma)]}$$

На границах 1 зоны Бриллюэна ($k = \pm \frac{\pi}{a}$)

$$\frac{d\omega^2}{dk} = \frac{2}{\mu} \sum_{m=1}^{\infty} ma C_m \sin(kma) = \frac{2}{\mu} \sum_{m=1}^{\infty} ma C_m \sin(\pm m\pi) = 0$$

Предположим далее, что $C_m = 0 \quad \forall m > 1$. Тогда

$$\omega^2 = \frac{2}{\mu} C_1 [1 - \cos(ka)] = \frac{4C_1}{\mu} \sin^2 \frac{ka}{2}$$

$$\omega = 2 \sqrt{\frac{C_1}{\mu}} \left| \sin \frac{ka}{2} \right|$$

Скорость звука при малых k

$$v_{zb} = \left. \frac{d\omega}{dk} \right|_{k \rightarrow 0} = \sqrt{\frac{C_1}{\mu}} a.$$

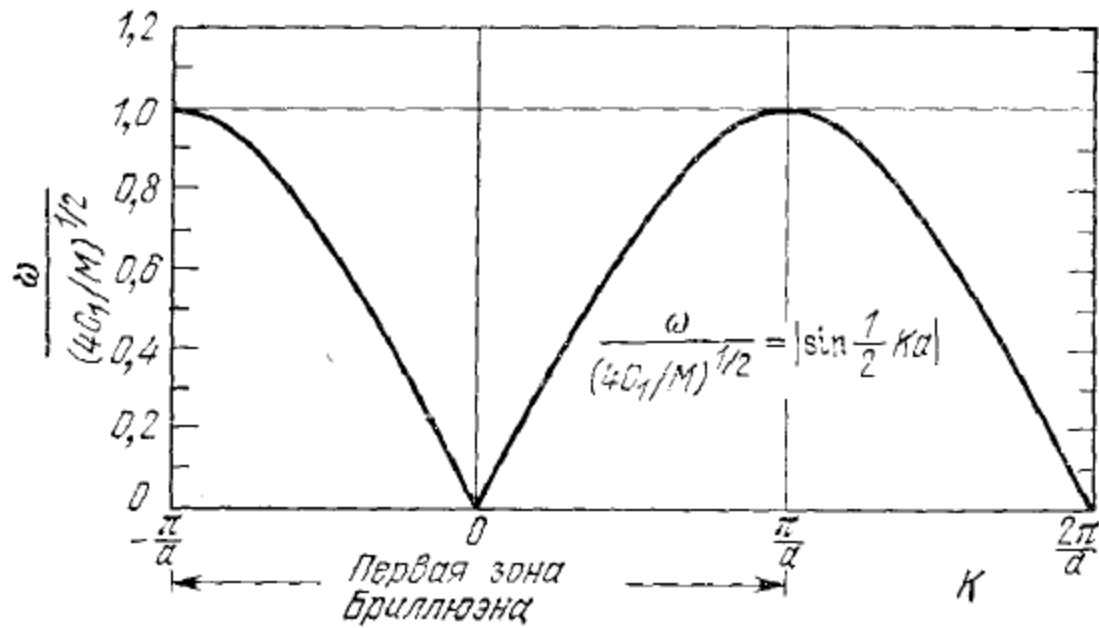
На границах I зоны Бриллюэна групповая скорость

$$v_g(k = \pm \frac{\pi}{a}) = \left. \frac{d\omega}{dk} \right|_{k = \pm \frac{\pi}{a}} = 0,$$

$$\begin{aligned} \text{пусть } u_n &= u_0 e^{i(\omega t - kna)} = u_0 e^{i(\omega t \mp n\pi)} \\ &= u_0 e^{i\omega t} e^{\mp i n\pi} = u_0 e^{i\omega t} \cdot (-1)^n \end{aligned}$$

уравнение стоячей волны.

Дисперсионные кривые для одномерной периодической цепочки атомов



Физически эквивалентные волны в периодической цепочке атомов

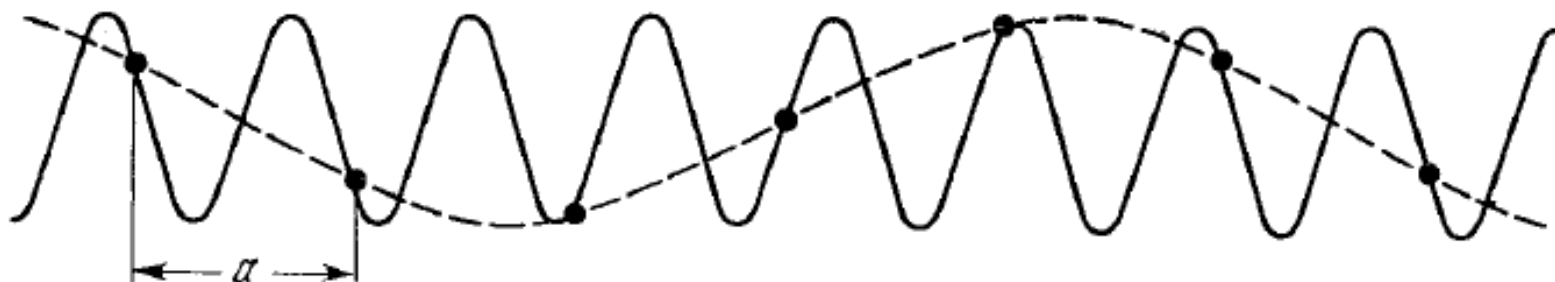
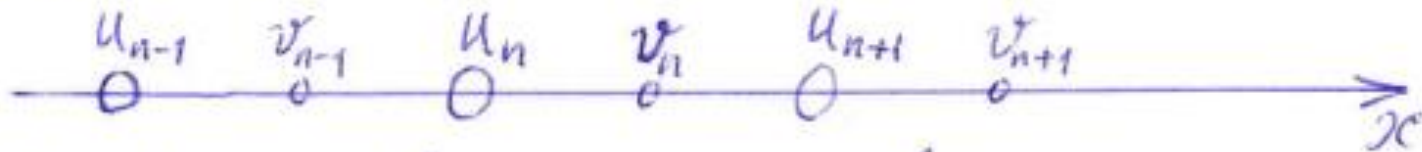


Рис. 5.13в. Волна, изображенная сплошной линией, содержит ту же информацию, что и волна, изображенная пунктиром, у которой $\lambda \gg 2a$. С помощью последней показано смещение атомов. (Р. Ханста.)

2.3. Упругие волны в двухатомной цепочке

Цепочка с чередующимися массами атомов M_1 и M_2 ;
 $C_m = 0$ при $m > 1$.



Уравнения движения атомов:

$$\begin{cases} M_1 \frac{d^2 u_n}{dt^2} = C(v_n - u_n) - C(u_n - v_{n-1}) = C(v_n + v_{n-1} - 2u_n) \\ M_2 \frac{d^2 v_n}{dt^2} = C(u_{n+1} + u_n - 2v_n) \end{cases}$$

Ищем решение в виде

$$\begin{cases} u_n = u_0 e^{i(\omega t - kna)} \\ v_n = v_0 e^{i(\omega t - kna)} \end{cases}$$

↓

$$\begin{cases} -\omega^2 M_1 u_0 = C v_0 (1 + e^{ika}) - 2C u_0 \\ -\omega^2 M_2 v_0 = C u_0 (e^{-ika} + 1) - 2C v_0 \end{cases}$$

$$\begin{cases} (2C - \omega^2 M_1) u_0 - C(1 + e^{ika}) v_0 = 0 \\ -C(1 + e^{-ika}) u_0 + (2C - \omega^2 M_2) v_0 = 0 \end{cases}$$

Решение будет, если

$$\begin{vmatrix} 2C - M_1 \omega^2 & -C(1 + e^{ika}) \\ -C(1 + e^{-ika}) & 2C - M_2 \omega^2 \end{vmatrix} = 0, \text{ то есть}$$

$$M_1 M_2 \omega^4 - 2C(M_1 + M_2) \omega^2 + 2C^2(1 - \cos ka) = 0$$

Рассмотрим предельные случаи:

$$1) \quad ka \ll 1 \Rightarrow \cos(ka) \approx 1 - \frac{1}{2} k^2 a^2 \Rightarrow$$

$$M_1 M_2 \omega^4 - 2l(M_1 + M_2)\omega^2 + C^2 k^2 a^2 = 0$$

$$\omega^2 = \frac{2l(M_1 + M_2) \pm \sqrt{4l^2(M_1 + M_2)^2 - 4M_1 M_2 C^2 k^2 a^2}}{2M_1 M_2}$$

$$\left[\begin{array}{l} \omega_1^2 \approx 2l \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) = \text{оптическая ветвь колебаний,} \\ \omega_2^2 \approx \frac{1}{2} \frac{C^2}{M_1 + M_2} k^2 a^2 \cos^2 ka - \text{акустическая ветвь,} \end{array} \right.$$

когда $\frac{u}{v} = -\frac{M_2}{M_1}$ при $k=0$
когда $u = v$ при $k=0$.

$$2) \quad k = \pm \frac{\pi}{a} \Rightarrow \left[\begin{array}{l} \omega_1^2 = \frac{2l}{M_1} \\ \omega_2^2 = \frac{2l}{M_2} \end{array} \right.$$

Полный график зависимости для случая $M_1 > M_2$ показан на следующем слайде.

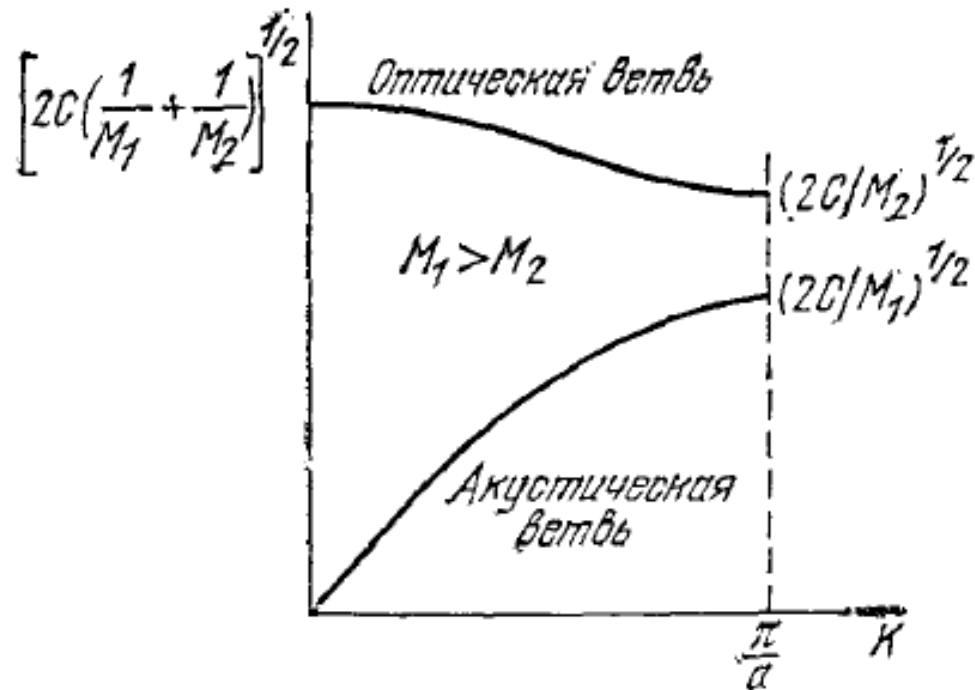


Рис. 5.17а. Оптические и акустические фоновые ветви дисперсионного закона для двухатомной линейной решетки. Показаны предельные значения частот при $K = 0$ и $K = K_{\max} = \pi/a$, где a — постоянная решетки.

Как видно, в интервале частот $\sqrt{\frac{2C}{M_1}} < \omega < \sqrt{\frac{2C}{M_2}}$ волн в цепочке нет. Это запрещенная зона.

Реальные 3-мерные кристаллы могут иметь в базисе не 2, а произвольное число p атомов, приходящихся на каждую примитивную ячейку. В этом случае будет 3 акустических ветви колебаний и $(3p - 3)$ – оптических. Из трех акустических ветвей одна будет с продольными колебаниями (LA -ветвь) и две – с поперечными колебаниями разного направления (TA -ветви).

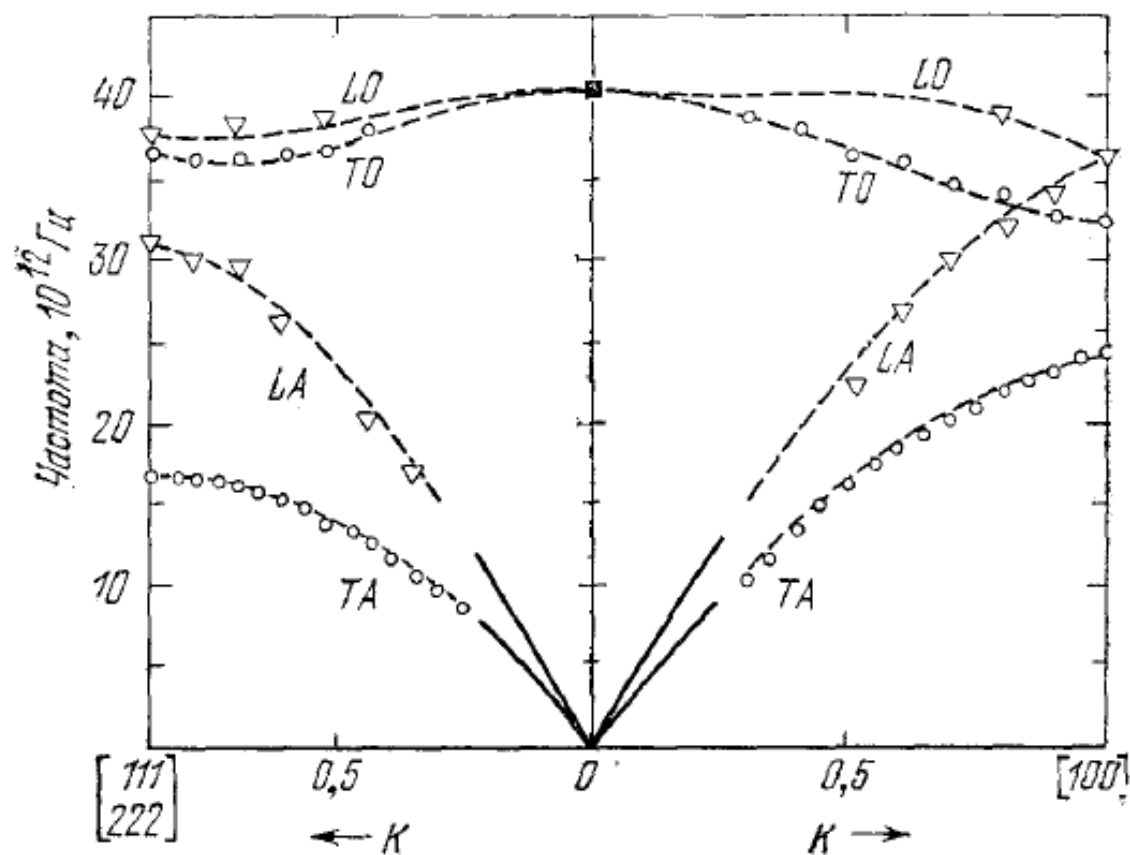


Рис. 5.176. Экспериментальные дисперсионные кривые зависимости ν от K для алмаза в направлениях $[100]$ и $[111]$, где K — приведенный волновой вектор в единицах π/a . Обращает на себя внимание существование оптической и акустической ветвей, характерное для кристалла с двумя атомами (даже одинаковыми) на примитивную ячейку. Правая половина рисунка относится к фононам, распространяющимся в направлении $[100]$, левая — к распространяющимся в направлении $[111]$. В указанных направлениях распространения поперечные моды являются дважды вырожденными: имеются два независимых направления поляризации для каждой точки кривых TA и TO [24].

2.4. Локальные фононные колебания

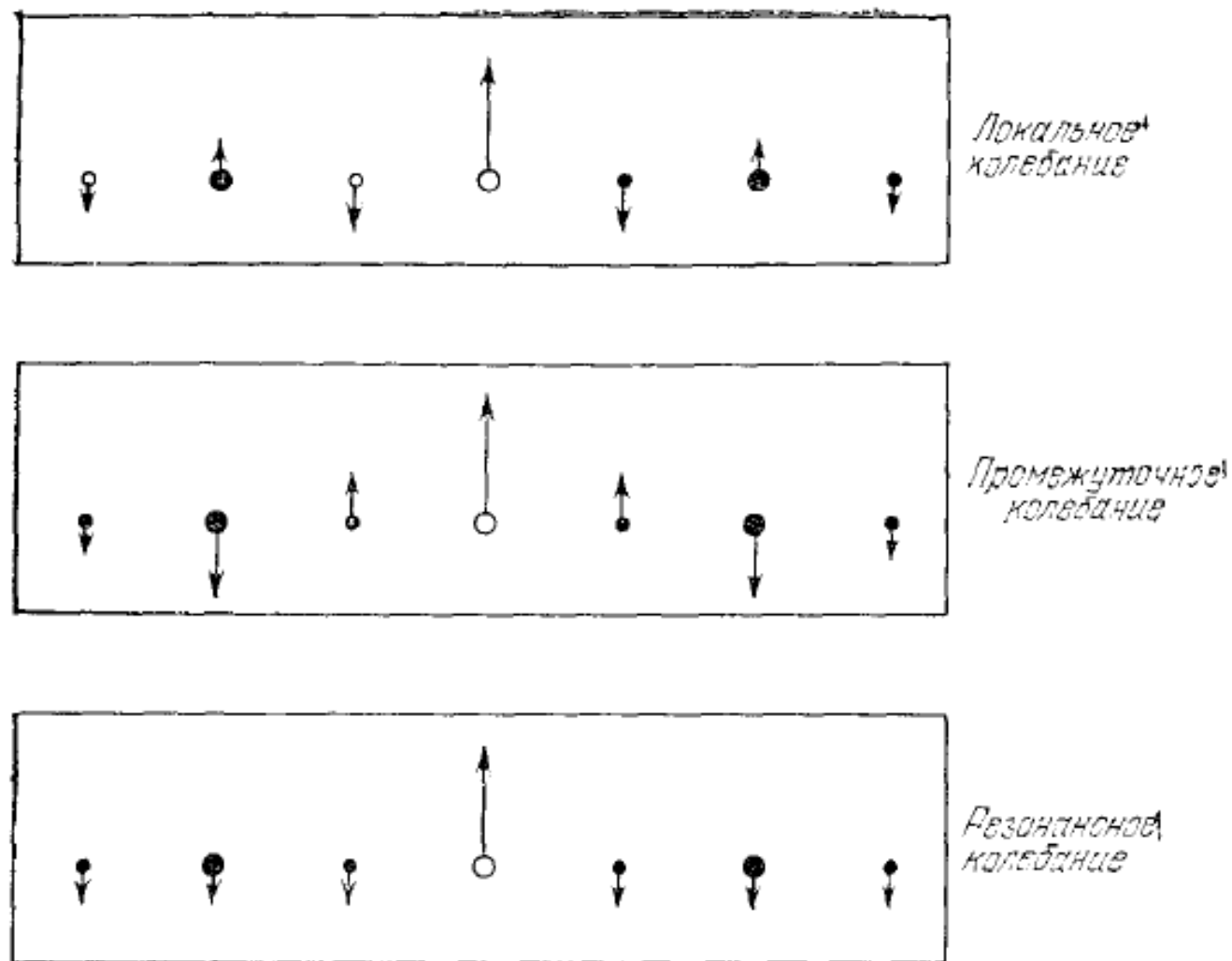


Рис. 5.28. Амплитуды колебаний частиц, связанные с локальным (а), промежуточным (б) и резонансным (в) видами колебаний в кристалле с двумя атомами на примитивную ячейку. Светлым кружком обозначен примесный атом.

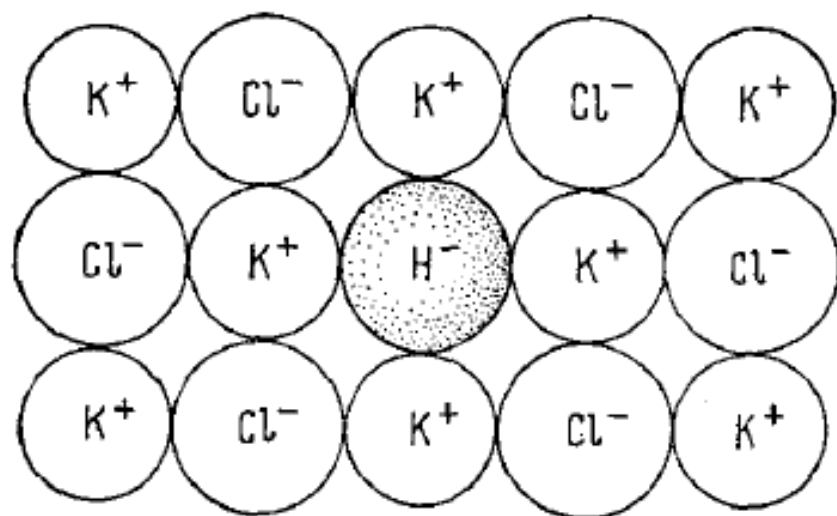


Рис. 5.26. Ион H^- , заместивший ион Cl^- в кристалле KCl ; такой примесный центр называется U -центром. Высокочастотные локальные фоновые колебания обусловлены ионами H^- .

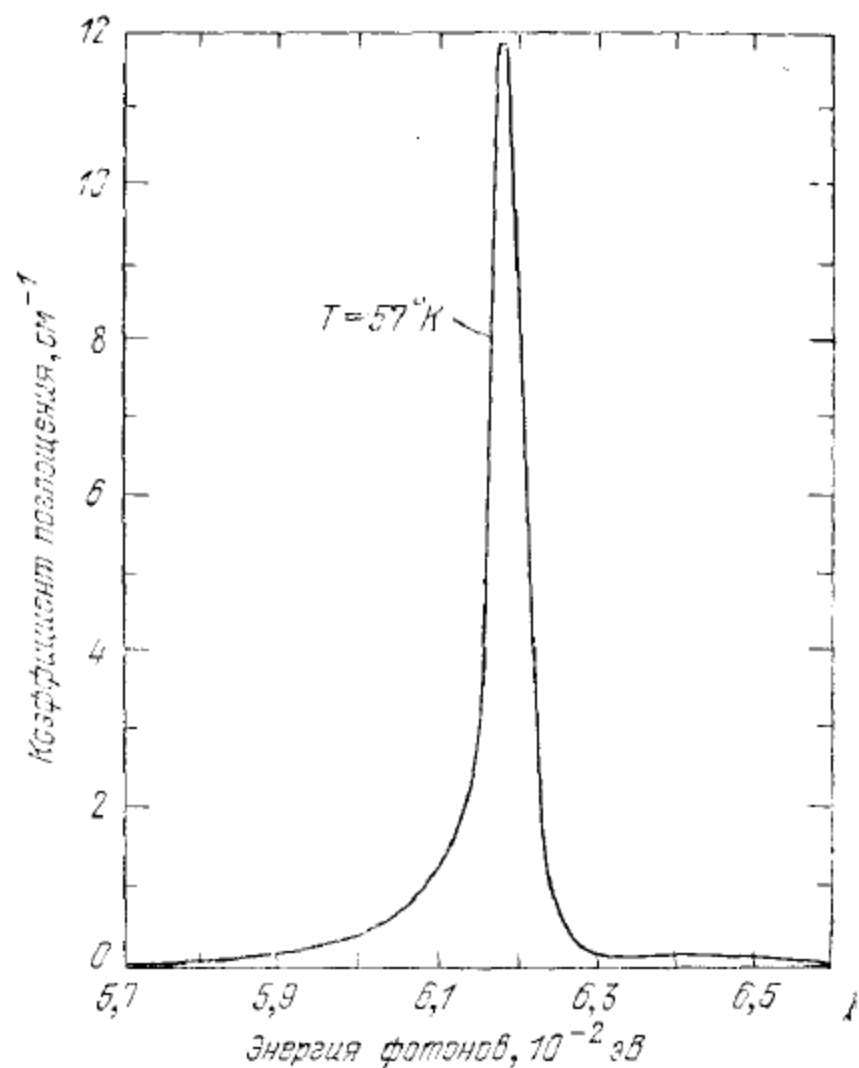


Рис. 5.27. Инфракрасное поглощение, обусловленное присутствием ионов H^- в KCl [33]. Концентрация ионов H^- составляла $3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Энергия фотона в центре линии соответствует длине волны $\approx 21 \times 10^{-4} \text{ см}$.

Волны в кристаллической решетке. Фононы



Главные выводы

1. Колебания кристаллической решетки могут быть делокализованными или локализованными возле примесей или дефектов.
2. Физически неэквивалентные значения волнового вектора фонона располагаются в пределах первой зоны Бриллюэна.
3. В многоатомных кристаллах фононные ветви разделяются на оптические и акустические с разным направлением колебаний.



III. Тепловые свойства диэлектриков

(Киттель – гл. 6)

3.1. Теплоемкость

3.2. Теплопроводность

3.1. Теплоемкость

Молярной теплоемкостью называется физическая величина, равная количеству теплоты, необходимой для нагревания одного моля вещества на один Кельвин, или

$$C = \frac{\delta Q}{dT},$$

где dT – изменение температуры, вызванное передачей одному молю вещества количества теплоты δQ .

Для квазистатического процесса

$$C = T(\partial S/\partial T),$$

где S – молярная энтропия. В частности, при постоянном объеме имеем

$$C_V = (\partial E/\partial T)_V.$$

В твердых диэлектриках C_V определяется колебаниями решетки, то есть фононами.

3.1.1. Модель Эйнштейна

Будем считать колебания решетки упругими (колеблется линейные гармонические осцилляторы). Энергия колебаний n -го осциллятора (n -й колебательной моды)

$$E = (n + \frac{1}{2}) \hbar \omega,$$

где число возбужденных квантов может принимать значения $n = 0, 1, 2, \dots$

Среднее число квантов, согласно формуле Планка,

$$\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}} - 1}.$$

Средняя энергия осциллятора, соответственно,

$$\text{будет } \langle \varepsilon \rangle = \langle n \rangle \hbar \omega + \frac{\hbar \omega}{2}$$

(энергией нулевых колебаний $\frac{\hbar \omega}{2}$, не зависящей от температуры, будем в дальнейшем пренебрегать).

В кристалле, состоящем из N_A атомов, колеблющихся по 3 направлениям, будем иметь $3N_A$ осцилляторов. Соответственно, энергия его тепловых колебаний

$$E = 3N_A \langle n \rangle \hbar \omega = \frac{3N_A \hbar \omega}{e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}} - 1}$$

откуда $C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = 3N_A k_B \left(\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}}}{\left(e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}} - 1 \right)^2}$

При низких температурах C_V экспоненциально увеличивается. При высоких ($T \rightarrow \infty$) $e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}} \rightarrow 1$, $e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}} - 1 \rightarrow \frac{\hbar \omega}{k_B T}$, а тем самым же $C_V \rightarrow 3N_A k_B = 3R \approx 6 \frac{\text{кдж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \approx 25 \frac{\text{дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$ — т.е. закон Дulongа и Пти.

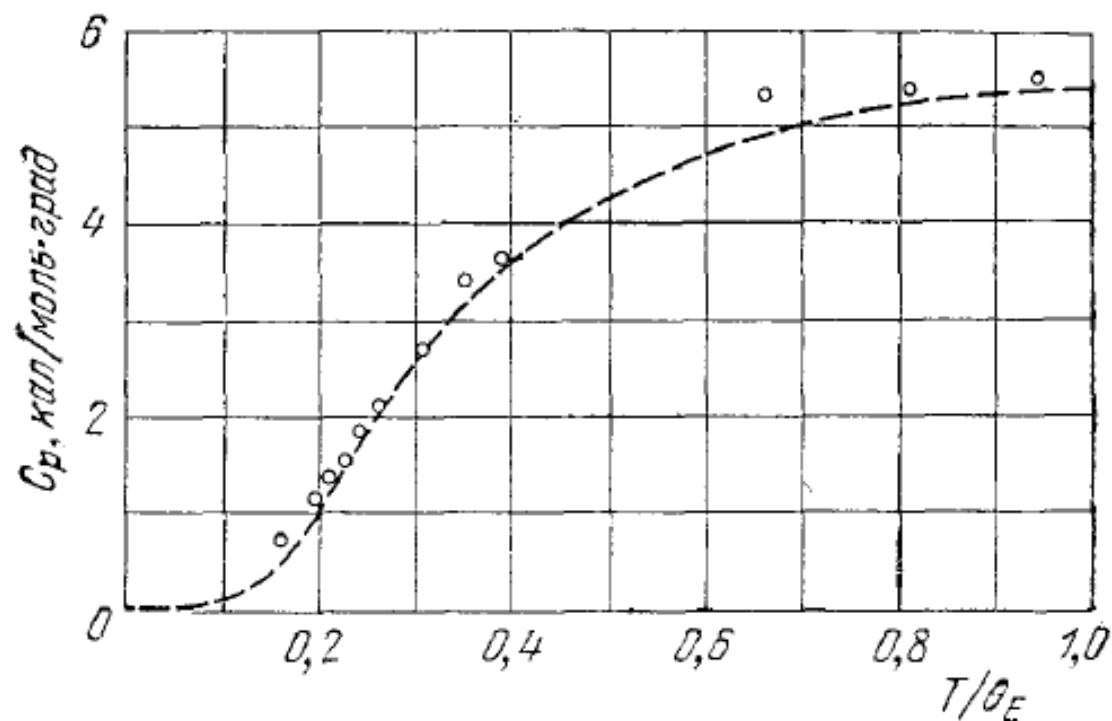


Рис. 6.3. Сопоставление экспериментальных данных для температурной зависимости теплоемкости алмаза с теоретической зависимостью (пунктирная кривая), построенной на основе эйнштейновской модели для случая, когда характеристическая температура $\theta_E = \hbar\omega/k_B$ взята равной 1320°K . Чтобы перейти к единицам Дж/моль·град, значения по оси ординат надо умножить на 4,186. (Из работы Эйнштейна [2].)

3.1.2. Плотность фононных состояний $D(\omega)$

Если есть осцилляторы с разными частотами ω_k , то

$$E = \sum N_k \langle n_k \rangle \hbar \omega_k,$$

где N_k – число осцилляторов с частотой ω_k .

Непрерывное распределение будет характеризоваться плотностью состояний $D(\omega)$, определяемой таким образом, чтобы величина $D(\omega)d\omega$ была равна числу осцилляторов (колебательных мод) в интервале частот от ω до $\omega + d\omega$. В этом случае

$$E = \int \langle n(\omega, T) \rangle \hbar \omega D(\omega) d\omega.$$

3.1.3. Расчет числа фононных состояний для одномерной цепочки из одинаковых атомов

Рассмотрим цепочку длиной L , на которой с периодом a располагается $N_a + 1$ атом.

Будем считать, что фононы, распространяющиеся вдоль цепочки (направим вдоль нее ось x), имеют вид монохроматических волн

$$u_n = u_0 e^{i(\omega_n t - k_n x)}$$

и удовлетворяют периодическим граничным условиям $u(x=0) = u(x=L)$.

Тогда $k_n L = 2\pi m$,

откуда $k_n = m \cdot \frac{2\pi}{L}$, где m — любое целое ($0, \pm 1, \dots$), не превышающее по модулю предельное значение m_{\max} .

Так как в пределах 1 зоны Бриллюэна $|k_x| \leq \frac{\pi}{a}$, то $m \leq \frac{\pi}{a} \cdot \frac{L}{2\pi} = \frac{L}{2a}$, $m_{\max} = \left[\frac{L}{2a} \right]$ — целая часть от $\frac{L}{2a}$.

Допустимые значения k_x расположены с шагом $\Delta k_x = \frac{2\pi}{L}$. Отсюда плотность состояний на единичный интервал k_x $\rho_k(x) = \frac{L}{2\pi}$.

Рассчитаем теперь число мед в интервале от $-K$ до $+K$, где K — какое-нибудь произвольное значение волнового числа:

$$N(-K \leq k_x \leq K) = \frac{2K}{\Delta k_x} = \frac{2K}{\frac{2\pi}{L}} = \frac{L}{\pi} K.$$

Заметим, что полное число мед в цепочке

$$N\left(-\frac{\pi}{a} < k_x \leq \frac{\pi}{a}\right) = \frac{L}{\pi} \cdot \frac{\pi}{a} = \frac{L}{a} = N_A.$$

Если принять для простоты, что

$$\underline{\underline{\frac{\omega}{k} = v_{зв.} = \text{const}}} \quad (\text{одно из условий модели Дебая}),$$

то $k = \frac{\omega}{v}$, и число мод $N(k)$ можно переписать в $N(\omega)$:

$$N(\omega) = \frac{L}{\pi} \frac{\omega}{v}.$$

Отсюда получаем частотный

$$\underline{\underline{D(\omega) = \frac{dN(\omega)}{d\omega} = \frac{L}{\pi v}}}$$

Получилось, что $D(\omega) = \text{const}$.

в пределах от 0 до $\omega_{\text{max}} = vk_{\text{max}} = v \cdot \frac{\pi}{a}$.

3.1.4. Расчет числа фононных состояний для трехмерного кубического кристалла

Будем считать, что кристалл имеет длину L по всем трем направлениям. Тогда

$$K_x = m_x \cdot \frac{2\pi}{L}, \quad K_y = m_y \cdot \frac{2\pi}{L}, \quad K_z = m_z \cdot \frac{2\pi}{L}.$$

Одно состояние в этом случае занимает объем $\frac{8\pi^3}{L^3}$, а на единицу объема в \vec{k} -пространстве

будет приходиться плотность состояний

$$D(\vec{k}) = \frac{L^3}{8\pi^3}.$$

Внутри сферы радиусом k и объемом $\frac{4}{3}\pi k^3$ в \vec{k} -пространстве будет $N(k) = D(\vec{k}) \cdot \frac{4}{3}\pi k^3$ состояний. Подставив $D(\vec{k})$, получим

$$N(k) = \frac{L^3}{8\pi^3} \cdot \frac{4}{3} \pi k^3 = \frac{V}{6\pi^2} \cdot \frac{\omega^3}{v^3}, \text{ где } V = L^3.$$

Отсюда $D(\omega) = \frac{dN}{d\omega} = \frac{V\omega^2}{2\pi^2 v^3}$ при условии, что $v = \text{const.}$

Общее число мод с частотой, равное числу примитивных элементов N_A , определит предельную частоту Дебая ω_D :

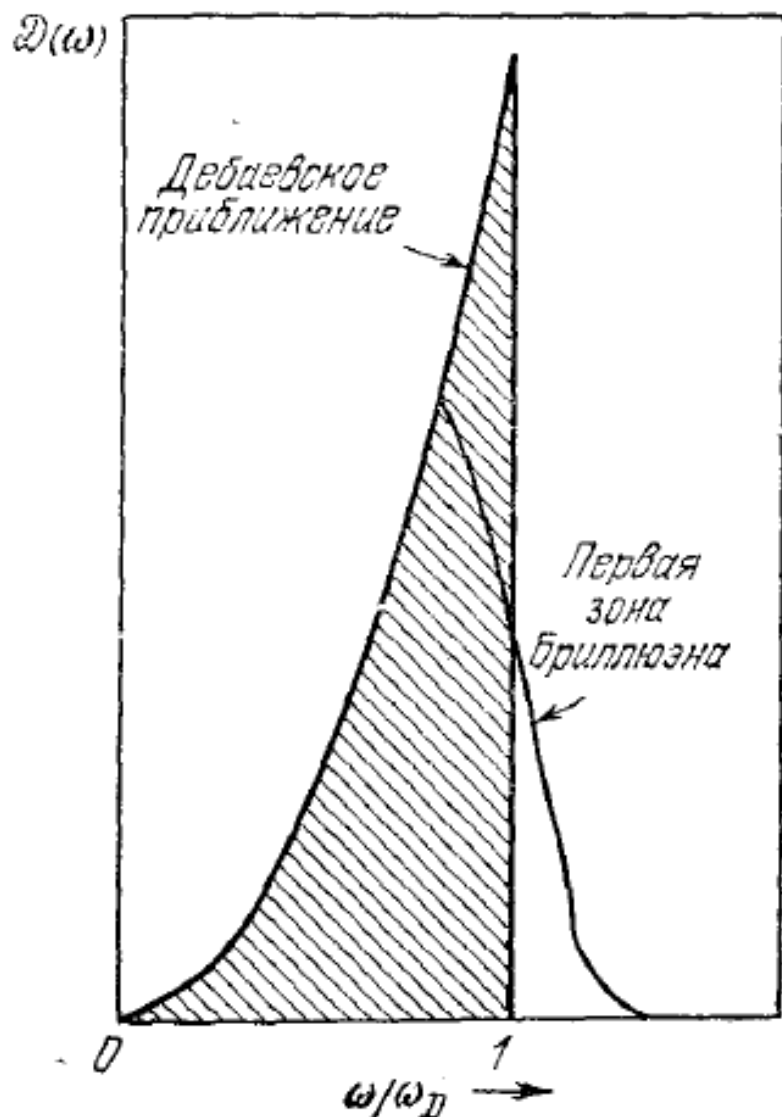
$$N_A = \frac{V}{6\pi^2} \frac{\omega_D^3}{v^3}$$

$$\Leftrightarrow \omega_D^3 = \frac{6\pi^2 v^3 N_A}{V}$$

$$\Leftrightarrow k_D = \frac{\omega_D}{v} = \sqrt[3]{\frac{6\pi^2 N_A}{V}}$$

$$(\omega \leq \omega_D, |\vec{k}| \leq k_D)$$

Рис. 6.11. Плотность мод $\mathcal{D}(\omega)$. Если принять скорость фононов постоянной, то при интегрировании в \mathbf{K} -пространстве по сфере Дебая получим заштрихованную область; при интегрировании по первой зоне Бриллюэна (для монокристаллической простой кубической решетки) вместо разрыва при $\omega = \omega_D$ получим в этой области показанную тонкой сплошной линией кривую.



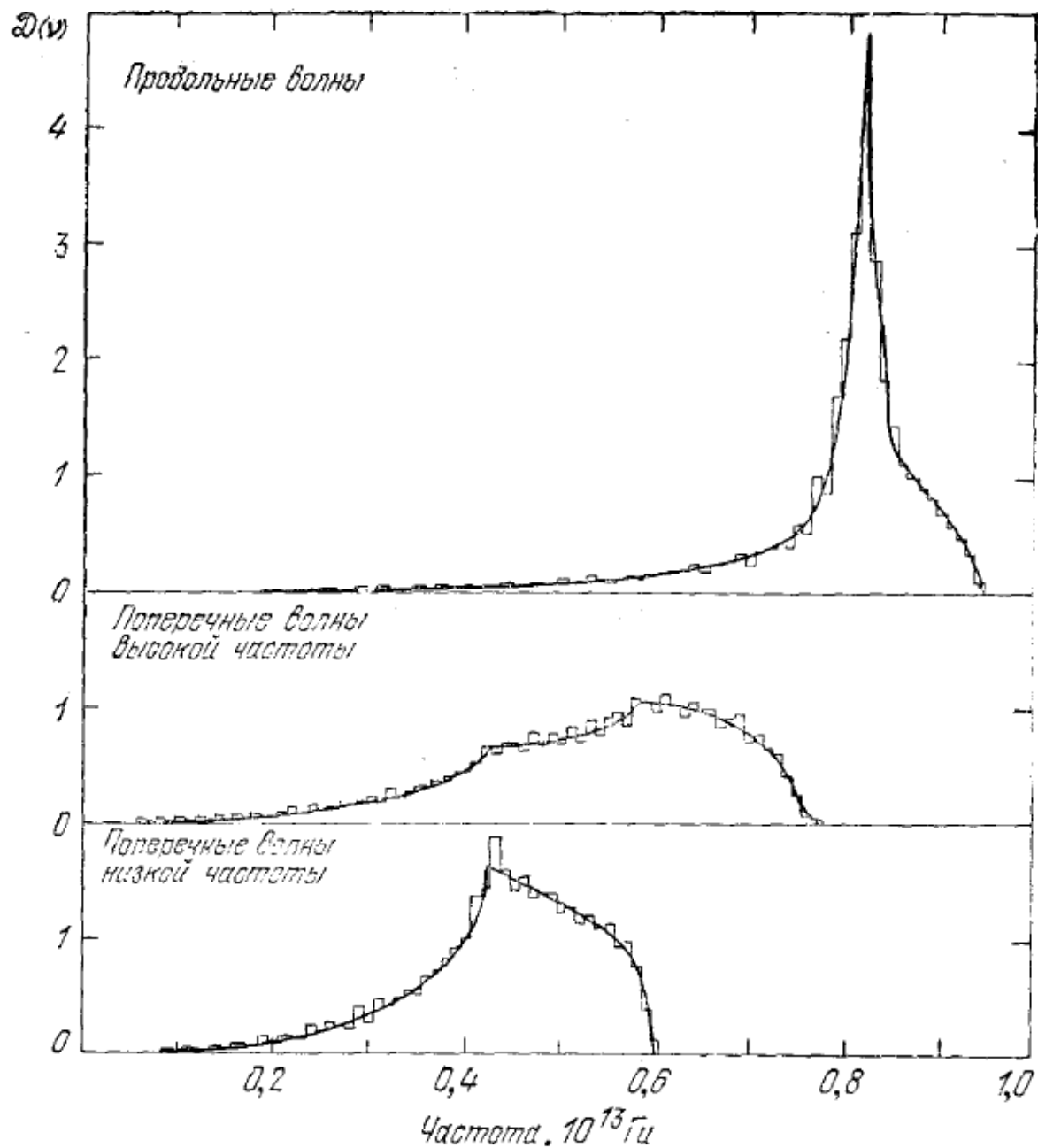


Рис. 6.12. Функция плотности состояний фононов $D(\nu)$ в алюминии ($\nu = \omega/2\pi$).

3.1.5. Теплоемкость в модели Дебая

Энергия тепловых колебаний 1 моля вещества в твердом теле

$$E = \int_{\omega=0}^{\omega_D} \langle n(\omega) \rangle \hbar \omega \sum_{p=1}^3 \mathcal{D}_p(\omega) d\omega =$$
$$= \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar \omega}{e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}} - 1} \sum_{p=1}^3 \frac{V \omega^2}{2\pi^2 v_p^3} d\omega$$

В кристалле кубической симметрии $v_1 = v_2 = v_3$.

Тогда
$$E = \frac{3V\hbar}{2\pi^2 v^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^3}{e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}} - 1} d\omega.$$

Молярная теплоемкость $C_V = \frac{dE}{dT} \Rightarrow$

$$C_V = \frac{3Vh^2}{2\pi^2 v^3 k_B T^2} \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^4 e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1\right)^2} d\omega$$

Введем параметры

$$\Theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B} = \frac{\hbar v}{k_B} \sqrt[3]{\frac{6\pi^2 N_A}{V}} \quad (\text{температура Дебая})$$

$$x = \frac{\hbar\omega}{k_B T}, \quad x_D = \frac{\Theta_D}{T}.$$

Тогда

$$E = 9N_A k_B T \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^3}{e^x - 1} dx$$

$$C_V = 9N_A k_B \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx$$

Рассмотрим низкотемпературный предел.

$$T \rightarrow 0 \Rightarrow x_D \rightarrow \infty \Rightarrow$$

$$E = 9 N_A K_B T \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \underbrace{\int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}}_{= \frac{\pi^4}{15}} = \frac{3\pi^4 N_A K_B T^4}{5\Theta_D^3} = \frac{3\pi^4 R T^4}{5\Theta_D^3}.$$

$$C_V = \frac{dE}{dT} = \frac{12}{5} \pi^4 R \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \approx 234 R \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \propto T^3.$$

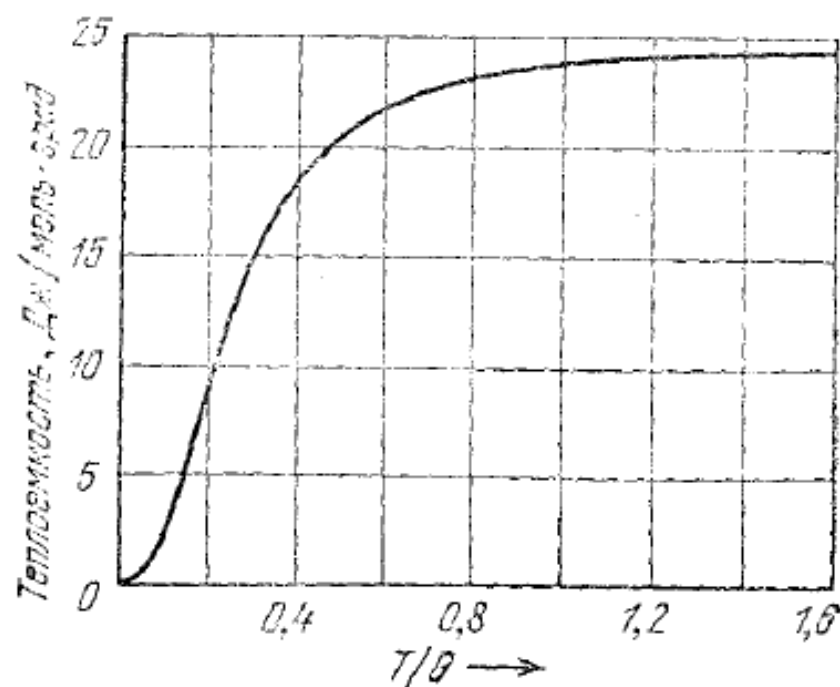


Рис. 6.14. Температурная зависимость теплоемкости C_V твердого тела согласно приближенной теории Дебая. По горизонтальной оси отложена нормированная температура (отношение T/θ , θ — температура Дебая). Область, где осуществляется закон T^3 , лежит ниже 0,10. Асимптотическое значение C_V при больших T/θ (высоких температурах) равно 24,943 Дж/моль · град.

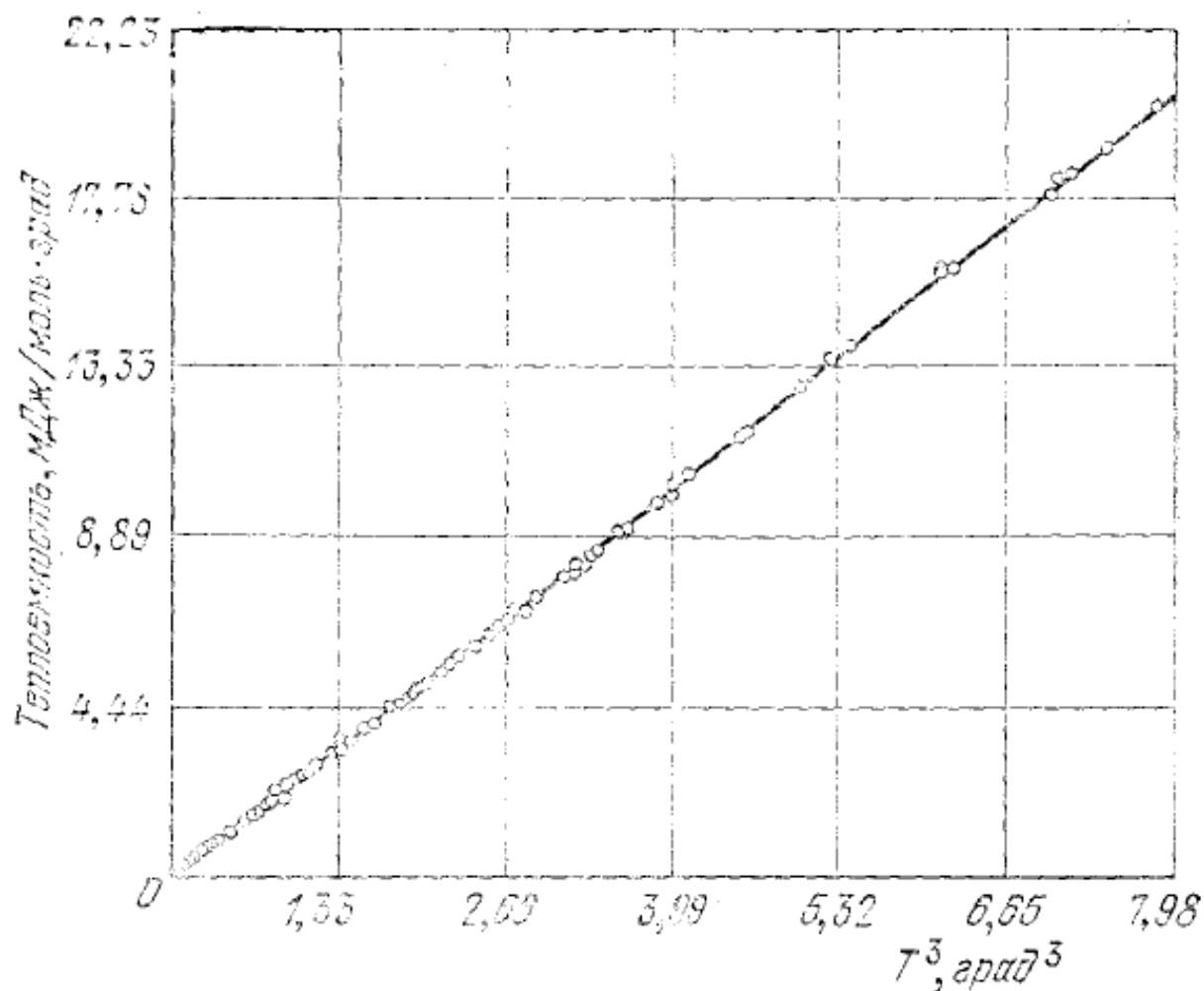


Рис. 6.16. Теплоемкость твердого аргона (низкие температуры) как функция T^3 . В этой области температур экспериментальные данные находятся в превосходном согласии с законом T^3 Дебая, если положить $\theta_0 = 92,0$ °К. (L. Finegold, N. E. Phillips.)

3.1.6. Свойства гармонического приближения

1. Тепловое расширение отсутствует.
2. Адиабатические и изотермические упругие константы равны между собой и не зависят от P и T .
3. $C_V \rightarrow const.$ при $T \gg \Theta_D$.
4. Две упругие волны в решетке не взаимодействуют между собой.

3.2. Теплопроводность

Закон Фурье для потока теплоты в единицу времени через единичную перпендикулярную площадку

$$\frac{\Delta Q}{S\Delta t} = -\kappa \frac{dT}{dz}$$

Для коэффициента теплопроводности идеального газа вам должно быть известно выражение

$$\kappa = \frac{1}{3}\langle v \rangle \langle \lambda \rangle c_v = \frac{1}{3}\langle v \rangle^2 \langle \tau \rangle c_v,$$

где $\langle \lambda \rangle$ - средняя длина свободного пробега молекул, $\langle \tau \rangle$ - среднее время свободного пробега, $c_v = C_V/V_{\text{моля}}$ - теплоемкость единицы объема. В твердом теле тепло будут переносить не молекулы, а фононы, для которых можно попытаться применить аналогичное выражение. Фононы будут рассеиваться на дефектах решетки и друг на друге, вероятности рассеяния должны складываться, поэтому $1/\tau \approx 1/\tau_{\text{деф}} + 1/\tau_{\text{фон}}$. Однако в идеальном кристалле $\tau_{\text{деф}} = \infty$, а в гармоническом приближении также отсутствует и взаимодействие фононов друг с другом ($\tau_{\text{фон}} = \infty$), следовательно коэффициент теплопроводности $\kappa \rightarrow \infty$.

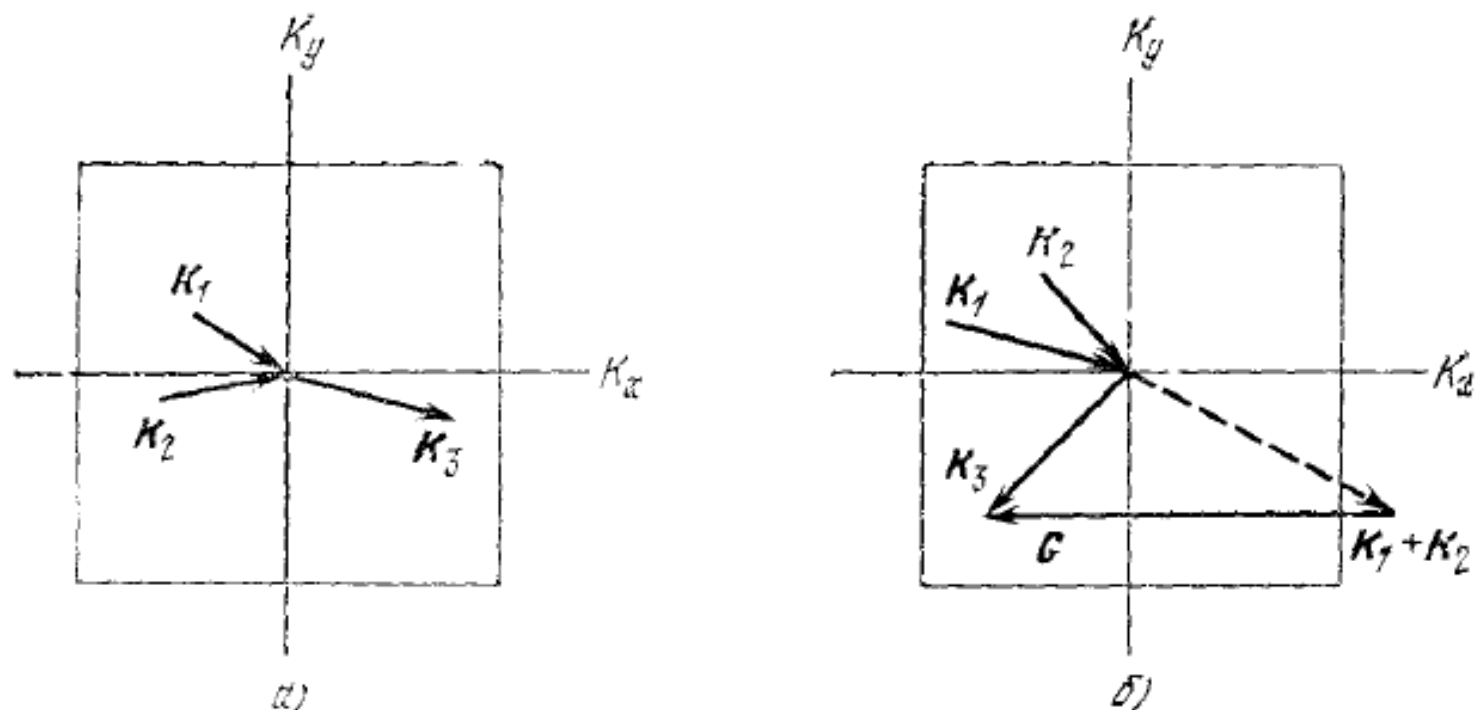


Рис. 6.22. а) Схема нормального процесса рассеяния (N -процесса), при котором $K_1 + K_2 = K_3$, и б) схема процесса переброса, при котором $K_1 + K_2 = K_3 + G$. Для простоты взят случай двухмерной прямоугольной решетки в K -пространстве. Квадрат изображает первую зону Бриллюэна в K -про-

Среднее время между столкновениями с перебросом, по Пайерлсу,

$$\tau_{II} \propto 1/T \rightarrow 0 \text{ при } T \gg \Theta_D,$$

$$\tau_{II} \propto \exp(\Theta_D/T) \rightarrow \infty \text{ при } T \ll \Theta_D.$$

На самом деле при $T \rightarrow 0$ $\tau \rightarrow \tau_{def} = const.$, а $c_v \propto T^3$, следовательно $\kappa \propto T^3$ тоже.

При $T \rightarrow \infty$ $c_v \rightarrow const.$, $\tau \rightarrow \tau_{II} \propto 1/T$, и $\kappa \propto 1/T$.

Зависимость $\kappa(T)$, таким образом, проходит через максимум.



Главные выводы

1. Для описания теплоемкости диэлектриков существуют модели Эйнштейна и Дебая. Первая больше применима для оптических фононных ветвей, вторая – для акустических.
2. В модели Дебая плотность фононных состояний для одномерного кристалла постоянна, а для трехмерного пропорциональна ω^2 .
3. Модель Дебая правильно описывает изменения теплоемкости при низких температурах: $C_v \propto T^3$.
4. В гармоническом приближении теплопроводность идеальных кристаллов бесконечна. Для правильного расчета теплопроводности необходимо учитывать столкновения фононов с перебросом импульса.



IV. Классическая теория свободного электронного газа Друде-Лоренца

(Киттель – гл. 6, Гуревич - § 9.1)

4.1. Основные положения теории

4.2. Статическая электропроводность

4.3. Поведение свободного электронного газа в магнитном поле

4.4. Продольные колебания в твердотельной плазме (плазмоны)

4.5. Распространение поперечных электромагнитных волн

4.6. Теплоемкость свободного электронного газа

4.7. Теплопроводность свободного электронного газа

4.1. Основные положения теории

Теория была первоначально создана немецким физиком Паулем Друде в 1900 году. Друде уподобил электронный газ в металлах идеальному газу Максвелла-Больцмана, но предположил, что **электроны сталкиваются не друг с другом, а с ионами**. Помимо этого, в основу теории были положены следующие дополнительные предположения:

- между столкновениями движение электронов осуществляется по законам классической механики под действием внешних сил;
- в результате столкновений происходит термолизация электронов, при этом $\langle v^2 \rangle = 3k_B T/m$;
- вероятность испытать столкновение за время dt равна dt/τ , где τ — среднее время между столкновениями.

Итак, между столкновениями электрон должен двигаться по II закону Ньютона

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{F}(t) + \mathbf{F}_{\text{сопр}} = m\mathbf{a} = d\mathbf{p}/dt, \text{ где} \\ \mathbf{F}_{\text{сопр}} = -k\mathbf{v} = -\mathbf{p}/\tau - \text{сила сопротивления со стороны решетки,} \end{array} \right.$$

$\mathbf{F}(t)$ – внешняя сила, m – масса электрона, $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$ – его импульс.



$$\boxed{d\mathbf{p}/dt = \mathbf{F}(t) - \mathbf{p}/\tau} \quad (*)$$

Это уравнение мы будем называть **основным уравнением** теории Друде-Лоренца.

4.2. Статическая электропроводность

В этом случае $dp/dt = 0$, $F = -eE$ (e – элементарный заряд, E – напряженность внешнего электрического поля), и основное уравнение (*) приобретает вид

$$-eE - p/\tau = 0.$$

Отсюда $p = -e\tau E$,

$$v = p/m = -e\tau/mE \text{ – дрейфовая скорость.}$$

Для плотности электрического тока находим далее

$$\vec{j} = -e\vec{v}n = \frac{e^2 n \tau}{m} \vec{E}$$

(n — концентрация электронов).

Для проводимости $\sigma_0 = \frac{j}{E}$, соответственно,

получаем $\sigma_0 = \frac{e^2 n \tau}{m} = \mu e n,$

где $\mu = \frac{e\tau}{m}$ — подвижность электронов.

4.3. Поведение свободного электронного газа в магнитном поле

При наличии внешнего электрического поля напряженностью E и магнитного поля с индукцией B основное уравнение движения электрона (*) становится следующего вида

$$dp/dt = -eE - e[vB] - p/\tau.$$

4.3.1. Движение электронов без столкновений

$$\tau \rightarrow \infty \Rightarrow \frac{d\vec{p}}{dt} = -e[\vec{v}\vec{B}] - e\vec{E}$$

Пусть $\vec{E} = 0$, $\vec{B} \parallel \text{оси } z$. Тогда

$$[\vec{v}\vec{B}] = \{v_y B, -v_x B, 0\},$$

и уравнение движения электрона можно записать в координатной форме следующим образом:

$$\begin{cases} m \frac{dv_x}{dt} = -eBv_y \\ m \frac{dv_y}{dt} = eBv_x \end{cases}$$

Решения данной системы имеют вид

$$\begin{cases} v_x(t) = v_0 \cos(\omega_c t) \\ v_y(t) = v_0 \sin(\omega_c t), \end{cases}$$

$$\text{где } \boxed{\omega_c = \frac{eB}{m}},$$

в чем можно убедиться подстановкой этих выражений в исходные уравнения. Данные решения соответствуют движению электрона по кругу в плоскости (x, y) с круговой частотой ω_c , называемой циклотрономой.

4.3.2. Статическое магнетосопротивление

Статическое состояние предполагает, что $\frac{d\vec{p}}{dt} = 0$, и тогда уравнение движения (*) приобретает вид

$$\frac{\vec{p}}{c} = -e\vec{E} - e[\vec{v}\vec{B}]$$

В координатной форме

$$\begin{cases} m \frac{v_x}{c} = -eE_x - eBv_y \\ m \frac{v_y}{c} = -eE_y + eBv_x \\ m \frac{v_z}{c} = -eE_z \end{cases}$$

Решения будут иметь вид

$$\begin{cases} v_x = -\frac{e\tau/m}{1+(\omega_c\tau)^2} (E_x - \omega_c\tau E_y) \\ v_y = -\frac{e\tau/m}{1+(\omega_c\tau)^2} (E_y + \omega_c\tau E_x) \\ v_z = -\frac{e\tau}{m} E_z \end{cases}$$

Отсюда для плотности тока $\vec{j} = -ne\vec{v}$

найдем

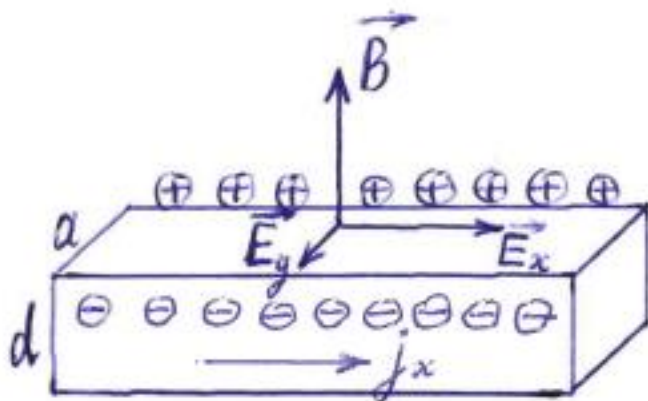
$$\begin{cases} j_x = \frac{\sigma_0}{1+(\omega_c\tau)^2} (E_x - \omega_c\tau E_y) = \sigma_{xx} E_x + \sigma_{xy} E_y \\ j_y = \frac{\sigma_0}{1+(\omega_c\tau)^2} (\omega_c\tau E_x + E_y) = \sigma_{yx} E_x + \sigma_{yy} E_y \\ j_z = \sigma_0 E_z = \sigma_{zz} E_z, \end{cases}$$

то есть $\vec{j} = \hat{\sigma} \vec{E}$, где

$$\hat{\sigma} = \frac{\sigma_0}{1+(\omega_c\tau)^2} \begin{pmatrix} 1 & -\omega_c\tau & 0 \\ \omega_c\tau & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1+(\omega_c\tau)^2 \end{pmatrix}.$$

Диагональные члены $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \frac{\sigma_0}{1+(\omega_c\tau)^2}$ убывают с ростом \vec{B} — эффект Лоренца-сопротивления.

4.3.3. Эффект Холла



$$j_y = 0 \Rightarrow E_y = -\omega_c \tau E_x = -\frac{e v \tau}{m} E_x \text{ — поле Холла.}$$

Коэффициент Холла $R_H = \frac{E_y}{j_x B}$,

Через экспериментально определяемые параметры — силу тока J , индукцию B , толщину образца d и разность потенциалов U_H между противоположными краями образца, перпендикулярными оси y —

он выражается следующим образом:

$$R_H \approx \frac{U_H}{j_x a B} = \frac{U_H d}{J B}$$

Рассмотрим теперь ток j_x :

$$j_x = \frac{\sigma_0}{1 + (\omega_c \tau)^2} (E_x - \omega_c \tau E_y) = \frac{\sigma_0}{1 + (\omega_c \tau)^2} [E_x - \omega_c \tau (-\omega_c \tau E_x)] = \sigma_0 E_x$$

— магнетосопротивление отсутствует!

Теоретическое выражение для R_H :

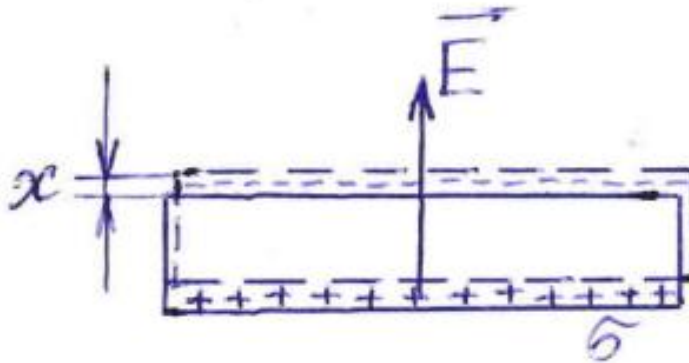
$$R_H = \frac{-\omega_c \tau E_x}{\sigma_0 E_x B} = - \frac{\frac{e B \tau}{m}}{\frac{e^2 n \tau}{m} B} = - \frac{1}{e n}$$

$$\boxed{R_H = - \frac{1}{e n}}$$

4.4. Продольные колебания в твердотельной плазме (плазмоны)

Плазма – среда, в которой концентрации положительных и отрицательных зарядов одинаковы, причем по крайней мере один из типов зарядов обладает подвижностью.

Продольные колебания электронного газа можно вызвать, сместив его как целое на величину x относительно ионного остова металла и отпустив.



Поверхностная плотность заряда $\sigma = n e x$.
Напряженность поля $E = \frac{\sigma}{\epsilon_0 \epsilon_d} = \frac{n e x}{\epsilon_0 \epsilon_d}$.

В отсутствие столкновений уравнение (*) дает

$$-eE = \frac{dp}{dt}$$

$$-\frac{ne^2x}{\epsilon_0 \epsilon_d} = m \frac{d^2x}{dt^2}$$

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{ne^2}{\epsilon_0 \epsilon_d m} x = 0$$

Последнее равенство соответствует уравнению гармонических колебаний $\frac{d^2x}{dt^2} + \tilde{\omega}_p^2 x = 0$

с плазменной частотой

$$\boxed{\tilde{\omega}_p^2 = \frac{ne^2}{\epsilon_0 \epsilon_d m}}.$$

Энергия колебаний квантуется: $E_p = \hbar \omega_p$.

4.5. Распространение поперечных электромагнитных волн

Уравнения Максвелла

$$\begin{cases} \operatorname{rot} \vec{H} = \vec{j} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \\ \vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \varepsilon_0 \varepsilon_d \vec{E} \\ \vec{j} = \sigma \vec{E} \end{cases}$$

$$\Downarrow \\ \operatorname{rot} \vec{H} = \sigma \vec{E} + \frac{\partial (\varepsilon_0 \varepsilon_d \vec{E})}{\partial t}$$

Рассмотрим падение на металл
монохроматической электромагнитной волны

$$\vec{E}(t) = \vec{E}_0 e^{i(\omega t - \vec{k} \vec{r})}$$

$$\Downarrow \\ \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = i\omega \vec{E}(t)$$

$$\text{rot } \vec{H} = (\sigma + i\omega \epsilon_0 \epsilon_d) \vec{E} = i\omega \epsilon_0 \tilde{\epsilon}(\omega) \vec{E},$$

где $\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_d - i \frac{\sigma}{\epsilon_0 \omega}$ — электрическая проницаемость.

Чтобы ее рассчитать, надо найти σ . Для этого будем отталкиваться от основного уравнения (*):

$$\frac{d\vec{p}}{dt} = -e\vec{E} - \frac{\vec{p}}{\tau}$$

$$m \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} = -e\vec{E} - \frac{m}{\tau} \frac{d\vec{r}}{dt}$$

Пусть $\vec{E} \parallel x$. Тогда

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -eE - \frac{m}{\tau} \frac{dx}{dt}$$

$$x = x_0 e^{i(\omega t - kz)} \Rightarrow \dot{x} = i\omega x, \ddot{x} = -\omega^2 x,$$

и уравнение приобретает вид

$$-m\omega^2 x = -eE - i \frac{m}{\tau} \omega x$$

$$\text{Отсюда } x = \frac{eE}{m\omega(\omega - \frac{i}{\tau})} = \frac{\tau eE}{m\omega(\omega\tau - i)}$$

$$v = \frac{dx}{dt} = i\omega x = \frac{e\tau E}{m \frac{\omega\tau - i}{i}} = - \frac{e\tau E}{m(1 + i\omega\tau)}$$

$$\vec{j} = -en\vec{v} = \vec{\sigma} \vec{E}, \text{ где}$$

$$\vec{\sigma} = \frac{e^2 n \tau}{m(1 + i\omega\tau)} = \vec{\sigma}_0 \frac{1}{1 + i\omega\tau}$$

$$\begin{aligned} \text{Тогда } \tilde{\epsilon}(\omega) &= \epsilon_d - i \frac{\vec{\sigma}}{\epsilon_0 \omega} = \epsilon_d - i \frac{\vec{\sigma}_0}{\epsilon_0 \omega} \frac{1}{1 + i\omega\tau} = \\ &= \epsilon_d - i \frac{\vec{\sigma}_0}{\epsilon_0 \omega} \frac{1 - i\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} = \epsilon_d - i \frac{e^2 n \tau}{m \epsilon_0 \omega} \frac{1 - i\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}, \end{aligned}$$

$$\text{или } \tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_d \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \frac{\omega^2\tau^2 + i\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \right),$$

$$\text{где } \boxed{\omega_p^2 = \frac{ne^2}{\epsilon_0 m \epsilon_d}} \text{ — плазменная частота}$$

4.5.1. Бесстолкновительная плазма при высокой частоте ($\omega t \gg 1$)

В этом случае диэлектрическая проницаемость

$$\tilde{\epsilon} \approx \epsilon_d(1 - \omega_p^2/\omega^2) \approx 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} < 0 \text{ при } \omega < \omega_p.$$

$$\text{Волновое число } k = \frac{\omega}{v} = \frac{\omega}{c} n = \frac{\omega}{c} \sqrt{\tilde{\epsilon}}$$

оказывается мнимым: $k = -i|k| = -i \frac{\sqrt{\omega_p^2 - \omega^2}}{c}$.

Вследствие этого электромагнитная волна

$$E(t) = E_0 e^{i(\omega t - kx)} = E_0 e^{i\omega t - |k|x} = E_0 e^{-|k|x} e^{i\omega t}$$

экспоненциально затухает на глубине порядка

$$d = \frac{1}{|k|} \sim \frac{c}{\sqrt{\omega_p^2 - \omega^2}} \quad (\text{глубина проникновения}).$$

При $\omega > \omega_p$ волновое число k действительно, а металл оказывается прозрачен.

Найдем зависимость $\omega(k)$ для этого случая:

$$k^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \tilde{\epsilon} \approx \frac{\omega^2 - \omega_p^2}{c^2}$$

$$\Downarrow$$
$$\underline{\underline{\omega^2 \approx \omega_p^2 + c^2 k^2}}$$

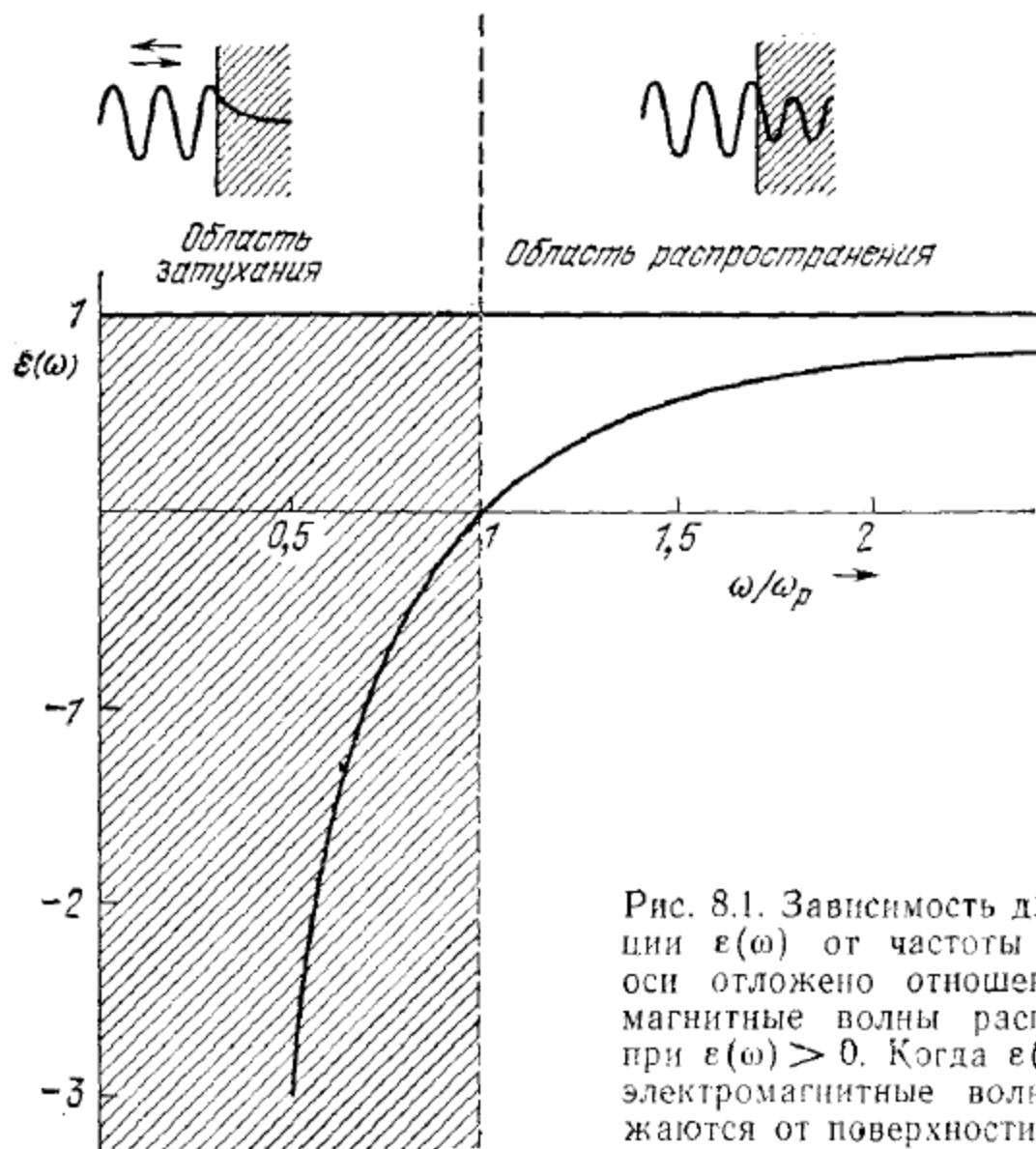
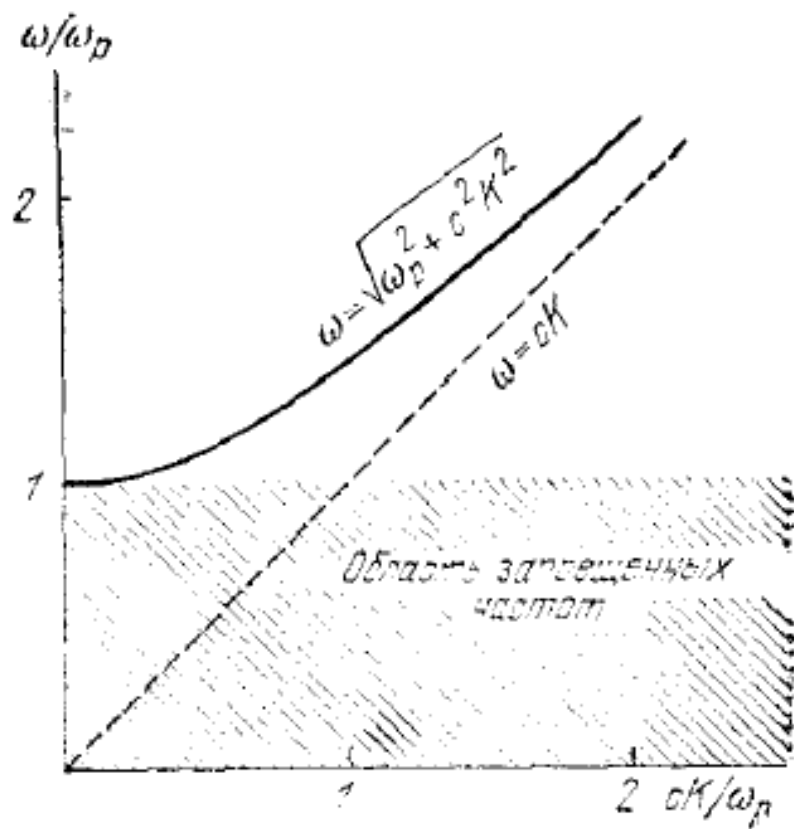


Рис. 8.1. Зависимость диэлектрической функции $\epsilon(\omega)$ от частоты (по горизонтальной оси отложено отношение ω/ω_p). Электромагнитные волны распространяются лишь при $\epsilon(\omega) > 0$. Когда $\epsilon(\omega)$ отрицательна, то электромагнитные волны полностью отражаются от поверхности среды.

Рис. 8.2а. Дисперсионный закон для поперечных электромагнитных волн в плазме. Групповая скорость $v_g = d\omega/dK$ численно равна наклону дисперсионной кривой. Хотя диэлектрическая функция принимает значения между нулем и единицей, групповая скорость меньше скорости света в вакууме.



4.5.2. Низкочастотный предел ($\omega t \ll 1$)

В этом предельном случае

$$\tilde{\epsilon}(\omega) \approx -i \frac{\omega_p^2 \tau}{\omega} \epsilon_d = -i \frac{\sigma_0}{\epsilon_0 \omega};$$

соответственно, $k = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon} = \frac{1}{\delta} (1 - i)$,

где $\delta = \sqrt{\frac{2\epsilon_0}{\sigma_0 \omega}} c$ — глубина нормального скин-слоя.

Так как $\sigma_0 \propto \nu$ (длина свободного пробега), то $\delta \propto \frac{1}{\sqrt{\nu}}$.

$$\delta \propto \frac{1}{\sqrt{\nu}}$$

При высоких частотах и низких температурах может наблюдаться $\delta < \nu \rightarrow$ аномальный скин-эффект, при котором $\delta \propto \frac{1}{\sqrt[3]{\omega}}$ и не зависит от ν .

4.6. Теплоемкость свободного электронного газа

В классической теории на каждую степень свободы приходится кинетическая энергия теплового движения $\mathcal{E} = \frac{1}{2}k_B T$. Если рассматривать электрон как точечную частицу с тремя степенями свободы, то $\mathcal{E} = 3k_B T/2$, а для n электронов будет $\mathcal{E} = 3k_B Tn/2$. Тогда для электронной теплоемкости единицы объема получаем

$$c_{V\,el} = \partial\mathcal{E}/\partial T = 3k_B n/2.$$

В реальности $c_{V\,el} \propto T$ и величина примерно в 100 раз меньше даже при комнатной температуре.

4.7. Теплопроводность электронного газа

Теплопроводность идеального газа

$$\kappa = \frac{1}{3} c_v \langle v \rangle \langle l \rangle \approx \frac{1}{3} c_v \langle v^2 \rangle \tau.$$

$$\frac{m \langle v^2 \rangle}{2} = \frac{3}{2} k_B T \Rightarrow \langle v^2 \rangle = \frac{3 k_B T}{m}.$$

$c_v = \frac{3}{2} k_B n$, как было рассчитано в предыдущем параграфе. Подставив все это в первое равенство,

получим

$$\left\{ \begin{array}{l} \kappa \approx \frac{3}{2} \frac{k_B^2 n \tau T}{m} \\ \sigma_0 = \frac{e^2 n \tau}{m} \end{array} \right.$$

$$\underline{\underline{\mathcal{L} \equiv \frac{\kappa}{\sigma_0 T} = \frac{3}{2} \frac{k_B^2}{e^2} = \text{const.} - \text{число Лоренца.}}$$

$\frac{\kappa}{\sigma_0} \propto T$ - закон Видемана - Франца.

Классическая теория свободного электронного газа



Главные выводы

1. Статическая проводимость свободного электронного газа $\sigma_0 = e^2 n \tau / m$. Причина роста проводимости с понижением температуры в теории Друде-Лоренца остается непонятной.
2. В магнитном поле при отсутствии столкновений электроны движутся по круговым или винтовым траекториям с циклотронной частотой $\omega_c = eB/m$.
3. Коэффициент Холла $R_H = E_y / (j_x B)$ позволяет рассчитывать концентрацию электронов в металле в соответствии с формулой $R_H = -1/n$.
4. Электронный газ в металлах имеет свойства твердотельной плазмы с плазменной частотой $\omega_p^2 = ne^2 / (\epsilon_0 \epsilon_d m)$.
5. Теория Друде-Лоренца неплохо описывает распространение электромагнитных волн в металлах и теплопроводность металлов, но оказывается несостоятельна при расчете теплоемкости.



V. Квантовая теория свободного электронного газа (теория Зоммерфельда)

(Киттель – гл. 7, Гуревич - § 9.2)

5.1. Энергия Ферми: одномерный случай

5.2. Плотность состояний и энергия Ферми: трехмерный случай

5.3. Теплоемкость электронного газа Ферми

5.4. Электропроводность электронного газа Ферми

5.5. Теплопроводность электронного газа Ферми

5.6. Электростатическое экранирование

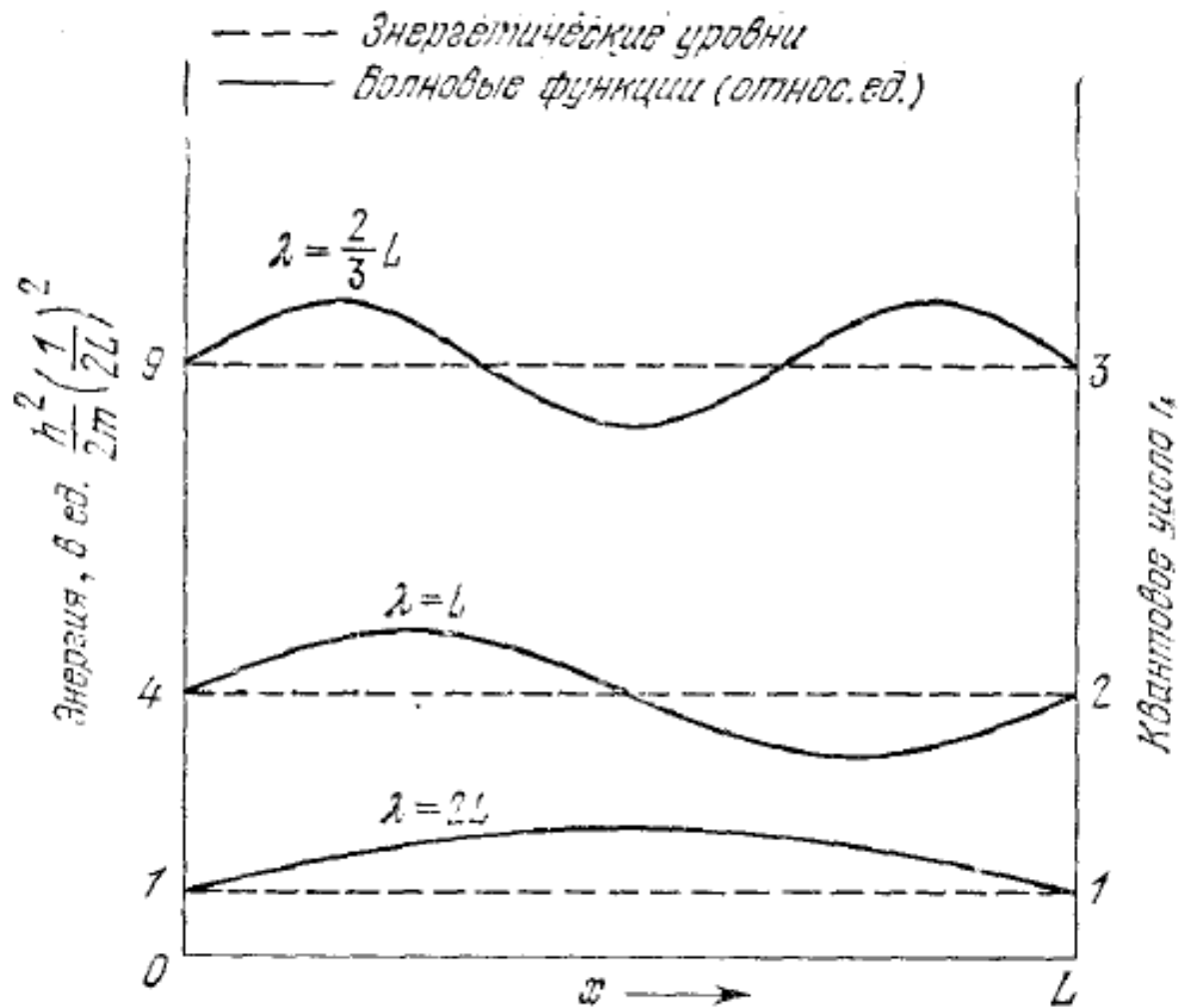
**5.7. Проблема обоснования теории Зоммерфельда. Причины
слабости электро-электронного взаимодействия**

Будем считать электроны свободными частицами, но учтем их квантово-механические свойства, в том числе корпускулярно-волновой дуализм и принцип Паули. Множество электронов с такими свойствами, находящихся в твердом теле, будем называть **свободным электронным газом Ферми**.

5.1. Энергия Ферми: одномерный случай

Рассмотрим сначала поведение газа Ферми в одномерном случае, когда электроны массы m находятся в одномерном кристалле длиной L с бесконечно высокими потенциальными барьерами по краям и описываются волновыми функциями ψ_n (n – номер квантового состояния, см. следующий слайд).

Вместо второго закона Ньютона мы теперь должны будем написать уравнение Шрёдингера.



Энергетические уровни и волновые функции частицы в прямоугольной потенциальной яме

$$\begin{cases} -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \Psi_n(x)}{dx^2} = \varepsilon_n \Psi_n(x) & (\star) \\ \Psi_n(0) = 0 \\ \Psi_n(L) = 0 \end{cases}$$

⇓

$$\Psi_n = A \sin\left(n \frac{\pi}{L} x\right), \text{ где } n = 1, 2, 3, \dots$$

$$\frac{d\Psi_n}{dx} = A \frac{n\pi}{L} \cos\left(n \frac{\pi}{L} x\right)$$

$$\frac{d^2 \Psi_n}{dx^2} = -A \left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 \sin\left(n \frac{\pi}{L} x\right)$$

Подставим в уравнение (\star) найденный

$$\frac{\hbar^2}{2m} A \left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 \sin\left(n \frac{\pi}{L} x\right) = \varepsilon_n A \sin\left(n \frac{\pi}{L} x\right),$$

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

Как и другие частицы с полуцелым спином, называемые фермионами, электроны (а у них спиновое квантовое число $s = 1/2$) подчиняются **принципу Паули**:

два и более электрона не могут одновременно находиться в одном и том же квантовом состоянии.

Пусть теперь в одномерном кристалле длиной L имеется четное число N электронов. Тогда в основном состоянии (то есть при $T = 0$) последний занятый электронами уровень будет иметь номер $n_F = N/2$. Соответственно, энергия Ферми

$$\mathcal{E}_F = \mathcal{E}_{n_F} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n_F \pi}{L} \right)^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{N\pi}{2L} \right)^2.$$

Если $T \neq 0$, то вероятность того, что то или иное состояние с энергией \mathcal{E} занято электроном, задается функцией распределения Ферми-Дирака

$$f(\mathcal{E}) = \frac{1}{e^{\frac{\mathcal{E}-\mu}{k_B T}} + 1}$$

где химпотенциал μ определяется количеством имеющихся электронов N , причем $f(\mu) = 1/2$; ясно также, что $\mathcal{E}_F = \mu(T \rightarrow 0)$. Вывод данной формулы можно найти в приложении *E* Киттеля.

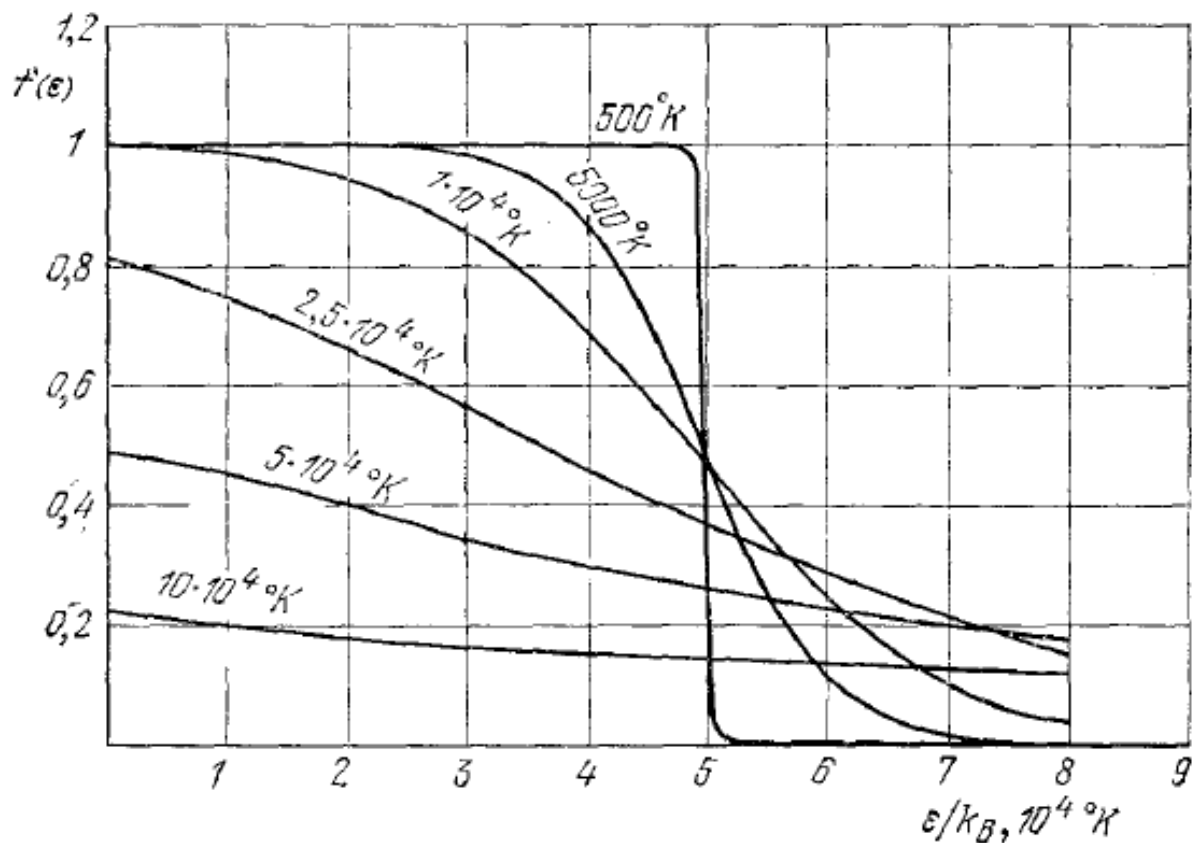


Рис. 7.4. Функция распределения Ферми — Дирака при различных температурах для случая $T_F \equiv \varepsilon_F/k_B = 50\,000\text{ }^\circ\text{K}$. Графики относятся к случаю трехмерного электронного газа. Полное число частиц постоянно и не зависит от температуры. (В. Feldman.)

«Хвосты» плотности состояний при $\mathcal{E} - \mu \gg k_B T$ соответствуют распределению Больцмана: $f(\mathcal{E}) \propto \exp[-(\mathcal{E} - \mu)/(k_B T)]$.

5.2. Плотность состояний и энергия Ферми: трехмерный случай

Уравнение Шрёдингера

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \Psi_{\mathbf{k}}(\vec{r}) = \varepsilon_{\mathbf{k}} \Psi_{\mathbf{k}}(\vec{r})$$

\Downarrow

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\vec{r}) = A e^{i\vec{k}\vec{r}}$$

Периодические граничные условия:

$$\Psi(x+L, y, z) = \Psi(x, y, z)$$

\Downarrow

$$k_x = 0, \pm \frac{2\pi}{L}, \pm \frac{4\pi}{L}, \dots, \pm \frac{2n\pi}{L}, \dots$$

$$k_y = \dots, \quad k_z = \dots$$

\Downarrow

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

Если máme N электронов, то в основном состоянии заняты будут все значения \vec{k} внутри сферы радиусом k_F , связанном с ε_F соотношением

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

На 1 разрешенное состояние (k_x, k_y, k_z) приходится объем $\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3$ в \vec{k} -пространстве. В сфере объемом $\frac{4}{3}\pi k_F^3$ будет (с учетом спина)

$$N = 2 \cdot \frac{\frac{4}{3}\pi k_F^3}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} = \frac{V}{3\pi^2} k_F^3$$

состояний, где $V = L^3$. Отсюда

$$k_F = \sqrt[3]{\frac{3\pi^2 N}{V}}$$

$$\boxed{\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{\frac{2}{3}}}$$

(масса, на самом деле, эффективная).

Импульс электрона на поверхности Ферми

$$p_F = \hbar k_F, \text{ скорость } v_F = \frac{\hbar k_F}{m} = \frac{\hbar}{m} \sqrt[3]{\frac{3\pi^2 N}{V}} \sim 10^6 \frac{\text{м}}{\text{с}},$$

$$T_F \equiv \frac{\varepsilon_F}{k_B} \sim 10^4 - 10^5 \text{ К.}$$

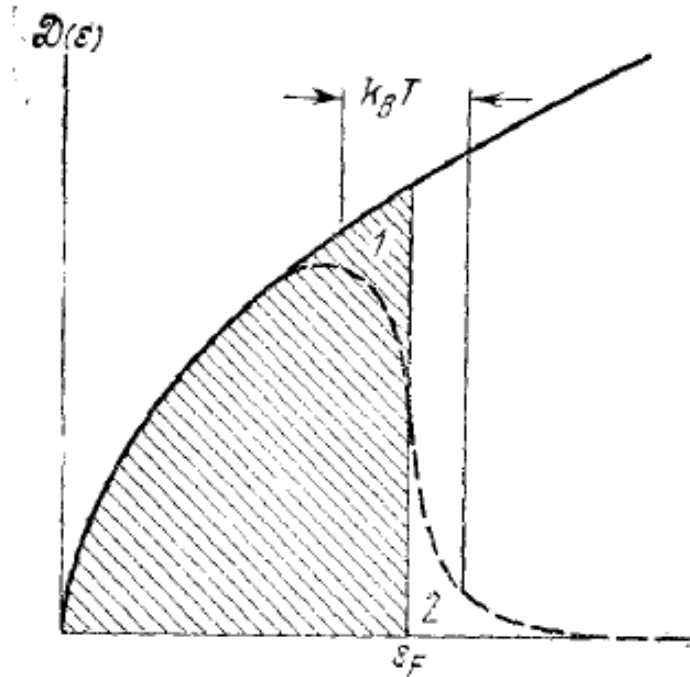
Число состояний с энергией $\varepsilon < \varepsilon_F$

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

Плотность состояний

$$\boxed{D(\varepsilon_F) \equiv \frac{dN}{d\varepsilon_F} = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\varepsilon_F} = \frac{3N}{2\varepsilon_F}}$$

5.3. Теплоемкость электронного газа Ферми



Плотность состояний для трехмерного газа свободных электронов.

Штриховая линия – плотность реально занятых состояний при $T \neq 0$.

Теплоемкость мала, потому что возбуждаются лишь электроны из интервала $\sim \mathcal{E}_F \pm k_B T$; их доля $\sim T/T_F$, и они приобретают дополнительную энергию $\sim k_B T$. Следовательно, тепловая энергия всего электронного газа $E(T) \approx (T/T_F)Nk_B T$, а для электронной теплоемкости единицы объема получаем $c_{el} = \partial(E/V)/\partial T \approx 2nk_B T/T_F \propto T$, где $n = N/V$ – концентрация электронов. Это, конечно, лишь грубая оценка, и в действительности вместо коэффициента 2 должен быть коэффициент $\pi^2/2$. Более точный расчет, выполненный для низких температур ($k_B T \ll \mathcal{E}_F$), приведен ниже.

Число электронов $N = \int_0^{\infty} f(\epsilon) \mathcal{D}(\epsilon) d\epsilon$ зависит
 от ϵ_F : $\epsilon_F N = \epsilon_F \int_0^{\infty} f(\epsilon) \mathcal{D}(\epsilon) d\epsilon$.

Полученное равенство продифференцируем
 по температуре с учетом постоянной величины
 левой части:

$$0 = \int_0^{\infty} \epsilon_F \mathcal{D}(\epsilon) \frac{\partial f}{\partial T} d\epsilon.$$

Далее, $E(T) = \int_0^{\infty} f(\epsilon) \epsilon \mathcal{D}(\epsilon) d\epsilon$, теплоемкость
 единицы объема

$$\begin{cases} c_{el} = \frac{1}{V} \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{1}{V} \int_0^{\infty} \epsilon \mathcal{D}(\epsilon) \frac{\partial f}{\partial T} d\epsilon \\ 0 = \frac{1}{V} \int_0^{\infty} \epsilon_F \mathcal{D}(\epsilon) \frac{\partial f}{\partial T} d\epsilon \end{cases}$$

Проведем почленное вычитание

$$c_{el} = \frac{1}{V} \int_0^{\infty} (\epsilon - \epsilon_F) \mathcal{D}(\epsilon) \frac{\partial f}{\partial T} d\epsilon$$

Тип $\frac{k_B T}{\epsilon_F} \ll 1$ $D(\epsilon) \approx D(\epsilon_F) = \text{const.}$, поэтому

$$c_{el} \approx \frac{D(\epsilon_F)}{V} \int_0^{\infty} (\epsilon - \epsilon_F) \frac{\partial f}{\partial T} d\epsilon$$

$$\mu \approx \epsilon_F \Rightarrow f(\epsilon) \approx \frac{1}{e^{\frac{\epsilon - \epsilon_F}{k_B T}} + 1}$$

$$\frac{\partial f}{\partial T} \approx \frac{\epsilon - \epsilon_F}{k_B T^2} \frac{e^{\frac{\epsilon - \epsilon_F}{k_B T}}}{\left(e^{\frac{\epsilon - \epsilon_F}{k_B T}} + 1\right)^2} = \frac{1}{T} x \frac{e^x}{(e^x + 1)^2},$$

$$\text{где } x = \frac{\epsilon - \epsilon_F}{k_B T}; \quad d\epsilon = k_B T dx.$$

$$c_{el} = \frac{D(\epsilon_F)}{V} (k_B^2 T) \int_{-\frac{\epsilon_F}{k_B T} \rightarrow -\infty}^{\infty} x^2 \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} dx$$

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

$$\begin{cases} c_{el} = \frac{\pi^2}{3} \frac{D(\epsilon_F)}{V} k_B^2 T \\ D(\epsilon_F) = \frac{3N}{2\epsilon_F} = \frac{3N}{2k_B T_F} \end{cases}$$

⇓ считаем $\frac{N}{V} = n$

$$c_{el} = \frac{1}{2} \pi^2 n k_B \frac{T}{T_F} \quad - \text{ при больших значениях } T_F$$

в металлах это будет, конечно, много меньше, чем величина $\frac{3}{2} n k_B$, получающаяся в классической теории.

$$c_{el} \propto T; \quad c_{el} \propto \frac{1}{\epsilon_F} \propto m^*$$

В расчете на моль $c_{el} = \frac{1}{2} \pi^2 N_A z k_B \frac{T}{T_F}$, где z - валентность металла.

В экспериментах при низких температурах

$$c_V = \underbrace{c_{el}}_{\text{электроны}} + \underbrace{c_{lattice}}_{\text{решетки}} = \gamma T + AT^3$$

$$\frac{c_V}{T} = \gamma + AT^2$$

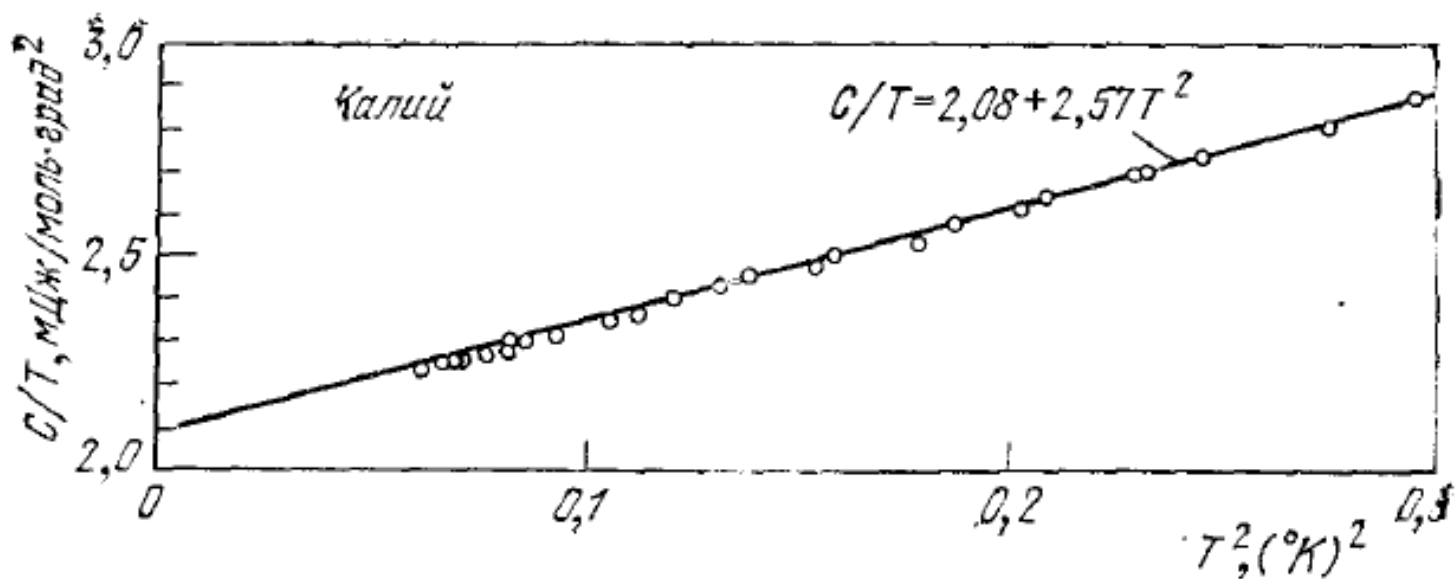


Рис. 7.8. Результаты измерений теплоемкости калия: график зависимости C/T от T^2 . Экспериментальные точки на графике нанесены по данным адиабатического размагничивания [2].

5.4. Электропроводность электронного газа Ферми

Сила, действующая на электроны со стороны электрического поля, $-e\vec{E} = \frac{d\vec{p}}{dt} = \hbar \frac{d\vec{k}}{dt}$ приводит к смещению энергии Ферми на $\vec{k}(\tau) - \vec{k}(0) = -\frac{eE}{\hbar} \tau$, где τ — среднее время свободного пробега электронов.

$$m\vec{v} = \hbar \vec{k} \quad (\text{соотношение де Бройля}).$$

$$\delta\vec{v} = \frac{\hbar}{m} \delta\vec{k} = -\frac{e\tau}{m} \vec{E} \quad \text{— дрейфовая скорость.}$$

$$\vec{j} = -e\delta\vec{v} n = \frac{e^2 n \tau}{m} \vec{E}$$

$$\sigma = \frac{e^2 n \tau}{m}$$

$$\rho \equiv \frac{1}{\sigma} = \frac{m}{e^2 n \tau}$$

$$\rho(T) = \rho_{ph}(T) + \rho_i(T); \quad \text{рассеяние на фононах } \rho_{ph}(T) \propto T \text{ при } T > \Theta; \rho_i \approx \text{const.}$$

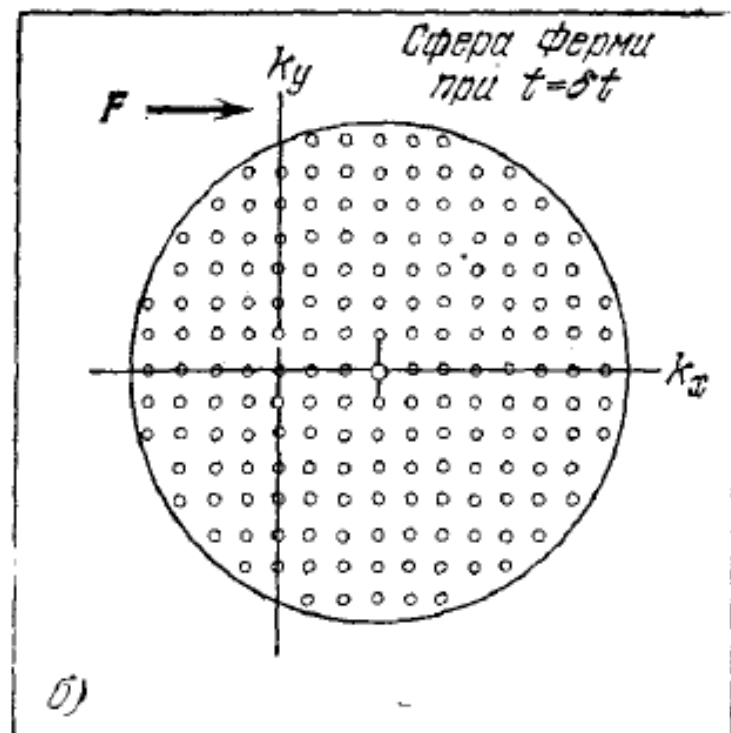
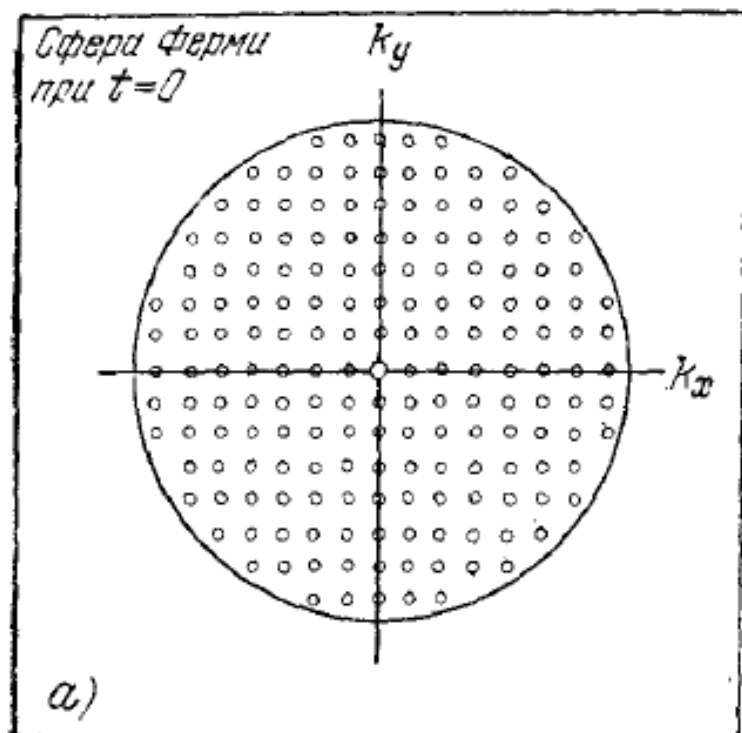


Рис. 7.10. а) Двумерная схема поверхности Ферми (светлые точки изображают точки в \mathbf{k} -пространстве, т. е. разрешенные состояния, занятые электронами), когда электронный газ находится в наинизшем энергетическом состоянии (при 0°K). Суммарный полный импульс равен нулю, поскольку для каждого занятого состояния с волновым вектором \mathbf{k} имеется занятое состояние с волновым вектором $-\mathbf{k}$. б) Под действием постоянной силы \mathbf{F} , действующей в течение промежутка времени δt , каждый электрон, находившийся до включения силы в состоянии с волновым вектором \mathbf{k} , изменит свое состояние так, что его волновой вектор увеличится на $\delta\mathbf{k} = \mathbf{F}\delta t/\hbar$. Это эквивалентно смещению сферы Ферми, как целого, на «расстояние» $\delta\mathbf{k}$. Теперь полный импульс равен $N\hbar\delta\mathbf{k}$, если число имеющихся в системе электронов равно N .

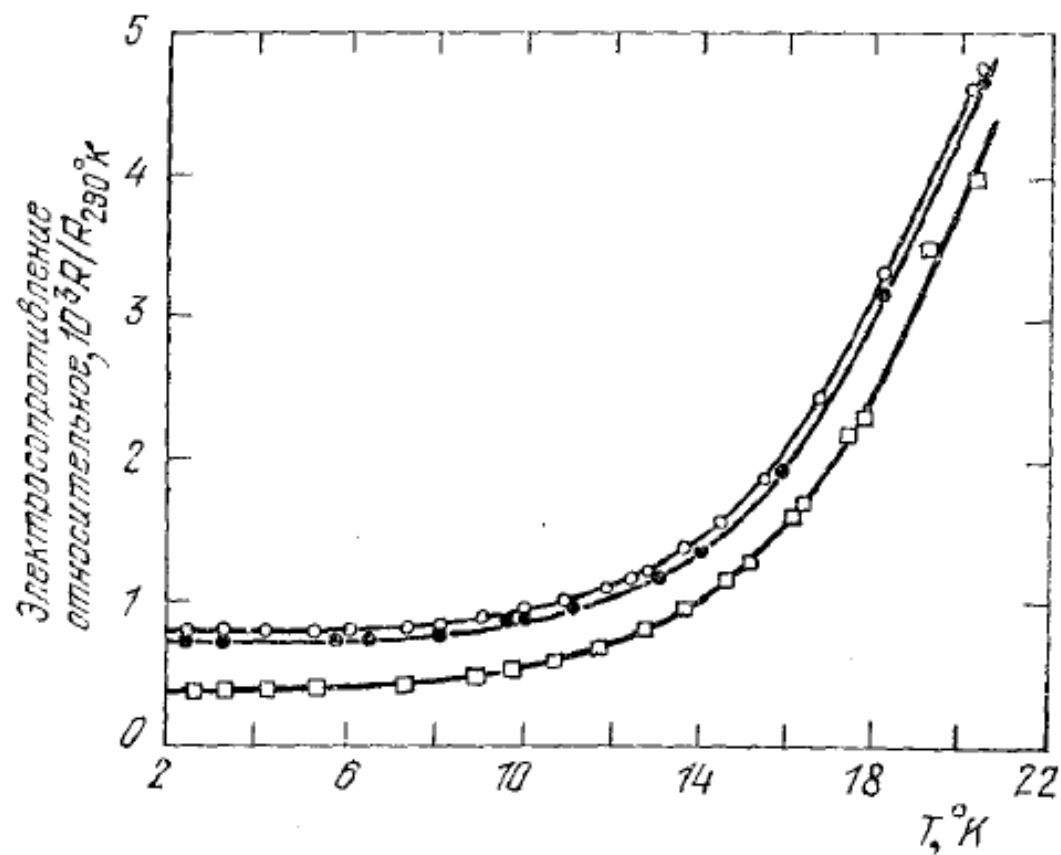


Рис. 7.13. Температурный ход электросопротивления натрия при температурах ниже 20°K . Представлены результаты измерений на трех образцах [7].

5.5. Теплопроводность электронного газа Ферми

$\alpha_{el} = \frac{1}{3} c_{el} \langle v \rangle \langle l \rangle$, причем c_{el} связана с возбуждением электронов на поверхности Ферми.

$$c_{el} = \frac{1}{2} \pi^2 n k_B \frac{T}{T_F} = \frac{1}{2} \pi^2 n k_B^2 \frac{T}{E_F} = \pi^2 n k_B^2 \frac{T}{m v_F^2}$$

$$\langle v \rangle \approx v_F, \quad \langle l \rangle \approx v_F \tau.$$

$$\Downarrow$$
$$\alpha_{el} = \frac{\pi^2 n k_B^2 T}{3 m v_F^2} \cdot v_F^2 \tau = \frac{\pi^2 n k_B^2 T \tau}{3 m}$$

В металлах при не очень низких T , когда $\alpha_{el} > \alpha_{core}$

$$\frac{\alpha}{\sigma} = \frac{\frac{\pi^2 n k_B^2 T \tau}{3 m}}{\frac{e^2 n \tau}{m}} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 T \propto T \text{ - закон}$$

Видемана - Франца.

Число Лоренца

$$\boxed{L \equiv \frac{\alpha}{\sigma T} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 = 2,45 \cdot 10^{-8} \frac{\text{Вт Ом}}{\text{К}}}$$

5.6. Электростатическое экранирование

При появлении заряда q электрохимический потенциал μ остается неизменным, а концентрация электронов n меняется.



Рис. 8.8. Схема, иллюстрирующая постоянство электрохимического потенциала. При тепловом равновесии и равновесии концентраций (нет диффузии) электрохимический потенциал постоянен по всему объему. Чтобы поддерживать его постоянным, мы увеличиваем концентрацию электронов в области пространства, где низкий потенциал, и уменьшаем в области, где потенциал высокий.

В исходном состоянии ($\varphi=0$) при $T \rightarrow 0$

$$\left\{ \mu = \varepsilon_F^0 = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n_0)^{2/3}, \text{ где } n_0 = \frac{N}{V}. \right.$$

$$\varphi \neq 0 \Rightarrow \left\{ \mu = \varepsilon_F(\vec{r}) - e\varphi(\vec{r}) \right.$$

\Downarrow

$$\varepsilon_F(\vec{r}) - \varepsilon_F^0 = e\varphi(\vec{r})$$

$$\left\{ \frac{d\varepsilon_F}{dn_0} (n(\vec{r}) - n_0) \approx e\varphi(\vec{r}) \right.$$

$$\left\{ \frac{d\varepsilon_F}{dn_0} = \frac{2}{3} \frac{\varepsilon_F}{n_0} \right.$$

\Downarrow

$$n(\vec{r}) - n_0 \approx \frac{3}{2} n_0 \frac{e\varphi(\vec{r})}{\varepsilon_F}$$

$$\operatorname{div} \mathcal{D} = \rho_f = -e(n(\vec{r}) - n_0) \quad (\text{уравнение Максвелла})$$

$$\varepsilon \approx 1 \quad (\text{экранирование решеткой пренебрегаем})$$

\Downarrow

$$\left\{ \operatorname{div} \vec{E} = -\frac{e}{\varepsilon_0} (n(\vec{r}) - n_0) \right.$$

$$\left\{ \vec{E} = -\operatorname{grad} \varphi \right.$$

\Downarrow

$$\operatorname{div}(\operatorname{grad} \varphi) = \frac{\rho}{\varepsilon_0} (n(\vec{r}) - n_0)$$

$$\nabla^2 \varphi = \frac{\rho}{\varepsilon_0} (n(\vec{r}) - n_0) = \frac{3}{2\varepsilon_0} \frac{n_0 e^2}{\varepsilon_F} \varphi = \lambda^2 \varphi,$$

$$\text{где } \boxed{\lambda^2 \equiv \frac{3 n_0 e^2}{2 \varepsilon_0 \varepsilon_F}}.$$

В случае сферической симметрии

$$\nabla^2 \varphi = \left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} \right) \varphi, \text{ и ур-ние приобретает}$$

$$\operatorname{div} \left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} \right) \varphi(r) = \lambda^2 \varphi(r).$$

Решение — кулоновский экранированный потенциал с длиной экранирования λ^{-1} :

$$\boxed{\varphi(\vec{r}) = \frac{q e^{-\lambda r}}{\varepsilon_0 r}}$$

(можно убедиться подстановкой в уравнение).

$$\text{Медь: } n_0 = 8,5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3} \rightarrow \lambda^{-1} \approx 0,55 \text{ \AA}.$$

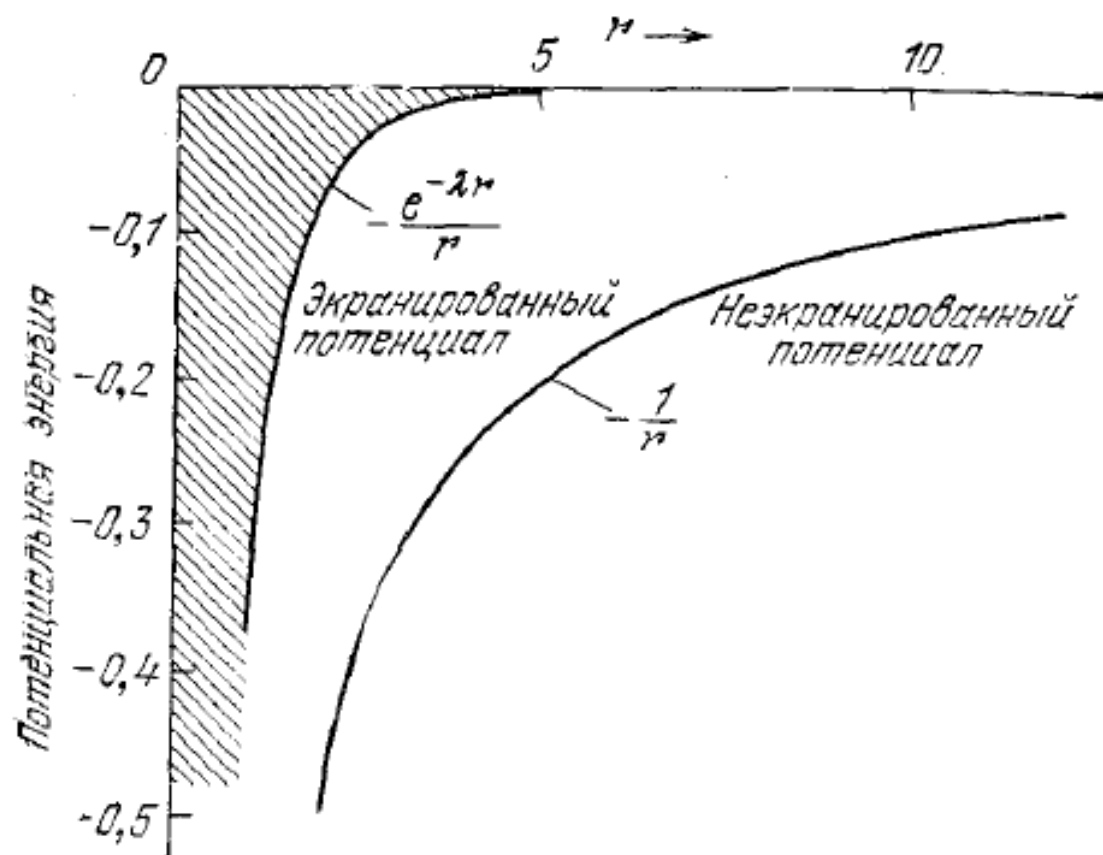
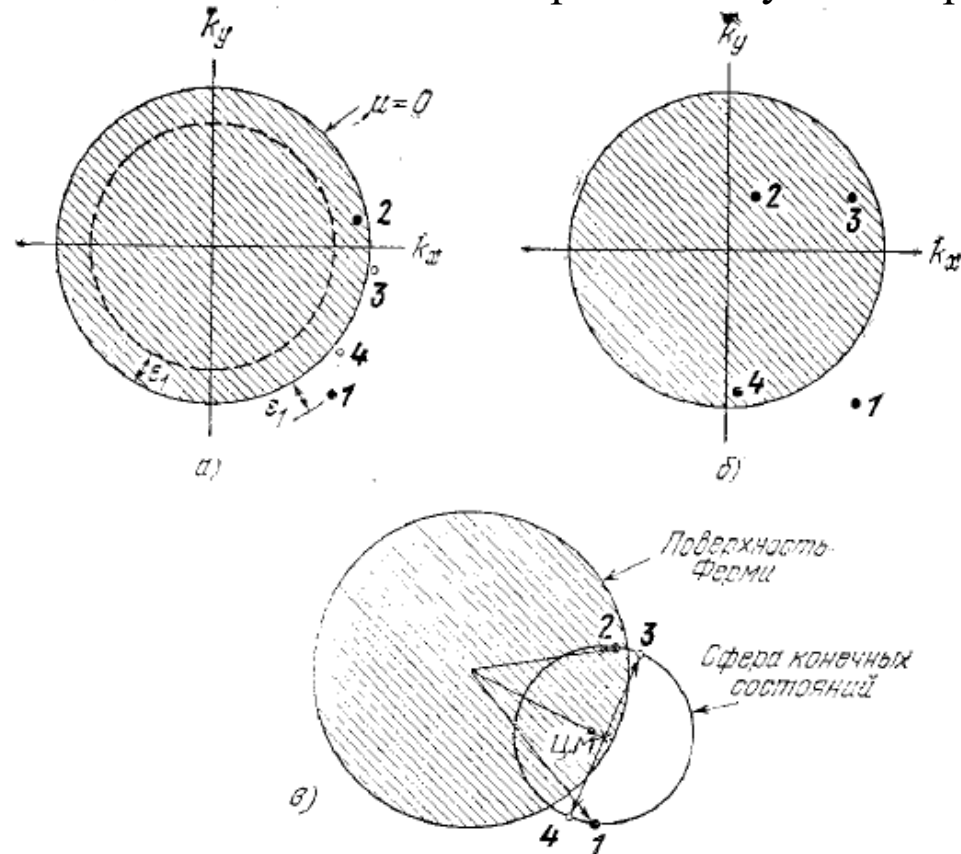


Рис. 8.9. Сравнение экранированного и неэкранированного кулоновских потенциалов для единичного положительного заряда, помещенного в электронный газ Ферми. Длина экранирования $1/\lambda$ принята здесь равной единице.

5.7. Причины слабости электрон-электронного взаимодействия (Киттель – с. 294-296)

Причины слабости электро-электронного взаимодействия – экранирование кулоновского взаимодействия и законы сохранения с учетом принципа Паули.



Электроны взаимодействуют лишь в узком слое вблизи поверхности Ферми; состояния, в которые будут переходить электроны 1 и 2, также надо выбирать в узком поясе сферы конечных состояний вблизи поверхности Ферми. В итоге вероятность взаимодействия уменьшается в $(\varepsilon_1/\varepsilon_F)^2$ раз.

Если $\mathcal{E}_1 \sim k_B T$, то эффективное сечение взаимодействия

$$\sigma_{el-el} \approx (k_B T / \mathcal{E}_F)^2 \sigma_0,$$

где (с учетом экранирования) $\sigma_0 \sim (\lambda^{-1})^2 \sim 10^{-16} \text{ см}^2$. При температуре порядка 300 К отношение $k_B T / \mathcal{E}_F$ будет порядка 10^{-2} , а эффективное сечение электрон-электронного взаимодействия $\sigma_{el-el} \sim 10^{-20} \text{ см}^2$. Длина свободного пробега, обусловленная электрон-электронным взаимодействием, $l_{el-el} \approx (n \sigma_{el-el})^{-1} \sim 10^{-3} \text{ см}$, получается при этом примерно в 10-100 раз больше, чем для рассеяния на фононах. При понижении температуры она становится еще больше (растет пропорционально T^{-2}).



Главные выводы

1. В основном состоянии ($T = 0$) электроны занимают все уровни с энергией ниже энергии Ферми.
2. Теория Зоммерфельда позволяет правильно рассчитать электронную теплоемкость металлов.
3. Свободные электроны экранируют электростатические взаимодействия в металлах.
4. Слабость электрон-электронного взаимодействия в металлах обусловлена сочетанием законов сохранения импульса и энергии с принципом Паули, а также экранированием другими электронами.