

Temat 14. Stany elektronowe w kryształach. Model elektronów swobodnych.

14.1. Model metali Drudego

W 1900 roku Paul Drude podał pierwszą teorię elektronów w metalach. Zakładała ona, że elektrony między zderzeniami poruszają się ruchem prostoliniowym i zderzają się tylko z jądrami. Ponadto założono, że rozkład prędkości elektronów swobodnych w metalu jest taki sam jak dla zwykłego gazu klasycznego, czyli jest to rozkład Maxwella-Boltzmannna.

Model ten przewidywał, że średnia energia kinetyczna elektronu w metalu wynosi

$$E(v) = \frac{mv^2}{2} = \frac{3}{2} k_B T, \quad (14.1)$$

gdzie k_B jest stałą Boltzmannna, zaś m masą elektronu. Dane doświadczalne pokazywały jednak, że wkład elektronów do ciepła właściwego metali w temperaturze pokojowej jest około stukrotnie mniejszy od $(3/2)k_B$.

Niezgodność modelu Drudego z doświadczeniem udało się wyjaśnić dopiero gdy w 1925 pojawił się zakaz Pauliego. Według tego zakazu w danym stanie kwantowym nie może znajdować się więcej niż jeden fermion, czyli cząstka o spinie połówkowym. Z zakazu Pauliego wynika statystyka Fermiego-Diraca, według której średnia liczba cząstek w stanie o energii \mathcal{E} wynosi

$$f_{FD}(\mathcal{E}) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\mathcal{E} - \mu}{k_B T}\right) + 1}, \quad (14.2)$$

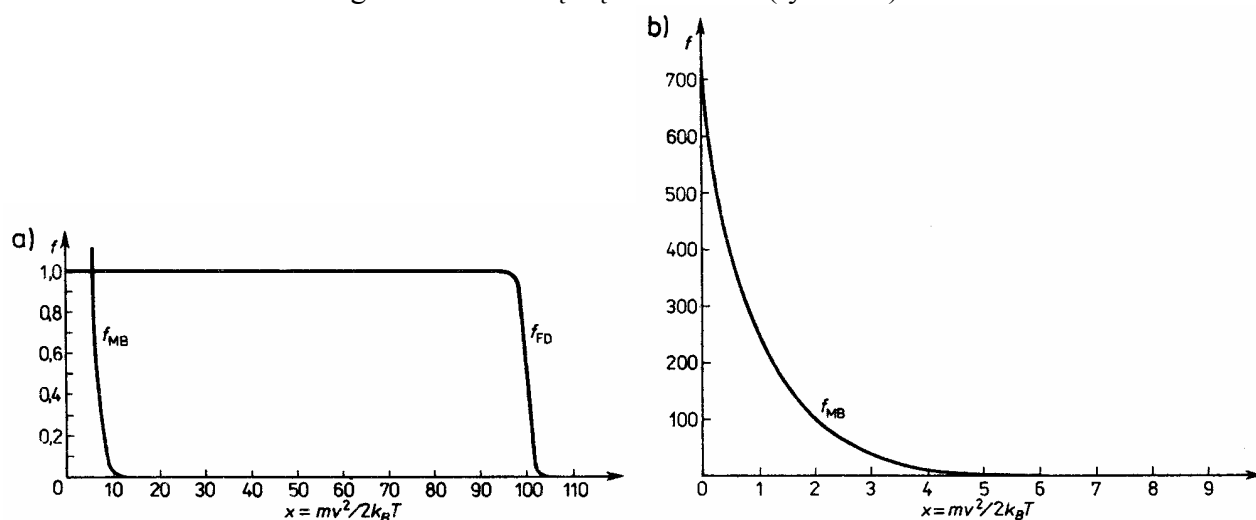
gdzie μ jest wielkością zwaną *potencjałem chemicznym*, która z dobrym przybliżeniem jest równa omówionej dalej *energii (poziomowi) Fermiego* \mathcal{E}_F . Energię Fermiego często wyraża się poprzez temperaturę Fermiego T_F (zazwyczaj rzędu dziesiątek tysięcy K)

$$\mathcal{E}_F = k_B T_F. \quad (14.3)$$

Według klasycznego rozkładu Maxwella-Boltzmannna liczba cząstek o energii \mathcal{E} wynosi

$$f_{MB}(\mathcal{E}) = C \exp\left(-\frac{\mathcal{E}}{k_B T}\right), \quad (14.4)$$

gdzie C jest stałą wynikającą z normowania rozkładu. Dla temperatur mniejszych od 10^3 K rozkład Maxwella i rozkład Fermiego-Diraca różnią się zasadniczo (rys. 14.1).



Rys. 14.1. (a) Rozkład Maxwella-Boltzmannna (f_{MB}) i rozkład Fermiego-Diraca (f_{FD}) w temperaturze pokojowej dla typowych wartości gęstości elektronów w metalu. (b) Powiększona część rozkładu Maxwella-Boltzmannna. Rozkład Fermiego-Diraca zlewa się z osią x .

14.2. Teoria metali Sommerfelda

Sommerfeld założył, że oddziaływania elektronów swobodnych w metalu z innymi cząstkami można zaniedbać. W przypadku, gdy na elektron swobodny nie działają żadne zewnętrzne pola funkcja falowa Ψ takiego elektronu dla poziomu o energii \mathcal{E} spełnia stacjonarne równanie Schrödingera bez członu opisującego energię potencjalną

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \Psi(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(\mathbf{r}) = \mathcal{E} \Psi(\mathbf{r}). \quad (14.5)$$

Rozwiązania równania (14.5) mają postać

$$\Psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (14.6)$$

i odpowiadają im wartości własne energii

$$\mathcal{E}(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (14.7)$$

Czynnik normujący w rozwiązaniu (14.6) został wybrany tak, by prawdopodobieństwo znalezienia elektronu gdziekolwiek w danej objętości metalu V było równe jedności:

$$\int_V |\Psi(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} = 1. \quad (14.8)$$

Wektor falowy \mathbf{k} w rozwiązaniu (14.6) może być dowolny dopóki nie narzucimy dodatkowych warunków. Wektor ten jest związany z pędem elektronu \mathbf{p}

$$\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k} \quad (14.9)$$

oraz z prędkością

$$\mathbf{v} = \frac{\mathbf{p}}{m} = \frac{\hbar \mathbf{k}}{m}. \quad (14.10)$$

Dzięki związkom (14.9) i (14.10) energię (14.7) możemy zapisać w klasycznej postaci

$$\mathcal{E}(k) = \frac{p^2}{2m} = \frac{mv^2}{2} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (14.11)$$

Założmy, że rozważany kryształ ma kształt sześcianu o boku L . Przyjmijmy periodyczne warunki brzegowe Borna-Karmana, które w trójwymiarowej przestrzeni sprowadzają się do sklejenia przeciwległych ścian kryształu

$$\begin{aligned} \Psi(x, y, z + L) &= \Psi(x, y, z), \\ \Psi(x, y + L, z) &= \Psi(x, y, z), \\ \Psi(x + L, y, z) &= \Psi(x, y, z). \end{aligned} \quad (14.12)$$

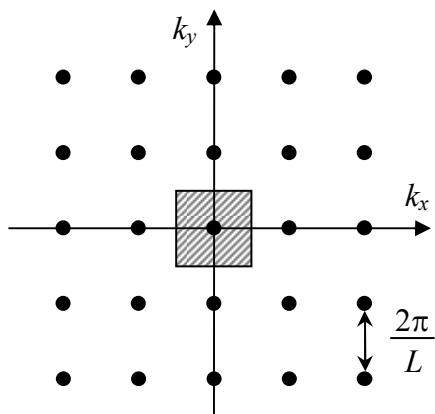
Uwzględnienie związków (14.12) w rozwiązaniu (14.6) powoduje ograniczenie dopuszczalnych wektorów \mathbf{k} do dyskretnego zbioru spełniającego równanie

$$e^{ik_x L} = e^{ik_y L} = e^{ik_z L} = 1. \quad (14.13)$$

Stąd otrzymujemy wartości składowych wektora \mathbf{k}

$$k_x = \frac{2\pi n_x}{L}, \quad k_y = \frac{2\pi n_y}{L}, \quad k_z = \frac{2\pi n_z}{L}, \quad (14.14)$$

gdzie n_x, n_y, n_z są liczbami całkowitymi.



Rys. 14.2. Zbiór punktów w dwuwymiarowej przestrzeni \mathbf{k} o współrzędnych w postaci $k_x = 2\pi n_x/L$, $k_y = 2\pi n_y/L$. Zakreskowany kwadrat oznacza pole przypadające na jeden punkt zbioru równe $(2\pi/L)^2$. W przestrzeni trójwymiarowej objętość przypadająca na jeden punkt wynosi $(2\pi/L)^3$.

Ze wzorów (14.14) i rys. 14.2 wynika, że objętość przypadająca na jeden punkt w trójwymiarowej przestrzeni \mathbf{k} wynosi $(2\pi/L)^3$. Odwrotność tej wartości wyraża liczbę dopuszczalnych wartości wektora \mathbf{k} przypadających na jednostkę objętości w przestrzeni \mathbf{k} i zwana jest *gęstością poziomów w przestrzeni \mathbf{k}*

$$D = \frac{V}{8\pi^3}. \quad (14.15)$$

Zgodnie z zakazem Pauliego z każdym punktem w przestrzeni \mathbf{k} mogą być związane maksymalnie dwa stany elektronowe odpowiadające różnym wartościom spinu $\hbar/2$ lub $-\hbar/2$.

Konstrukcję N -elektronowego stanu podstawowego, odpowiadającego temperaturze $T = 0$ K, rozpoczniemy od umieszczenia dwóch elektronów w stanie $\mathbf{k} = \mathbf{0}$, któremu odpowiada najniższa możliwa energia. Kolejne elektrony będziemy umieszczać zawsze na nieobsadzonych jeszcze stanach o najniższej energii. Ponieważ energia poziomu jednoelektronowego jest proporcjonalna do k^2 (wzór (14.7)), więc dla wielkich wartości N wypełniony obszar będzie bardzo zbliżony do kuli. Promień tej kuli będziemy nazywać *promieniem Fermiego* i oznaczać k_F . Liczbę wszystkich stanów N leżących wewnątrz kuli możemy wyrazić mnożąc objętość kuli przez gęstość poziomów (14.15)

$$N = 2 \left(\frac{4\pi k_F^3}{3} \right) \left(\frac{V}{8\pi^3} \right) = \frac{k_F^3}{3\pi^2} V, \quad (14.16)$$

przy czym mnożnik 2 wynika z liczby elektronów o jednej wartości wektora \mathbf{k} . Stąd otrzymujemy, że *gęstość elektronowa n* (liczba elektronów w jednostkowej objętości) jest związana z promieniem Fermiego zależnością

$$\boxed{n = \frac{N}{V} = \frac{k_F^3}{3\pi^2}}. \quad (14.17)$$

Powierzchnia kuli Fermiego, oddzielająca poziomy obszar obsadzone od niezajętych, nosi nazwę *powierzchni Fermiego*. Stanom elektronowym na powierzchni Fermiego odpowiadają: *prędkość Fermiego p_F*

$$p_F = \hbar k_F, \quad (14.18)$$

energia Fermiego \mathcal{E}_F

$$\mathcal{E}_F = \frac{p_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}, \quad (14.19)$$

oraz *prędkość Fermiego v_F*

$$v_F = \frac{p_F}{m} = \frac{\hbar k_F}{m}, \quad (14.20)$$

która jest rzędu 1% prędkości światła.

Energię Fermiego \mathcal{E}_F możemy przedstawić jako wielkość zależną tylko od gęstości elektronowej n , która jest charakterystyczna dla danego pierwiastka (Tabela 14.1). Ze wzorów (14.17) i (14.19) otrzymujemy

$$\mathcal{E}_F = \frac{p_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3}, \quad (14.19a)$$

Tabela 14.1. Gęstości elektronów swobodnych i energie Fermiego dla niektórych pierwiastków metalicznych. Energię Fermiego obliczono przyjmując $m = 9,11 \cdot 10^{-31}$ kg [1].

Pierwiastek (temperatura)	n [$10^{22}/\text{cm}^3$]	\mathcal{E}_F [eV]
Cs (5K)	0,91	1,59
Li (78K)	4,70	4,74
Cu (~300K)	8,47	7,00
Fe (~300K)	17,0	11,1
Al (~300K)	18,1	11,7
Be (~300K)	24,7	14,3

Energia stanu podstawowego N elektronów jest sumą energii wszystkich poziomów jednoelektronowych leżących wewnątrz kuli Fermiego

$$E = 2 \sum_{k < k_F} \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad (14.21)$$

gdzie mnożnik 2 wynika z istnienia dwóch elektronów odpowiadających jednemu stanowi wektora \mathbf{k} . Dla wielkich wartości N powyższą sumę możemy przybliżyć całką

$$E = 2 \int_{k < k_F} D \frac{\hbar^2 k^2}{2m} d\Omega, \quad (14.22)$$

gdzie gęstość stanów D w przestrzeni \mathbf{k} jest dana wzorem (14.15), zaś $d\Omega$ jest elementem objętości w przestrzeni \mathbf{k} . Element objętości odpowiadający długościom wektora falowego z przedziału $k, k + dk$ jest sferą o promieniu k i grubości dk , stąd

$$d\Omega = 4\pi k^2 dk. \quad (14.23)$$

Po podstawieniu wzorów (14.15) i (14.23) do (14.22) otrzymujemy

$$\frac{E}{V} = \frac{\hbar^2}{2\pi^2 m} \int_{k < k_F} k^4 dk = \frac{\hbar^2 k_F^5}{10\pi^2 m}. \quad (14.24)$$

W celu wyznaczenia średniej energii na jeden elektron E/N w stanie podstawowym $T=0$ podzielimy powyższy wynik przez gęstość elektronową n daną wzorem (14.17)

$$\frac{E}{N} = \frac{E/V}{N/V} = \frac{3}{10} \frac{\hbar^2 k_F^2}{m}. \quad (14.25)$$

Wynik ten można także zapisać w postaci

$$\frac{E}{N} = \frac{3}{5} \mathcal{E}_F = \frac{3}{5} k_B T_F, \quad (14.26)$$

gdzie \mathcal{E}_F jest energią Fermiego daną wzorem (14.19), zaś T_F jest *temperaturą Fermiego*

$$T_F = \frac{\mathcal{E}_F}{k_B}. \quad (14.27)$$

Wartości energii Fermiego \mathcal{E}_F w metalach są rzędu kilku eV, zaś temperatury Fermiego rzędu 10^4 K. Wynik (14.25) jest zdecydowanie odmienny od energii przypadającej na jeden elektron, równej $(3/2)k_B T$ w klasycznym modelu Drudego.