

Федеральное агентство по образованию  
Государственное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Омский государственный технический университет»

**Л.Ф. Калистратова, С.В. Данилов,  
В.И. Суриков, Н.П. Калистратова**

# **ОСНОВЫ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА**

**конспект лекций**

Омск, 2010 г.

УДК 539.21 (075)  
ББК 22. 37я 73  
К17

Рецензенты:

Машков Ю.К. - д.т.н., проф. зав. каф. физики СибАДИ;  
Аронова Т.А. - канд. физ.-мат. наук, доцент каф. физики и химии ОмГУПС.

Л. Ф. Калистратова, С.В. Данилов, В.И. Суриков, Н. П. Калистратова.  
К17 **Основы физики твердого тела.** Конспект лекций. - Омск: Изд-во ОмГТУ,  
2010. - 62 с.

Составлен в соответствии с ГОС для специальностей технических вузов.  
Предназначен для студентов второго курса дневного обучения.

Подготовлен на кафедре физики и одобрен редакционно-издательским советом  
ОмГТУ

© Авторы , 2010  
© Омский государственный технический  
университет

## Введение

Физика твердого тела рассматривает любое вещество, а также его физические, механические, тепловые и другие свойства с точки зрения его внутреннего строения. Поэтому она, как отдельная наука, является очень многоплановой и имеет прямое отношение к нанотехнологиям.

В первой главе настоящего конспекта затронуты некоторые аспекты кристаллографии твердого тела: рассмотрены типичные свойства твердых тел, типы кристаллических ячеек и дефекты кристаллического строения.

Во второй главе твердое тело рассматривается как сложная система, состоящая из большого числа частиц. Такие системы при определенных условиях могут вести себя как классические или квантовые коллективы. Для их описания вводится понятие шестимерного фазового пространства, вырожденных и невырожденных коллективов частиц, полной функции распределения частиц по энергиям, плотности энергетических состояний и вероятности заполнения частицами этих состояний. Рассматриваются вопросы классической статистики (распределение Максвелла-Больцмана) и квантовых статистик фермионов (распределение Ферми-Дирака) и бозонов (распределение Бозе-Эйнштейна).

В третьей главе рассмотрены тепловые свойства твердых тел: теплоемкость (теория Дебая), теплопроводность и тепловое расширение. Обсуждаются температурные зависимости величин, характеризующих тепловые свойства тел.

В четвертой главе рассмотрена зонная теория твердых тел, которая позволяет с единой точки зрения истолковать существование металлов, полупроводников и диэлектриков. Различие в электрических свойствах веществ объясняется существованием в твердом теле энергетических зон и неодинаковостью заполнения их электронами.

Электрические и тепловые свойства металлов рассмотрены в пятой главе. Здесь же даются понятия работы выхода электронов из металла, внешней и внутренней контактной разности потенциалов.

В шестой главе рассмотрены механизмы проводимости полупроводников. Введены понятия дырки, донора и акцептора, рассмотрена работа полупроводниковых приборов: диода и триода (транзистора). Рассмотрены вольтамперные характеристики диода и коллекторные характеристики транзистора.

Считаем, что данный конспект лекций окажет необходимую помощь в освоении курса физики твердого тела или специальных глав физики студентам второго курса, а также студентам пятого курса, обучающимся в рамках магистратуры ОмГТУ.

Авторы.

# 1. Строение твёрдых тел. Элементы кристаллографии

## 1.1. Некоторые общие свойства твёрдых тел

В физике твёрдыми телами обычно называют только кристаллические тела. Кристаллы – это вещества, в которых составляющие их частицы (атомы, ионы, молекулы и т. д.) расположены правильными периодически повторяющимися рядами. Кристаллы выращивают в лабораторных условиях из растворов, расплавов, паров, и вырастают они в виде правильных симметричных многогранников. В естественных условиях находят кристаллы природных минералов. В идеальных кристаллах атомы и молекулы совершают колебания около расположенных в строгом порядке равновесных положений. В кристаллах атомы и молекулы размещены очень близко и, вследствие сильного взаимодействия между ними, их смещения относительно равновесных положений весьма малы. Этим объясняется **определённость формы и объема кристаллов**.

В идеальном кристалле упорядоченное расположение атомов распространяется на весь кристалл. Для кристаллов характерно наличие дальнего порядка. **Дальним порядком** называется упорядоченное расположение частиц на сколь угодно больших расстояниях от рассматриваемой частицы. **Ближним порядком** называется упорядоченное расположение частиц на близких расстояниях от рассматриваемой частицы. Он характерен как для кристаллических тел, так и для жидкостей.

Кристалл каждого вещества характеризуется некоторыми свойственными ему признаками. Таковыми являются **углы между гранями и характерная форма кристаллов**. Закон постоянства углов гласит: в различных кристаллах одного и того же вещества величина и форма граней, их взаимные расстояния и их число могут изменяться, но углы между соответствующими гранями остаются при этом постоянными. Закон постоянства углов дал возможность отличать вещества друг от друга по углам между соответствующими гранями в кристалле и характеризовать вещество по форме его кристаллов. Форма кристаллов определяется тем, что для каждого кристалла характерна своя минимальная энергия.

Некоторые физические свойства кристаллов (оптические и механические свойства, скорость роста граней и др.) зависят от направления: для кристалла характерно свойство анизотропии. **Анизотропия** – зависимость различных свойств от направления в кристалле. Причиной анизотропии кристаллов является упорядоченное расположение частиц, из которых они построены.

Правильность геометрической формы и анизотропия кристаллов часто не проявляются по той причине, что кристаллические тела обычно встречаются в виде **поликристаллов**, состоящих из беспорядочно ориентированных кристалликов (кристаллитов), размером около  $10^{-4}$  м. В поликристаллах анизотропия наблюдается только в пределах одного кристаллита, твердое тело из-за беспорядочно ориентированных кристаллитов анизотропии не обнаруживает. При создании специальных условий кристаллизации можно получить большие одиночные кристаллы – **монокристаллы** (рис. 1.1).

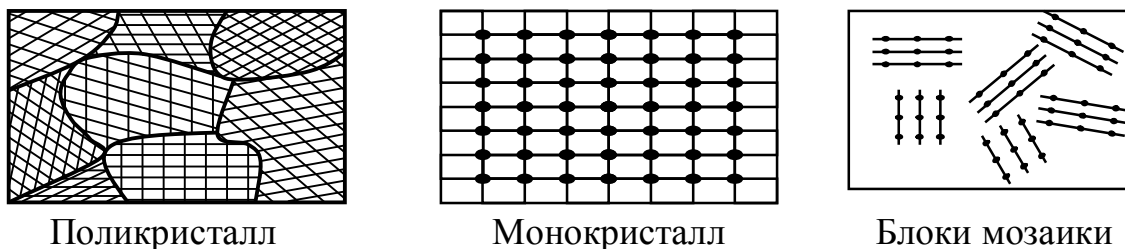


Рис. 1.1

Строгий порядок в расположении частиц не распространяется на весь монокристалл, а местами прерывается. Монокристаллы состоят из **блоков мозаики**, размер которых составляет порядок от  $10^{-6}$  до  $10^{-8}$  м, величина углов между ними – от нескольких секунд до десятков минут. Так как кристаллическая решетка в соприкасающихся блоках имеет различную ориентацию, то возникает переходной слой, в котором решетка постепенно переходит от ориентации, свойственной одному блоку, к ориентации, свойственной другому блоку. Поэтому решетка в этом слое искажена по сравнению с решеткой идеального кристалла.

## 1.2. Различные виды химической связи в кристаллах

Возможность существования твердого вещества обусловлена возникновением сил взаимодействия между структурными частицами при сближении их на достаточно малые расстояния. Для возникновения устойчивой структуры твердого тела необходимо, чтобы между частицами действовали двоякого рода силы: силы притяжения, препятствующие удалению частиц друг от друга, и силы отталкивания, не позволяющие частицам слиться друг с другом. Рассмотрим вначале **силы притяжения**, которые в твёрдых телах обуславливают следующие виды химических связей.

1. Наиболее универсальной связью между частицами твёрдого тела является **ван-дер-ваальсовская связь**. Это наиболее слабая связь с энергией  $\sim 10^4$  Дж/моль. В чистом виде она проявляется при взаимодействии нейтральных атомов и молекул. В частности, силы Ван-дер-Ваальса обуславливают существование твердого и жидкого состояний инертных газов, водорода, кислорода, азота и многих органических и неорганических соединений. Вследствие того, что энергия ван-дер-ваальсовской связи низка, все структуры, ею обусловленные, мало устойчивы, летучи и имеют низкие точки плавления.

2. **Ионная связь** является типичной широко распространенной среди неорганических соединений. К ним относятся соединения металлов с галоидами, окиси металлов, сульфиды и другие полярные соединения. Энергия ионной связи значительно выше ван-дер-ваальсовской энергии и достигает  $\sim 10^6$  Дж/моль. Поэтому твердые тела с ионной связью имеют высокие теплоты сублимации и высокие точки плавления.

3. **Ковалентная связь** имеет исключительно широкое распространение в органических соединениях, в некоторых металлах и во многих интерметаллических

соединениях. Эта связь обуславливает образование валентных кристаллов типа алмаза, германия и т.п. Энергия ковалентной связи равна  $\sim 10^6$  Дж/моль, о чем свидетельствуют высокая температура плавления и большая теплота сублимации тел с этим видом связи.

4. **Металлическая связь** возникает в результате обобществления валентных электронов в кристаллической решётке металлов и многих интерметаллических соединений. Энергия этой связи по порядку величины  $\sim 10^6$  Дж/моль.

5. **Водородная связь** возникает в случае, когда атом водорода связан с очень электроотрицательным атомом, например атомом кислорода, фтора, азота, хлора и т. п. Она, хотя и является относительно слабой связью, но при этом играет исключительно важную роль в природе.

В реальных твердых телах каждая из рассмотренных связей в чистом виде почти нигде не встречается. Практически всегда имеет место наложение двух и более типов связи. Одна из них имеет, как правило, наибольшие значения, определяя структуру и свойства тела.

Для образования устойчивой системы из взаимодействующих атомов или молекул необходимо, чтобы между ними возникали не только силы притяжения, но и **силы отталкивания**. Эти силы возникают из-за взаимодействия ядер, концентрирующих в себе значительные электрические положительные по знаку заряды. Потенциальная энергия сил отталкивания зависит от расстояния между атомами и от степени их экранирования электронными оболочками. Квантовый расчет для легких атомов приводит к следующему выражению для потенциальной энергии взаимодействия:  $U = \exp(-r/\alpha)$ , где  $r$  – расстояние между ядрами,  $\alpha = 0.053$  нм – радиус первой борновской орбиты.

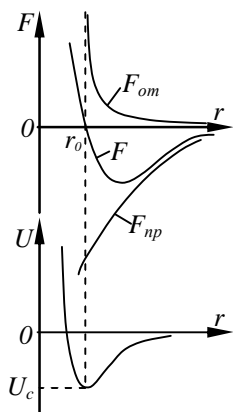


Рис.1.2

Для более тяжелых атомов отталкивание возникает вследствие перекрытия заполненных электронных оболочек сближенных атомов. Энергия такого отталкивания также убывает с увеличением расстояния  $r$  по экспоненте:  $U = \exp(-r/\rho)$ , где  $\rho$  – постоянная величина, определяемая экспериментально.

Независимо от природы сил общий характер их остается одинаковым: на относительно больших расстояниях появляются силы притяжения  $F_{пр}$ , быстро увеличивающиеся с уменьшением расстояния  $r$  между частицами; на малых расстояниях возникают силы

отталкивания  $F_{отт}$ , которые с уменьшением расстояния увеличиваются значительно быстрее, чем  $F_{пр}$  (рис.1.2).

На расстоянии  $r_0$  силы отталкивания уравнивают силы притяжения, и результирующая сила взаимодействия обращается в нуль, при этом энергия взаимодействия достигает минимального значения, равного  $U_0$ .

Состояние частиц, сближенных до расстояния  $r_0$ , является состоянием устойчивого равновесия, вследствие чего предоставленные самим себе частицы должны выстраиваться в строгом порядке на расстоянии  $r_0$  друг от друга, образуя тело с правильной структурой – **кристалл**. Такая структура будет сохраняться до

тех пор, пока энергия связи остается выше по абсолютному значению энергии теплового движения частиц. Частицы кристалла не могут свободно покидать свои положения равновесия, и единственной доступной для них формой движения является их колебание около своих положений равновесия.

### 1.3. Кристаллическая решётка

При описании правильной внутренней структуры кристаллов обычно пользуются понятием **кристаллической решётки**. Она представляет собой пространственную сетку, в узлах которой располагаются частицы (атомы, ионы, молекулы), образующие кристалл.

С геометрической точки зрения правильное периодически повторяющееся размещение частиц в кристалле можно описать с помощью операции параллельного перемещения или трансляции. Например, можно получить решетку трансляцией частицы вдоль трех осей  $x$ ,  $y$ ,  $z$  (рис. 1.3):

$ox$  – на отрезки  $a, 2a, 3a, \dots ma$ ;

$oy$  – на отрезки  $b, 2b, 3b, \dots nb$ ;

$oz$  – на отрезки  $c, 2c, 3c, \dots pc$ .

Положение любой частицы в такой решетке определяется вектором

$$\vec{r} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}.$$

Векторы  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  и  $\vec{c}$  называются наименьшими векторами трансляции, а их числовые значения – **периодами трансляции** (рис. 1.4).

Решетка, построенная путем параллельного переноса (трансляции) какого-либо узла по трем направлениям называется **решеткой Бравэ**. Наименьший параллелепипед, построенный на векторах  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  и  $\vec{c}$  и есть **элементарная ячейка** кристалла. Она представляет собой параллелепипед с характерным для данной решётки расположением частиц, с помощью которого весь кристалл может быть построен путём его многократного повторения в трёх направлениях (рис. 1.3). Расстояние между однородными атомами (ионами) называют **периодом** или **постоянной** кристаллической решётки. Все элементарные ячейки, составляющие решетку, имеют одинаковую форму и объем. Во всех вершинах ячеек располагаются одинаковые атомы или группы атомов. Поэтому все вершины ячеек эквивалентны друг другу. Их называют **узлами решетки**. Для характеристики элементарной ячейки необходимо задать шесть величин: три ребра ячейки  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и три угла между ними  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ . Эти величины называются **параметрами** элементарной ячейки (рис. 1.4).

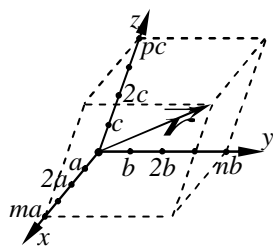


Рис. 1.3

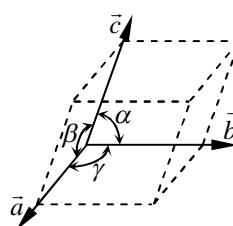


Рис. 1.4

Элементарные ячейки, содержащие частицы только в вершинах, называются **простыми** или примитивными. Поскольку выбор координатных осей в кристалле неоднозначен, то один и тот же кристалл можно построить с помощью разных примитивных элементарных ячеек (рис.1.5).

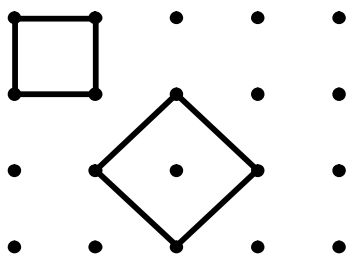
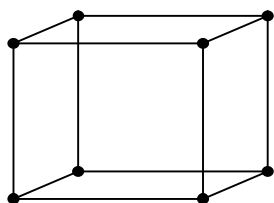


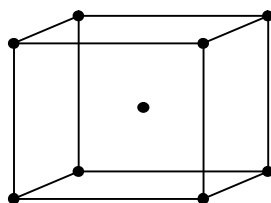
Рис.1.5

Кристаллические ячейки делятся по элементам симметрии на семь **сингоний**: моноклинную, триклинную, ромбическую, ромбоэдрическую (или тригональную), гексагональную, тетрагональную и кубическую. Каждая сингония характеризуется своим набором единичных векторов решетки и углов между осями  $x, y, z$ . Например, для кубической сингонии характерны следующие значения величин:  $a = b = c$ ;  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ , где  $a, b, c$  - параметры ячейки и  $\alpha, \beta, \gamma$  - углы между осями.

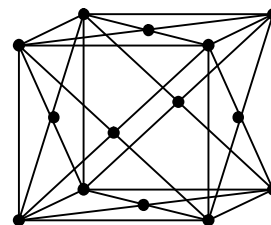
В каждой сингонии решетки делятся по степени заполнения их атомами. Для кубической сингонии наблюдается три ячейки: простая кубическая - на ячейку приходится один атом; объемноцентрированная кубическая (ОЦК) - на ячейку приходится два атома; гранецентрированная кубическая (ГЦК) - на ячейку приходится четыре атома (рис.1.6). Все известные в природе кристаллические тела имеют одну из **14** решеток Бравэ, которые отличаются друг от друга типом симметрии и степенью заполнения ячеек атомами.



Простая кубическая



ОЦК



ГЦК

Рис.1.6

В ряде случаев для достижения более полного выражения симметрии решетки элементарные ячейки строят таким образом, что они содержат частицы не только в вершинах, но и в других точках. Такие ячейки называют сложными: объемноцентрированная (ОЦ), гранецентрированная (ГЦ) и базоцентрированная (БЦ) ячейки (рис.1.7). Они легко приводятся к простым ячейкам, поэтому решетки с такими ячейками являются решетками Бравэ.

Рассмотрим теперь решётку с базисом. Дело в том, что не всякую решетку можно получить трансляцией одного узла. В качестве примера на рис. 1.8 показана



двумерная решетка с базисом общего типа. Элементарная ячейка этой решетки никаким способом не может быть выбрана одноузельной. Такую решетку можно представить в виде двух вставленных одна в другую подрешеток Бравэ, каждая из которых определяется трансляционными векторами  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  (рис.1.8).

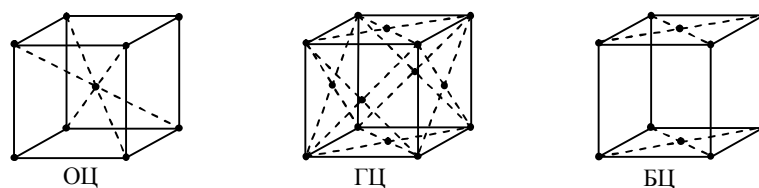


Рис.1.8

Смещение решеток друг относительно друга описывается дополнительным вектором  $\vec{A}$  называемым базисным. Число таких векторов может быть каким угодно. Решетку общего типа называют **решеткой с базисом**. Ее можно построить с помощью тех же трансляций, что и каждую из составляющих решеток Бравэ, только при этом надо транслировать не один узел, а несколько узлов – **базис**, задаваемый совокупностью базисных векторов.

Через узлы кристаллической решетки можно провести прямые линии и плоскости. Одинаково ориентированные в пространстве они представляют собой **семейства** прямых и плоскостей, которые кристаллографически идентичны и обладают одинаковыми расстояниями между собой. Ориентировка семейства плоскостей (прямых, узлов) в решетке однозначно определяется кристаллографическими индексами – **миллеровскими индексами**.

Под миллеровскими индексами понимают три взаимно простых целых числа  $H$ ,  $K$ ,  $L$ . Совокупность индексов, взятая в круглые скобки, называется символом плоскости  $(HKL)$ , взятая в квадратные скобки – символом направления  $[HKL]$ , взятая в двойные квадратные скобки – символом узла  $[[HKL]]$ .

**Индексы узлов.** Положение любого узла решетки относительно выбранного начала координат определяется заданием трех его координат:  $x$ ,  $y$ ,  $z$ . Эти координаты можно выразить следующим образом:

$$x = Ha, y = Kb, z = Lc,$$

где  $a$ ,  $b$ ,  $c$  – параметры решётки;  $H$ ,  $K$ ,  $L$  – целые числа.

Если за единицу измерения длин вдоль осей решетки принять параметры решетки, то координатами узла будут просто числа  $H$ ,  $K$ ,  $L$ . Эти числа называются **индексами узла** и записываются так:  $[[HKL]]$ . Для отрицательного индекса знак  $(-)$  ставится над индексом. Например, для узла с координатами  $x = -2a$ ,  $y = -1b$ ,  $z = 3c$  индексы записываются в виде:  $[[\bar{2}\bar{1}3]]$ .

**Индексы направления.** Для описания направления в кристалле выбирается прямая линия, проходящая через начало координат. Ее положение однозначно определяется индексами  $[[HKL]]$  первого узла, через который она проходит. Поэтому индексы узла  $[[HKL]]$  являются одновременно и индексами направления. Индексы направления обозначают:  $[HKL]$ . По определению, индексы направления представляют собой три наименьших числа, характеризующих положение ближайшего узла, лежащего на данном направлении.

**Индексы плоскости.** Положение плоскости определяется заданием трех отрезков  $A, B, C$ , которые она отсекает на осях решетки. Индексы такой плоскости находятся следующим образом: выражают отрезки  $A, B, C$  в осевых единицах и записывают величины, обратные этим отрезкам:  $1/A, 1/B, 1/C$ . Полученные дроби приводят к общему знаменателю. Пусть таковым будет число  $D$ . Целые числа  $H = D/A, K = D/B, L = D/C$  и являются индексами плоскости. Они записываются так:  $(HKL)$ .

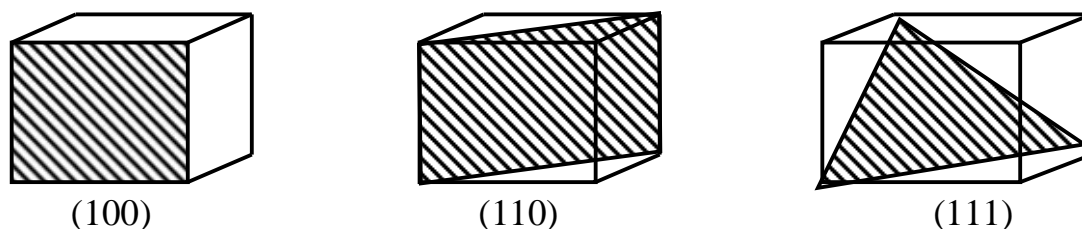


Рис.1.9

Определим, например, индексы плоскости, отсекающей на осях отрезки  $A = 1/2, B = 2, C = 1/3$ . Отношения  $1/A = 2, 1/B = 1/2, 1/C = 3$ . Общий знаменатель  $D = 2$ . Индексами плоскости являются:  $H = 4, K = 1, L = 6$ . Индексы данной плоскости обозначают так:  $(416)$ . Для кубического кристалла расстояние между параллельными плоскостями (межплоскостное расстояние) с одинаковыми индексами выражаются через индексы этих плоскостей соотношением

$$d = a / \sqrt{H^2 + K^2 + L^2}, \quad \text{где } a \text{ – параметр решетки.}$$

Видно, что чем выше индексы  $H, K, L$ , тем меньше расстояние между плоскостями. Важнейшие плоскости в кубической решетке и их миллеровские индексы показаны на рис. 1.9.

#### 1.4. Рентгеноструктурный анализ

Рентгеновские лучи представляют собой электромагнитные волны с длинами волн порядка нанометров. Они способны испытывать дифракцию на кристаллах, так как для рентгеновских лучей кристаллы являются естественными дифракционными решетками. Дифракцию лучей на кристаллах можно представить как их рассеяние кристаллографическими плоскостями решетки (рис.1.10).

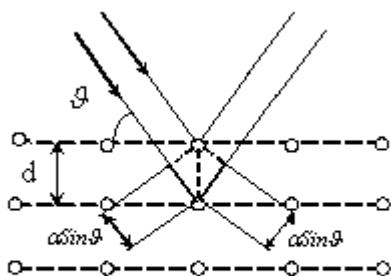


Рис.1.10

Суммарное действие атомов, находящихся в одном слое, можно представить в виде плоской волны, отразившейся от усеянной атомами поверхности по обычным законам отражения. Плоские вторичные волны, отразившиеся от разных атомных слоев, когерентны и будут интерферировать между собой подобно волнам, посылаемым в данном направлении различными щелями дифракционной решетки. При этом, как и в случае решетки, вторичные волны будут практически погашать друг друга во всех направлениях, кроме тех,

для которых разность хода между соседними волнами является кратной длине волны  $\lambda$ . Разность хода двух волн, отразившихся от соседних атомных слоёв равна  $2d \sin \vartheta$  (рис. 1.10). При этом в направлении угла дифракции  $\vartheta$  будет наблюдаться максимум интенсивности лучей, отраженных плоскостями одного семейства, если соблюдается **закон Вульфа-Брэггов**:

$$2d_{\text{HKL}} \sin \vartheta = k\lambda$$

где  $d_{\text{HKL}}$  - межплоскостное расстояние,  $\lambda$  - длина волны характеристического рентгеновского излучения,  $k$  - порядок максимума:  $k = \pm 1, \pm 2 \dots$

Используя монохроматическое рентгеновское излучение с известной длиной волны, можно по формуле Вульфа-Брэггов рассчитать расстояния между различными плоскостями кристалла и определить его структуру, т. е. форму и параметры элементарной ячейки кристалла

### 1.5. Классификация твердых тел по характеру сил связи

Различают пять основных типов кристаллических решеток: 1) **ионные** решётки, у которых основным видом химической связи между частицами является ионная; 2) **поляризационные** решётки, у которых связь осуществляется в основном силами Ван-дер-Ваальса. 3) **атомные** решетки с ковалентной связью; 4) **металлические** решетки с характерной металлической связью и 5) решетки **с водородной связью**.

Некоторым твёрдым телам свойственна не одна, а две или более кристаллических структур, устойчивых при различных температурах и давлениях. Такие структуры называют **полиморфными** формами или модификациями вещества, а переход от одной модификации к другой – полиморфным превращением.

Полиморфные модификации принято обозначать греческими буквами. Устойчивую при нормальной и более низкой температуре модификацию обозначают буквой  $\alpha$ . Устойчивые при более высоких температурах модификации обозначают соответственно буквами  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  и т.д. Классическим примером полиморфизма является полиморфизм олова, которое имеет две модификации: белое и серое: при температурах ниже  $13,3^\circ\text{C}$  устанавливается модификация серого олова, имеющая кристаллическую решётку типа алмаза. Это очень хрупкое вещество и легко разрушается в порошок. Однако, с повышением температуры жесткие ковалентные связи разрушаются тепловым движением и более выгодной становится гибкая металлическая связь, возникающая путем обобществления валентных электронов. Вследствие этого при температуре выше  $13,3^\circ\text{C}$  серое олово переходит в модификацию белого или металлического олова, имеющего тетрагональную объемноцентрированную решётку и обладающего значительной пластичностью. Свойства металлического олова совершенно другие, чем серого.

Интересен случай полиморфизма углерода – существование его в виде алмаза и графита, физические свойства которых резко отличаются. Кроме олова и углерода полиморфизм наблюдается у многих других химических элементов – C, Fe, Ni, Co, W, Ti, V, Be и т.д., а также у многих химических соединений и сплавов.

С теоретической точки зрения существование полиморфизма непосредственно

связано с изменением интенсивности и характера сил связи в решетке кристалла при изменении интенсивности движения атомов и расстояния между ними вследствие нагревания кристалла или приложенного внешнего давления. Вблизи абсолютного нуля устойчивой должна быть структура с наиболее прочной связью, возможной для данной совокупности атомов. Переход от одной модификации к другой сопровождается выделением или поглощением скрытой теплоты превращения и поэтому с точки зрения термодинамики полиморфное превращение является фазовым переходом 1-го рода.

Полиморфизм имеет важное практическое значение. Так, придание сталям различных свойств при их термической обработке, получение нержавеющей сталей, сообщение разнообразным сплавам необходимых свойств в значительной мере основаны на использовании явления полиморфизма.

## 2. Элементы физических статистик

### 2.1. Коллективы частиц

Любое твердое тело представляет собой систему или коллектив, состоящий из огромного числа частиц. Существует два способа описания состояния коллектива, состоящего из большого числа микрочастиц, – термодинамический и статистический. При **термодинамическом** подходе к описанию свойств коллектива, состоящего из огромного числа частиц, его рассматривают как макроскопическую систему, несколько не интересуясь теми частицами, из которых он состоит. Главным вопросом здесь является вопрос об изменении энергии в системе многих частиц. В общем виде закон сохранения энергии термодинамической системы необходимо записать следующим образом:

$$dE = TdS - PdV + \mu dN \quad ,$$

где  $E$  – внутренняя энергия системы,  $dN$  – изменение числа частиц в системе;  $T$  и  $P$  – температура и давление;  $dS$  и  $dV$  – изменение энтропии и объёма коллектива частиц. Параметр  $\mu$  называется **химическим потенциалом** системы. Он имеет следующий физический смысл. Для изолированной системы постоянного объёма, которая не получает и не отдает тепло,  $dS = 0$  и  $dV = 0$ . Тогда  $dE = \mu dN$ . Отсюда находим, что  $\mu = dE/dN$ . Таким образом, химический потенциал равен изменению энергии изолированной системы постоянного объёма при изменении в ней числа частиц на единицу.

Состояние частицы в твёрдом теле описывается заданием трех её координат ( $x$ ,  $y$ ,  $z$ ) и трёх проекций импульсов ( $P_x$ ,  $P_y$ ,  $P_z$ ) на оси координат. Составляя уравнения движения для каждой частицы и совместно решая их, можно получить полные сведения о поведении системы частиц и предсказать её состояние в любой момент времени. Однако такие расчёты не только сложны, но и бесполезны (ведь уравнений в системе  $10^{23}$ !). Решение подобных задач проводится совсем иным путём. Дело в том, что коллектив частиц подчиняется совсем другим закономерностям, чем единственная частица, причём эти закономерности являются **статистическими**. Основной особенностью статистических закономерностей

является их **вероятностный** характер. Они позволяют предсказать лишь вероятность того или иного события.

По характеру поведения в коллективе все микрочастицы можно разделить на две группы: **фермионы и бозоны**. К первым относятся все частицы с полуцелым спином:  $S = 1/2, 3/2$ . К ним относятся электроны, протоны, нейтроны. Ко вторым – частицы с целым спином:  $S = 0, 1$ . К ним относятся фотоны, фононы, мезоны. Поведение фермионов резко отличается от поведения бозонов. Если первые стремятся к «уединению» (они подчиняются принципу Паули), то бозоны обладают стремлением к «объединению».

Специфичность поведения микрочастиц будет проявляться лишь в случае очень частой «встречи» частиц. Здесь под «встречей» частиц понимается попадание двух частиц в одно и то же энергетическое состояние. Предположим, что на  $N$  частиц приходится  $G$  различных состояний, в которых может находиться отдельная частица. Мерой частоты «встреч» может служить отношение  $N/G$ . Микрочастицы будут встречаться редко, если  $N/G \ll 1$ . В этом случае различных вакантных состояний много больше числа микрочастиц ( $G \gg N$ ). В таких условиях специфика фермионов и бозонов проявиться не может, поскольку в распоряжении каждой частицы имеется много различных свободных состояний, и вопрос о заселении одного и того же состояния несколькими частицами практически не возникает. Поэтому свойства коллектива не будут зависеть от рода частиц. Такие коллективы называют **невыврожденными**, а условие  $N/G \ll 1$  называют **условием невырожденности**.

Если же выполняется условие  $N/G \approx 1$  (число состояний  $G$  по порядку величины сравнимо с числом  $N$ ), то вопрос о том, как заселять состояния, поодиночке или коллективом, становится весьма актуальным. Коллективы частиц, подчиняющиеся условию  $N/G \approx 1$ , называют **вырожденными**. В этом случае специфика микрочастиц проявляется в полной мере, оказывая влияние на свойства коллектива, как целого. Вырожденные коллективы могут образовывать только квантовомеханические объекты (микрочастицы), так как у таких объектов в силу дискретности параметров состояния число  $G$  является конечным. Статистика, изучающая свойства вырожденных коллективов, получила название квантовой. Квантовую статистику фермионов связывают с именами Э. Ферми и П. Дирака – **распределение Ферми-Дирака**, а статистику бозонов с именами Ш.Бозе и А.Эйнштейна – **распределение Бозе-Эйнштейна**.

Микрочастицы могут образовывать и невырожденные коллективы, если выполняется условие  $N/G \ll 1$ . Классические объекты всегда образуют только невырожденные коллективы в силу бесконечно большого числа состояний  $G$  (вспомним, что параметры состояния классической частицы меняются непрерывно). Свойства невырожденных коллективов описывает классическая статистика **Максвелла-Больцмана**.

## 2.2. Функция распределения

Чтобы задать состояние частиц, нужно задать состояние их координат и составляющих импульсов или энергии частиц, которая определяется их координатами и импульсами. Связь между этими двумя типами величин осуществляет **полная статистическая функция распределения**

$$N(E)dE,$$

которая выражает число частиц с энергией от  $E$  до  $E + dE$ , в системе, состояние которой описывается термодинамическими параметрами  $\mu$  и  $T$  ( $\mu$  - химический потенциал,  $T$  – абсолютная температура).

Эту функцию можно представить в виде произведения числа состояний  $g(E)dE$ , приходящихся на интервал энергии  $dE$ , на вероятность заполнения этих состояний частицами –  $f(E)$ :

$$N(E)dE = f(E) \cdot g(E) \cdot dE \quad (2.1)$$

Функцию  $f(E)$  называют просто функцией распределения. Она выражает вероятность заполнения частицами данных состояний (или среднее число частиц, находящихся в данном состоянии). Таким образом, задача об отыскании полной функции распределения частиц по состояниям сводится к отысканию функций  $g(E)$  и  $f(E)$ .

## 2.3. Понятие о фазовом пространстве

В классической механике состояние частицы можно определить заданием трёх координат ( $x, y, z$ ) и трёх составляющих импульса ( $P_x, P_y, P_z$ ). В шестимерном пространстве с координатами  $x, y, z, P_x, P_y, P_z$  это состояние будет определяться точкой ( $x, y, z, P_x, P_y, P_z$ ). Такое пространство называется **фазовым**, а определяющие состояние частицы точки называют фазовыми точками. Величина

$$\Delta\Gamma = \Delta\Gamma_V \cdot \Delta\Gamma_p = dx dy dz dp_x dp_y dp_z$$

называется элементом объема фазового пространства. Здесь  $\Delta\Gamma_V = dx dy dz$  представляет собой элемент объёма пространства координат, а  $\Delta\Gamma_p = dp_x dp_y dp_z$  – элемент объёма пространства импульсов.

Для классических частиц координаты и проекции импульса могут меняться непрерывно, поэтому элементы  $\Delta\Gamma_V, \Delta\Gamma_p$ , а вместе с ними и  $\Delta\Gamma$  могут быть сколь угодно малыми.

Для квантовых частиц дело обстоит иначе. Наличие у микрочастиц волновых свойств исключает, согласно принципу неопределённости, возможность различать два состояния ( $x, y, z, P_x, P_y, P_z$ ) и ( $x+dx, y+dy, z+dz, P_x+dP_x, P_y+dP_y, P_z+dP_z$ ), если произведение  $dx dy dz dp_x dp_y dp_z$  окажется  $< h^3$ . Так как это произведение выражает элемент объема фазового пространства, то отсюда следует, что различным элементам объема шестимерного фазового пространства будут отвечать различные квантовые состояния микрочастицы лишь в том случае, если размер этих элементов объема не меньше  $h^3$ . Поэтому в квантовой статистике за элементарную ячейку шестимерного фазового пространства принимается объем, равный

$$\Delta\Gamma = \Delta\Gamma_V \Delta\Gamma_P = h^3.$$

Для свободных частиц, не взаимодействующих между собой и не испытывающих влияния внешнего поля, потенциальная энергия частиц равна нулю. Для них удобно пользоваться не шестимерным, а трехмерным фазовым пространством, так как в этом случае элемент  $\Delta\Gamma_V$  равен просто объему  $V$ , в котором движутся частицы. Тогда элемент трехмерного пространства импульсов равен  $\Delta\Gamma_P = h^3/V$ . Процесс деления фазового пространства на ячейки конечной величины ( $h^3$  или  $h^3/V$ ) называют квантованием фазового пространства.

## 2.4. Плотность состояний

Подсчитаем число состояний, которыми обладает микрочастица в интервале энергий от  $E$  до  $E+dE$ . Для этого проведем в пространстве импульсов две сферы радиусами  $p$  и  $p+dp$ . (рис. 2.1). Между этими сферами находится шаровой слой, имеющий объем, равный  $4\pi p^2 dp$ . Число элементарных фазовых ячеек в этом слое

$$\frac{4\pi p^2 dp}{\Delta\Gamma_P} = \frac{4\pi V}{h^3} p^2 dp.$$

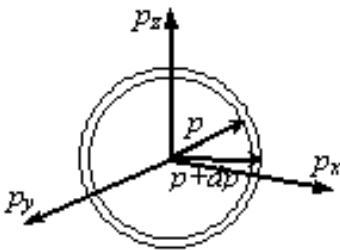


Рис.2.1

Так как каждой ячейке отвечает одно состояние микрочастицы, то число состояний, приходящееся на интервал  $dp$ , заключенный между  $p$  и  $p+dp$ , равно

$$g(p)dp = \frac{4\pi V}{h^3} p^2 dp.$$

Для невзаимодействующих частиц полная энергия

$$E = \frac{p^2}{2m}, \quad dE = \frac{p}{m} dp. \text{ Отсюда}$$

$$g(E)dE = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E} dE.$$

Плотностью состояний  $g(E)$  называется число состояний микрочастицы, приходящееся на единичный интервал энергий

$$g(E) = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E}.$$

Из последнего выражения видно, что с ростом  $E$  плотность состояний увеличивается пропорционально  $\sqrt{E}$  (рис. 2.2).

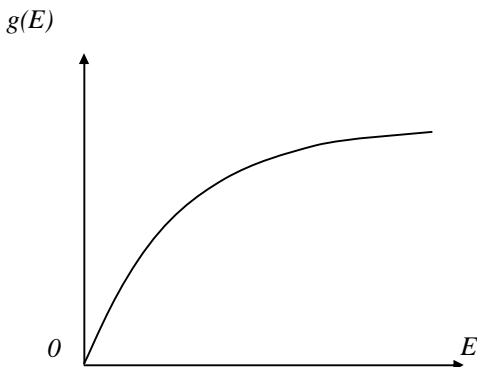


Рис.2.2

Строго говоря, в последнем выражении вместо массы  $m$  частицы должна стоять эффективная масса частицы  $m^*$ . Введение эффективной массы частицы дает возможность учитывать сложный характер взаимодействия частицы с кристаллической решеткой при ее движении под действием внешнего электрического поля и при этом пользоваться привычными формулами. Эффективная масса –

это масса такой свободной частицы, которую она должна иметь для того, чтобы под действием внешней силы приобрести такое же ускорение, как и частица в кристалле под действием той же силы. Эффективная масса свободного электрона равна его действительной массе  $m_e^* = m_e$ .

В случае электронов каждой фазовой ячейке отвечает, строго говоря, не одно, а два состояния, отличающиеся друг от друга направлениями спинов. Поэтому для электронов, как число состояний, так и плотность состояний следует удвоить.

$$g(E)dE = \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \sqrt{E} dE ;$$

$$g(E) = \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \sqrt{E} .$$

Рассмотрим теперь электронный газ в металлах. Для него  $n \approx 5 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$ ,  $m = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ кг}$ . При таких значениях  $n$  и  $m$  электронный газ оказывается невырожденным лишь при температурах свыше  $10^5 \text{ К}$ . Поэтому в реальных условиях электронный газ в металлах всегда **вырожден**, вследствие чего он должен описываться квантовой статистикой Ферми-Дирака.

Невырожденное состояние электронного газа может быть получено не только путем повышения его температуры, то и путем уменьшения концентрации частиц  $n$ . При  $n \approx 10^{22} \text{ м}^{-3}$  электронный газ становится невырожденным. Такая и меньшая концентрация электронного газа имеют место в полупроводниках, вследствие чего он является в них невырожденным и описывается классической статистикой Максвелла-Больцмана. Такие полупроводники называются невырожденными.

Теперь займемся отысканием функции распределения  $f(E)$  в формуле (2.1) Вид этой функции зависит, прежде всего, от того, является ли газ вырожденным или невырожденным, а для вырожденного газа – из каких частиц он состоит: из фермионов или бозонов.

## 2.5. Функция распределения для невырожденного газа

Статистический расчет для невырожденного коллектива частиц приводит к

следующему виду  $f(E)$ : 
$$f(E) = e^{\frac{\mu}{kT}} e^{-\frac{E}{kT}} \quad (2.2)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана,  $\mu$  - химический потенциал,  $E$  – энергия частицы.

Расчет также показывает, что величина  $\mu$  в этом случае равна:

$$\mu = kT \ln \left[ \frac{N}{V} \left( \frac{h^2}{2\pi m kT} \right)^{3/2} \right] .$$

Подставив это выражение в формулу (2.2), находим:

$$f_M(E) = \frac{N}{V} \left( \frac{h^2}{2\pi m kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{E}{kT}} .$$



Напомним еще раз, что  $f_M(E)dE$  выражает вероятность заполнения частицами состояний с энергиями, заключенными между  $E$  и  $E+dE$ ; она называется функцией распределения Максвелла-Больцмана. График функции  $f_M(E)$  показан на рис.2.3..

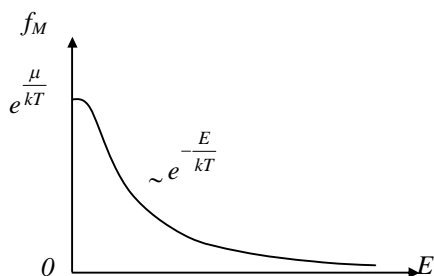


Рис.2.3

Он имеет максимум при  $E = 0$  и асимптотически снижается до нуля при  $E \rightarrow \infty$ . Это означает, что наибольшую вероятность заполнения имеют состояния с низкими энергиями. По мере повышения энергии состояний вероятность их заполнения непрерывно падает.

Умножая  $f_M(E)$  на число состояний  $g(E)dE$ , получим полную функцию распределения частиц по

$$\text{энергиям: } N(E)dE = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} e^{\frac{\mu}{kT}} e^{-\frac{E}{kT}} \sqrt{E} dE$$

или после подстановки выражения для величины  $\mu$ :

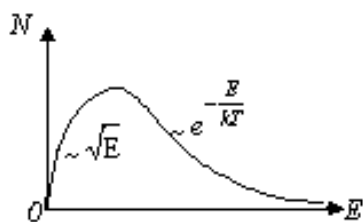


Рис.2.4

$$N(E)dE = \frac{2N}{\sqrt{\pi}(kT)^{3/2}} e^{-\frac{E}{kT}} \sqrt{E} dE.$$

Полученную формулу называют полной функцией распределения Максвелла-Больцмана. График этой функции показан на рис.2.4. Благодаря наличию множителя  $\sqrt{E}$  максимум ее смещен вправо относительно начала координат.

## 2.6. Функция распределения для вырожденного газа фермионов

Функция распределения для вырожденного газа фермионов была впервые получена Э.Ферми и П.Дираком и имеет следующий вид:

$$f_\phi(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{kT}} + 1} \quad (2.3)$$

Здесь  $\mu$  - химический потенциал вырожденного газа фермионов, который в применении к такому газу чаще называют энергией Ферми.

Из (2.3) видно, что при  $E=\mu$  функция  $f_\phi(E) = 1/2$  при любой температуре  $T \neq 0$ . Поэтому со статистической точки зрения **уровень Ферми** – это энергетический уровень, вероятность заполнения которого равна  $1/2$ . Функцию (2.3) называют **функцией Ферми-Дирака**. Наглядное представление о ней можно получить, рассматривая вырожденный электронный газ в металлах при абсолютном нуле

Металл для свободных электронов является своеобразной потенциальной ямой, выход из которой требует затрат энергии на преодоление сил связи, удерживающих электроны в металле. На рис. 2.5 представлена схема такой ямы.

В соответствии с принципом Паули на каждом энергетическом уровне могут

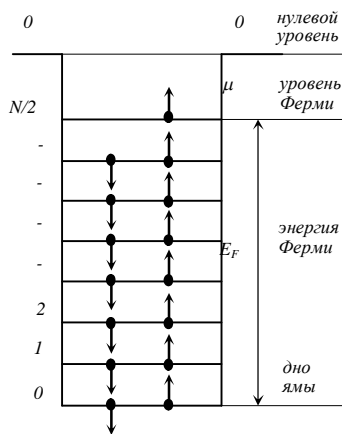


Рис.2.5

разместиться два электрона с противоположными спинами. Если электронный газ содержит  $N$  электронов, то последним занятым окажется уровень  $N/2$ . Этот уровень и называется уровнем Ферми для вырожденного электронного газа. Он соответствует максимальной энергии  $E_F$ , которой может обладать электрон в металле при абсолютном нуле. Ее называют **энергией Ферми**. Таким образом, при абсолютном нуле все состояния с энергией  $E < E_F$  заняты электронами, состояния с энергией  $E > E_F$  свободны. Иначе говоря, при  $T = 0$  К вероятность заполнения электронами состояний с энергией  $E < E_F$  равна 1, вероятность заполнения состояний с энергией  $E > E_F$  равна нулю.

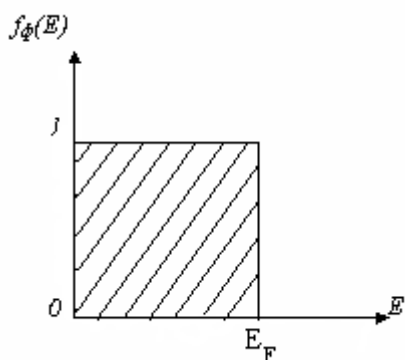


Рис.2.6

$$f_{\phi}(E) = \begin{cases} 1 & \text{для } E < E_F \\ 0 & \text{для } E > E_F \end{cases}$$

Данный результат получается из (2.3), если считать, что при  $T = 0$  К и  $\mu = E_F$ .

$$f_{\phi}(E) = \frac{1}{e^{\frac{E - E_F}{kT}} + 1} \quad (2.4)$$

График функции распределения Ферми-Дирака при абсолютном нуле показан на рис. 2.6.

Умножая (2.4) на число состояний  $g(E)dE$ , получим полную функцию распределения Ферми-Дирака при абсолютном нуле:

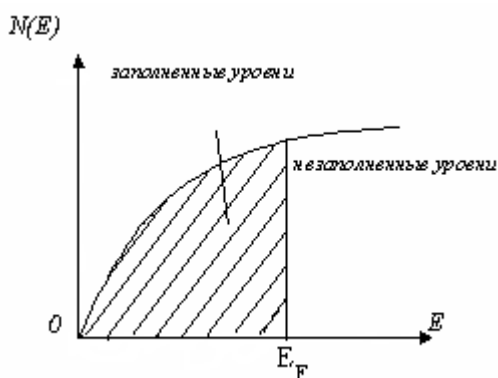


Рис.2.7

$$N(E)dE = \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \sqrt{E} dE.$$

График функции  $N(E)$  показан на рис.2.7. Интегрируя последнее выражение в пределах от 0 до  $E_F$ , получим:

$$N = \frac{8\pi V}{3h^3} (2m)^{3/2} E_F^{3/2}.$$

Отсюда легко определить энергию Ферми  $E_F$ .

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

где  $n = N/V$  - концентрация электронного газа в металле. Оценки энергии Ферми

для металлов дают величину порядка 5 эВ.

Зная функцию распределения электронов по энергиям, можно определить среднюю энергию электронов  $\langle E_0 \rangle$  при  $T = 0$  К. Расчет показывает, что

$$\langle E_0 \rangle = 3/5 E_F \approx 3 \text{ эВ}.$$

Наконец, можно определить так называемую **температуру Ферми**  $T_F$ , которая определяется из отношения:  $T_F = E_F/k$ . Она показывает, при какой температуре обычный невырожденный газ с массой молекул, равной массе электрона, имел бы энергию теплового движения  $kT$ , равную энергии Ферми  $E_F$ . Оценки дают для величины  $T_F$  в металлах значения  $\sim 10^4 - 10^5$  К. Из этого видно, что  $T_F$  является столь высокой, что ни один металл при таких температурах не может существовать в конденсированном состоянии.

С повышением температуры электроны подвергаются тепловому возбуждению и переходят на более высокие энергетические уровни, вследствие чего меняется характер их распределения по состояниям. Однако, в интервале температур, в котором энергия  $kT$  теплового движения остается значительно ниже энергии

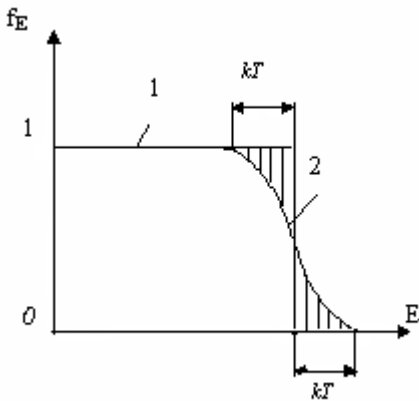


Рис. 2.8

Ферми  $E_F$ , тепловому возбуждению могут подвергаться лишь электроны узкой полосы  $kT$ , непосредственно расположенной вблизи уровня Ферми. Электроны более глубоких уровней остаются практически незатронутыми, так как энергия теплового движения  $kT$  недостаточна для их возбуждения. В результате теплового возбуждения часть электронов, имевших энергию, меньшую  $E_F$ , переходят на уровни, расположенные выше уровня Ферми. При этом устанавливается новое распределение электронов по состояниям. На рис.2.8 показаны кривые распределения электронов по состояниям при  $T=0$  и при  $T>0$ . Из рисунка видно, что

повышение температуры вызывает размытие распределения на глубину  $kT$  и появление “хвоста” распределения, располагающегося правее  $E_F$ . Оценка количества электронов, покидающих состояния с энергией  $E < E_F$  и переходящих на уровни, расположенные выше  $E_F$ , дает следующие значения: при комнатной температуре  $kT \approx 0,025$  эВ,  $\Delta N/N < 1$  %, при  $T = 1000$  К,  $\Delta N/N = (1 - 2)$  %.

Таким образом, во всем диапазоне температур, в котором электронный газ в металле является вырожденным, его распределение мало отличается от распределения при абсолютном нуле. Поэтому тепловому возбуждению практически всегда подвергается не более  $\sim 1\%$  от общего числа электронов проводимости.

Интегрируя полную функцию распределения Ферми-Дирака  $f_\phi(E)g(E)dE$  по энергии, получим полное число свободных электронов в металле  $N$ :

$$N = \int_0^\infty f_\phi(E)g(E)dE = \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty E^{1/2} dE \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{kT}} + 1}.$$

Этот интеграл в общем случае не берется. Приближенное его вычисление приводит

к следующей зависимости  $\mu$  от  $T$ :

$$\mu = E_F \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{kT}{E_F} \right)^2 \right].$$

Так как вплоть до точки плавления металла  $kT \ll E_F$ , то уменьшение  $\mu$  с повышением  $T$  оказывается очень малым и во многих случаях им можно пренебречь.

Согласно критерию  $N/G \ll 1$  газ является невырожденным, если средняя плотность заполнения состояний частицами значительно меньше единицы. Так как функция распределения  $f(E)$  как раз и выражает среднюю плотность заполнения состояний частицами, то условие невырожденности можно записать так:  $f(E) \ll 1$ . Это условие выполняется, если  $\exp((E - \mu)/kT) \gg 1$ .

Последнее неравенство должно выполняться для всех состояний, в том числе и для состояния с  $E = 0$ , то есть  $\exp(-\mu/kT) \gg 1$ . Из последнего следует, что для невырожденного электронного газа  $-\mu$  должна быть величиной положительной и существенно большей  $kT$ :  $-\mu > kT$ .

Сам же химический потенциал  $\mu$  должен быть величиной отрицательной и по абсолютному значению большей  $kT$ . Тогда, при выполнении условия  $\exp((E - \mu)/kT) \gg 1$  функции распределения  $f_{\text{ф}}(E)$  переходит в

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{kT}}} = e^{-\frac{E-\mu}{kT}} = e^{\frac{\mu}{kT}} e^{-\frac{E}{kT}}.$$

Последнее выражение совпадает с функцией (2.2) – распределением Максвелла-Больцмана и, следовательно, электронный газ становится невырожденным.

С невырожденным электронным газом приходится иметь дело в собственных и слабелегированных полупроводниках, являющихся основой всей современной полупроводниковой радиоэлектроники.

## 2.7. Функция распределения для вырожденного газа бозонов

В отличие от фермионов, подчиняющихся принципу Паули, бозоны могут занимать как свободные состояния, так и состояния, уже занятые другими бозонами, причем тем «охотнее», чем с большей плотностью эти состояния заполнены. Функция распределения бозонов по состояниям была впервые получена Ш.Бозе и А.Эйнштейном и имеет вид:

$$f_B(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{kT}} - 1}.$$

В качестве примера рассмотрим применение ее к описанию свойств фотонного газа.

Представим, что полость находящегося при температуре  $T$  абсолютно черного тела заполнена равновесным тепловым излучением. С квантовой точки зрения это

излучение можно рассматривать как совокупность огромного числа фотонов, образующих фотонный газ. Фотоны имеют спин  $S=1$  и являются бозонами. Поэтому фотонный газ должен подчиняться распределению Бозе-Эйнштейна. Фотоны обладают рядом особенностей.

1) Масса покоя фотонов равна нулю.

2) Все фотоны движутся с одной и той же скоростью, равной  $c = 3 \cdot 10^8$  м/с, но могут обладать различной энергией и импульсом в зависимости от частоты:  $E = h\nu = \hbar\omega$ ;  $p = \frac{h\nu}{c} = \frac{\hbar\omega}{c}$ , отсюда следует, что  $E = pc$ .

3) Фотоны не сталкиваются между собой, поэтому **равновесное** распределение в фотонном газе может устанавливаться только в присутствии тела, способного излучать и поглощать фотоны. Таким телом могут служить стенки полости, заключающей излучение. В процессе поглощения и последующего излучения происходит превращение фотонов одних частот в фотоны других частот.

4) Фотоны могут создаваться (при излучении) и уничтожаться (при поглощении) в любых количествах. Поэтому число фотонов в фотонном газе не является строго фиксированным и зависит от состояния газа. При данном значении объема  $V$  и температуры  $T$  в равновесном состоянии фотонный газ содержит такое число фотонов  $N_0$ , которое обеспечивает минимум энергии газа. Это позволяет записать условие равновесия фотонного газа в виде:  $(dE/dN)_{V,T} = 0$ . Но ранее было показано, что  $(dE/dN)_{V,T} = \mu$ . Отсюда вытекает, что химический потенциал равновесного фотонного газа  $\mu = 0$ .

Для невырожденного газа химический потенциал отрицателен и имеет сравнительно большое абсолютное значение. Тот факт, что для фотонного газа  $\mu=0$ , говорит о том, что этот газ является всегда вырожденным.

Полагая в распределении Бозе-Эйнштейна  $\mu = 0$ , получим функцию

распределения фотонного газа 
$$f_{\Pi}(E) = \frac{1}{e^{\frac{E}{kT}} - 1} = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}.$$

Эта формула была впервые получена М.Планком. Она определяет среднее число фотонов, обладающих энергией  $E = \hbar\omega$ . Пользуясь этой формулой, легко установить закон распределения энергии в спектре абсолютно черного тела, то есть получить выражение для универсальной функции Кирхгофа (испускательной способности абсолютно черного тела).

### 3. Тепловые свойства твердых тел

#### 3.1. Нормальные колебания решетки

Атомы твердых тел совершают тепловые колебания около положений равновесия. Характер этих колебаний оказывается весьма сложным и точное его описание представляет огромные трудности. Поэтому прибегают к приближенным методам и различного рода упрощениям в решении этой задачи. Вместо того,

чтобы описывать индивидуальные колебания частиц, рассматривают их коллективное движение в кристалле, как в пространственно упорядоченной системе. Такое коллективное движение называется **нормальным колебанием** решетки. Число нормальных колебаний, которое может возникнуть в решетке, равно числу степеней свободы частиц кристалла, то есть  $3N$ , где  $N$  – число частиц в кристалле.

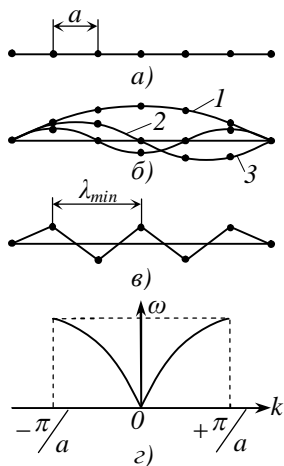


Рис. 3.1

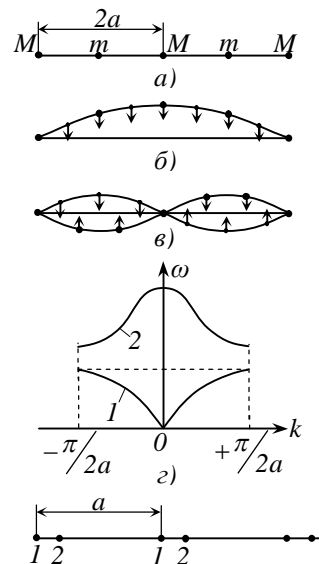


Рис. 3.2

Рассмотрим одномерную модель твердого тела – линейную цепочку атомов, отстоящих друг от друга на расстоянии  $a$  и способных колебаться в направлении, перпендикулярном длине цепочки (рис.3.1а) Если концы цепочки закреплены, то отвечающее самой низкой частоте основное колебание соответствует возникновению стоячей волны с узлами на концах (рис. 3.1б, кривая 1). Следующему колебанию отвечает стоячая волна с узлами не только на концах, но и на середине цепочки (кривая 2). Третьему колебанию соответствует стоячая волна с двумя узлами, делящая цепочку на три равных части (кривая 3) и так далее. Самая короткая длина волны, которая может образоваться в такой цепочке, равна удвоенному расстоянию между атомами цепочки (рис. 3.1в):  $\lambda_{\min}=2a$ . Ей отвечает максимальная частота  $\omega_{\max}$ , связанная с длиной волны соотношением:

$$\omega_{\max} = \frac{2\pi v}{\lambda_{\min}} = \frac{\pi v}{a}, \quad (3.1)$$

где  $v$  – скорость распространения волн в цепочке.

Для характеристики волновых процессов удобно пользоваться волновым вектором  $\vec{k}$ , по направлению совпадающим с направлением распространения колебаний и по модулю равным  $k = 2\pi/\lambda$ . Из формулы (3.1) следует, что

$$\omega = kv.$$

Кривые, выражающие зависимость частоты колебаний от волнового вектора (длины волны), называются **дисперсионными** кривыми. Зависимость частоты нормальных колебаний однородных атомов от волнового вектора  $\vec{k}$  показана на рис. 3.1г.

Рассмотрим теперь цепочку, состоящую из атомов двух сортов, правильно чередующихся друг за другом (рис. 3.2а). Обозначим массу более тяжелых атомов  $M$ , более легких –  $m$ . В такой цепочке возможно появление двух типов колебаний (рис. 3.2б). Эти колебания ничем не отличаются от колебаний однородной цепочки: соседние атомы колеблются практически в одной фазе и если  $k=0$ , то  $\omega=0$ . Такие колебания называются **акустическими**, так как они включают весь спектр звуковых колебаний цепочки. Они играют основную роль в определении тепловых свойств кристаллов – теплоемкости, теплопроводности, термического расширения и т. д.

В случае нормальных колебаний, изображенных на (рис. 3.2в) соседние атомы колеблются в противоположных фазах. Эти колебания можно рассматривать как колебания друг относительно друга подрешеток из однородных атомов, вставленных одна в другую. Их называют **оптическими** колебаниями, так как они играют основную роль в процессах взаимодействия света с кристаллом. На рис.3.2г показаны дисперсионные кривые для акустических (1) и оптических (2) нормальных колебаний цепочки, состоящей из двух сортов атомов. В то время, как для акустических колебаний частота растет с ростом волнового числа  $k$  и достигает максимального значения при  $k_{\max} = 2\pi/a$ , для оптических колебаний  $\omega_{\max}$  имеет место при  $k = 0$ , с ростом величины  $k$  частота этих колебаний уменьшается и становится минимальной при  $k_{\max}$ .

Оптические колебания возникают также и в том случае, когда цепочка состоит из двух и более простых цепочек, составленных из одинаковых атомов и вставленных друг в друга, как показано на рис.2.2д. В элементарной ячейке такой цепочки содержится два атома. Оптические колебания возникают в результате колебаний одной подрешетки относительно другой.

### 3.2. Спектр нормальных колебаний решетки

Одним из основных вопросов теории колебаний является вопрос о распределении нормальных колебаний по частотам. Рассмотрим сначала простейший случай нормальных колебаний линейной цепочки атомов (рис.3.1). Длины волн нормальных колебаний, которые могут возникать в такой цепочке, равны:  $\lambda_n = 2L/n$ , ( $n = 1, 2, 3 \dots N$ ), где  $L$  – длина цепочки,  $N$  – число атомов в ней.

Число нормальных колебаний  $Z$ , длина волны которых равна или больше  $\lambda_n$ , равно, очевидно,  $n$ :  $Z = n = 2L/\lambda_n$ .

Аналогичным образом можно рассчитать число стоячих волн в трехмерном кристалле объемом  $V$ , обладающих длиной волны, равной или большей  $\lambda$ . Расчеты показывают, что  $Z = 4\pi V/\lambda^3$ .

Так как  $\lambda = 2\pi v/\omega$ , то

$$Z = \frac{V}{2\pi^2 v^3} \omega^3 \quad (3.2)$$

Дифференцируя выражение (3.2), получим

$$dZ = g(\omega)d\omega = \frac{3V}{2\pi^2v^3}\omega^2d\omega \quad (3.3)$$

Формула (3.3) выражает число нормальных колебаний, заключенное в интервале частот от  $\omega$  до  $\omega+d\omega$ . Функция

$$g(\omega) = \frac{dZ}{d\omega} = \frac{3V}{2\pi^2v^3}\omega^2 \quad (3.4)$$

определяет **плотность** заполнения спектрального участка  $d\omega$  нормальными колебаниями, следовательно, и частотный спектр этих колебаний. Функция  $g(\omega)$  называется **функцией распределения** нормальных колебаний по частотам.

Так как общее число нормальных колебаний, которое может возникнуть в решетке, равно  $3N$ , то  $g(\omega)$  должна удовлетворять следующему условию

нормировки: 
$$\int_0^{\omega_D} g(\omega)d\omega = 3N, \quad (3.5)$$

где  $\omega_D$  – максимальная частота, ограничивающая спектр нормальных колебаний. Подставив (3.4) в (3.5) и взяв интеграл, получим выражение

$$\frac{V\omega_D^3}{2\pi^2v^3} = 3N. \quad (3.6)$$

Из него находим так называемую **характеристическую дебаевскую частоту**:

$$\omega_D = v\sqrt[3]{6\pi^2N/V},$$

а из выражения  $k\theta_D = \hbar\omega_D$  определяем **характеристическую температуру**

**Дебая:** 
$$\theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{k}, \quad \text{где } k\text{ – постоянная Больцмана.}$$

При температуре Дебая в твердом теле возбуждается весь спектр нормальных колебаний, включая и колебания с максимальной частотой  $\omega_D$ . Поэтому дальнейшее повышение температуры (выше  $\theta_D$ ) не может уже вызвать появление новых нормальных колебаний. Подставив  $v^3$  из (3.6) в (3.4) получим функцию распределения нормальных колебаний по частотам в виде:

$$g(\omega) = 9N \frac{\omega^2}{\omega_D^3}. \quad (3.7)$$

### 3.3. Фононы

Каждое нормальное колебание несет с собой энергию и импульс. Нормальное колебание решетки можно представить как колебание свободного осциллятора, масса которого равна массе атомов твёрдого тела. Такой осциллятор представляет собой одно из нормальных колебаний решетки, в котором участвуют все атомы кристалла, совершая его с одной и той же частотой  $\omega$ . Обозначим энергию  $i$ -го нормального колебания, обладающего частотой  $\omega_i$  через  $E_{i \text{ н.к.}}$ . Она равна энергии  $E_{i \text{ н.о.}}$  осциллятора, имеющего ту же частоту колебаний  $\omega_i$ :  $E_{i \text{ н.к.}} = E_{i \text{ н.о.}}$  Полная энергия кристалла, в котором возбуждены все  $3N$  нормальных колебаний, равна



$$E = \sum_{i=1}^{3N} E_{i.n.o.} \quad (3.8)$$

Таким образом, полная энергия кристалла, состоящего из  $N$  атомов, совершающих связанные колебания, равна энергии  $3N$  независимых нормальных линейных гармонических осцилляторов. Поэтому задачу об определении средней энергии системы из  $N$  атомов можно свести к более простой задаче об определении средней энергии нормальных осцилляторов.

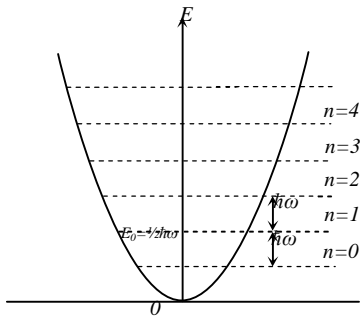


Рис. 3.3

Следует подчеркнуть, что нормальные осцилляторы не имеют ничего общего с реальными атомами, кроме одинаковой массы. Из квантовой механики известно, что энергия осциллятора

определяется соотношением:

$$E_n = (n + 1/2)\hbar\omega,$$

где  $\omega$  – частота колебаний осциллятора,  $n = 0, 1, 2$  – квантовое число. Энергетический спектр линейного гармонического осциллятора показан на рис.3.3. Он состоит из совокупности дискретных уровней, отстоящих друг от друга на расстоянии, равном  $\hbar\omega$ .

Так как  $E_{n.k.} = E_{n.o.}$ , то энергия нормальных колебаний решетки должна определяться выражением (3.8), в силу чего энергия тепловых колебаний (как и электромагнитных) квантуется. Минимальная порция энергии, которую может поглотить или испустить решетка при тепловых колебаниях, соответствует переходу возбуждаемого нормального колебания с данного энергетического уровня на близлежащий соседний уровень и равна

$$\varepsilon_\phi = \hbar\omega.$$

Эту порцию или квант энергии тепловых колебаний решетки называют **фононом**. Поле упругих волн, заполняющих кристалл, можно трактовать как газ, образованный квантами колебаний решётки – фононами. С этой точки зрения нагретый кристалл можно уподобить ящику, заполненному фононным газом. Фонон обладает импульсом:  $P_\phi = \varepsilon_\phi / v = \hbar k$ , где  $k = 2\pi/\lambda$  - волновое число,  $v$  – скорость фонона, равная скорости звука в твердом теле.

Фононы – квазичастицы. Квазичастицей называется частица, существующая только в веществе. Фононы – элементарные носители движения в системе частиц, входящих в кристаллическую решётку и связанных друг с другом силами взаимодействия. Распространяясь в кристалле, фононы рассеиваются при встрече друг с другом и с дефектами решётки. В случае теплового равновесия в кристалле одновременно может возбуждаться неограниченное число одинаковых фононов (принцип Паули на фононы не распространяется).

Фононы описываются той же функцией распределения Бозе-Эйнштейна, что и

фотоны

$$f(E) = \frac{1}{e^{\varepsilon_\phi/kT} - 1} = \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \quad (3.9)$$

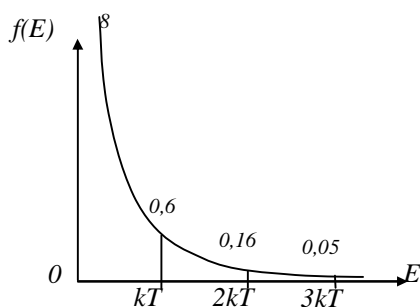


Рис.3.4

График функции распределения  $f(E)$  фононов по энергиям показан на рис. 3.4. Из графика видно, что при данной температуре  $T$  в решетке возбуждаются все нормальные колебания вплоть до колебаний с энергией  $\hbar\omega \approx kT$ ; колебания с более высокими частотами, которым отвечают кванты энергий  $\hbar\omega > kT$ , практически не возбуждаются. Приблизительно можно считать, что при температуре  $T < \theta_D$  в твердом теле возбуждаются нормальные колебания вплоть до частоты  $\omega$ , которой соответствует энергия  $\hbar\omega \approx kT$ .

Согласно определению, функция распределения  $f(E)$  выражает среднее число фононов, обладающих энергией  $\varepsilon_\phi = \hbar\omega$ . Поэтому, умножая (3.9) на  $\hbar\omega$ , получим среднюю энергию  $\langle E_{н.к.} \rangle$  возбужденного колебания, имеющего частоту  $\omega$ .

$$\langle E_{н.к.} \rangle = \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \quad (3.10)$$

В зависимости от степени возбуждения нормального колебания оно может “испускать” то или иное число одинаковых фононов. Так если нормальное колебание возбуждено до 3-го уровня (рис.3.3), то его энергия  $E_3 = (3 + 1/2)\hbar\omega$ ; это значит, что данное нормальное колебание “породило” три одинаковых фонона с энергией  $\varepsilon_\phi = \hbar\omega$  каждый.

Дискретность дебаевских тепловых колебаний проявляется при температурах ниже характеристической температуры ( $T < \theta_D$ ). При температуре абсолютного нуля особым состоянием движения является так называемое **нулевое движение**, особенность которого состоит в том, что оно не имеет дискретных характеристик, квазичастицы при этом как бы отсутствуют.

Свойства частиц и квазичастиц твёрдого тела и характер его нулевого движения и определяют так называемый **энергетический спектр** твёрдого тела.

### 3.4. Теплоемкость твердого тела

Согласно классическим представлениям кристалл, состоящий из  $N$  атомов, является системой с  $3N$  колебательными степенями свободы, на каждую из которых приходится в среднем одинаковая энергия, равная  $kT$  ( $1/2 kT$  в виде кинетической и  $1/2 kT$  в виде потенциальной энергии). Внутренняя энергия одного моля твёрдого тела, следовательно, равна  $U = 3kT \cdot N_A = 3R$ . ( $k$  – постоянная Больцмана,  $N_A$  – число Авогадро,  $R$  – универсальная газовая постоянная). Отсюда для молярной теплоёмкости твёрдого тела имеем:

$$C = \frac{dU}{dT} = 3R = 25 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Заметим, что для твёрдых тел речь идёт о молярной теплоёмкости при постоянном объёме  $C_V$ .

Действительно, французские физики Дюлонг и Пти (1819 г.) опытным путём установили, что теплоёмкость всех твёрдых тел не зависит от температуры и примерно равна 25 Дж/(моль·К). Это утверждение носит название **закона Дюлонга и Пти**. Дальнейшие исследования показали, что теплоёмкость твёрдых тел не зависит от температуры только в области высоких температур ( $T/\theta > 1$ ) и уменьшается с понижением температуры  $T$  (рис.3.5). С позиции классической теории нельзя объяснить зависимость теплоёмкости от температуры.

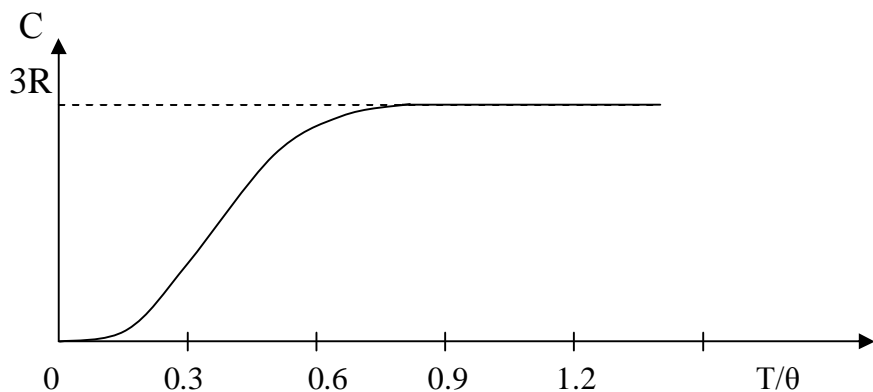


Рис.3.5

Теория теплоёмкости кристаллических тел была создана Эйнштейном и Дебаем. Основные положения теории базировались на модели твёрдого тела, по которой решётка из  $N$  атомов отождествлялась с системой  $N$  **независимых** гармонических квантовых осцилляторов, колеблющихся с **одинаковой частотой**, – по Эйнштейну и **зависимых** квантовых осцилляторов, колеблющихся с **разными частотами**, – по Дебаю. При определённой температуре в кристалле устанавливается система  $3N$  колебаний. Эти колебания, достигнув поверхности кристалла, отражаются от неё и образуют стоячие волны, связанные с размером кристалла и его упругими свойствами. Число независимых стоячих волн в твёрдом теле равно  $3N$ . Рассмотрим вывод теплоёмкости по Дебаю.

Внутренняя энергия твёрдого тела  $U$  складывается из энергии нормальных колебаний решетки. Число нормальных колебаний, приходящихся на спектральный участок  $d\omega$  равно  $g(\omega)d\omega$  (3.3). Умножая это число на среднюю энергию нормального колебания (3.10), получим суммарную энергию нормальных колебаний, заключённых в интервале  $d\omega$

$$dU = \langle E_{\text{н.к.}} \rangle g(\omega)d\omega .$$

Проинтегрировав это выражение по всему спектру нормальных колебаний, т.е. в пределах от 0 до  $\omega_D$ , получим полную энергию тепловых колебаний решетки твёрдого тела.

$$U = \int_0^{\omega_D} \langle E_{\text{н.к.}} \rangle g(\omega)d\omega .$$

Подставив в это выражение  $g(\omega)$  из (3.7) и  $\langle E_{\text{н.к.}} \rangle$  из (3.10), получим

$$U = \frac{9N}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar\omega^3 d\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} . \quad (3.11)$$

Перейдем к безразмерной величине  $x = \hbar\omega/kT$  и к числу атомов в 1 моль. Тогда (3.11) переписывается следующим образом:

$$U = U_0 + 9R\theta_D \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^4 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}, \quad (3.12)$$

где  $U_0 = 9R\theta/8$  – нулевая энергия одного моля кристалла.

Теплоемкость одного моля кристалла по Дебаю

$$C_v = 3R \left[ 12 \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} - \frac{3(\theta_D/T)}{e^{\theta_D/T} - 1} \right]. \quad (3.13)$$

Основным вопросом теории теплоемкости является зависимость  $C_v(T)$ . Рассмотрим этот вопрос для двух областей температур.

#### Область низких температур ( $T \ll \theta_D$ )

Для таких температур верхний предел интегрирования в (3.12) можно заменить

бесконечностью. Тогда  $\int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}$  и получим

$$U = U_0 + \frac{3\pi^4}{5} R\theta_D \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^4$$

Дифференцируя по  $T$ , найдем  $C_v$ :

$$C_v = \frac{12\pi^4}{5} R \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \sim T^3. \quad (3.14)$$

Мы получили так называемый **закон Дебая**, согласно которому в области низких температур теплоемкость решетки изменяется пропорционально кубу температуры.

#### Область высоких температур ( $T \gg \theta_D$ )

Для таких температур величина  $x$  в (3.12) мала, вследствие чего в разложении экспоненты  $e^x = 1+x+\dots$  можно ограничиться первыми двумя членами. Тогда

$$U = U_0 + 9R\theta_D \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^4 \int_0^{\theta_D/T} x^2 dx = 3RT \sim T$$

Теплоемкость кристалла  $C_v = \frac{dU}{dT} = 3R = 25 \text{ Дж}/(\text{моль К})$ .

Последнее соотношение выражает закон Дюлонга и Пти.

Между областями низких и высоких температур лежит достаточно широкая область так называемых средних температур, в которой происходит постепенный переход от закона Дебая к закону Дюлонга и Пти. Это наиболее сложная для анализа область температур, в которой теплоемкость рассчитывается по формуле (3.13).

Таким образом, общая картина температурной зависимости теплоемкости кристаллических тел может быть качественно объяснена следующим образом:

В области низких температур ( $T \ll \theta_D$ ) внутренняя энергия тела с увеличением температуры повышается, во-первых, вследствие роста степени возбуждения каждого нормального колебания, т.е. роста их средней энергии  $E_{н.к.}$ , пропорциональной  $T$ ; во-вторых, вследствие включения в колебательный процесс всё новых и новых нормальных колебаний, вызывающих повышение энергии пропорционально  $T^3$ . Энергия решетки в целом растет пропорционально  $T^4$ , а теплоемкость – пропорционально  $T^3$  (закон Дебая).

По мере приближения к температуре Дебая второй механизм постепенно уменьшает свой вклад во внутреннюю энергию тела и зависимость  $U$  от  $T$  ослабляется. При температуре Дебая возбуждается уже весь спектр нормальных колебаний решетки, поэтому второй механизм роста энергии в этом случае выключается полностью, работает лишь первый механизм, вызывая рост энергии, пропорциональный  $T$  и независимость  $C_V$  от  $T$  (закон Дюлонга и Пти).

В целом, согласие теории Дебая с экспериментом вполне удовлетворительное не только с качественной, но и с количественной стороны. Однако и эта теория является приближенной и хорошо подходит только для описания тел с простыми кристаллическими решетками. Для точного описания тел с более сложной структурой она неприменима.

### 3.5. Тепловое расширение твердых тел

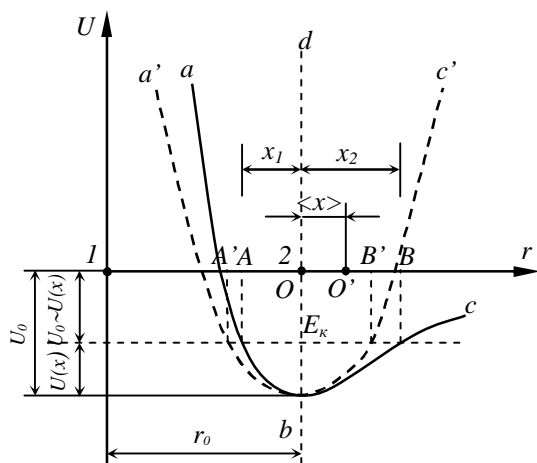


Рис.3.6

С точки зрения гармонического приближения, лежащего в основе теории теплоемкости твердых тел, оказалось невозможным объяснить ряд хорошо известных явлений: тепловое расширение твердых тел и их теплопроводность.

Обратимся к кривой зависимости потенциальной энергии взаимодействия частиц твердого тела от расстояния между ними (рис.3.6). При абсолютном нуле частицы располагаются на расстояниях  $r_0$ , отвечающих минимуму энергии взаимодействия  $U_0$  (на дне потенциальной ямы  $abc$ ). Эти расстояния определяют размер тела при абсолютном нуле. С

повышением температуры частицы начинают колебаться около положений равновесия  $O$ . Допустим, что колеблется лишь частица 2. Колеблющаяся частица обладает кинетической энергией, достигающей наибольшего значения в момент прохождения положения равновесия  $O$ .

На рис.3.6 энергия  $E_k$  отложена от дна потенциальной ямы. При движении частицы 2 влево от положения равновесия кинетическая энергия расходуется на преодоление сил отталкивания от частицы 1 и переходит в потенциальную энергию взаимодействия частиц. Отклонение влево происходит до тех пор, пока вся кинетическая энергия частицы  $E_k$  не перейдет в потенциальную энергию.

Последняя увеличится на величину  $U(x)=E_k$  и станет равной  $-(U_0-U(x))$ , а частица 2 сместится предельно влево на расстояние  $x_1$ . При движении частицы 2 вправо от положения равновесия кинетическая энергия расходуется на преодоление ею сил притяжения к частице 1 и также переходит в потенциальную энергию взаимодействия частиц. В точке В, отстоящей от положения равновесия на расстоянии  $x_2$ , вся кинетическая энергия  $E_k$  переходит в потенциальную, вследствие чего последняя опять увеличивается на величину  $U(x)=E_k$  и становится равной  $-(U_0-U(x))$ .

Если бы частица 2 совершала чисто гармонические колебания, то следуя закону Гука, сила  $f(x)$ , возникающая при её отклонении от положения равновесия на расстояние  $x$ , была бы строго пропорциональна этому отклонению и направлена к положению равновесия

$$f = -\beta x \quad (3.16)$$

Изменение потенциальной энергии  $U(x)$  частицы описывалось бы при этом параболой  $a'bc'$  (рис.3.6), уравнением которой является

$$U(x) = \beta x^2 / 2 \quad (3.17)$$

Эта парабола симметрична относительно прямой  $bd$ , параллельной оси  $U$  и отстоящей от нее на расстоянии  $r_0$ . Поэтому отклонения  $x_1$  и  $x_2$  были бы одинаковыми по величине и середина размаха колебаний  $A'B'$  совпадала бы с положением равновесия  $O$ . Нагревание тела в этом случае не могло бы вызвать его расширения, так как с увеличением температуры происходило бы лишь увеличение амплитуды колебаний частиц, а средние расстояния между ними оставались бы неизменными.

В действительности же потенциальная кривая  $abc$  является, как видно из рис.3.6, несимметричной относительно прямой  $bd$ . Это означает, что колебания частиц в твердом теле являются ангармоническими. Для учета асимметрии потенциальной кривой необходимо в уравнение (3.17) ввести дополнительный член  $-gx^3/3$ , выражающий эту асимметрию. Тогда уравнения (3.16) и (3.17) примут вид:

$$U(x) = \frac{\beta x^2}{2} - \frac{gx^3}{3} \quad (3.18)$$

$$f(x) = -\frac{\partial U}{\partial x} = -\beta x + gx^2 \quad (3.19)$$

Несимметричный характер потенциальной кривой приводит к тому, что отклонения частицы 2 вправо и влево оказываются неодинаковыми ( $x_2 > x_1$ ). Вследствие этого среднее положение частицы 2 (точка  $O'$ ) уже не совпадает с положением равновесия (точкой  $O$ ), а смещается вправо. Это соответствует увеличению среднего расстояния между частицами на величину  $\langle x \rangle$ .

Таким образом, при нагревании объемное расширение тела объясняется увеличением средних расстояний между частицами, а не увеличением амплитуды колебаний частиц около своих положений равновесия.

Произведем оценку коэффициента теплового расширения  $\alpha$ . Среднее значение силы, возникающей при смещении частицы 2 от положения равновесия, запишется

согласно (3.19) соотношением

$$\langle f \rangle = -\beta \langle x \rangle + g \langle x^2 \rangle.$$

При свободных колебаниях  $\langle f \rangle = 0$ , поэтому  $g \langle x^2 \rangle = \beta \langle x \rangle$ . Отсюда находим

$$\langle x \rangle = \frac{g \langle x^2 \rangle}{\beta}. \quad (3.20)$$

С точностью до величины второго порядка малости потенциальная энергия колеблющейся частицы определяется соотношением (3.18), а ее среднее значение

$$\langle U(x) \rangle \approx \frac{\beta \langle x^2 \rangle}{2}. \quad \text{Отсюда находим} \quad \langle x^2 \rangle \approx \frac{2 \langle U(x) \rangle}{\beta}.$$

Подставляя эту формулу в (3.20), получим для величины среднего расстояния между частицами выражение:  $\langle x \rangle = \frac{2g \langle U(x) \rangle}{\beta^2}$ . Помимо потенциальной энергии

$U(x)$  колеблющаяся частица обладает кинетической энергией  $E_k$ , причем  $\langle U(x) \rangle = \langle E_k \rangle$ . Полная энергия частицы  $E = \langle E_k \rangle + \langle U(x) \rangle = 2 \langle U(x) \rangle$ . Это позволяет величину  $\langle x \rangle$  переписать в следующем виде:  $\langle x \rangle = gE / \beta^2$ .

Относительное линейное расширение, представляющее собой отношение изменения среднего расстояния  $\langle x \rangle$  между частицами к нормальному расстоянию

между ними, равно  $\frac{\langle x \rangle}{r_0} = \frac{g}{\beta^2 r_0} E$ , а коэффициент линейного расширения определяется как  $\alpha = \frac{1}{r_0} \frac{d \langle x \rangle}{dT} = \frac{g}{\beta^2 r_0} \frac{dE}{dT} = \chi C_v$  (3.21),

Где  $\chi = \frac{g}{\beta^2 r_0}$ , а  $C_v = \frac{dE}{dT}$  – теплоемкость, отнесенная к одной частице.

Таким образом, коэффициент линейного расширения  $\alpha$  оказывается пропорциональным теплоемкости тела.

1) В области высоких температур энергия линейно колеблющихся частиц равна  $E = kT$ , отнесенная к одной частице теплоёмкость  $C_v = k$ , поэтому коэффициент расширения линейной цепочки атомов будет равен

$$\alpha = \chi C_v = \frac{gk}{\beta^2 r_0}. \quad (3.22)$$

Подстановка числовых значений  $g$ ,  $k$ ,  $\beta$ , и  $r_0$  для различных твердых тел дает для  $\alpha$  величину порядка  $10^{-4} - 10^{-5}$ , что удовлетворительно согласуется с опытом. Опыт подтверждает также, что в области высоких температур  $\alpha$  практически не зависит от температуры.

2) В области низких температур  $\alpha$  ведет себя подобно  $C_v$ : уменьшается с понижением температуры и при приближении к абсолютному нулю стремится к нулю.

В заключение отметим, что формула, подобная (3.22) была впервые предложена для металлов Грюнайzenом и имела вид

$$\alpha = \gamma \cdot \eta \cdot C_V / 3V$$

где  $\eta$  – коэффициент сжимаемости металла,  $V$  – атомный объем,  $\gamma$  – постоянная Грюнайзена, колеблющаяся для разных металлов от 1,5 до 2,5.

### 3.6. Теплопроводность диэлектриков (решеточная теплопроводность)

Вторым эффектом, обусловленным ангармоническим характером колебаний атомов, является тепловое сопротивление твердых тел. Оно не могло бы возникнуть, если бы атомы совершали строго гармонические колебания, распространяющиеся в решетке в виде не взаимодействующих между собой упругих волн. Отсутствие взаимодействия между волнами позволяло бы им распространяться в кристалле, не встречая сопротивления. Если бы в таком кристалле можно было создать разность температур, то колеблющиеся с большими амплитудами атомы горячего конца передавали бы свою энергию соседним атомам, и фронт тепловой волны распространялся бы вдоль кристалла со скоростью звука. Эта волна не встречала бы никакого сопротивления и поток энергии мог бы достигать сколь угодно большой величины; теплопроводность такого кристалла была бы бесконечно большой.

В реальных кристаллах при не слишком низких температурах колебания атомов носят ангармонический характер, учитываемый в (3.19) вторым слагаемым. Появление ангармоничности приводит к тому, что нормальные колебания решетки перестают быть независимыми и при встречах взаимодействуют друг с другом, обмениваясь энергией и меняя направление своего распространения. Именно вследствие протекания таких процессов взаимодействия упругих волн становится возможной передача энергии от колебаний одной частоты к колебаниям другой частоты и установление в кристалле теплового равновесия.

Описание процесса рассеяния нормальных колебаний друг на друге удобно вести на языке фононов, рассматривая термически возбужденный кристалл как заполненный фононами ящик. Ангармоническое приближение эквивалентно введению взаимодействия между фононами, в результате которого могут происходить процессы расщепления фонона на два и более и образование одного фонона из двух. Такие процессы принято называть фонон-фононным рассеянием. Вероятность их протекания характеризуют эффективным сечением рассеяния  $\sigma_\phi$ . Если по отношению к процессам рассеяния фонон представлять в виде шарика радиусом  $r_\phi$ , то  $\sigma_\phi = \pi r_\phi^2$ . Рассеяние фонона фононом может произойти лишь в том случае, если они сближаются на расстояние, при котором их эффективные сечения начинают перекрываться. Так как рассеяние появляется в результате ангармоничности колебаний атомов, количественной мерой которой является коэффициент ангармоничности  $g$ , то естественно положить радиус эффективного сечения фонона пропорциональным  $g$ :  $\sigma_\phi \sim g^2$ .

Зная эффективное сечение рассеяния  $\sigma_\phi$ , можно вычислить длину свободного пробега  $\langle \lambda_\phi \rangle$  фононов, т.е. среднее расстояние, которое они проходят между двумя последовательными актами рассеяния. Расчет показывает, что



$$\langle \lambda_{\phi} \rangle = \frac{1}{n_{\phi} \sigma_{\phi}} \sim \frac{1}{n_{\phi} g^2}, \quad (3.23)$$

где  $n_{\phi}$  – концентрация фононов.

В соответствии с теорией явлений переноса в обычных газах запишем формулу для коэффициента теплопроводности фоновый газ в виде:

$$\chi_{\text{реш}} = \frac{1}{3} V \langle \lambda_{\phi} \rangle C_v,$$

где  $V = V_{\text{ЗВ}}$  – скорость фононов,  $\langle \lambda_{\phi} \rangle$  – длина свободного пробега фононов,  $C_v$  – теплоёмкость фоновый газ единицы объёма кристалла.

Подставив сюда  $\langle \lambda_{\phi} \rangle$  из (3.23), найдем

$$\chi_{\text{реш}} \sim \frac{C_v V}{n_{\phi} g^2}. \quad (3.24)$$

Проанализируем поведение  $\chi_{\text{реш}}$ , определяемой формулой (3.24) в области высоких и низких температур.

1) В области высоких температур  $n_{\phi} \sim T$ , поэтому

$$\chi_{\text{реш}} \sim \frac{C_v V}{T g^2}. \quad (3.25)$$

Так как в этой области  $C_v$  практически не зависит от  $T$ , то коэффициент теплопроводности решетки должен быть обратно пропорциональным абсолютной температуре, что качественно согласуется с опытом. В (3.25) входят также коэффициент ангармоничности  $g$  и скорость звука  $V$ , которые существенно зависят от жесткости связи, действующей между частицами твердого тела. С уменьшением жесткости связи величина  $V$  уменьшается, а величина  $g$  увеличивается, так как ослабление связи приводит к возрастанию (при данной температуре) амплитуды тепловых колебаний и более сильному проявлению их ангармонического характера. Оба эти фактора согласно формуле (2.25) должны вызывать уменьшение  $\chi_{\text{реш}}$ . Это также подтверждается опытом. Более детальный анализ показывает, что  $\chi_{\text{реш}}$  также сильно зависит от массы частиц, уменьшаясь с её ростом. Поэтому у кристаллов с легкими частицами и жесткими связями решеточная теплопроводность  $\chi_{\text{реш}}$  достигает очень больших значений. Например, у алмаза при комнатной температуре  $\chi_{\text{реш}} = 550$  Вт/(м·К), что выше теплопроводности самого теплопроводного металла – серебра (407 Вт/(м·К)).

2) При температурах ниже дебаевской температуры концентрация фононов резко уменьшается при понижении  $T$ , вследствие чего их длина свободного пробега резко возрастает и при  $T < \theta_D/20$  достигает величины, сравнимой с размерами кристалла. Поскольку стенки кристалла обычно плохо отражают фононы, дальнейшее понижение температуры не приводит к увеличению  $\langle \lambda_{\phi} \rangle$ , так как последняя определяется просто размерами кристалла. Температурная зависимость теплопроводности решетки в этом диапазоне температур определяется зависимостью от  $T$  теплоемкости кристалла  $C_v$ . Так как в области низких температур  $C_v \sim T^3$ , то и  $\chi_{\text{реш}} \sim T^3$ , что качественно подтверждается опытом.

Качественная зависимость решеточной теплопроводности  $\chi_{\text{реш}}$  от температуры приведена на рис. 3.9. В области низких температур  $\chi_{\text{реш}} \sim T^3$ . По мере увеличения температуры растет концентрация фононов, что само по себе должно приводить к

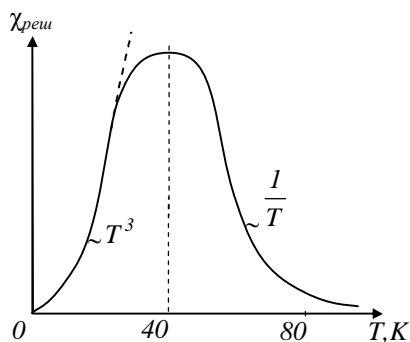


Рис. 3.9

росту  $\chi_{\text{реш}}$ . Однако, повышение концентрации фононов  $n_{\text{ф}}$  сопровождается усилением интенсивности фонон-фононного рассеяния и уменьшением  $\langle \lambda_{\text{ф}} \rangle$ , что должно приводить к падению  $\chi_{\text{реш}}$ . При невысоких концентрациях фононов  $n_{\text{ф}}$  основное значение имеет первый фактор и  $\chi_{\text{реш}}$  растет с ростом  $T$ ; начиная же с некоторых концентраций фононов  $n_{\text{ф}}$  главное значение приобретает второй фактор и  $\chi_{\text{реш}}$ , пройдя через максимум, падает с ростом  $T$ . В области высоких температур это падение происходит примерно обратно пропорционально  $T$  ( $\chi_{\text{реш}} \sim 1/T$ ).

## 4. Зонная теория твёрдых тел

### 4.1. Модель свободных электронов

Любые свойства кристалла определяются характером взаимодействия всех его частиц. Каждая частица, входящая в  $1 \text{ см}^3$  кристалла, взаимодействует с  $10^{23} - 10^{24}$  частиц, причём все они находятся в непрерывном и сложном движении. Как известно, состояние любой квантовой частицы можно определить, решая соответствующее уравнение Шредингера. В случае взаимодействия всех составляющих кристалл частиц такая задача неразрешима. Она упрощается тем, что при описании ряда свойств кристалла нужно знать только состояние его валентных электронов. Таким образом, благодаря упрощениям многоэлектронная задача сводится к одноэлектронной задаче о движении одного электрона в так называемом самосогласованном поле кристалла.

Упрощения сводятся к следующим положениям: 1) поскольку скорость ядер атомов много меньше скорости электронов, то движение ядер не учитывается, а рассматривается только движение электронов в поле неподвижных ядер; 2) медленное движение ядер можно рассматривать в усреднённом поле, создаваемом средним пространственным распределением заряда электронов; 3) взаимодействие одного электрона с остальными электронами рассматривается как взаимодействие этого электрона с самосогласованным полем, образованным усредненным пространственным распределением заряда электронов. В результате этих упрощений уравнение Шредингера разрешимо, его решение дает значения энергии электронов в кристалле. Модель свободных электронов, разработанная Друде и Лоренцем, явилась первой удачной попыткой объяснения электрических и магнитных свойств твёрдых тел (в первую очередь, металлов), но она не давала ответа на вопрос: почему одни твёрдые тела являются проводниками, другие –

изоляторами. Дальнейшим этапом в развитии электронной теории явилась **зонная теория** твёрдых тел, развитая Зоммерфельдом и другими учеными.

#### 4.2. Расщепление энергетических уровней изолированного атома в зоны при образовании кристалла

Как известно, изолированный атом представляет собой потенциальную яму, в которой электрон может занимать одно из ряда дискретных энергетических состояний. Рассмотрим энергетическую схему изолированного атома натрия ( $Z = 11$ ). Зависимость потенциальной энергии  $U$  электрона от расстояния  $r$  до ядра показана на рис.4.1 сплошной линией.

Горизонтальные линии соответствуют полной энергии  $E$  электрона. 11 электронов в основном состоянии атома натрия распределяются по энергетическим уровням в соответствии с принципом Паули следующим образом: в состоянии 1s находится 2 электрона с противоположно направленными спинами, в состоянии 2s – 2 электрона, 2p – 6 электронов, 3s – 1 электрон. Этот последний электрон слабо связан с ядром и носит название валентного электрона. Уровни 1s, 2s, 2p у атома натрия укомплектованы полностью; уровень 3s – наполовину; уровни, расположенные выше 3s, свободны.

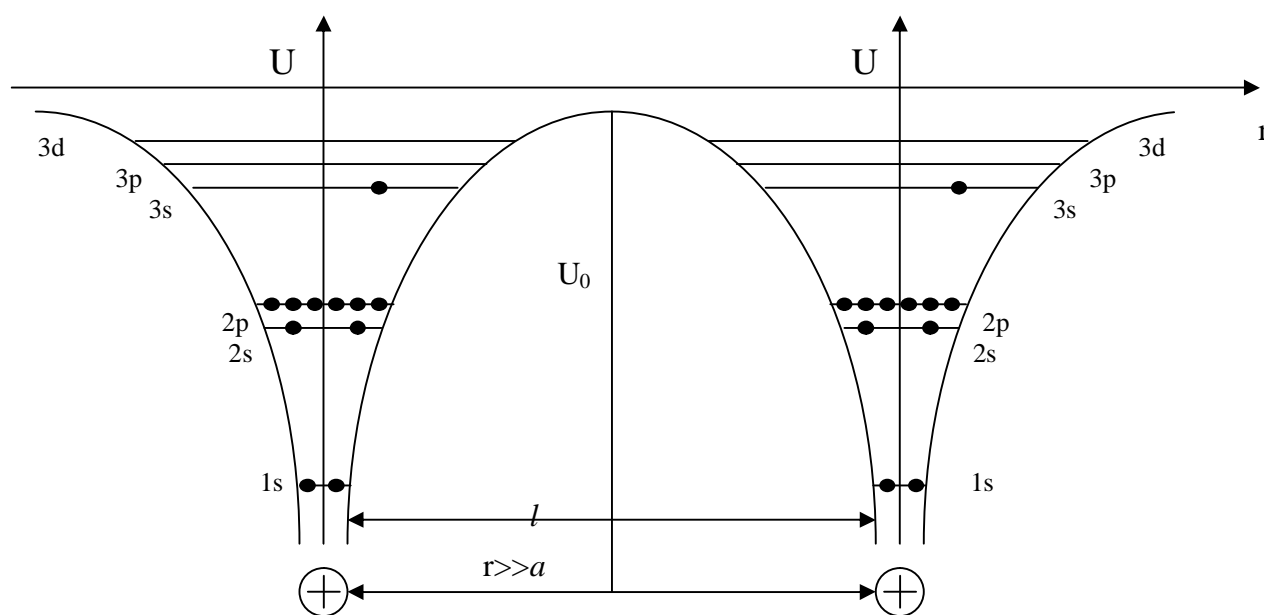


Рис. 4.1

Если сблизить два изолированных атома до таких расстояний, что взаимодействие между ними ещё не проявляется ( $r > 10^{-9}$  м), то энергетические уровни электронов в атомах остаются без изменений. Изолированные атомы отделены друг от друга потенциальными барьерами шириной  $l \gg a$ , где  $a$  – постоянная кристаллической решётки. Высота барьера для электронов, находящихся на разных уровнях, различна. Потенциальный барьер препятствует свободному переходу электронов от одного атома к другому. Расчёт показывает, что при  $r = 3$  нм, переход 3s – электрона от атома к атому может осуществиться в среднем один раз за  $10^{20}$  лет.

В кристаллах атомы расположены на расстояниях  $r < 10^{-9}$  м (постоянная решётки у натрия  $a=0,43$  нм) и поэтому между ними существует сильное взаимодействие. Сближение  $N$  атомов [ $N=(10^{23} - 10^{24}) \text{ см}^{-3}$ ] оказывает двойное действие на потенциальный барьер: оно уменьшает его толщину до значения  $l \sim a$  и понижает высоту (рис.4.2). Для электронов в 3s-состоянии высота барьера оказывается ниже первоначального положения 3s-уровня в атоме

натрия, поэтому валентные электроны этого уровня получают возможность практически беспрепятственно переходить от одного атома к другому. Они теперь не локализованы в конкретном атоме. Скорость передвижения электронов примерно равна  $10^5$  м/с. Расчет показывает, что валентный электрон принадлежит конкретному атому в течение  $10^{-15}$  с. Переход электрона от атома к атому происходит без изменения его энергии. Всё это соответствует состоянию полного обобществления валентных электронов в решётке. Такие обобществлённые электроны называют обычно **свободными**, а их совокупность – **электронным газом**.

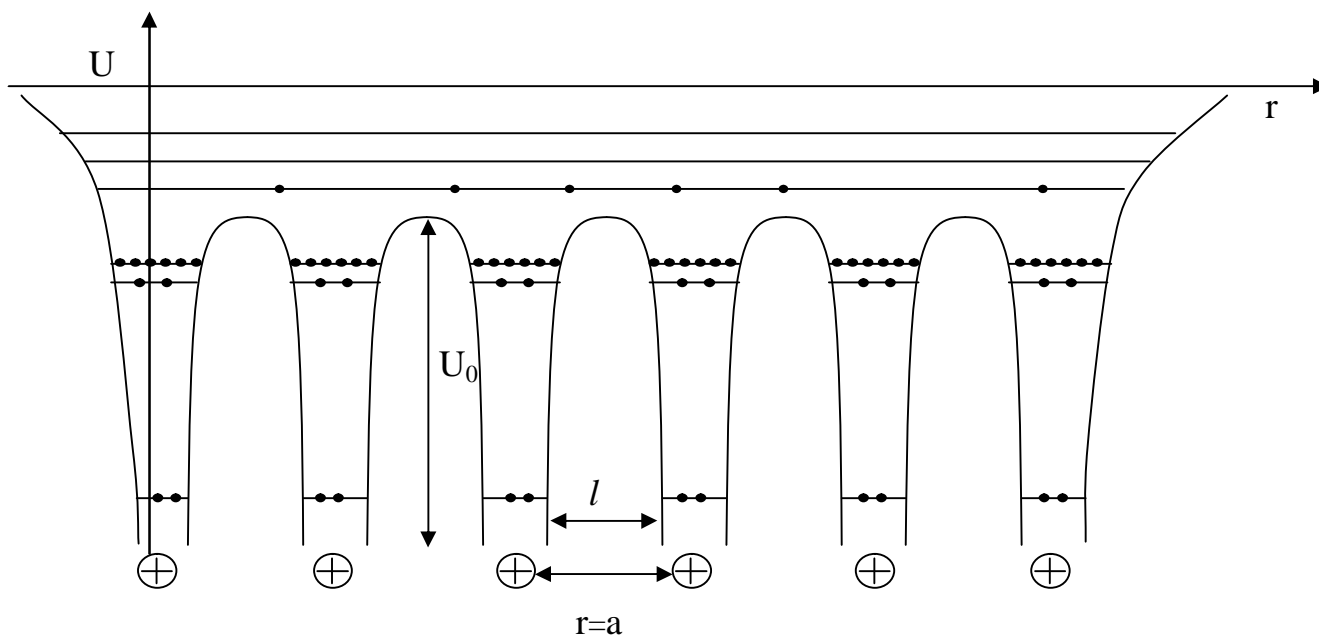


Рис. 4.2

При образовании кристалла происходит не только уменьшение высоты и ширины потенциального барьера, но и качественное изменение энергетических уровней электронов. Для выяснения этого воспользуемся соотношением неопределённостей Гейзенберга:  $\Delta E \cdot \Delta t \geq h$ , где  $\Delta t$  – время нахождения электрона в энергетическом состоянии с энергией от  $E$  до  $E \pm \Delta E$ , а величина  $\Delta E$  определяет ширину энергетического уровня. В изолированном атоме электрон в основном состоянии может находиться сколь угодно долго, и поэтому ширина энергетического уровня  $\Delta E$  сколь угодно мала. В возбуждённом состоянии электрон находится в течение времени  $\Delta t = 10^{-8}$  с, при этом ширина возбуждённого энергетического уровня составляет для валентного электрона величину  $\Delta E = h / \Delta t = 6,63 \cdot 10^{-34} / (10^{-8} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19}) \sim 10^{-7}$  эВ.

Рассмотрим возможность оценки ширины  $\Delta E$  разрешённых энергий валентного электрона в кристалле. Для простоты предположим, что потенциальный барьер, разделяющий атомы в кристалле, имеет прямоугольные стенки (рис.4.3). Квантовая механика приводит к возможности прохождения частиц через потенциальный барьер, причём, прозрачность барьера  $D$  зависит от высоты  $(U_0 - E)$  и ширины  $l$  потенциального барьера, согласно формуле

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{2l}{\hbar} \sqrt{2m(U_0 - E)}\right). \quad (4.1)$$

В формуле (4.1) параметр  $D_0$  по порядку величины равен единице. Для случая валентных электронов примем следующие данные:

масса электрона  $m = 9.1 \cdot 10^{-31}$  кг;      полная энергия  $E = 10$  эВ;  
 ширина барьера  $l = 10^{-10}$  м;      высота барьера  $U_0 - E = 10$  эВ.

Если принять, что скорость теплового движения  $V$  электрона в кристалле равна  $10^5$  м/с, то за одну секунду электрон  $\nu_0 = V/r$  раз ударится о барьер (правильнее говорить о том, что электрон-волна будет отражаться от потенциального барьера). Тогда частота просачивания электрона через потенциальный барьер определится как  $\nu = \nu_0 D = VD/r$ .

Отсюда время принадлежности валентного электрона конкретному атому равно

$$\tau = \frac{l}{v} = \frac{r}{V} \exp\left(\frac{2l}{\hbar} \sqrt{2m(U_0 - E)}\right). \quad \text{Подстановка всех числовых значений в}$$

последнее выражение даёт величину для  $\tau = 10^{-15}$  с. Применяя снова соотношение неопределённостей, для ширины зоны дозволённых уровней  $\Delta E$  получим значение  $\approx 1$  эВ.

Таким образом, в кристалле возникает зона дозволённых значений энергии валентного электрона в  $10^7$  раз шире, чем у этого же электрона в изолированном атоме (рис.4.4). В данном случае говорят, что энергетический уровень электрона в изолированном атоме при образовании кристалла расщепляется в зону.

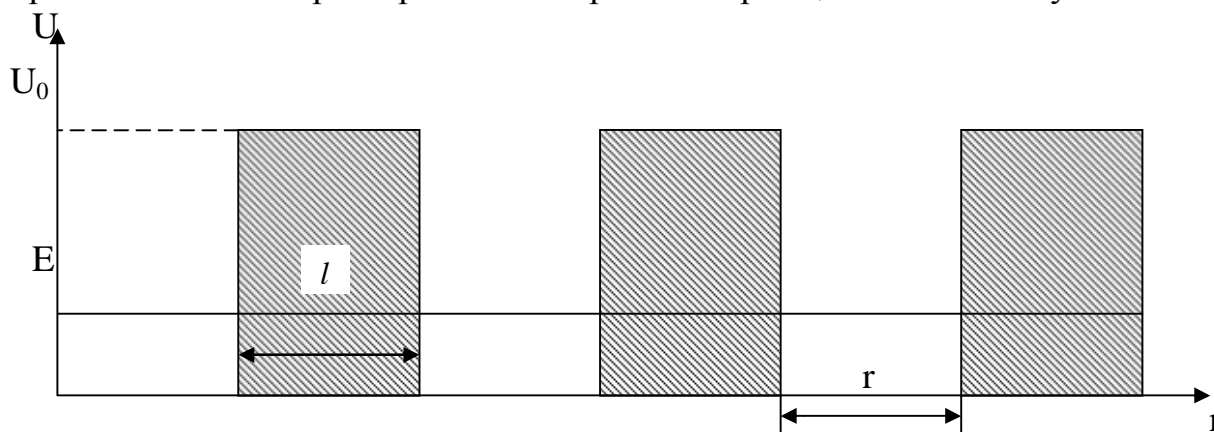


Рис. 4.3

Вследствие резкого уменьшения толщины и высоты потенциального барьера при сближении атомов свободу перемещения по кристаллу получают не только валентные электроны, но и электроны, расположенные на других энергетических

уровнях атомов. Перемещение происходит путем туннельного перехода их сквозь потенциальные барьеры, отделяющие соседние атомы.

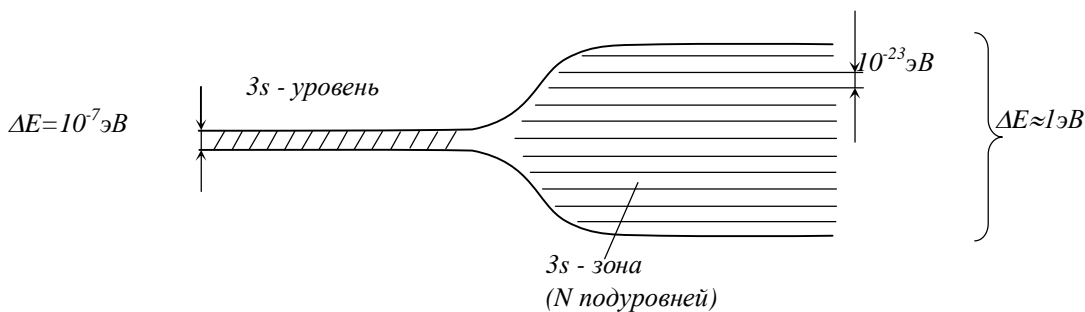


Рис. 4.4

Чем тоньше и ниже эти потенциальные барьеры, тем полнее осуществляется обобществление электронов. Но чем меньше энергия электрона в атоме, тем больше он связан с ядром, тем больше для него размеры потенциальных барьеров. Так для электронов 1s-состояния время принадлежности конкретному атому составляет уже  $\tau \sim 10^{20}$  лет, следовательно, они остаются в кристалле столь жёстко локализованными на определённых узлах кристаллической решётки, как и в изолированном атоме.

### 4.3. Распределение энергетических зон в твёрдом теле

Расщеплению в зоны подвержены не только энергетические уровни валентных электронов, а все без исключения уровни, как занятые электронами (нижние энергетические уровни), так и свободные от них (верхние уровни). Таким образом, вместо системы дискретных энергетических уровней, которыми характеризуется отдельный атом, в кристалле появляется система энергетических зон (рис. 4.5).

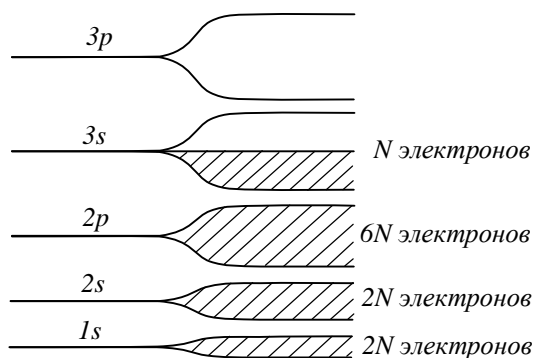


Рис. 4.5

(рис. 4.5).

Величина расщепления для разных уровней не одинакова. Сильнее видоизменяются уровни, заполненные в атоме валентными электронами. Степень расщепления уровней зависит от расстояния между атомами (рис. 4.6). В зависимости от конкретных свойств кристалла расстояние между соседними атомами может быть либо  $r_1$ , либо типа  $r_2$ . При расстоянии типа  $r_1$  между разрешёнными зонами имеется запрещённая зона. При расстоянии типа  $r_2$  происходит перекрывание соседних зон.

Ширина энергетической зоны не зависит от размеров кристалла, а определяется природой образующих кристалл атомов и строением кристалла.

Ширина энергетической зоны различна в разных направлениях, поскольку различны в этих направлениях межатомные расстояния.

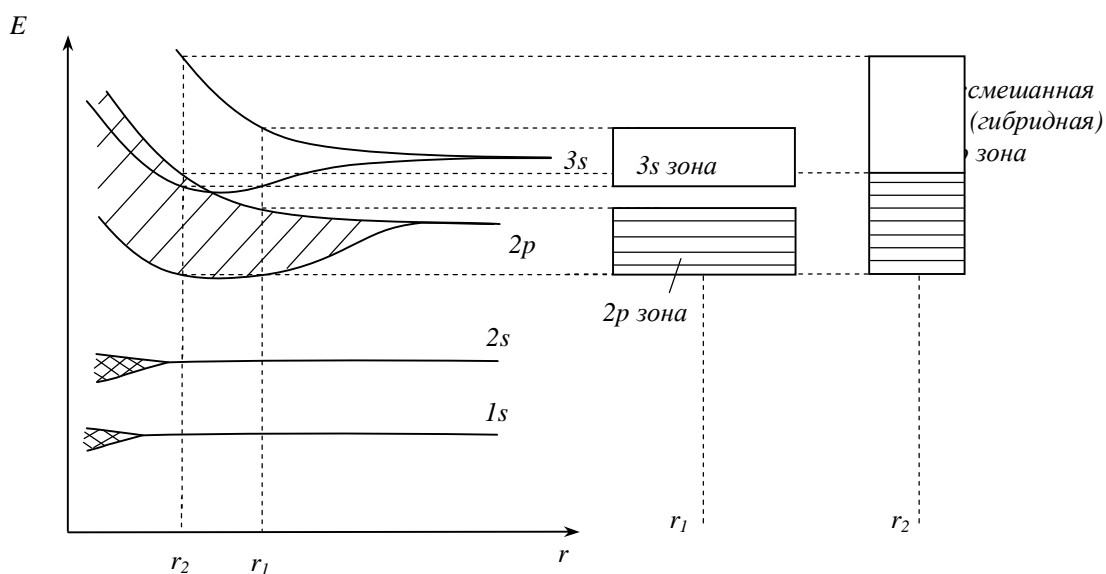


Рис.4.6

Энергетическая зона не является рядом непрерывных значений энергии, а представляет собой систему дискретных энергетических уровней. Число уровней в энергетической зоне равно произведению числа атомов в кристалле на число электронов, которые могут находиться на уровне с соблюдением принципа Паули. Таким образом зона, возникшая из одного уровня изолированного атома состоит из  $N$  подуровней ( $N = 10^{23} - 10^{24}$ ). При ширине зоны валентных электронов ( $3s$ -зона) равной  $1$  эВ расстояние между подуровнями в зоне составляет  $1 \text{ эВ} / 10^{23} = 10^{-23} \text{ эВ}$ . Оно настолько мало, что переход от уровня к уровню внутри зоны для валентного электрона можно считать практически непрерывным.

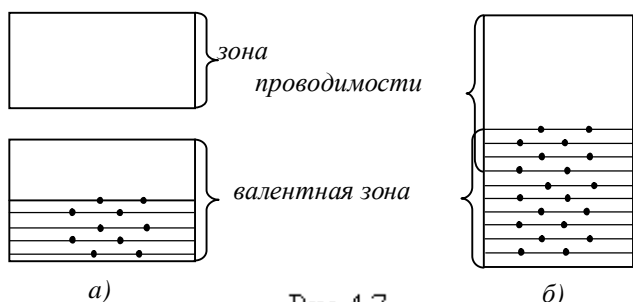
Каждая зона содержит ограниченное число энергетических уровней, вследствие чего может вместить ограниченное число электронов. На каждом уровне, следуя принципу Паули, может находиться  $2(2l+1)$  электронов ( $l$ -орбитальное квантовое число), а в зоне, следовательно,  $2N(2l+1)$  электронов. На рис.4.5 показано заполнение энергетических зон электронами для кристалла натрия. Так энергетическая зона  $1s$ , содержащая  $2N$  электронов;  $2s$ -зона, содержащая  $2N$  электронов;  $2p$ -зона, содержащая  $6N$  электронов, полностью укомплектованы.  $3s$ -зона заполнена электронами только наполовину (в ней  $N$  электронов займут  $N/2$  нижних подуровней).  $3p$ -зона и все вышележащие зоны свободны от электронов. Принято называть зону, заполненную валентными электронами, **валентной зоной**, а следующую за ней, свободную от электронов - **зоной проводимости**.

Поскольку нижние энергетические уровни полностью заполнены электронами, так что движение электронов по энергетическим подуровням зон невозможно (нет вакантных мест), то свойства твёрдых тел будут определяться только электронами

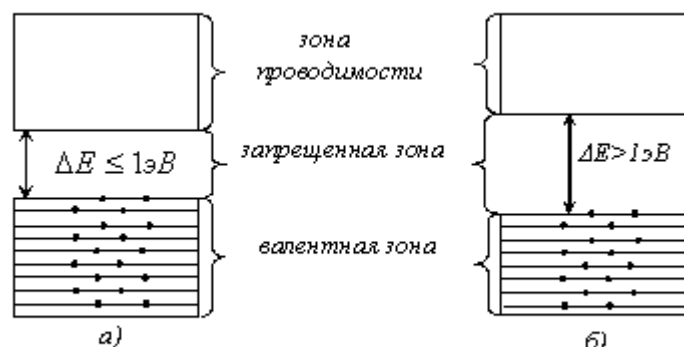
валентной зоны. Поэтому в дальнейшем речь пойдёт только о валентной зоне и зоне проводимости.

#### 4.4. Деление веществ на проводники, полупроводники, изоляторы

С точки зрения зонной теории различие электрических свойств твёрдых тел определяется двумя причинами: 1) характером расположения энергетических зон и 2) степенью заполнения зон электронами.



Зонная теория объясняет прежде всего степень заполнения электронами валентной зоны. Если валентная зона кристалла заполнена не полностью, то кристалл является проводником (рис.4.7а). Однако, проводником может оказаться и такой кристалл, валентная зона которого заполнена полностью, но зона проводимости перекрывает валентную зону (рис.4.7б).



Если в кристалле при температуре  $T=0$  валентная зона полностью занята электронами и отделена от зоны проводимости **запрещённой зоной**, ширина которой  $\leq 1$  эВ, то кристалл относится к полупроводникам (рис.4.8а). Если ширина запрещённой зоны по порядку величины больше 1 эВ, то вещество

относится к изоляторам (рис.4.8б).

Подобно тому, как в изолированном атоме электроны могут совершать переходы между энергетическими уровнями, электроны в кристалле могут переходить из одной зоны в другую (если там есть свободные места), а также совершать переходы с одного уровня на другой внутри самой зоны. Для перевода электрона с одного уровня на другой внутри зоны требуется энергия порядка  $10^{-23}$  эВ. Энергия, приобретаемая электронами на длине свободного пробега под действием внешнего электрического поля, составляет  $10^{-4} - 10^{-8}$  эВ. Этой энергии вполне достаточно лишь для переходов внутри зоны. Очевидно, что добавочный импульс за счёт внешнего электрического поля могут принять только электроны не полностью занятой валентной зоны. В кристалле появляется преимущественное движение электронов, обуславливающее появление электрического тока. Такие кристаллы должны быть хорошими проводниками, что и имеет место в действительности.



Внешнее поле, приложенное к полупроводнику, не способно поднять электроны в свободную зону. Внутри же валентной зоны, не имеющей ни одного свободного подуровня, оно может вызвать лишь перестановку электронов местами. Поэтому внешнее электрическое поле не способно привести к появлению направленного движения электронов. Вследствие этого полупроводники при  $T = 0$  практически не проводят электрический ток.

При температурах выше абсолютного нуля проводимость полупроводника может быть обусловлена переходами электронов между валентной зоной и зоной проводимости. Для этого электрон должен получить добавочную энергию, большую, чем ширина запрещенной зоны. Энергии теплового движения при температурах порядка комнатной оказывается уже достаточной для перевода некоторой части электронов из валентной зоны в зону проводимости. Эти электроны будут находиться в условиях, аналогичных тем, в которых находятся валентные электроны в металлах. Одновременно станет возможным переход электронов валентной зоны на ее освободившиеся верхние подуровни. Полупроводник приобретет способность проводить электрический ток.

Если же ширина запрещенной зоны велика ( $\Delta E > 1 \text{ эВ}$ ), то тепловое движение не сможет перевести в зону проводимости заметное число электронов. Кристалл остается диэлектриком и практически не проводит электрический ток.

## 5. МЕТАЛЛЫ

### 5.1. Теплоемкость электронного газа

Исходя из классических представлений об электронном газе, его молярная теплоемкость должна быть равна

$$C_e = 3R / 2. \quad (5.1)$$

Поскольку металл представляет собой совокупность решетки, в узлах которой находятся положительно заряженные атомные остатки, и электронного газа, то в области высоких температур теплоемкость металлов должна стремиться к величине:

$$C_{\text{МЕТ}} = C_{\text{РЕШ}} + C_e = 3R + 3R / 2 = 9R / 2.$$

Однако опыт показывает, что в области высоких температур теплоемкость металлов, как и всех твёрдых тел равна

$$C_{\text{МЕТ}} = C_{\text{ДИЭЛ}} = C_{\text{РЕШ}} = 3R.$$

Отсюда следует, что теплоемкость электронного газа пренебрежимо мала по сравнению с решеточной, которая обусловлена переносом тепла фононами. Это обстоятельство, совершенно непонятное с классической точки зрения, находит естественное объяснение в квантовой теории. Ранее мы показали, что электронный газ в металлах является вырожденным и описывается квантовой статистикой Ферми-Дирака. При повышении температуры металла тепловому возбуждению подвергаются не все электроны, а лишь незначительная доля их  $\Delta N$ , располагающаяся непосредственно вблизи уровня Ферми. Число таких электронов

определяется приближенным соотношением  $\Delta N \approx N \frac{kT}{2E_F}$ , где  $E_F$  – энергия Ферми.

Для меди при  $T \approx 300$  К и  $E_F = 7$  эВ,  $\Delta N/N = 0,002$ , т. е. менее 1 %.

Каждый электрон, подвергающийся тепловому возбуждению, поглощает энергию порядка  $kT$ , как и частица обычного газа. Энергия, поглощаемая всем электронным газом, равна произведению  $kT$  на число электронов  $\Delta N$ , испытывающих термическое возбуждение:

$$E_e \approx kT \Delta N \approx NkT \frac{kT}{2E_F}.$$

Теплоемкость электронного газа равна  $C_e = \frac{dE_e}{dT} \approx Nk \frac{kT}{E_F}$ .

Более строгий расчет приводит к следующему выражению для теплоёмкости электронного газа  $C_e$ :

$$C_e \approx \pi^2 Nk \frac{kT}{2E_F}. \quad (5.2)$$

Формулу (5.2) можно записать иначе:  $C_e = \frac{3\pi^2}{2} zR \frac{T}{T_F}$ , (5.3)

где величина  $z$  определяет число валентных электронов, приходящихся на каждый атом металла. Выражение (5.3) показывает, что величина теплоемкости электронного газа очень мала при любых температурах, так как температура  $T$  много меньше температуры Ферми  $T_F$ . Кроме того величина  $C_e$  линейно возрастает с увеличением температуры. Качественное сравнение решеточной теплоемкости металлов с теплоемкостью электронного газа при разных температурах показано на рис. 5.1.

Сравнивая также формулы (5.1) и (5.2), найдем отношение

$$\frac{C_e}{C_e^{кл}} \approx \pi \frac{kT}{E_F}. \quad (5.4)$$

Из формулы (5.4) видно, что теплоемкость вырожденного электронного газа в металле примерно во столько раз меньше теплоемкости невырожденного одноатомного газа, во сколько раз величина  $kT \ll E_F$ . Для нормальных температур

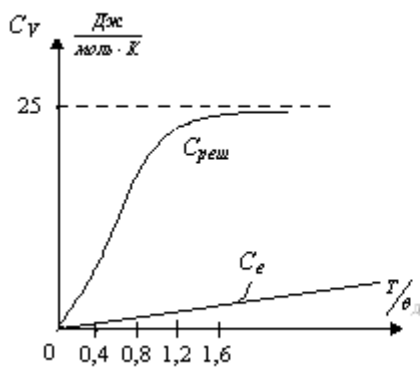


Рис.5.1

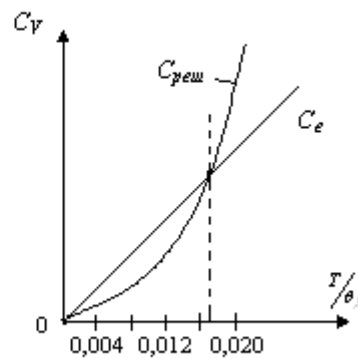


Рис.5.2

$$\frac{\pi kT}{E_F} \leq 1\%, \text{ поэтому } C_e \leq 0,01 C_e^{\text{кл}}.$$

Иначе обстоит дело в области низких температур, близких к абсолютному нулю. В этой области теплоемкость решетки с понижением температуры падает пропорционально  $T^3$  и вблизи абсолютного нуля может оказаться столь малой, что основное значение может приобрести теплоемкость электронного газа  $C_e$ , которая с понижением температуры падает значительно медленней, чем  $C_{\text{реш}}$ .

Из рис.5.2 видно, что вблизи абсолютного нуля теплоемкость электронного газа значительно выше теплоемкости решетки. При более высоких температурах быстро растущая теплоемкость решетки уже определяет в основном теплоемкость всего металла.

## 5.2. Теплопроводность металлов

Опыт показывает, что теплопроводность металлов значительно больше теплопроводности диэлектриков. В металлах в отличие от диэлектриков перенос тепла осуществляется не только фононами, но и свободными электронами. Поэтому теплопроводность металла  $\chi$  в общем случае складывается из теплопроводности решетки  $\chi_{\text{реш}}$ , обусловленной фононами, и теплопроводности  $\chi_{\text{эл.г.}}$ , обусловленной свободными электронами.

$$\chi_{\text{мет}} = \chi_{\text{реш}} + \chi_{\text{эл.г.}},$$

$$\chi_{\text{диэл}} = \chi_{\text{реш}},$$

$$\chi_{\text{мет}} \gg \chi_{\text{диэл}}.$$

Как решеточную, так и электронную теплопроводность можно описать одинаковыми формулами:

$$\begin{aligned} \chi_{\text{реш.}} &= \frac{1}{3} C_{\text{фон}} \langle V_{\text{фон}} \rangle \langle \lambda_{\text{фон}} \rangle, \\ \chi_{\text{эл.г.}} = \chi_e &= \frac{1}{3} C_{\text{эл.г.}} \langle V_{\text{эл.}} \rangle \langle \lambda_{\text{эл.}} \rangle. \end{aligned} \quad (5.5)$$

где  $C$  – молярная теплоемкость решетки и электронного газа соответственно,  $\langle V \rangle$  – скорость фононов и электронов,  $\langle \lambda \rangle$  – длина свободного пробега.

Подставим сюда  $C_{\text{эл.г.}} = C_e$  из (5.2) и найдем

$$\chi_e = \frac{\pi^3}{3} \frac{Nk^2}{m_n V_F} \langle \lambda_e \rangle T \quad (5.6)$$

В формуле  $m_n$  – эффективная масса электрона,  $V_F$  – скорость электронов с энергией Ферми.

Определим качественно характер температурной зависимости теплопроводности чистых металлов. Из всех величин, входящих в правую часть (5.6), от температуры зависит практически только длина свободного пробега  $\langle \lambda_e \rangle$ . Для чистых металлов она обратно пропорциональна концентрации фононов  $n_{\text{ф}}$ :  $\langle \lambda_e \rangle \sim 1/n_{\text{ф}}$ . В области высоких температур  $n_{\text{ф}} \sim T$ . Подставляя это в (5.6), получим  $\chi_e = \text{const}$ . Таким

образом, в области высоких температур теплопроводность чистых металлов не должна зависеть от температуры, что подтверждается экспериментально.

В области низких температур концентрация фононов  $n_f \sim T^3$ , поэтому  $\langle \lambda_e \rangle \sim 1/T^3$ . Подставляя это в (5.6), получим  $\chi_e \sim 1/T^2$ . Следовательно, в области низких температур, где выполняется закон Дебая, теплопроводность металлов должна быть обратно пропорциональна квадрату абсолютной температуры, что также в основном подтверждается опытом.

Вблизи абсолютного нуля концентрация фононов в металлах становится настолько малой, что для процессов рассеяния электронов основное значение приобретают примесные атомы, которые всегда содержатся в металле, сколь бы чистым он ни был. В этом случае длина свободного пробега электронов  $\langle \lambda_e \rangle \sim 1/n_n$  ( $n_n$  – концентрация примесных атомов) перестает зависеть от температуры и теплопроводность металла оказывается пропорциональной T:

$$\chi_e \sim T.$$

Качественная зависимость  $\chi(T)$  металла в разных диапазонах температур показана на рис. 5.3.

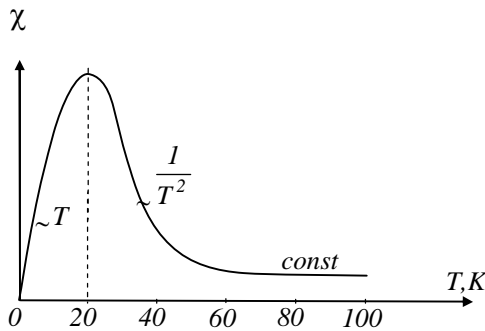


Рис. 5.3

Теплопроводность типичных чистых металлов почти полностью определяется теплопроводностью их электронного газа, на долю решеточной теплопроводности приходится всего несколько процентов. Для металлов характерными являются величины:  $C_e/C_v \approx 0,01$ ,  $V_f \approx 5 \cdot 10^3$  м/с,  $\langle \lambda_f \rangle \approx 10^{-9}$  м,  $V_F \approx 10^6$  м/с,  $\langle \lambda_e \rangle \approx 10^{-8}$  м. Тогда из отношения формул (5.5) имеем

$$\frac{\chi_{эл.г}}{\chi_{реш}} \approx 10 - 10^2.$$

### 5.3. Электропроводность металлов

Электрическое сопротивление проводника в квантовой теории так же, как и в классической теории, объясняется взаимодействием электронов проводимости с кристаллической решеткой. В создании электрического тока участвуют все электроны проводимости. Вакантные состояния при действии внешнего электрического поля создаются сразу для всех электронов проводимости, так как каждый электрон, переходя в вакантное состояние, оставленное другим электроном, оставляет после себя такое же вакантное состояние, которое занимает третьим электроном и т.д.

Пусть в единице объема металла имеется  $n$  свободных электронов. Назовем среднюю скорость этих электронов дрейфовой скоростью  $V_{др}$ . По определению

$$\vec{V}_{др} = \frac{1}{n} \sum \vec{V}_i. \quad (5.7)$$

При наложении на металл внешнего электрического поля напряженностью  $\vec{E}$  дрейфовая скорость становится отличной от нуля – в металле возникает электрический ток. Согласно закону Ома дрейфовая скорость является конечной и пропорциональной величине электрической силы –  $e\vec{E}$ .

Кроме электрической силы на электроны проводимости в металле действует сила сопротивления, среднее значение которой равно

$$\vec{F}_{\text{сопр}} = -r\vec{V}_{\text{др}}, \quad (5.8)$$

где  $r$  – коэффициент пропорциональности. Тогда уравнение движения для

«среднего» электрона имеет вид: 
$$m^* \frac{d\vec{V}_{\text{др}}}{dt} = -e\vec{E} - r\vec{V}_{\text{др}}, \quad (5.9)$$

где  $m^*$  – эффективная масса электрона. Это уравнение позволяет найти установившееся значение  $\vec{V}_{\text{др}}$ .

Найдем закон убывания дрейфовой скорости после выключения внешнего поля. Положив в (5.9)  $\vec{E} = 0$ , получим уравнение

$$m^* \frac{d\vec{V}_{\text{др}}}{dt} + r\vec{V}_{\text{др}} = 0.$$

Уравнение этого типа легко решается методом разделения переменных. Его

решение имеет вид 
$$\vec{V}_{\text{др}} = \vec{V}_{\text{др}}(0)e^{-\frac{r}{m^*}t}, \quad (5.10)$$

где  $V_{\text{др}}(0)$  - значение дрейфовой скорости в момент выключения поля.

Из (5.10) следует, что за время  $\tau = m^*/r$  значение дрейфовой скорости уменьшается в  $e$  раз. Величина  $\tau$  называется при этом временем релаксации.

С учетом (5.10) формула (5.8) может быть записана следующим образом

$$\vec{F}_{\text{сопр}} = -\frac{m^*}{\tau} \vec{V}_{\text{др}}$$

Установившееся значение дрейфовой скорости можно найти, если приравнять

нулю действующую на электрон результирующую силу: 
$$-e\vec{E} - \frac{m^*}{\tau} \vec{V}_{\text{др}} = 0.$$

Отсюда 
$$\vec{V}_{\text{др}} = -\frac{e\vec{E}\tau}{m^*}. \quad (5.11)$$

Установившееся значение плотности тока найдем как

$$\vec{j} = en\vec{V}_{\text{др}},$$

где  $e$  – заряд электрона,  $n$  – концентрация электронов,  $V_{\text{др}}$  – величина дрейфовой скорости, которая определяется формулой (5.11). Тогда

$$\vec{j} = (-e)n \left( -\frac{e\vec{E}\tau}{m^*} \right) = \frac{ne^2\tau}{m^*} \vec{E}.$$

Сравнивая полученное выражение с законом Ома в дифференциальной форме  $\vec{j} = \sigma\vec{E}$ , где  $\sigma$  - удельная электропроводность, видим, что

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m^*} \quad (5.12)$$

В классической теории электропроводности для величины  $\sigma$  было получено выражение:

$$\sigma = \frac{ne^2\tau_0}{2m}, \quad (5.13)$$

где  $\tau_0$  – среднее время свободного пробега электронов:  $\tau_0 = \langle \lambda \rangle / \langle V \rangle$ ,  $m$  – обычная (не эффективная) масса электрона. Из сравнения формул (5.12) и (5.13) вытекает, что время релаксации совпадает по порядку величины с временем свободного пробега электронов в металле.

Исходя из физических соображений, удастся произвести оценку величин, входящих в (5.12), и тем самым вычислить по порядку величины электропроводность  $\sigma$ . Полученные значения находятся в хорошем согласии с опытными данными. Также в согласии с опытом получается, что  $\sigma \sim 1/T$ . При этом классическая теория проводимости металлов дает неправильное оценочное значение для величины электропроводности:  $\sigma \sim 1/\sqrt{T}$ .

#### 5.4. Сверхпроводимость металлов

В 1911 году голландский физик Х. Каммерлинг-Оннес, измеряя электрическое сопротивление ртути при очень низких температурах, обнаружил, что при температуре 4,2 К сопротивление ртути исчезает. В дальнейшем было установлено, что подобное явление наблюдается и у других металлов и сплавов. Состояние проводника, при котором его электрическое сопротивление скачком

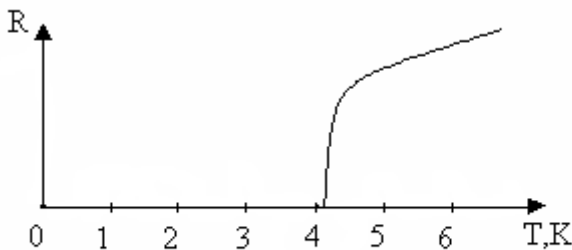


Рис.5.4

падает до нуля в области низких температур, получило название **сверхпроводимости**, а вещество в таком состоянии – сверхпроводника. Типичная зависимость сопротивления сверхпроводника от температуры показана на рис.5.4. Температура, при которой происходит этот переход, носит название критической температуры и обозначается  $T_K$ . Наибольшее наблюдавшееся значение  $T_K$  в металлах составляет  $\approx 20$  К.

Экспериментально сверхпроводимость можно наблюдать двумя способами:

1) Если включить в общую электрическую цепь звено из сверхпроводника, то в момент перехода в сверхпроводящее состояние разность потенциалов на концах этого звена обращается в нуль.

2) Если поместить кольцо из сверхпроводника в перпендикулярное к нему магнитное поле и затем охладить кольцо ниже  $T_K$ , выключив при этом поле, то в результате в кольце индуцируется незатухающий электрический ток. Ток в таком кольце циркулирует неограниченно долго. В одном из экспериментов сообщалось

об отсутствии уменьшении тока в течение двух с половиной лет.

Сверхпроводники обладают определенными, только им присущими свойствами.

- Электрический ток может протекать по сверхпроводнику бесконечно долго, поскольку сопротивление у него отсутствует.

- Внешнее магнитное поле не проникает в толщу сверхпроводника (эффект Мейснера). Если сверхпроводящий образец охлаждается, будучи помещенным в магнитное поле, в момент перехода в сверхпроводящее состояние поле выталкивается из образца и магнитная индукция в образце превращается в нуль. Формально можно сказать, что сверхпроводник обладает нулевой магнитной проницаемостью ( $\mu=0$ ), следовательно, сверхпроводник является идеальным диамагнетиком.

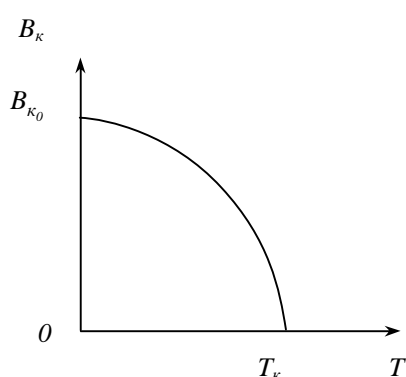


Рис.5.5

- Существует критическое значение напряженности внешнего магнитного поля ( $H_K$ ), которое разрушает сверхпроводящее состояние. При значении  $H_K$  (или магнитной индукции  $B_K$ ) сверхпроводник скачком переходит в нормальное состояние. Значение  $B_K$  зависит от температуры образца. При критической температуре  $B_K = 0$ , с понижением температуры  $B_K$  возрастает, стремясь к  $B_{K0}$  — значению критического поля при нулевой температуре. Примерный вид этой зависимости показан на рис.5.5.

- Если усиливать ток, текущий через сверхпроводник, включенный в общую цепь, то при значении силы тока  $I_K$  сверхпроводящее состояние разрушается. Это значение силы тока называется критическим током. Значение  $I_K$  зависит от температуры. Вид этой зависимости аналогичен зависимости  $B_K$  от  $T$  (рис.5.5).

- В сверхпроводящем состоянии электрический ток течет в тонком поверхностном слое, плотность тока при этом на несколько порядков выше по сравнению с таковой в нормальном состоянии проводника. Величина допустимой плотности тока ограничена тем, что ток может разрушить сверхпроводящее состояние, если сила его превысит некоторое критическое для данного сверхпроводника значение  $I_K$ .

- Постоянный ток может протекать из одного сверхпроводника в другой сверхпроводник без приложенного напряжения на границе между ними, не испытывая сопротивления на стыке (первый эффект Джозефсона). Если же приложить на стыке постоянное напряжение  $U$ , то у тока появится еще переменная компонента, осциллирующая с частотой  $\nu = 2eU/h$  (второй эффект Джозефсона).

Сверхпроводимость представляет собой явление, в котором квантовые эффекты обнаруживаются в крупных макроскопических масштабах. Теория сверхпроводимости была создана в 1957г. Дж. Бардиным, Л. Купером и Дж. Шриффером и советским физиком Н. Н. Боголюбовым (нобелевская премия 1972г.). Её называют кратко теорией БКШ. Эта теория очень сложна, поэтому мы рассмотрим качественно только её основные принципы.

Разгадка сверхпроводимости заключается в том, что электроны в металле, кроме кулоновского отталкивания испытывают особый вид взаимного притяжения, которое в сверхпроводящем состоянии преобладает над отталкиванием. В результате электроны проводимости объединяются в так называемые **куперовские пары**. Электроны, входящие в такую пару, имеют противоположно направленные спины. Поэтому спин пары равен нулю, и она представляет собой бозон. Бозоны склонны накапливаться в основном энергетическом состоянии, из которого их сравнительно трудно перевести в возбужденное состояние. Следовательно, куперовские пары, придя в согласованное движение, остаются в этом состоянии неограниченно долго. Такое согласованное движение пар и есть сверхпроводимость.

Поясним сказанное более подробно. Электрон, движущийся в металле, деформирует (поляризует) состоящую из положительных ионов кристаллическую решетку. В результате этой деформации электрон оказывается окруженным “облаком” положительного заряда, перемещающимся по решетке вместе с электроном. Электрон и окружающее его облако представляют собой положительно заряженную систему, к которой будет притягиваться другой электрон. Таким образом, ионная решетка играет роль промежуточной среды, наличие которой приводит к притяжению между электронами.

На квантовом языке притяжение между электронами объясняется как результат обмена между электронами квантами возбуждения решетки - фононами. Электрон, движущийся в металле, нарушает режим колебаний решетки - возбуждает фононы. Энергия возбуждения передается другому электрону, который поглощает фонон. В результате такого обмена фононами возникает дополнительное взаимодействие между электронами, которое имеет характер притяжения. При низких температурах это притяжение у веществ, являющихся сверхпроводниками, превышает кулоновское отталкивание.

Взаимодействие, обусловленное обменом фононами, наиболее сильно проявляется у электронов, обладающих противоположными импульсами и спинами. В результате два таких электрона объединяются в куперовскую пару. Эту пару не следует представлять как два слипшихся электрона. Напротив, расстояние между электронами пары весьма велико, оно составляет примерно  $10^{-4}$  см, то есть на четыре порядка превышает межатомные расстояния в кристалле. Примерно  $10^3$  куперовских пар перекрываются, т.е. занимают общий объем.

В куперовские пары объединяются не все электроны проводимости. При температуре  $T$ , отличной от абсолютного нуля, имеется некоторая вероятность того, что пара будет разрушена. Поэтому всегда наряду с парами имеются “нормальные” электроны, движущиеся по кристаллу обычным образом. Чем ближе  $T$  к  $T_K$ , тем доля нормальных электронов становится больше, обращаясь в единицу при  $T=T_K$ .

Образование куперовских пар приводит к перестройке энергетического спектра металла. Для возбуждения электронной системы, находящейся в сверхпроводящем состоянии, надо разрушить хотя бы одну пару, на что требуется энергия, равная энергии связи  $E_{св}$  электронов в паре. Эта энергия представляет собой минимальное



количество энергии, которое может воспринять система электронов сверхпроводника. Следовательно, в энергетическом спектре электронов, находящихся в сверхпроводящем состоянии, имеется щель ширины  $E_{св} \sim (10^{-3} - 10^{-2})$  эВ, расположенная в области уровня Ферми. Значения энергии, принадлежащие этой щели, запрещены. Существование щели было доказано экспериментально.

Поскольку возбужденное состояние электронной системы, находящейся в сверхпроводящем состоянии, отделено от основного состояния энергетической щелью ширины  $E_{св}$ , то квантовые переходы этой системы не всегда будут возможными. При малых скоростях своего движения (при силе тока меньшей  $I_K$ ) электронная система не будет возбуждаться, а это и значит движение без трения, то есть без электрического сопротивления.

Ширина энергетической щели  $E_{св}$  с ростом температуры уменьшается и обращается в нуль при  $T=T_K$ . Соответственно все куперовские пары разрушаются и вещество переходит в нормальное (несверхпроводящее) состояние.

Из теории сверхпроводимости следует, что магнитный поток  $\Phi$ , связанный со сверхпроводящим кольцом, по которому циркулирует ток, должен быть целым, кратным величины  $\Phi_0$ :

$$\Phi = n \cdot \Phi_0 ,$$

где величина  $\Phi_0 = 2\pi\hbar/q$  представляет собой квант магнитного потока.

Квантование магнитного потока было экспериментально обнаружено в 1961г. Дивером и Фейрбэнком и независимо от них Доллом и Небауэром. Измеренные в этих опытах значения магнитного потока оказались целыми кратными величины  $\Phi_0$ , в которой в качестве  $q$  надо взять удвоенный заряд электрона ( $q=-2e$ ). Это служит дополнительным подтверждением правильности теории БКШ, согласно которой носителями тока в проводнике являются куперовские пары, заряд которых равен  $-2e$ .

Область практического применения сверхпроводимости с каждым годом непрерывно расширяется. На его основе изготавливаются **сверхпроводящие магниты**, позволяющие получать поля напряжённостью до  $\sim 10^7$  А/м. Явление сверхпроводимости применяется для устройства **модуляторов** (преобразователей слабого постоянного тока в переменный ток звуковой частоты), **выпрямителей**, предназначенных для детектирования высокочастотных модулированных колебаний, **коммутаторов** (бесконтактных переключателей), **запоминающих элементов** и т.д. Расчеты показывают, что уже в настоящее время при всей сложности поддержания гелиевых температур передачу высоких электрических мощностей на десятки тысяч километров экономически выгоднее вести, используя явление сверхпроводимости.

## 5.5. Работа выхода

Рассмотрим поверхность металла. В металле всегда есть достаточно быстрые электроны, способные покинуть его. В том месте, где находился вылетевший электрон, сразу появляется нескомпенсированный положительный

(индуцированный) заряд, который притягивает назад вылетевший электрон (рис.5.6а).

То же самое происходит с другими электронами. В результате устанавливается динамическое равновесие между вылетающими из металла электронами (вследствие большой кинетической энергии) и влетающими обратно (из-за индуцированного положительного заряда металла). Таким образом, часть электронов всё время остаётся за пределами металла, образуя тонкое облако, обволакивающее металл со всех сторон (рис. 5.6б).

Электронное облако и избыточный положительный заряд решётки создают двойной электрический слой на поверхности металла. Этот слой препятствует массовому вылету электронов из металла (рис.5.6в).

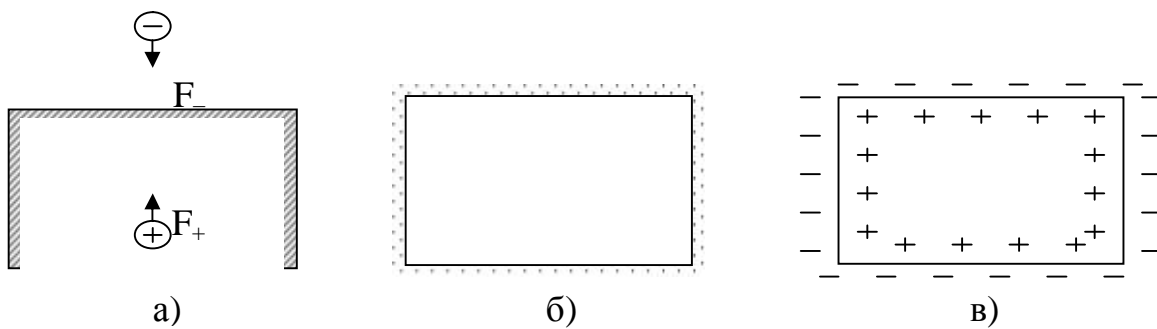


Рис.5.6

При переходе электрона из металла в вакуум силы двойного слоя совершают отрицательную работу, так как движение электрона происходит в направлении, противоположном направлению действия сил в слое. Работа сил двойного слоя равна убыли потенциальной энергии электрона

$$A = U - U_0 ,$$

где  $U$  – потенциальная энергия электрона в металле,  $U_0$  – его потенциальная энергия за пределами двойного слоя. Так как за пределами металла  $U_0 = 0$ , то работа сил  $A = U$ . Но, поскольку  $A < 0$ , то и  $U < 0$ .

Толщина двойного слоя невелика и имеет порядок межатомных размеров. Это обстоятельство позволяет считать стенки потенциальной ямы почти вертикальными (рис. 5.7а)

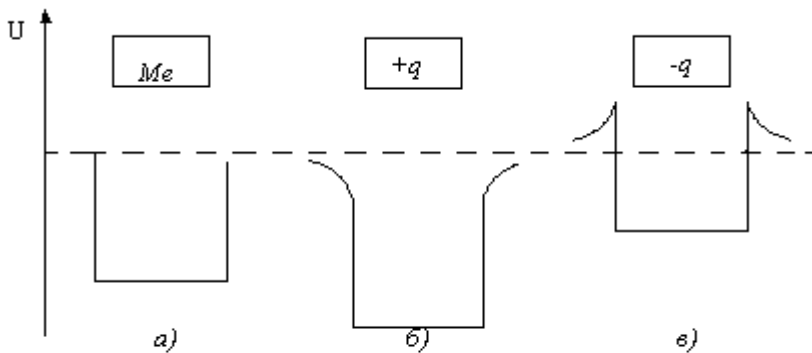


Рис.5.7

Внесение на проводник избыточных зарядов (положительных или отрицательных) изменяет картину потенциальной ямы. Если металл получает дополнительный положительный заряд, то потенциальная энергия электронов уменьшается, дно ямы опускается ниже (рис.5.7б), а если отрицательный – энергия увеличивается, дно ямы поднимается выше (рис.5.7в).

При наличии избыточного заряда потенциальная энергия вылетевшего электрона не равна нулю, так как поле, созданное избыточным зарядом, существует и за пределами двойного слоя. Потенциальная энергия становится больше или меньше нуля в зависимости от знака заряда.

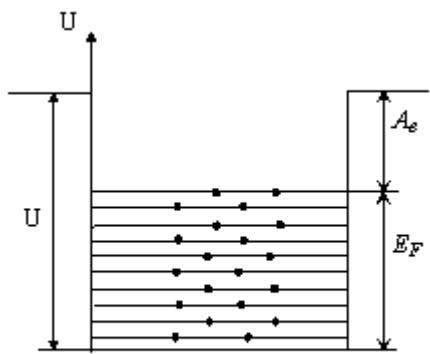


Рис.5.8

**Работа выхода** электрона из металла равна минимальной энергии, которую необходимо сообщить свободному электрону, чтобы он мог совершить работу против сил двойного слоя и выйти на свободную поверхность металла (рис. 5.8). Такую энергию можно сообщить электронам, находящимся на уровне Ферми:  $A_B = U - E_F$ . Работа выхода зависит от рода металла, наличия в нём примесей, состояния поверхности, наличия внешнего электрического поля, температуры металла. Работа выхода для различных металлов

имеет порядок величины  $(1 \div 10)$  эВ.

### 5.6. Контактные явления

Если два разнородных металла привести в соприкосновение, между ними возникнет разность потенциалов, которая называется контактной. Она обусловлена тем, что при соприкосновении металлов часть электронов из одного металла переходит в другой.

Рассмотрим металлы 1 и 2 с разными работами выхода электронов ( $A_1$  и  $A_2$ ) и

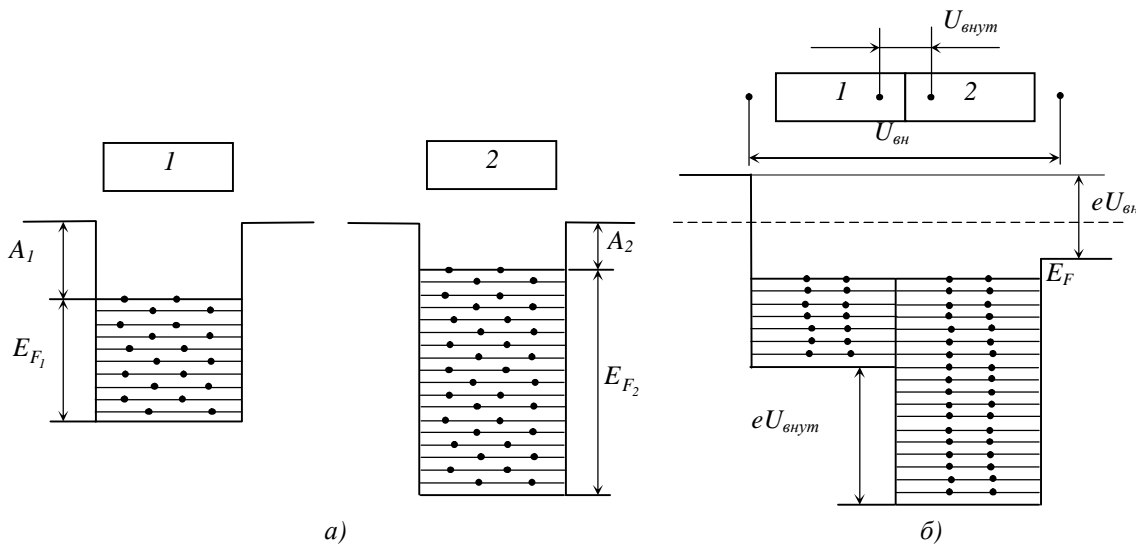


Рис.5.9

разными энергиями Ферми ( $E_{F1}$  и  $E_{F2}$ ) (рис. 5.9а). Если эти металлы находятся в вакууме на некотором расстоянии и не заряжены, то между ними нет электрического поля. Если электрон из металла 1 перейдёт в металл 2, то при этом выделится энергия, равная разности работ выхода ( $A_1 - A_2$ ), такой переход может осуществляться произвольно. Если сблизить металлы 1 и 2 так, чтобы электроны могли свободно переходить из одного металла в другой, то через переход устремятся потоки электронов из 1 в 2 и обратно из 2 в 1.

Кинетическая энергия электронов, находящихся на уровнях Ферми в различных металлах, различна ( $E_{F1} < E_{F2}$ ). Поэтому в контакте возникает более интенсивный переход электронов из металла с большим значением  $E_F$  в метал с меньшим значением  $E_F$ . В результате второй металл будет заряжаться положительно, а первый – отрицательно. Между металлами будет возникать разность потенциалов, препятствующая дальнейшему преимущественному переходу электронов.

В условиях установившегося равновесия уровень Ферми в обоих металлах должен быть одинаковым (рис. 5.9б), при этом энергетические уровни в металле, зарядившемся отрицательно поднимутся, а в металле, зарядившемся положительно, опустятся (рис. 5.7б и 5.7в). Таким образом, возникает два скачка потенциала: внешний и внутренний.

**Внешняя контактная разность потенциалов** возникает между двумя точками, лежащими в непосредственной близости от поверхности металлов.

$$U_{\text{ВНЕШ}} = (A_1 - A_2)/e.$$

Она определяется различной работой выхода электронов из металлов ( $e$  – заряд электрона). Внешняя контактная разность потенциалов между двумя металлами может составить величину от нескольких десятых вольта до нескольких вольт.

**Внутренняя контактная разность потенциалов** возникает на стыке двух металлов и определяется различным значением энергии Ферми у металлов.

$$U_{\text{ВНУТ}} = (E_{F2} - E_{F1})/e$$

На такую величину убывает потенциал при переходе электронов из второго металла в первый. Так как энергия Ферми зависит от концентрации свободных электронов в металле, то внутренняя контактная разность потенциалов в конечном итоге определяется этим параметром.

Мы рассмотрели контакт двух металлов. Если имеется контакт нескольких металлов, например, трёх, то разность потенциалов между концами цепи определяется разностью работ выхода для металлов, образующих крайние звенья цепи. В замкнутой цепи, составленной из произвольного числа разнородных металлов, сумма скачков потенциалов будет равна нулю при условии, что все спаи будут иметь одинаковую температуру.

## 6. ПОЛУПРОВОДНИКИ

### 6.1. Собственная проводимость полупроводников

Полупроводниками называли вещества, которые по своим электрическим свойствам занимают промежуточное место между проводниками и изоляторами.

Различают собственные и примесные полупроводники. К собственным относятся химически чистые полупроводниковые материалы (кремний, германий, и др.). Валентность чистых полупроводниковых материалов равна четырем. Для этих веществ характерна ковалентная химическая связь, при которой два электрона принадлежат двум атомам. К примесным относятся полупроводники с искусственно внесёнными примесями, причем концентрация примесных атомов чрезвычайно мала (меньше 1 %).

Следуя зонной теории, при температуре абсолютного нуля у чистых полупроводников валентная зона полностью заполнена электронами, а ширина запрещённой зоны  $\Delta E$  невелика (меньше 1 эВ). Электрическое поле, приложенное к полупроводнику при самых низких температурах, не в состоянии перебросить электроны из валентной зоны в зону проводимости, поэтому чистые полупроводники ведут себя в этом случае как изоляторы. (рис. 6.1а).

При  $T > 0$  часть электронов с верхних уровней валентной зоны переходит в результате теплового возбуждения на нижние уровни зоны проводимости (рис.6,1б). Кроме того, вследствие образования вакантных уровней в валентной зоне, электроны этой зоны также могут изменить свою скорость под действием внешнего поля. В результате электропроводность полупроводника становится отличной от нуля. При этом поведение электронов валентной зоны может быть представлено как движение положительно заряженных квазичастиц, получивших название «дырок».

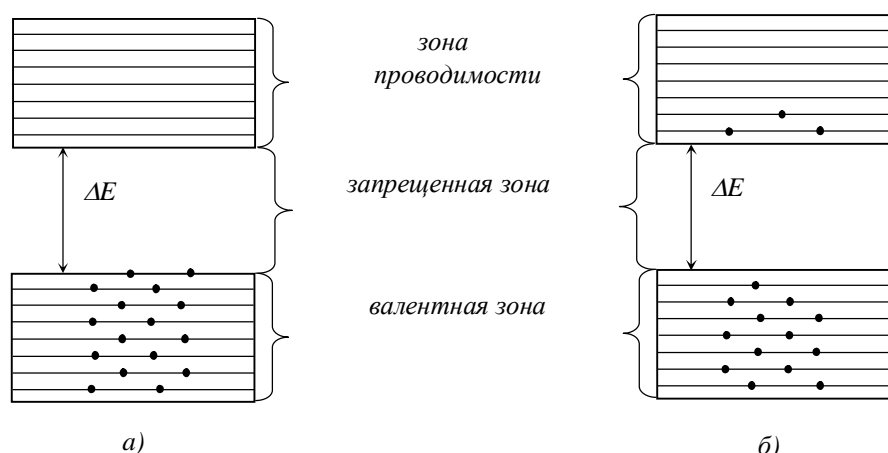


Рис. 6.1

**Дырка** – вакантное место, способное захватить электрон из соседней ковалентной связи. Дырка может быть занята электроном из валентной зоны, тогда она просто перейдёт на другое место. Дырка в валентной зоне равносильна положительному заряду, равному по величине заряду электрона.

Итак, по своим электрическим свойствам валентная зона с небольшим числом вакантных состояний эквивалентна пустой зоне, содержащей небольшое число положительно заряженных квазичастиц, называемых дырками.

Рассмотрим проводимость собственного полупроводника более подробно. Распределение электронов по уровням валентной зоны и зоны проводимости

описывается функцией Ферми-Дирака. Это распределение можно сделать наглядным, изобразив график функции распределения совместно со схемой энергетических зон (рис. 6.2).

Расчеты показывают, что у собственных полупроводников отсчитанное от потолка валентной зоны значение уровня Ферми равно:

$$E_F = \frac{1}{2} \Delta E + \frac{3}{4} kT \ln \frac{m_D^*}{m_e^*},$$

где  $\Delta E$  – ширина запрещенной зоны;  $m_D^*$  и  $m_e^*$  – эффективные массы дырки и электрона в зоне проводимости. Поскольку второе слагаемое мало, можно полагать  $E_F = \Delta E/2$ . Это означает, что уровень Ферми лежит посередине запрещенной зоны. Следовательно, для электронов, перешедших в зону проводимости, величина  $E - E_F$  мало отличается от ширины запрещенной зоны. Уровни зоны проводимости лежат на хвосте кривой распределения. Поэтому вероятность заполнения их электронами можно найти как

$$f(E) \approx e^{-\frac{E - E_F}{kT}}.$$

Положив здесь  $E - E_F = \Delta E/2$ , получим, что

$$f(E) \approx e^{-\frac{\Delta E}{2kT}}. \quad (6.1)$$

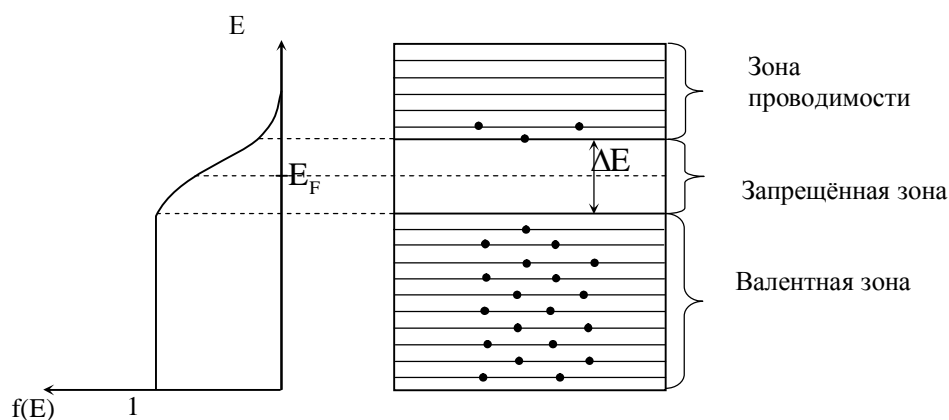


Рис. 6.2

Количество электронов, перешедших в зону проводимости, а следовательно и количество образовавшихся дырок, будет пропорционально  $f(E)$ . Эти электроны и дырки являются носителями тока. Поскольку проводимость пропорциональна числу носителей, она также должна быть пропорциональной  $f(E)$ . Следовательно, электропроводность собственных полупроводников быстро растет с температурой, изменяясь по закону:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{\Delta E}{kT}}, \quad (6.2)$$

где  $\Delta E$  - ширина запрещенной зоны,  $\sigma_0$  - константа.

Таким образом, для собственных полупроводников наблюдается характерная температурная зависимость: их проводимость увеличивается с ростом температуры по экспоненциальному закону (напомним, что у металлов она уменьшается). Типичные температурные зависимости удельной электропроводности и сопротивления чистого полупроводника показаны на рис. 6.3 и 6.4. Зависимости  $\sigma(T)$  и  $R(T)$  удобно представить в полулогарифмическом масштабе. Логарифмируя выражение (6.2), получим соотношение  $\ln \sigma = \ln \sigma_0 - \Delta E / 2kT$ .

Если по оси абсцисс отложить  $1/T$ , а по оси ординат  $\ln \sigma$  (или  $\ln(1/R)$ ), то для этих величин получатся линейные зависимости (рис.6.5). По тангенсу угла наклона этих прямых к оси абсцисс можно определить величину ширины запрещённой зоны, используя формулу

$$\Delta E = 2k \cdot \text{tg } \alpha.$$

При встрече свободного электрона с дыркой они рекомбинируют. Это приводит к одновременному исчезновению свободного электрона и дырки. На энергетической схеме процессу рекомбинации соответствует переход электрона из зоны проводимости на один из свободных уровней валентной зоны.

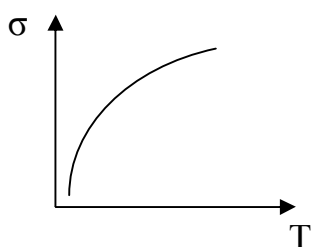


Рис.6.3

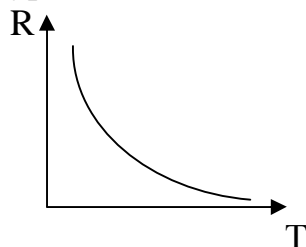


Рис. 6.4

Итак, в собственном полупроводнике идут одновременно два процесса: рождение попарно свободных электронов и дырок и рекомбинация, приводящая к попарному исчезновению электронов и дырок. Вероятность первого процесса быстро растет с температурой. Вероятность рекомбинации пропорциональна как числу свободных электронов, так и числу дырок. В результате при каждой температуре наблюдается определенная равновесная концентрация электронов и дырок.

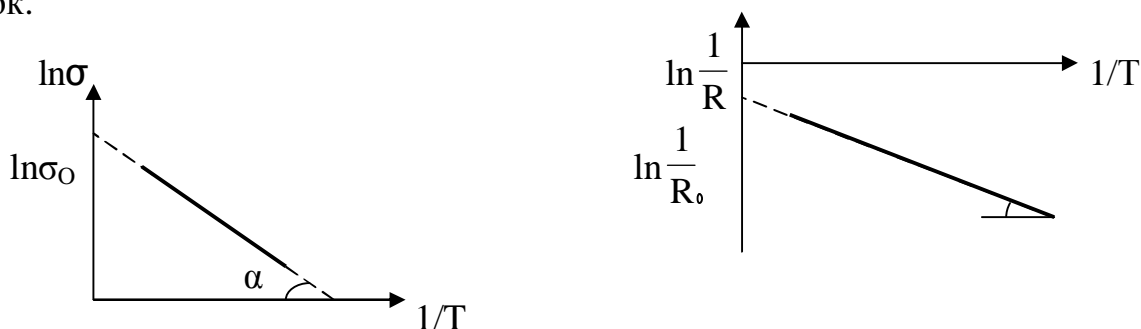


Рис. 6.5

Когда внешнее электрическое поле отсутствует, электроны проводимости и дырки движутся хаотически. При включении поля на хаотическое движение накладывается упорядоченное движение: электронов против поля и дырок – в направлении поля. Оба движения – и дырок, и электронов – приводят к переносу заряда вдоль кристалла. Следовательно, собственная электропроводность

обусловлена как бы носителями двух зарядов – отрицательными электронами и положительными дырками.

Удельная электропроводность в чистом полупроводнике будет складываться из электронной и дырочной проводимостей:

$$\sigma = \sigma_n + \sigma_p = q \cdot n \langle U_n \rangle + \langle U_p \rangle .$$

$q$  – заряд электрона,  $n$  – концентрация свободных электронов, равная в чистом полупроводнике концентрации свободных дырок;  $\langle U_n \rangle$  и  $\langle U_p \rangle$  – соответственно средние подвижности электронов и дырок. **Подвижностью** называется скорость носителей тока при напряжённости внешнего поля, равной 1 В/м.

Свободные носители заряда – электроны в зоне проводимости и дырки в валентной зоне - получили название **собственных носителей тока**, а обусловленная ими проводимость - **собственной проводимости** полупроводника.

При достаточно высокой температуре собственная проводимость наблюдается во всех без исключения полупроводниках. Однако в полупроводниках, содержащих примесь, электропроводность складывается из собственной проводимости и примесной, причём собственная проводимость при этом много меньше примесной проводимости.

## 6.2. Примесная проводимость полупроводников

Примесная проводимость возникает в том случае, когда некоторые атомы исходного полупроводника заменить в узлах кристаллической решётки атомами примеси, валентность которой отличается от валентности основных атомов на единицу.

**Электронная проводимость (полупроводники n – типа).** Рассмотрим случай, когда атомы чистого полупроводника частично заменяются атомами примеси, валентность которой на единицу больше, чем валентность выбранного полупроводника. Например, атомы кремния (он четырёхвалентный) заменяются 5-валентными атомами фосфора.

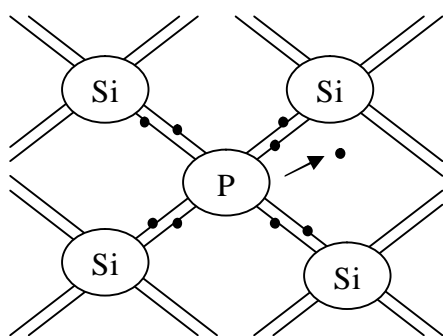


Рис. 6.6



Рис. 6.7

Для образования ковалентных связей с соседними атомами кремния атому фосфора достаточно четырёх электронов. Следовательно, пятый валентный электрон примеси оказывается как бы лишним и легко отщепляется от атома



фосфора за счёт энергии теплового движения, образуя свободный странствующий электрон (рис.6.6).

Так как четыре валентных электрона кремния и фосфора прочно связаны с кристаллической решёткой, то при достаточно низких температурах они не могут участвовать в проводимости кристалла. Проводимость такого полупроводника будет обусловлена в основном направленным движением свободных (лишних) электронов примеси.

Примеси искажают поле решётки, что приводит к возникновению на энергетической схеме полупроводника примесных (локальных) уровней, расположенных в запрещённой зоне кристалла вблизи дна зоны проводимости (рис.6.7). В рассмотренном случае локальные зоны называются **донорными уровнями**, а атомы примеси – **донорами**. Проводимость кристалла объясняется тем, что атомы примеси уже за счёт теплового движения переходят с локальных уровней в зону проводимости (рис.6.7). Этому процессу соответствует отщепление пятого валентного электрона от атома примеси. Следовательно, такой полупроводник обладает основным видом носителей тока – электронами примеси. Принято называть рассмотренный вид полупроводников полупроводниками «n» – типа (от слова negativ – отрицательный).

**Дырочная проводимость (полупроводники p – типа).** Рассмотрим случай, когда валентность примеси на единицу меньше валентности основных атомов (например, 4-х валентные атомы кремния частично замещаются 3-х валентными атомами бора). Кристаллическая решётка кремния с примесью бора изображена на рис.6.8.

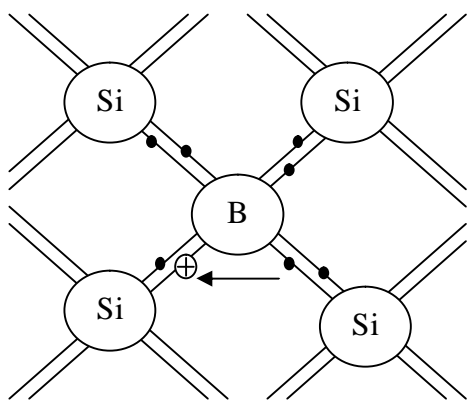


Рис. 6.8



Рис. 6.9

Трёх валентных электронов атома бора недостаточно для образования ковалентных связей со всеми четырьмя соседями кремния. Поэтому одна из связей оказывается неуполноценной и представляет собой место, способное захватить электрон из соседней ковалентной связи. При переходе на это место электрона из соседних пар возникает дырка, которая будет перемещаться по кристаллу. Таким образом в этом случае основным носителем тока будет дырка. Проводимость при этом называется дырочной, а атомы примеси – **акцепторами**. Полупроводники с дырочной проводимостью называются полупроводниками «р» типа (от слова positiv – положительный). Акцепторные уровни располагаются в запрещенной зоне

вблизи потолка валентной зоны. Образованию дырки отвечает переход электрона из валентной зоны на акцепторный уровень (рис. 6.9).

При повышении температуры концентрация примесных носителей быстро достигает насыщения. Это означает, что практически освобождаются все донорные уровни или заполняются электронами все акцепторные уровни. Вместе с тем по мере роста температуры все в большей степени начинает сказываться собственная проводимость полупроводника.

### 6.3. Электронно–дырочный переход (полупроводниковый диод)

Основным элементом полупроводниковых приборов является так называемый р–п–переход. Он представляет собой тонкий слой на границе между двумя областями **одного и того же кристалла**, отличающимися типом примесной проводимости. р–п–переход не может быть образован в случае прижимного контакта двух полупроводников с разным типом проводимости. Изготовление р–п–переходов требует особой технологии. Но для того, чтобы рассмотреть процессы, ведущие к образованию р–п–перехода, представим себе, что идеальный контакт между кристаллами создан путём простого их соприкосновения. Зонные схемы полупроводников р-типа (справа) и n-типа (слева) представлены на рис.6.10а.

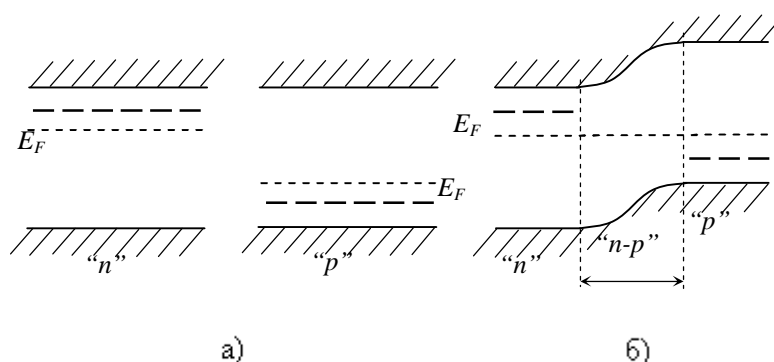


Рис.6.10

Когда между кристаллами нет контакта, электроны не могут переходить из одного кристалла в другой, уровни Ферми в них расположены на разной высоте. В кристалле n-типа основными носителями заряда являются электроны, в кристалле р-типа – дырки. Неосновные носители в полупроводнике n-типа – дырки, а в полупроводнике р-типа – электроны – образуются, благодаря присутствию собственной проводимости.

Если теперь кристаллы соединить и создать между ними контакт, то они образуют единую систему и уровни Ферми в них должны установиться на одинаковой высоте (рис.6.10б). Это приводит к тому, что энергетические зоны в обоих кристаллах смещаются относительно друг друга и в области контакта образуется потенциальный барьер, высота которого равна  $\phi = eU_K$ , где  $U_K$  – внутренняя контактная разность потенциалов.

Возникновение контактного поля и образование потенциального барьера происходит в результате двух конкурирующих процессов: за счёт теплового движения через пограничный слой электроны из полупроводника n-типа и дырки из полупроводника p-типа диффундируют навстречу друг другу и при встрече будут рекомбинировать. Поэтому p-n – переход оказывается сильно обеднённым основными носителями тока и приобретает большое сопротивление. Одновременно на границе между областями возникает двойной электрический слой, образованный отрицательными ионами акцепторной примеси, заряд которых теперь не компенсируется дырками, и положительными ионами донорной примеси, заряд которых теперь не компенсируется электронами. Электрическое поле, возникающее в контакте, направлено так, что противодействует дальнейшему переходу через слой основных носителей. Равновесие достигается при такой высоте потенциального барьера, при которой уровни Ферми располагаются на одинаковой высоте.

Изгибание энергетических зон в области перехода вызвано тем, что потенциал p-области в состоянии равновесия ниже, чем потенциал n-области; соответственно потенциальная энергия электрона в p-области больше, чем в n-области (рис. 6.11а). Заряд дырок противоположен заряду электрона, поэтому их потенциальная энергия больше там, где меньше потенциальная энергия электрона и наоборот.

В состоянии равновесия некоторому количеству основных носителей удаётся преодолеть потенциальный барьер, вследствие чего через переход потечёт небольшой ток  $I_{осч}$ . Этот ток компенсируется током, обусловленным движением через переход неосновных носителей заряда –  $I_{неосч}$ . Неосновных носителей очень мало, но они легко проникают через границу областей, «скатываясь» с потенциального барьера. Сила тока неосновных носителей ( $I_{неосч}$ ) не зависит от высоты потенциального барьера, а ток основных носителей  $I_{осч}$ , напротив, сильно зависит от нее. Равновесие устанавливается как раз при такой высоте потенциального барьера, при которой оба тока компенсируют друг друга ( $I_{осч} = I_{неосч}$ ).

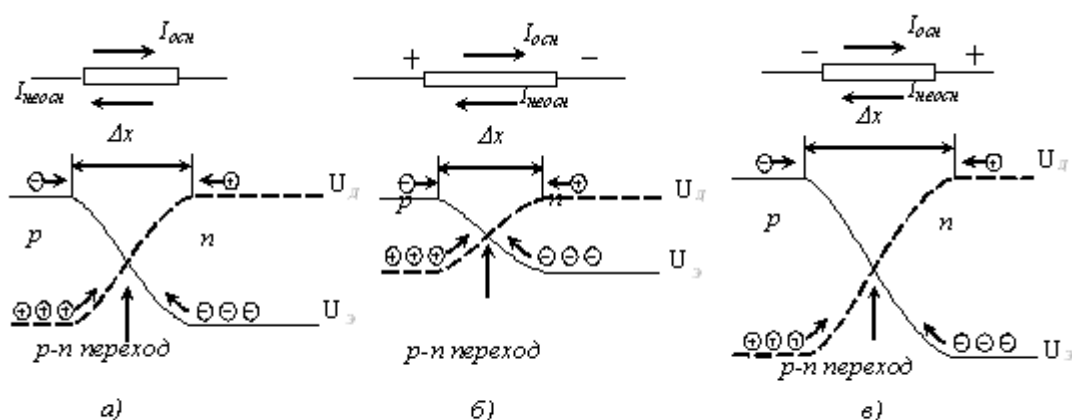


Рис.6.11

Если к р-п переходу подключить внешнее напряжение такого направления, чтобы плюс источника тока был подключён к р-области, а минус к п-области (прямое подключение), то это приведёт к возрастанию потенциала в р-области и понижению потенциала в п-области (рис. 6.11б). В результате высота потенциального барьера уменьшится и ток основных носителей  $I_{\text{осн}}$  возрастёт. Ток неосновных носителей  $I_{\text{неосн}}$  останется практически без изменения (он, как отмечалось, от высоты потенциального барьера не зависит). Следовательно, результирующий ток будет отличен от нуля, причём его величина пропорциональна приложенному напряжению. Таким образом, в направлении от р-области к п-области р-п-переход пропускает ток. Такое включение р-п-перехода называется прямым.

Соответственно в обратном направлении р-п-переход обладает гораздо большим сопротивлением, чем в прямом, так как в этом случае приложенное поле «оттягивает» основные носители от границы между областями, что приводит к возрастанию ширины переходного слоя, обеднённого носителями тока (рис. 6.11 в).

Вольтамперная характеристика р-п-перехода показана на рис. 6.12.

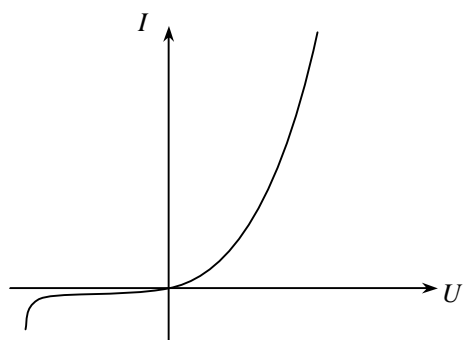


Рис. 6.12

Неодинаковость сопротивления в прямом и обратном направлениях говорит об односторонней проводимости р-п-перехода и позволяет использовать его для выпрямления переменного тока.

## 6.4. Транзистор

Приборы, включающие в себя два р-п – перехода получили название **транзисторов**. Они работают как полупроводниковые триоды, усиливая величину амплитуды переменного тока, подаваемого на них. Роль сетки триода играет база, на которую может подаваться небольшой положительный потенциал. Катод (эмиттер) поставляет электроны, летящие на анод (коллектор) через область базы. В зависимости от порядка, в котором чередуются области с разными типами проводимости, различают п-р-п и р-п-р транзистры.

Три области транзистора, разделенные р-п переходами, называются эмиттером, базой и коллектором; соответствующие выводы транзистора обозначаются Э, Б и К.

С точки зрения физики различия между эмиттером и коллектором нет. С точки зрения технологии изготовления и включения транзистора в электронную схему это различие существенно, так как коллектор может рассеивать значительно большую тепловую мощность, чем эмиттер.

Рассмотрим принцип работы транзистора типа n-p-n. Если транзистор не подключен к источнику питания ( $U_3=U_K=0$ ), то распределение энергии электрона в транзисторе будет симметричным относительно базы. Это распределение показано на рис.6.13. Как видно из рисунка, в области базы существует потенциальный барьер, который препятствует переходу электронов между коллектором и эмиттером. Этот барьер возникает из-за двух двойных электрических слоев в транзисторе в области p-n перехода.

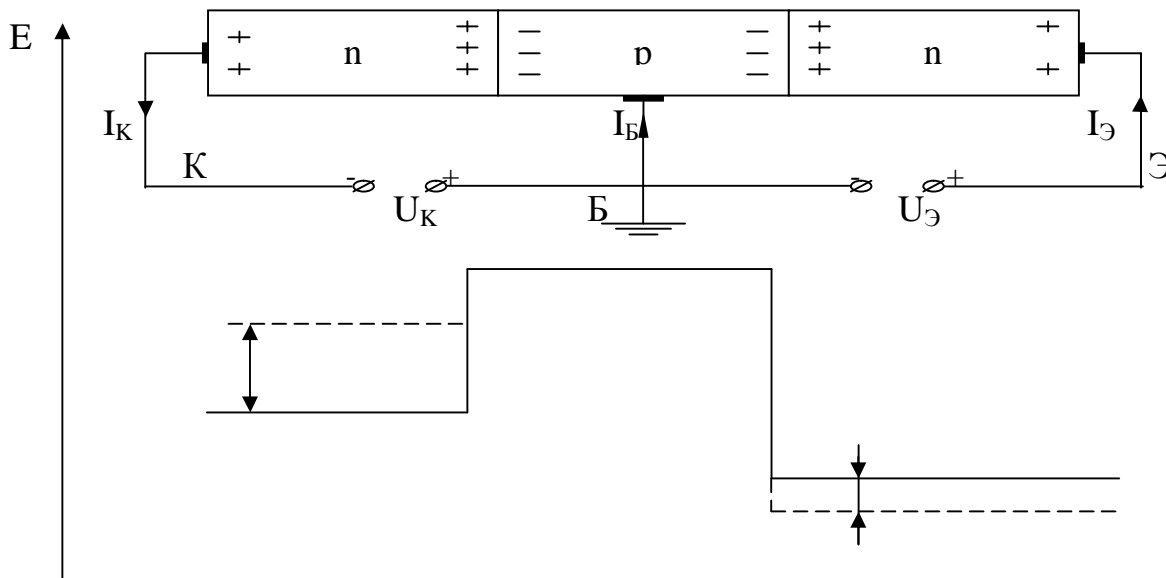


Рис. 6.13

Подключим два источника тока к транзистору согласно схеме, приведенной на рис.6.14, подав на переход эмиттер-база напряжение  $U_3$  в прямом направлении, а на переход коллектор-база – напряжение  $U_K$  в обратном направлении. За счет электрического поля источников тока в транзисторе произойдет перераспределение энергии электронов (сплошная линия на рисунке). В области эмиттера энергия электронов увеличивается на  $eU_3$ , а в области коллектора уменьшается на  $eU_K$ . Результатом этого является уменьшение высоты потенциального барьера в области эмиттер-база и увеличение глубины потенциальной ямы в области база-коллектор.

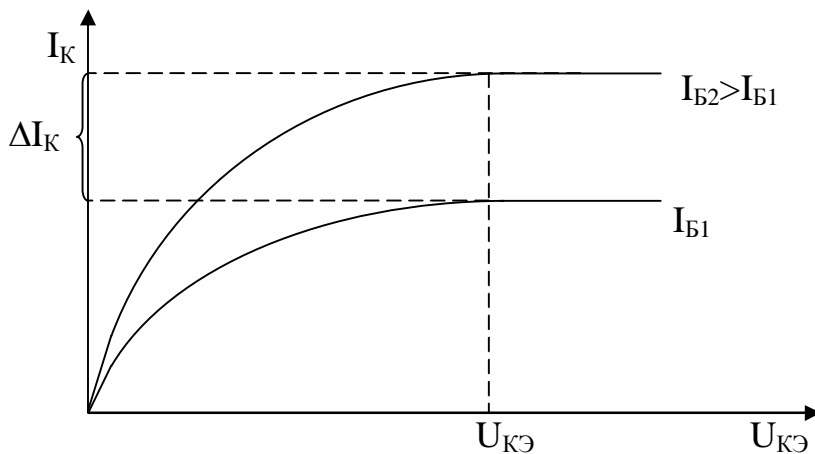


Рис. 6.14

Поскольку высота потенциального барьера уменьшается, то тепловая энергия электронов оказывается достаточной для его преодоления. Возникает поток электронов из эмиттера в базу. Большая часть электронов ускоряется полем р-п перехода база-коллектор и переходит в коллектор. Таким образом, создается электрический ток между эмиттером и коллектором. Остальные электроны в области базы рекомбинируют с дырками, создавая ток базы. Сила тока зависит как от  $U_3$ , так и от  $U_K$  нелинейным образом (рис.6.14).

Уменьшая одновременно потенциалы  $U_3$  и  $U_K$ , т.е. увеличивая энергию электронов в “п”-областях транзистора, можно уменьшить высоту потенциального барьера. При этом увеличивается как ток коллектора  $I_K$ , так и ток базы  $I_B$  (рис.6.15). Таким образом, фактически изменяя ток базы, можно регулировать ток коллектора.

Основными параметрами транзистора являются коэффициенты усиления.

1. Коэффициент усиления по току базы:

$$\beta = \frac{\partial I_K}{\partial I_B |_{u' = \text{const}}} \approx \frac{\Delta I_K}{I_{B2} - I_{B1}}.$$

Он имеет смысл быстроты изменения тока коллектора при изменении тока базы.

2. Коэффициент усиления по току эмиттера определяется формулой

$$\alpha = \frac{\beta}{1 + \beta}.$$

### Библиографический список

1. Савельев И.В. Курс общей физики. М.: Наука, 1979. Т. 3
2. Трофимова Т.И. Курс физики. М.: Высшая школа, 1997. – 542 с.
3. Епифанов Г.И. Физика твердого тела. М.: Высш. школа, 1977. –288 с.
4. Бушманов Б.Н., Хромов Ю.А. Физика твердого тела. М.: Высш. школа, 1971. – 224 с.

## Содержание

Введение.....	3
<b>1. Строение твёрдых тел. Элементы кристаллографии.....</b>	<b>4</b>
1.1. Некоторые общие свойства твёрдых тел.....	4
1.2. Различные виды химической связи в кристаллах.....	5
1.3. Кристаллическая решётка.....	7
1.4. Рентгеноструктурный анализ.....	10
1.5. Классификация твердых тел по характеру сил связи.....	11
<b>2. Элементы физических статистик.....</b>	<b>12</b>
2.1. Способы описания макроскопической системы.....	12
2.2. Функция распределения частиц.....	14
2.3. Понятие о фазовом пространстве микрочастицы.....	14
2.4. Плотность состояний.....	15
2.5. Функция распределения для невырожденного газа.....	16
2.6. Функция распределения для вырожденного газа фермионов....	17
2.7. Функция распределения для вырожденного газа бозонов.....	20
<b>3. Тепловые свойства твердых тел.....</b>	<b>21</b>
3.1. Нормальные колебания решетки.....	21
3.2. Спектр нормальных колебаний решетки.....	23
3.3. Фононы.....	24
3.4. Теплоемкость твердого тела.....	26
3.5. Тепловое расширение твердых тел.....	29
3.6. Теплопроводность диэлектриков.....	32
<b>4. Зонная теория твёрдых тел.....</b>	<b>34</b>
4.1. Модель свободных электронов.....	34
4.2. Расщепление энергетических уровней изолированного атома в зоны при образовании кристалла.....	35
4.3. Распределение энергетических зон в твёрдом теле.....	38
4.4. Деление веществ на проводники, полупроводники, изоляторы..	40
<b>5. Металлы. ....</b>	<b>41</b>
5.1. Теплоёмкость электронного газа.....	41
5.2. Теплопроводность металлов.....	43
5.3. Электропроводность металлов.....	44
5.4. Сверхпроводимость металлов.....	46
5.5. Работа выхода.....	49
5.6. Контактные явления.....	51
<b>6. Полупроводники. ....</b>	<b>52</b>
6.1. Собственная проводимость полупроводников.....	52
6.2. Примесная проводимость полупроводников.....	56
6.3. p-n переход.....	58
6.4. Транзистор.....	60
<b>Библиографический список.....</b>	<b>62</b>