

Работа 11.8 Экспериментальная проверка закона Видемана-Франца. Теоретический материал к работе.

Здесь даётся краткий обзор положений элементарной теории металлов, связанных с выполнением работы. Это не является систематическим изложением материала, подробности могут быть найдены в учебниках (например, Ч.Киттель «Введение в физику твёрдого тела» [1]) и в доступных на сайте кафедры общей физики методических материалах.

Оглавление

Вырожденный электронный ферми-газ в металле при $T=0$. Поверхность Ферми, энергия Ферми, фермиевский импульс.....	1
Теплоёмкость вырожденного ферми-газа.....	3
Процессы релаксации, теплопроводность металла.....	4
Проводимость электронного газа.	5
Различные процессы рассеяния. Совпадение и несовпадение времён релаксации для теплопроводности и проводимости.....	8
Закон Видемана-Франца.....	9
Примеры измерения постоянной Лоренца для разных металлов и применения закона Видемана-Франца.....	9

Список литературы

- 1: Ч.Киттель, Введение в физику твёрдого тела., Наука (1978)
- 2: А.А.Абрикосов, Основы теории металлов, Физматлит (2010)
- 3: G.Wiedemann, R.Franz, Ueber die Wärme-Leitungsfähigkeit der Metalle, Annalen der Physik, 165, 497 (1853)
- 4: L.Lorenz, Bestimmung der Wärmegrade in absolutem Maasse, Annalen der Physik, 223, 429 (1872)
- 5: Frank Pobell, Matter and Methods at Low Temperatures, Springer (2007)
- 6: J.G.Hust, L.L.Sparks, Lorenz Ratios of Technically Important Metals and Alloys, NBS Technical Notes, no.634 (1973)

Вырожденный электронный ферми-газ в металле при $T=0$. Поверхность Ферми, энергия Ферми, фермиевский импульс.

Основным свойством металла является наличие в нём делокализованных носителей заряда — электронов. Типичная концентрация свободных электронов в металле соответствует одному или нескольким электронам на элементарную ячейку, для типичного межатомного расстояния 3-5 Å это составляет $n \simeq 10^{22} \frac{1}{\text{см}^3}$.

Электроны в металле не являются свободными частицами: они сильно взаимодействуют друг с другом и с положительно заряженным ионным остовом кристалла. Мы ограничимся рассмотрением случая почти свободных электронов, когда роль этих взаимодействий проявляется, может быть, только в некоторой перенормировке массы электрона (появлению

эффективной массы), но энергию электрона можно по-прежнему считать квадратичной изотропной функцией волнового вектора: $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$.

На одно электронное состояние в k -пространстве приходится объём $\frac{(2\pi)^3}{V}$, где V — объём образца. Так как электроны являются ферми-частицами, в одном квантовом состоянии может находиться только один электрон. Таким образом, *запрет Паули* не позволяет поместить более двух (с учётом вырождения по проекции спина) электронов в состояние с $k=0$ и минимальной кинетической энергией. Основное состояние всего ансамбля электронов соответствует минимуму их полной энергии E в результате при размещении макроскопического числа N электронов окажутся заняты все состояния с волновым вектором меньшим некоторого k_F (*фермиевского волнового вектора*). Заполненную электронами область импульсного пространства называют *ферми-сферой*. Поверхность ферми-сферы (и, в более общем случае, место расположения электронных состояний с максимально возможной при $T=0$ энергией) называют *поверхностью Ферми*.

Величину фермиевского волнового вектора можно найти, приравняв количество состояний внутри заполненной ферми-сферы количеству электронов (с учётом спинового вырождения):

$$\frac{4}{3} \pi k_F^3 = \frac{N}{2} \frac{(2\pi)^3}{V} .$$

$$k_F = \sqrt[3]{3 \pi^2 n}$$

Отметим, что для нормального металла с одним свободным электроном на элементарную ячейку $k_F \sim \frac{3}{a}$, где a — межатомное расстояние. Эта величина близка по порядку величины к расстоянию до границы первой зоны Бриллюэна (для простой кубической решётки $k_{бр} = \frac{\pi}{a}$) и к дебаевскому волновому вектору $k_D = \sqrt[3]{6 \pi^2 n_{яч}}$, где $n_{яч}$ — количество примитивных элементарных ячеек в единице объёма. Близость фермиевского и бриллюэновского волновых векторов приводит к тому, что во многих реальных металлах ферми-поверхность теряет сферическую форму, искажается вблизи границ первой зоны Бриллюэна и даже пересекает границы первой зоны Бриллюэна. Связанные с этим эффекты мы рассматривать здесь не будем. Близость фермиевского и дебаевского волновых векторов будет существенна при рассмотрении разных процессов рассеяния электронов.

Максимальная энергия заполненных электронных состояний при $T=0$ (в простейшей модели — энергия электронных состояний на поверхности Ферми) называется *энергией Ферми*. Её характерный масштаб:

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m^*} k_F^2 \simeq \frac{\hbar^2}{m a^2} \sim 10^{-12} \text{ эрг} \sim 1 \text{ эВ} , \text{ где } a \text{ — межатомное расстояние.}$$

Теплоёмкость вырожденного ферми-газа

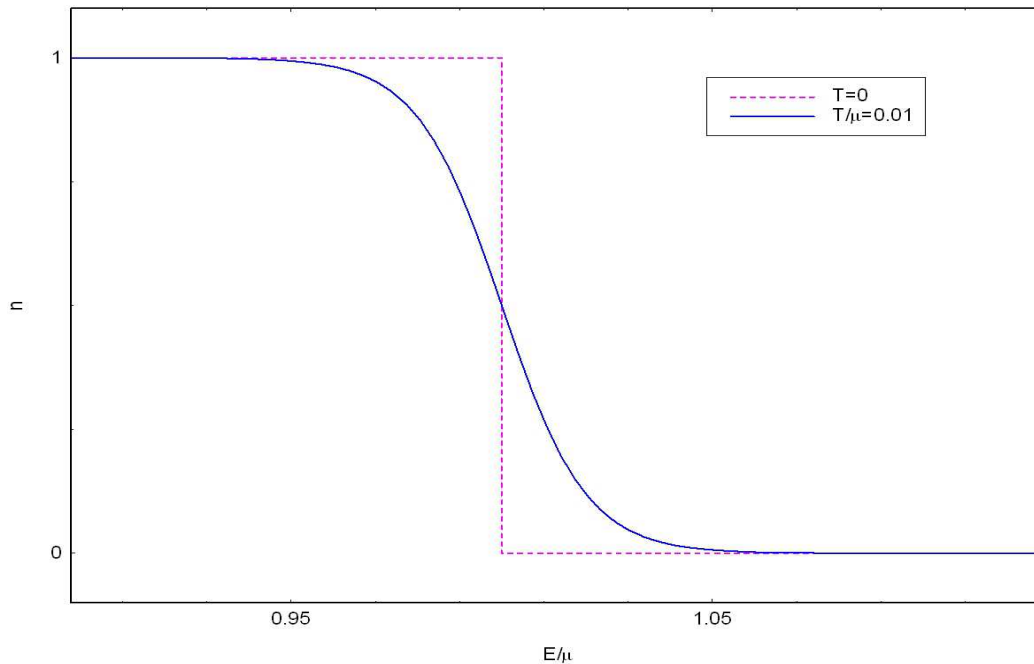


Рисунок 1: Числа заполнения состояний вблизи энергии Ферми для ферми-газа при $T=0$ (пунктир) и при конечной температуре (сплошная линия).

Как было показано выше, типичная энергия Ферми для металла составляет несколько электронвольт. Напомним, что по шкале температур энергия 1 эВ соответствует температуре 11600 К. Таким образом, при всех разумных температурах (включая комнатную) для ферми-газа в нормальных металлах можно считать $k_B T \ll E_F$. Это обстоятельство упрощает описание тепловых свойств металла, так как изменение распределения электронов по возможным состояниям при конечной температуре оказывается малым.

При конечной температуре некоторые состояния с энергией меньше энергии Ферми оказываются свободными, а некоторые состояния с энергией выше энергии Ферми — заняты. Заполнение состояний при конечной температуре описывается распределением Ферми

$$n(E) = \frac{1}{e^{(E-\mu)/(k_B T)} + 1}. \text{ Химический потенциал } \mu \text{ ферми-газа при } T=0 \text{ совпадает с}$$

энергией Ферми, его небольшая зависимость от температуры не существенна для рассматриваемых здесь явлений. Функция распределения при $T=0$ имеет вид ступеньки с $n=1$ при $E < E_F$ и $n=0$ при $E > E_F$, при конечной (но небольшой, $k_B T \ll E_F$) температуре ступенька несколько размывается (см. рисунок 1).

Для определения теплоёмкости ферми-газа необходимо определить, насколько увеличится энергия электронного газа из-за такого перераспределения по состояниям. Сделаем простую оценку: ширина интервала энергий вблизи энергии Ферми, в котором заметно изменяется заселённость состояний, порядка тепловой энергии $k_B T$. Число электронов в этом интервале равно $\Delta N = 2 \frac{4\pi k_F^2 \Delta k}{(2\pi)^3 V} = 2V \frac{k_F^3}{(2\pi)^2} \frac{k_B T}{E_F} = \frac{3}{2} N \frac{k_B T}{E_F}$, каждый из электронов в этом слое увеличил свою энергию примерно на $k_B T$. Поэтому увеличение энергии

электронного газа $\Delta E = \frac{3}{2} N \frac{(k_B T)^2}{E_F}$, а теплоёмкость $C = 3N \frac{k_B^2 T}{E_F}$. Этот результат существенно отличается от не зависящего от температуры предсказания теоремы о равномерном распределении $C = \frac{3}{2} N k_B$, это отличие можно интерпретировать как тот факт, что только малая доля электронов вблизи поверхности Ферми $\Delta N \sim N \frac{k_B T}{E_F}$ участвует в тепловых процессах.

Полученный выше результат является оценкой, точный результат [1][2] $C = \frac{\pi^2}{2} N \frac{k_B^2 T}{E_F}$ отличается множителем.

Процессы релаксации, теплопроводность металла

При выделении тепла в среде устанавливается некоторый градиент температур, поток тепла связан с градиентом температур как $\vec{q} = -\kappa \vec{\nabla} T$, где κ — коэффициент теплопроводности.

Оказывается, что в металлах теплопроводность электронов сильно превышает теплопроводность кристаллической решётки, поэтому вкладом решётки (фононным вкладом) мы пренебрежём. В рамках модели почти свободных электронов для вычисления электронного вклада в теплопроводность можно воспользоваться известным из термодинамики газовым приближением.

В более горячей части металла электроны в среднем имеют чуть большую энергию. Перемещаясь в более холодную часть образца они, взаимодействуя друг с другом и с кристаллом, теряют этот избыток энергии — в кристалле устанавливается некоторый равновесный градиент температур $\vec{\nabla} T$. Эти процессы взаимодействия приводят к перераспределению (релаксации) избытка энергии у электрона, их называют *процессами релаксации*. Подчёркнём, что мы рассматриваем процессы с небольшим изменением энергии электрона (не больше перепада температур) — из-за действия запрета Паули в таких процессах могут участвовать только электроны с энергией вблизи поверхности Ферми, у этих электронов скорость по величине практически одинакова и равна фермиевской скорости $V_F = \hbar k_F / m^*$.

Если определить время пробега τ_{th} между процессами, в которых электрон изменяет свою энергию, термализуясь с окружением, либо существенно изменяет направление, в котором он нес избыток энергии, то между двумя актами рассеяния электрон переместится между точками, температуры которых отличаются на $\Delta T = \tau_{th} (\vec{V} \cdot \vec{\nabla} T)$. Перенос тепла в направлении понижения температуры можно представить как процесс термализации электронов, летящих от более горячей области в более холодную, и наоборот. Каждый электрон отдаёт или забирает при этом энергию $\Delta E = c \Delta T$, где c — теплоёмкость на электрон.

Установившийся в результате средний поток тепла $\vec{q} = -\langle n \vec{V} c \tau_{th} (\vec{V} \cdot \vec{\nabla} T) \rangle$, где угловые скобки $\langle \dots \rangle$ обозначают усреднение по всем электронам. Обозначим направление градиента за ось X. В силу симметрии задачи, после усреднения останутся только x-компоненты

скорости $\vec{q} = -nc\tau_{th}\langle V_x^2 \rangle \vec{\nabla} T$, а в силу изотропности задачи $\langle V_x^2 \rangle = \frac{1}{3}\langle V^2 \rangle$.

Обратите внимание, что мы вынесли из-под знака усреднения концентрацию, теплоёмкость и время пробега — что, вообще говоря, может быть не верно. Как было показано при вычислении теплоёмкости, при конечной температуре изменяется лишь состояние небольшой доли электронов, расположенных вблизи поверхности Ферми. Электроны, занимающие состояния глубоко под поверхностью Ферми, остаются «инертными». Поэтому могло бы показаться, что в качестве концентрации электронов нужно брать величину порядка $n \frac{k_B T}{E_F}$, но тогда для каждого из таких «термически активных» электронов требовалось бы

учитывать теплоёмкость $\frac{3}{2}k_B$ в соответствии с теоремой о равномерном распределении. Заметим однако, что произведение концентрации на теплоёмкость даёт теплоёмкость единицы объёма — величину заведомо инвариантную к усреднению. Поэтому можно подставить полную концентрацию электронов и среднюю теплоёмкость на электрон, вычисленную выше. В процессах передачи энергии участвуют только электроны вблизи поверхности Ферми — то есть времена релаксации для них действительно можно считать одинаковыми, и более того в качестве квадрата полной скорости нужно подставлять квадрат фермиевской скорости.

Окончательно получаем для потока тепла $\vec{q} = -\frac{1}{3}nc\tau_{th}V_F^2\vec{\nabla}T$, и для коэффициента теплопроводности имеем:

$$\kappa = \frac{1}{3}nc\tau_{th}V_F^2 = \frac{1}{3}n\frac{\pi^2 k_B^2 T}{2E_F}V_F^2\tau_{th} = \frac{\pi^2}{3}\frac{nk_B^2 T}{m^*}\tau_{th}.$$

Проводимость электронного газа.

Можно показать, что при включении внешнего электрического поля квазиимпульс электрона изменяется по закону, аналогичному второму закону Ньютона: $\hbar \frac{d\vec{k}}{dt} = -e\vec{E}$, где знак «минус» связан с отрицательностью заряда электрона [1]. Процессы релаксации ограничивают это изменение квазиимпульса: время от времени электрон рассеивается на дефекте кристалла, колебании решётки или другом электроны и существенно меняет направление своего квазиимпульса. Если эти столкновения происходят часто, то можно считать, что в среднем квазиимпульсы *всех* электронов получили добавку $\delta\vec{k} = -\frac{eE}{\hbar}\tau_e$, где τ_e — характерное время между процессами рассеяния, в которых электрон существенно изменяет направление своего движения. Это смещение обычно очень мало по сравнению с фермиевским импульсом, так как напряжённость электрического поля в металле мала.

Такое смещение в k-пространстве испытывают все электронные состояния, то есть вся ферми-сфера смещается на $\delta\vec{k}$. Однако в силу неразличимости электронов можно считать, что в области пересечения несмещённой и смещённой ферми-сфер электронные состояния не изменились. Тогда всё что произошло (рисунок 2) — это перемещение части электронов ранее находившихся на левой (по рисунку) части ферми-поверхности, на правую её часть. Возникшие избыток электронов с $k_x > 0$ и недостаток электронов с $k_x < 0$ приводят к

появлению электрического тока вдоль оси X.

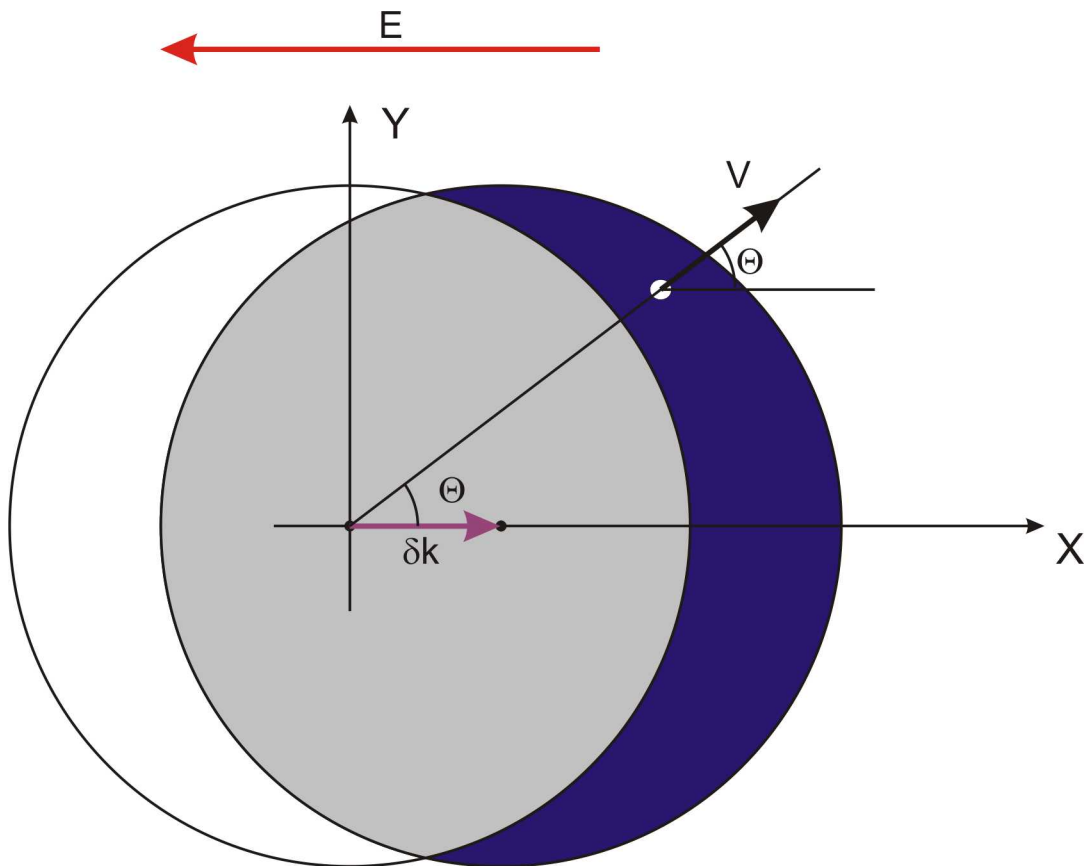


Рисунок 2: Смещение ферми-сферы при приложении электрического поля. Серым цветом показаны состояния, заполнение которых не изменилось, синим - вновь заполненные состояния, белым - освобождённые состояния.

Этот ток может быть непосредственно вычислен $j_x = - \int e V_x f(\vec{k}) \frac{d^3 k}{(2\pi)^3}$, где знак «минус» связан с отрицательностью заряда электрона, а $f(\vec{k})$ — это функция распределения в k -пространстве. В нашей модели почти свободного электронного газа при $T=0$ $f(\vec{k})=1$ внутри ферми сферы и $f(\vec{k})=0$ вне ферми сферы, что соответствует нормировке $2 \int f(\vec{k}) \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} = n$, множитель 2 связан с вырождением по проекции спина.

Вклад освобождённых («дырочных») состояний и вновь заполненных состояний в полный ток одинаков. Вычисление удобно проводить в полярных координатах, толщина вновь заполненного слоя с линейной по $\delta \vec{k}$ толщиной точно равна $\cos \Theta \delta k$.

Тогда:

$$j_x = -2 \times 2 \int_0^{\pi/2} \int_{k_F}^{k_F + \cos \Theta \delta k} e V_F \cos \Theta 2\pi k^2 \sin \Theta \frac{dk d\Theta}{(2\pi)^3},$$

множители 2 связаны со спиновым вырождением и с учётом двух слоёв (освобождённого и вновь заполненного). Вычисляя интеграл с линейной по δk толщиной, получим для плотности тока:

$$j_x = -\frac{e V_F}{\pi^2} k_F^2 \delta k \int_0^{\pi/2} \cos^2 \Theta \sin \Theta d \Theta = -\frac{e \hbar k_F^3 \delta k}{3 \pi^2 m^*} .$$

Подставляя сюда определение фермиевского волнового вектора и величину смещения в электрическом поле δk , окончательно получим:

$$j_x = -\frac{e^2 n \tau_e}{m^*} E .$$

Таким образом, проводимость равна $\sigma = \frac{e^2 n \tau_e}{m^*} .$

Различные процессы рассеяния. Совпадение и несовпадение времён релаксации для теплопроводности и проводимости.

В соответствии с теоремой Блоха в идеальной периодической кристаллической решётке электрон может свободно распространяться — его время пробега оказывается, формально, бесконечным. Рассеяние электрона (отклонение от первоначального направления движения и, возможно, изменение энергии электрона) возникает только на неидеальностях решётки: на примесях, на колебаниях решётки, а также при электрон-электронном взаимодействии. Рассмотрим вкратце основные процессы рассеяния.

Рассеяние на примесях и дефектах играет основную роль при низких температурах (обычно ниже 5-10К). Такие процессы рассеяния упругие: энергия электрона не изменяется, но при этом направление движения электрона меняется существенно. Соответственно, и направления переноса заряда и энергии изменяются. Поэтому такие процессы эффективно ограничивают и перенос заряда, и перенос тепла: времена релаксации τ_{th} и τ_e в этом случае совпадают. Эти времена релаксации определяются концентрацией дефектов и примесей и не зависят от температуры.

При высоких температурах (порядка дебаевской и выше) основным механизмом рассеяния электронов в металлах является рассеяние на фононах (на колебаниях решётки). Дебаевская температура во многих веществах оказывается величиной около сотни или нескольких сотен кельвин, поэтому этот случай обычно реализуется при комнатной температуре. При таких температурах тепловым образом возбуждаются фононы с энергией порядка дебаевской и импульсом порядка дебаевского. В неупругих процессах рассеяния электрон рождает или поглощает фонон, при этом изменяется и энергия электрона, и его направление движения. Так как фермиевский и дебаевский импульсы близки по величине, изменение направления движения электрона в таком неупругом процессе оказывается существенным. Поэтому и в этом случае также совпадают времена релаксации τ_{th} и τ_e . Частота таких процессов рассеяния пропорциональна концентрации фононов, то есть пропорциональна температуре при $T > \Theta_D$.

При промежуточных температурах (ориентировочно, от 10К до $\Theta_D/2$) основным механизмом рассеяния является также рассеяние на фононах (на колебаниях решётки). Однако, при таких температурах возбуждаются в основном фононы с энергией порядка тепловой и их импульсы заметно меньше фермиевского импульса электрона. Поэтому, хотя каждый процесс рождения или поглощения фонона меняет энергию электрона на величину порядка температуры (и, таким образом, электрон эффективно термализуется в таких процессах), импульс электрона меняется мало. Таким образом, каждый процесс рассеяния

оказывается эффективен в смысле ограничения теплопроводности, но для отклонения электрона на большой угол (что необходимо для ограничения электропроводности) требуется много таких процессов рассеяния. Поэтому, в этом интервале температур времена релаксации τ_{th} и τ_e отличаются.

Процессы электрон-электронного рассеяния вносят заметный вклад в электро- и теплопроводность только в чистых металлах при низких температурах. Мы не будем их подробно рассматривать, ограничимся здесь только замечанием, что ограничение процессов переноса в электрон-электронных столкновениях возможно только благодаря процессам переброса.

Закон Видемана-Франца

Таким образом, в некоторых случаях времена релаксации, ограничивающие процессы переноса тепла и заряда совпадают. Это имеет место при низких температурах (упругое рассеяние на дефектах) и при температурах порядка дебаевской и выше (неупругое рассеяние на фонах с энергией близкой к дебаевской). В этом случае можно получить независящее от параметров материала отношение:

$$L = \frac{\kappa}{\sigma T} = \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B^2}{e^2} = 2.44 \times 10^{-8} \frac{\text{Вт} \times \text{Ом}}{\text{К}^2} .$$

Это соотношение называют законом Видемана-Франца, а постоянную L — постоянной Лоренца. Иногда в литературе используется эквивалентная форма записи размерности этой постоянной $\frac{\text{В}^2}{\text{К}^2}$.

Интересно отметить, что Г.Видеман и Р.Франц установили закон Видемана-Франца эмпирически в 1853 году [3] — задолго до появления электронной теории металла и даже до открытия электрона Дж.Дж.Томсоном. Видеман и Франц обнаружили, что при фиксированной температуре отношения проводимости и теплопроводности многих металлов оказываются близки, что позволило им сделать вывод о связанности механизмов передачи тепла и переноса тока в металлах. Позднее, в 1872 году, Л.Лоренц также эмпирически обнаружил пропорциональность отношения $\frac{\kappa}{\sigma}$ абсолютной температуре [4].

Закон Видемана-Франца оказывается более общим, чем модель почти свободного электронного газа, использованная нами, более общий вывод может быть найден в книге Абрикосова [2] (главы 3 и 4).

Также важно отметить, что выполнение закона Видемана-Франца при высоких температурах является косвенным подтверждением наших представлений и о свойствах электронного газа в металле, и о свойствах фононов (колебаний решётки).

Примеры измерения постоянной Лоренца для разных металлов и применения закона Видемана-Франца

Экспериментальная проверка закона Видемана-Франца требует измерения проводимости и теплопроводности металла. Обсуждение некоторых экспериментальных результатов и методов измерения теплопроводности имеется в главе 3 книги Побела [5].

При комнатной температуре экспериментально измеренное значение постоянной Лоренца

для различных чистых металлов оказывается близко к теоретическому значению (см. таблицу 1).

Таблица 1: Значения постоянной Лоренца для различных металлов. По книге [1].

Металл	$L \times 10^8$, $\frac{Вт \cdot Ом}{К^2}$		Металл	$L \times 10^8$, $\frac{Вт \cdot Ом}{К^2}$	
	0 °C	100 °C		0 °C	100 °C
Ag	2.31	2.37	Pb	2.47	2.56
Au	2.35	2.40	Pt	2.51	2.60
Cd	2.42	2.43	Sn	2.52	2.49
Cu	2.23	2.33	W	3.04	3.20
Ir	2.49	2.49	Zn	2.31	2.33
Mo	2.61	2.79			

Примеры измерения постоянной Лоренца в широком диапазоне температур приведены, например, в обзоре [6]. Такая зависимость для меди показана на рисунке 3.

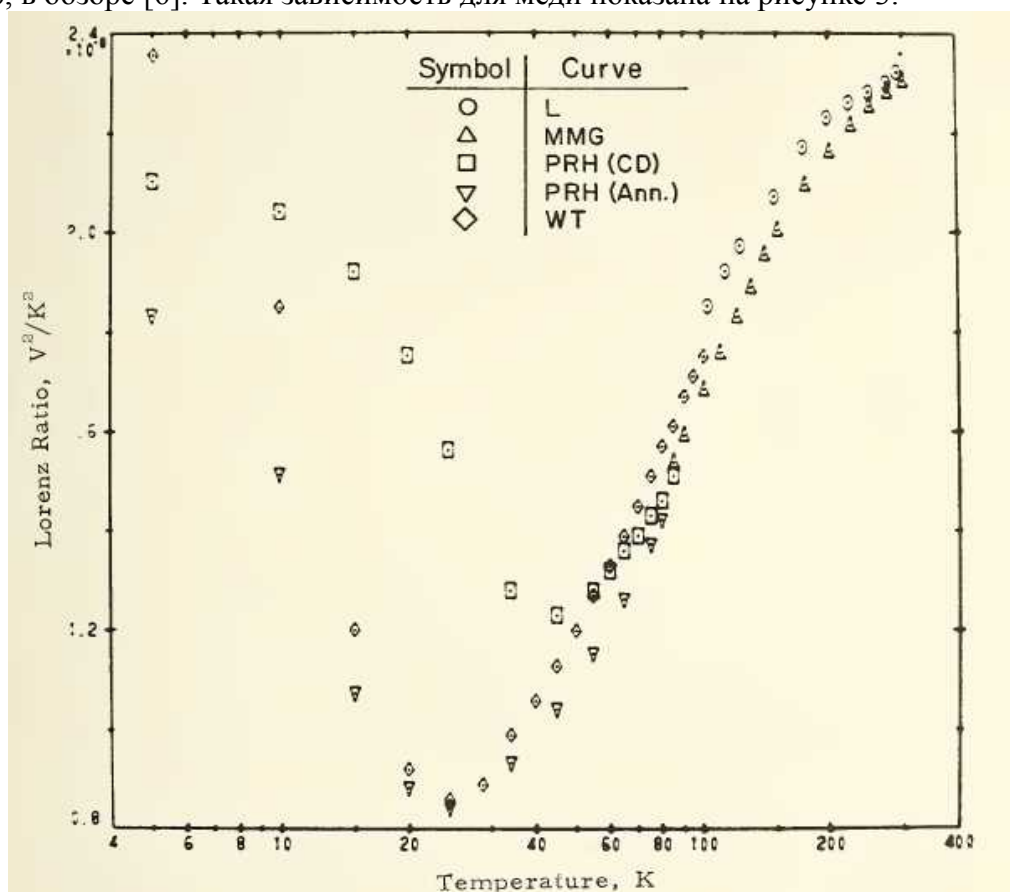


Рисунок 3: Постоянная Лоренца для меди. Разными символами показаны данные для образцов разной чистоты. С ростом чистоты образца минимум на кривой $L(T)$ смещается в сторону низких температур. Из обзора [6].

Закон Видемана-Франца используется в физике для оценки теплопроводности материалов, используемых при конструировании экспериментальных ячеек: провести измерение сопротивления образца материала гораздо проще, чем измерить его теплопроводность. Кроме того, при изучении экзотических проводящих систем: низкоразмерных проводников или проводников с большими эффективными массами носителей (т. н. «тяжёлых фермионов») активно обсуждаются и экспериментально ищутся возможные отклонения от закона Видемана-Франца при низких температурах. Обнаружение таких эффектов свидетельствовало бы о наличии новых механизмов взаимодействия электронов в этих системах.