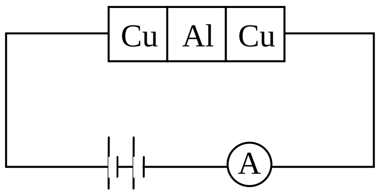
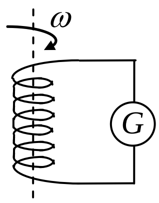
Л Е К Ц И Я № 13

8. Электропроводность металлов.
Классическая электронная теория Друде-Лоренца

Металлы – хорошие проводники электрического тока.
Носители заряда?
1) 1901 г. опыт Рикке



2) Инертные свойства



Томсон, Стюарт – качественно

Мандельштам, Папалекси – количественно

вращение – остановка!

<u>Результат</u>: носителями электрического тока в металлах являются свободные электроны.

Далее Друде и Лоренцом была создана классическая электронная теория электропроводности металлов.

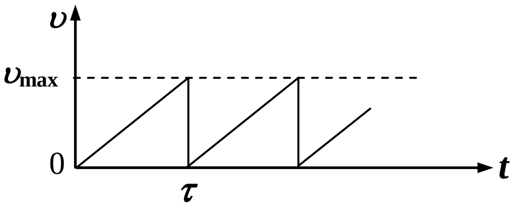
В ней металлы представляли собой твердые вещества, в узлах которых находятся положительные ионы, совершающие непрерывные колебания у положения равновесия. А отрицательные электроны представляют собой практически свободные частицы – отрицательно заряженный электронный газ (в качестве модели использовалась модель идеального газа).

В отсутствие электрического поля электроны участвуют лишь в хаотическом движении с $<W_K> = \frac{3}{2}k_B T$, сталкиваясь лишь с узлами кристаллической решетки.

В электрическом поле электроны приобретают направленное движение против поля и двигаются с ускорением:

$$m_0 a = qE \qquad \upsilon = \upsilon_0 + at = \frac{qE}{m_0}t$$

Но $t \not\to \infty$, т.к. происходит столкновение электронов с узлами кристаллической решетки.



τ – время между двумя последовательными столкновениями;

$\boldsymbol{\tau = \frac{<l>}{<\upsilon>}}$, где $\boldsymbol{<l>}$ – средняя длина свободного пробега электронов ≡ межузельное расстояние кристаллической решетки;

$\boldsymbol{<\upsilon>}$ – средняя скорость теплового (хаотического) движения электронов.

Вводя среднюю скорость дрейфа электронов по полю (среднюю скорость направленного движения) $\boldsymbol{<\upsilon_д>}$

$$<\upsilon_д> \; = \frac{1}{2}\upsilon_{\max} = \frac{qE}{2m_0}\tau ,$$

можно записать значение плотности электрического тока в проводнике

$$j = qn_e <\upsilon_д> \; = \frac{q^2 n_e E}{2m_0}\tau = \frac{q^2 n_e}{2m_0} \cdot \frac{<l>}{<\upsilon>} E . \qquad (13\text{-}1)$$

где $\boldsymbol{n_e}$ – концентрация электронов в проводнике;

$\boldsymbol{q}$ – заряд электрона.

Сравнивая полученный результат с законом Ома для участка электрической цепи в дифференциальной форме

$$j = \sigma E = \frac{1}{p_e} E ,$$

можно записать выражение для удельной проводимости металлического проводника:

$$\sigma = \frac{q^2 n_e}{2m_0} \cdot \frac{<l>}{<\upsilon>} . \qquad (13\text{-}2)$$

Аналогичные рассуждения можно провести для теплового действия тока (закон Джоуля-Ленца).

Электроны, разгоняясь в электрическом поле, приобретают кинетическую энергию:

$$W_K = \frac{m_0 \upsilon_{\max}^2}{2} = \frac{q^2 E^2 \tau^2}{2m_0} .$$

Тогда энергия всех электронов $\boldsymbol{dN}$, приходящаяся на единицу объема $\boldsymbol{dV}$ металла за единицу времени свободного пробега приобретает значение

$$\frac{W_K \cdot dN}{dV\tau} = \frac{q^2 n_e}{2m_0}\tau E^2$$

Сравнивая полученный результат с законом Джоуля-Ленца для участка электрической цепи в дифференциальной форме:

$$\delta Q = I^2 R dt \rightarrow \delta Q = \left(jdS \right)^2 \frac{\rho_e d\mathbf{l}}{dS} dt,$$

$$\frac{\delta Q}{dVdt} = \rho_e j^2 = \sigma E^2,$$

(где $\frac{\delta Q}{dVdt}$ – объемная плотность тепловой энергии, выделенная в металле в единицу времени при протекании электрического тока),
приходим к аналогичному результату (13-2) для удельной проводимости металлического проводника.

Полученный результат объясняет, почему разные металлы обладают разным электрическим сопротивлением.

$$R \sim \frac{1}{\sigma} = \frac{2m_0 < \upsilon >}{q^2 n_e < \mathbf{l} >}:$$

1) у разных металлов разная концентрация свободных электронов, которая определяется валентностью атомов α и концентрацией атомов $n_{\text{ат}}$:

$$n_e = \alpha n_{\text{ат}} = \alpha \frac{\rho N_A}{M},$$

где α – валентность атома;
ρ – плотность металла;
N_A – постоянная Авогадро;
M – молярная масса металла;

2) у разных металлов разное строение кристаллической решетки:

$$R \sim \frac{1}{< \mathbf{l} >};$$

3) средняя скорость теплового (хаотического) движения $< \upsilon >$ в разных металлах разная (даже при одинаковой температуре).

Полученный классической теорией результат объяснял температурную зависимость электрического сопротивления металла

$$R \sim \, < \upsilon > \, \sim T.$$

Более того, идея использовать модель идеального газа для описания тепловых свойств в твердых телах позволила Дюлонгу и Пти получить выражение для молярной теплоемкости твердых тел, которое хорошо удовлетворяло экспериментальным результатам в широком диапазоне температур:

$$\boldsymbol{C}_{\nu_V} = 3\boldsymbol{R}.$$

Однако, как раньше было рассмотрено, в области сверхнизких температур закон Дюлонга-Пти очень сильно расходился с экспериментом.

Более того, последовательное использование модели идеального газа приводила к результату, что молярная теплоемкость металлов должна была быть $\boldsymbol{C}_{\nu_V} = 4{,}5\boldsymbol{R}$, что вообще противоречило эксперименту.

И, наконец, при изменении температуры металлического проводника его средняя скорость теплового (хаотического) движения меняется $\sim \sqrt{\boldsymbol{T}}$

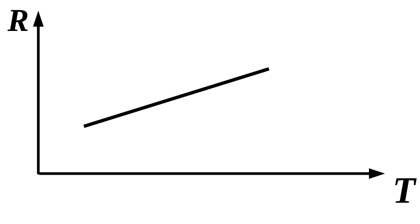
$$< W_{K_0} > \; = \frac{m_0 < \upsilon^2 >}{2} = \frac{3}{2} k_B T \quad \rightarrow \quad < \upsilon > \; \sim \sqrt{T}\,.$$

Значит, электрическое сопротивление $\boldsymbol{R}$ должно зависеть от абсолютной температуры $\boldsymbol{T}$ металла согласно (13-2), как

$$R \sim \sqrt{T}$$

т. к. $\boldsymbol{n_e} \neq f(\boldsymbol{T})$, $< \mathbf{l} > \; \neq f(\boldsymbol{T})$.

Но экспериментальные исследования зависимости $\boldsymbol{R} = f(\boldsymbol{T})$ показывали, что эта зависимость в широком интервале температур линейная.



$$R = R_0\left(1 + \alpha T\right),$$

где $\alpha = \dfrac{1}{273} K^{-1}$ – температурный коэффициент сопротивления металла.

Объяснить эти противоречия с экспериментом классическая электронная теория не смогла.

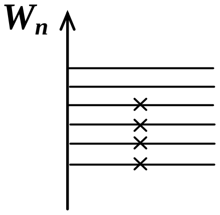
Все ответы были получены лишь в рамках квантовой физики.

9. Квантовая теория электропроводности металлов

В отсутствие внешнего электрического поля электронный газ в металлах находится в равновесном состоянии и описывается равновесными функциями распределения.

Для вырожденного газа такой функцией является функция Ферми-Дирака, а для невырожденного – функция Максвелла-Больцмана.

При равновесии электрического тока нет. Однако электроны в твердом теле движутся в периодическом потенциальном поле ионов. Их поведение описывается с помощью волновых функций, являющихся решением уравнения Шредингера. При этом энергия электронов квантуется, т. е. принимает дискретные значения.



Т. е. приходится следить не за поведением конкретного электрона, а за квантовым состоянием.

Тогда не важно, какой электрон, не важно, какая частица несет заряд и массу электрона…

Это «как бы» свободная частица – «квазичастица».

Рассматривая движение таких свободных квантовых частиц в периодическом поле кристалла, приходится наделять электроны особой массой – ***эффективной массой m****.

Эффективная масса ***m****, заключая в себе всю особенность, присущую электрону, движущемуся в периодическом поле кристалла, является весьма своеобразной величиной.

Прежде всего она может быть как положительной, так и отрицательной величиной, а по абсолютному значению может быть как намного больше массы электрона, так и намного меньше.

Электроны, расположенные ***у дна энергетической зоны***, имеют положительную ***m****, поэтому во внешнем электрическом поле они ведут себя «нормально» – ускоряются в направлении действия электрической силы.

Для электронов, находящихся ***у вершины энергетической зоны***, ***m**** < 0 (отрицательная), поэтому они ведут себя аномально – ускоряются по направлению поля.

Эффективная масса не определяет ни инертные, ни гравитационные свойства электрона. Она лишь характеризует его взаимодействие с электрическим полем кристалла.

Заменяя массу электрона на ***m****, можно рассматривать электроны проводимости в металле как идеальный газ, но газ с совершенно необычными квантовыми свойствами. При этом электроны движутся в вязкой среде кристалла, которая препятствует их направленному движению, обладая некоторым сопротивлением.

Тогда можно получить оценку скорости дрейфа электронов в металле при наличии электрического поля

$$m^* a = qE - \mu\upsilon,$$

где μ – коэффициент сопротивления кристалла движению электрона.

$$\frac{d\upsilon}{dt} = \frac{\mu}{m^*}\left(\frac{qE}{\mu} - \upsilon\right),$$

$$\frac{d\upsilon}{\frac{qE}{\mu} - \upsilon} = \frac{\mu}{m^*}dt \quad \to \quad \ln\left(\frac{qE}{\mu} - \upsilon\right)\Bigg|_0^{\upsilon_\text{д}} = -\frac{\mu}{m^*}t$$

откуда
$$\upsilon_\text{д} = \frac{qE}{\mu}\left[1 - \exp\left(-\frac{\mu}{m^*}t\right)\right].$$

При $t \to \infty$ $\upsilon_\text{д} = \frac{qE}{\mu} = \mathrm{const}$.

Так как $e^{-\frac{\mu}{m^*}t} = e^{-\frac{t}{\tau}}$, где $\tau = \frac{m^*}{\mu}$ – ***время релаксации***, т. е. время, за которое дрейфовая скорость изменяется в «e» раз.

$$\tau = \frac{m^*}{\mu} = \frac{<\mathrm{l}>}{<\upsilon_F>},$$

где $<\mathrm{l}>$ – средняя длина свободного пробега электронов, которому в металле мешают двигаться фононы (квазичастицы тепловых волн в кристаллах).

$$<\mathrm{l}> = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d_\text{эф}^2 n_f},$$

n_f – концентрация фононов в кристалле,

$<\upsilon_F>$ – средняя скорость электронов в кристаллах

$$<W> = \frac{m^* <\upsilon_F>^2}{2} = \frac{3}{5}W_F.$$

Тогда
$$j = qn_e\upsilon_\text{д} = \frac{q^2 n_e}{\mu}E = \frac{q^2 n_e}{m^*}\tau E,$$

откуда
$$\sigma = \frac{q^2 n_e <\mathrm{l}>}{m^* <\upsilon_F>}. \qquad (13\text{-}3)$$

Полученный результат практически совпадает с классическим (13-2), но величины, входящие в (13-3) и (13-2), имеют принципиальную разницу.

Классическая физика считала, что электроны при своем движении сталкиваются с узлами кристаллической решетки, проходя при этом в среднем расстояние $<\mathbf{l}>$, равное межузельному расстоянию, которое постоянно и $<\mathbf{l}> \neq f(T)$, а вот средняя скорость теплового (хаотического) движения $<\upsilon> = f(T)$, причем $<\upsilon> \sim \sqrt{T}$.

Квантовая физика считает, что электроны при своем движении рассеиваются на тепловых флуктуациях кристаллической решетки (фононах), концентрация которых n_f сильно зависит от температуры, при этом средняя скорость теплового движения $<\upsilon_F>$ практически не зависит от температуры, т. к. тепловому возбуждения подвергается небольшое количество электронов, находящихся вблизи уровня Ферми

$$\left(\frac{\Delta N}{N_0} \approx \frac{k_B T}{W_F} \qquad \text{при } T \sim 300K \qquad \frac{\Delta N}{N_0} \sim 1\%\right).$$

$$\sigma \sim <\mathbf{l}> \sim \frac{1}{n_f}; \qquad\qquad R \sim n_f.$$

В области высоких температур $T >> T_D$ все осцилляторы возбуждены вплоть до $\omega_{\max}$, тогда с ростом температуры $n_f \sim T$ и

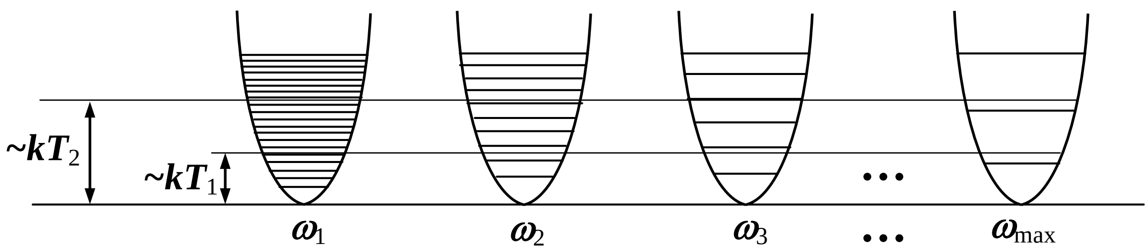
$$R \sim T,$$

что очень хорошо согласуется с экспериментом.

В области низких температур $T << T_D$ с ростом температуры происходит не только увеличение фононов с данной частотой, но и быстрый рост новых фононов.

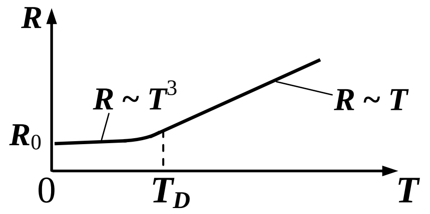
$$R \sim n_f \sim T^3 \qquad (W \sim T^4,\ c_M \sim T^3),$$

что также хорошо согласуется с экспериментом.



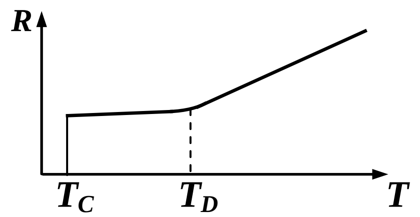
В области сверхнизких температур вблизи 0 K концентрация фононов становится столь малой, что основную роль в рассеянии электронов начинают выполнять примеси, концентрация которых не зависит от температуры, и тогда

$$R \to R_0 = \mathrm{const}.$$



10. Сверхпроводимость и ее квантовая теория

1911 г. нидерландский физик Камерлинг-Оннес
Жидкая ртуть при T = 4,2 K $R \to 0$



1) Сопротивление многих металлов при T ~ 0 K $\to 0$
(при $T = 300\ K$ $\rho_{Cu} \sim 10^{-8}$ Ом·м, а при T_C $\rho_{Cu} \sim 10^{-25}$ Ом·м – это $\sim$ в 10^{17} раз!!!)

2) В 1933 г. было обнаружено, что магнитное поле при $T \le T_C$ выталкивается из металла независимо от того, чем оно было создано – внешним источником или током, текущим по самому проводнику. Т. о., магнитное поле в проводнике при $T \le T_C$ всегда равно нулю, т. е. при $T \le T_C$ металлы становятся диамагнетиками ($\mu < 1$, $\mu \to 0$).

Это явление было названо ***сверхпроводимостью***, а металлы в таком состоянии – ***сверхпроводниками***.

Т. о. сверхпроводник является не только идеальным проводником, но и идеальным диамагнетиком.

При температуре выше критической ($T > T_C$) сверхпроводники становятся обычными проводниками.

Возможности использования сверхпроводников в науке и технике:
1) в электротехнике и энергетике:
- Ленц-Джоулево тепло $\delta Q = I^2 R dt$
~ 30÷40 % на «отопление Вселенной»…
резкое повышение КПД установок!

2) сверхпроводящие катушки $\to$ сильные магнитные поля $\to$ управляемый термоядерный синтез, поезда на магнитной подвеске…

3) слабосвязанные сверхпроводники $\to$ ЭВМ, СВЧ усилители и др. полупроводниковые устройства.

Что же сдерживает широкое использование сверхпроводников?

1) температурный барьер $\to$ жидкий гелий $\boldsymbol{T_{C\,\max}} \sim 23\ \boldsymbol{K}$;

2) большие финансовые затраты на создание условий для сверхпроводимости.

1987 г. – немецкие химики – пластичные керамические материалы, которые переходят в сверхпроводящее состояние при температурах жидкого азота или жидкого кислорода.

Но причины, сдерживающие их широкое применение, остаются прежними.

В 1957 г. американскими физиками Бардиным, Купером и Шриффером было дано квантовое объяснение явления сверхпроводимости (БКШ-теория).

Электроны являются фермионами, для них спиновое квантовое число $\boldsymbol{s} = ½$. При снижении абсолютной температуры электроны стремятся занять энергетические состояния с наименьшей энергией (принцип минимума энергии), но принцип запрета Паули не дает им занять всем самое нижнее состояние в валентной зоне. Поэтому электроны располагаются по уровням вплоть до уровня Ферми (при $\boldsymbol{T} = 0\ \boldsymbol{K}$).

Тогда даже слабое электрическое поле возбуждает электроны, а при своем движении они сталкиваются с фононами, примесями и т. п., теряют энергию и переходят на уровни с меньшей энергией.

Т. е. наличие ненулевого сопротивления говорит о том, что идеальная проводимость невозможна.

Вот если бы электроны были бозонами и могли бы «сконденсироваться» на самом нижнем энергетическом уровне.

Но у бозонов $\boldsymbol{s} = 1$, для этого электроны нужно как-то объединить в «пары». Электроны – имеют электрический заряд, поэтому как они могут объединиться?

В БКШ-теории предполагается, что при сверхнизких температурах ($\boldsymbol{T \le T_C}$) положительно заряженные ионные остатки кристаллической решетки стягивают электроны, и те образуют квазичастицы с целым спином – «куперовские пары», которые накапливаются на нижнем уровне, образуя между этим уровнем и уровнем Ферми «энергетическую щель», для преодоления которой требуется дополнительная энергия ($\boldsymbol{T \ge T_C}$).

При достижении $\boldsymbol{T \ge T_C}$ куперовские пары разрушаются, и сверхпроводник становится обычным проводником.