

Глава. Электроны в металле

§1. Плотность состояний и плотность заполнения энергетических уровней

Состояния электронов при $T = 0$ были рассмотрены в гл. Напомним, что каждое состояние объемом $(2\pi\hbar)^3/V$ (V – объем металлического кристалла) в импульсном пространстве может вместить два электрона с противоположно направленными спинами (принцип Паули). При абсолютном нуле температуры $T=0$ все заполненные состояния (самые низкие энергетические состояния) распложены в сфере, называемой **поверхностью Ферми**, радиус которой $p_F = \hbar k_F$ определяется числом zN свободных (валентных) электронов (N — число атомов, z — их валентность):

$$2 \frac{(4/3)\pi p_F^3}{(2\pi\hbar)^3/V} = zN \quad (1)$$

Концентрация коллективизированных электронов равна $n = zN/V$. Из (1) находятся максимально возможные значения при $T = 0$ импульса p_F (**импульс Ферми**):

$$p_F = \hbar \left(3\pi^2 \cdot zN/V \right)^{1/3} = \hbar \left(3\pi^2 n \right)^{1/3}, \quad (2)$$

и энергии Ферми, пропорциональной $n^{2/3}$:

$$W_F(0) = \frac{p_F^2}{2m_0} = \frac{\hbar^2}{2m_0} \left(3\pi^2 n \right)^{2/3}. \quad (3)$$

Непрерывный энергетический спектр $W = p^2/(2m)$, характерный для свободного электрона, становится дискретным. При температуре, отличной от нуля кроме квантованной кинетической энергии у электронов появляется тепловая энергия хаотического движения порядка $k_B T$. Поэтому электроны, находящиеся в состояниях вблизи поверхности Ферми, могут перейти в свободные состояния вне поверхности Ферми. Возможность перехода аналитически описывается распределением Ферми–Дирака – вероятностью нахождения электрона в состоянии с энергией W . Распределение Ферми – Дирака при отличных от нуля температурах размывается (**рис.1а**): появляется существенная вероятность обнаружения электронов с энергиями $W_F < W < W_F + 2k_B T$ и свободных, незаполненных состояний с энергиями $W_F - 2k_B T < W < W_F$.

Плотность состояний $\rho(W)$, то есть число разрешенных состояний электронов в единичном интервале энергии равна

$$\rho(W) \equiv \frac{dn_s}{dW} = \frac{\sqrt{2}m_0^{3/2}}{\pi^2\hbar^3} \sqrt{W} \sim \sqrt{W} \quad (4)$$

Вид функции $\rho(W)$ (4) показан на **рис. 1 б**. Плотность состояний $\rho(W)$ растет с увеличением энергии $\sim \sqrt{W}$.

Заполнение электронами **каждого из этих состояний** определяется функцией распределения Ферми–Дирака (гл.):

$$f(W) = [e^{(W-\mu)/k_B T} + 1]^{-1}.$$

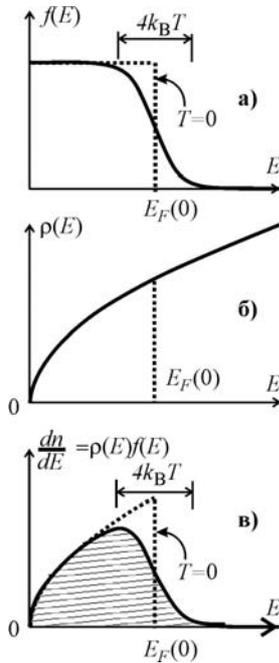


Рис. 1 7–3. Зависимости от энергии W вероятности заполнения электронами состояний $f(W)$ – (а), плотности состояний $\rho(W)$ – (б) и плотности заполнения уровня энергии dn/dW – (в)

При $T=0$ состояния с $W < W_F$ полностью заполнены, так как $f(W < W_F) = 1$, а с $W > W_F$ – пусты. Очевидно, что при $T=0$ площадь под кривой $\rho(W)$ в пределах от 0 до $W_F(0)$ дает полную концентрацию электронов (рис. 1 б):

$$n = \frac{zN}{V} = \int_0^{W_F(0)} \rho(W) dW. \quad (5)$$

При конечной температуре $T \neq 0$, поскольку ступенька распределения $f(W)$ Ферми–Дирака размывается (рис. 1 а), то число электронов dn , обладающих энергиями в бесконечно узком интервале значений от W до $(W + dW)$ будет равно **произведению плотности состояний (числу состояний в этом интервале энергий) на вероятность их заполнения**:

$$dn = \rho(W) f(W) dW.$$

При этом функция

$$\frac{dn}{dW} = \rho(W) f(W) = \frac{\sqrt{2} m^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} \frac{\sqrt{W}}{1 + \exp\left(\frac{W - \mu}{k_B T}\right)} \quad (6)$$

описывает **плотность заполнения энергетических уровней** при температуре T . На рис. 1 в представлены зависимости плотности заполнения dn/dW при $T=0$ (пунктирная кривая) и при $T \neq 0$ (сплошная кривая). Величина размытости четкой (при $T=0$) границы заполнения

энергетических уровней при низких температурах (так же как и для $f(W)$) составляет величину порядка $4k_B T$ (см. ниже).

При $T \neq 0$ концентрация электронов равна заштрихованной площади на рис. 1 в, то есть рассчитывается по формуле:

$$n = \int_0^{\infty} \frac{dn}{dW} dW = \int_0^{\infty} f(W) \rho(W) dW. \quad (7)$$

Замечание. Функция $f_L(W) = (1/n) dn(W)/dW$ называется **функцией распределения электронов по энергетическим уровням**.

Знание функции заполнения $dn(W)/dW$ энергетических уровней (или функции распределения по энергии $f_L(W)$) позволяет вычислять средние значения любых функций от энергии.

Пусть необходимо вычислить среднее значение некоторой функции от энергии $\langle \varphi(W) \rangle$ при достаточно низких температурах, то есть для вырожденного электронного газа.

По определению среднее значение функции $\varphi(W)$ равно

$$\langle \varphi(W) \rangle = \int_0^{\infty} \varphi(W) f_L(W) dW = \frac{1}{n} \int_0^{\infty} \varphi(W) f(W) \rho(W) dW, \quad (8)$$

где $\rho(W)$ определяется формулой (4), $f(W)$ - функция распределения Ферми–Дирака. Данная формула необходима для расчета всех величин, связанных с энергией.

§2. Энергия Ферми и химический потенциал

Химический потенциал μ определяется как энергия состояния, вероятность заполнения которого равна $1/2$ (см. п. 1.3.1, ч. I).

Для металлов при $T = 0$ К энергия Ферми W_F и химический потенциал μ совпадают.

С ростом температуры кинетическая энергия электронного газа увеличивается, электроны занимают энергетические состояния, которые при $T = 0$ К были свободны. Часть энергетических состояний, которые при $T = 0$ К были заняты, становятся свободными (рис. 1 в).

При низких температурах $k_B T \ll W_F$, граница заполнения энергетических состояний размывается симметрично относительно значения $f(\mu) = 1/2$ на величину порядка $\pm 2k_B T$. При этом μ практически, совпадает с W_F и вероятность заполнения электроном состояния на уровне Ферми (т.е. с энергией E_F) равна: $f(E_F) \approx 1/2$.

При дальнейшем повышении температуры размытие становится несимметричным и значение химического потенциала смещается в область низких энергий. В этой области температур система характеризуется значением химического потенциала, а не энергией Ферми.

Смещение химического потенциала вырожденного электронного газа с ростом температуры в области низких температур можно

вычислить с помощью изложенного выше метода для расчета средних значений:

$$\mu \cong W_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{W_F} \right)^2 \right] \quad (9)$$

Так как при низких температурах $k_B T \ll W_F$, то можно заключить, что смещение химического потенциала μ с ростом температуры имеет второй порядок малости.

При высоких температурах для электронов с энергиями

$$W - \mu \gg k_B T, \quad (10)$$

то есть расположенных на «хвостах» распределения Ферми–Дирака, условие (10) соответствует большим значениям экспоненты в знаменателе $f(W)$. Тогда единицей можно пренебречь и функция распределения для таких электронов принимает вид

$$f(W) = e^{-\frac{W-\mu}{k_B T}} = C(T) e^{-\frac{W}{k_B T}}, \quad (11)$$

Она совпадает с функцией распределения Гиббса для частиц, подчиняющихся классической статистике **Максвелла–Больцмана**, когда число доступных состояний значительно больше числа частиц, способных занять эти состояния.

Химический потенциал понижается с ростом температуры T . Число электронов, описываемых статистикой Максвелла–Больцмана, растет. Чтобы условие (10) выполнялось для всех электронов, то есть, чтобы все электроны системы описывались статистикой Максвелла–Больцмана, энергия каждого электрона должна превышать μ , то есть химический потенциал должен стать отрицательным $\mu < 0$.

Электронный газ, подчиняющийся статистике Максвелла–Больцмана, называется невырожденным, а подчиняющийся статистике Ферми–Дирака, называется вырожденным. Температура

$$T^* = \frac{W_F}{k_B} \quad (12)$$

называется температурой вырождения или температурой Ферми.

При $T \gg T^*$ ступенчатый характер распределения меняется на экспоненциальный.

Электроны проводимости практически всех металлов находятся в состоянии сильного вырождения. При этом электроны, находящиеся вблизи уровня Ферми, имеют энергию, значительно превосходящую кинетическую энергию их теплового движения.

В термодинамике химический потенциал определяет среднее вероятностное изменение энергии системы частиц при изменении числа частиц на единицу. Он равен производной по числу частиц в системе от внутренней энергии $\mu = (dU/dN)_{S,V}$ при постоянном объеме V и энтропии S (или любого другого термодинамического потенциала — свободной энергии F , энтальпии H или потенциала Гиббса G :

$\mu = (dF/dN)_{T,V} = (dH/dN)_{S,P} = (dG/dN)_{T,P}$, где P — давление). Можно показать, что статистическое и термодинамическое определения химического потенциала совпадают.

Химический потенциал μ определялся статистически (при выводе распределения Ферми-Дирака) аналогично статистическому определению температуры. Как и температура, химический потенциал μ является **функцией состояния** и одинаков во всех частях термодинамической системы, находящейся в состоянии равновесия. Это относится и к случаю, когда термодинамическая система неоднородна. Например, при наложении внешнего статического поля или при контакте двух проводников происходит перераспределение электронов таким образом, чтобы химический потенциал стал одинаковым во всех частях системы. Выравнивание уровней химических потенциалов следует из термодинамического условия достижения максимума энтропии полной системы. Химический потенциал необходим для описания открытых систем, когда число частиц в системе может меняться.

Термодинамическое определение химического потенциала μ позволяет наглядно описать положение и смещение μ при изменении температуры в металлах и полупроводниках.

Величину химического потенциала для электронной системы можно оценить, как *изменение энергии системы при внесении одной частицы, одного электрона*. При этом вносимый электрон приобретает возможность занимать *те же свободные энергетические состояния, что и электроны системы*.

Для металлов вносимый электрон при $T = 0$ К, занимая свободное состояние с минимально возможным значением энергии, помещается на сферу Ферми с энергией $W = W_F$. Таким образом, химический потенциал совпадает с энергией Ферми $\mu = W_F$.

§3. Элементарные возбуждения в системе коллективизированных электронов. Фермиевские электроны

Энергия кулоновского взаимодействия коллективизированных электронов в металле e^2/r при среднем расстоянии между электронами $r = n^{-1/3}$, где n — концентрация электронов, одного порядка с кинетической энергией $\sim p_F^2/2m_0$ (m_0 — масса свободного электрона). Поэтому коллективизированные электроны в металле нельзя рассматривать как идеальный газ.

У идеального газа энергия складывается из энергий образующих его частиц, и при изменении числа частиц энергетические состояния (уровни энергии) других частиц не изменяются. В жидкостной модели, в результате сильного взаимодействия между частицами, при добавлении или уменьшении числа частиц изменяется энергия не только всей системы, но и энергетические состояния всех остальных частиц. В основном состоянии (при $T = 0$ К) электронный газ заполняет все состояния в сфере радиусом p_F , причем в каждом элементарном

состоянии объемом $(2\pi\hbar)^3$ (для кристалла единичного объема) находятся два электрона. Основное же состояние электронной жидкости, вообще говоря, бесструктурное.

Однако, согласно основному постулату теории Ландау для ферми-жидкости, при включении взаимодействия (переходе от ферми-газа к ферми-жидкости) классификация состояний электронов полагается неизменной, то есть состояния по-прежнему можно описывать заданием квазиимпульса. При этом ферми-жидкость в основном состоянии при $T = 0$ К занимает в \mathbf{p} -пространстве тот же объем, что и ферми-газ.

В теории Ландау система сильно взаимодействующих электронов при $T \neq 0$ К заменяется системой элементарных возбуждений — квазичастиц. На низких уровнях возбуждения квазичастицы можно описывать в рамках модели почти идеального газа, и таким образом, использовать при рассмотрении **одночастичное приближение**, то есть рассмотреть движение одного электрона в решетке.

Одной из моделей, используемых для описания возбужденных состояний ферми-жидкости является модель **фермиевских электронов** - модель слабонеидеального газа электронов, имеющих энергию вблизи энергии Ферми. При этом полагается, что все остальные электроны не изменяют своего состояния.

За начало отсчета энергии принимается энергия ($W=0$) состояния, соответствующего центру сферы Ферми в импульсном пространстве ($\mathbf{p} = 0$).

Пусть при возбуждении электронной системы один электрон переходит из заполненного состояния с $|\mathbf{p}| \leq |\mathbf{p}_F|$ в свободное состояние с $|\mathbf{p}| > |\mathbf{p}_F|$ и энергией $W > W_F$ (**рис. 2**). Тогда над поверхностью Ферми появляется электрон, а освободившееся состояние заполняется одним из электронов с большей энергией. При этом, *во-первых*, поверхность, ограничивающая полностью заполненные состояния, сокращается, и энергия системы электронов с импульсами $|\mathbf{p}| \leq |\mathbf{p}_F|$ уменьшается. *Во-вторых*, выделяющаяся при заполнении вакансии энергия расходуется на новое возбуждение Ферми-жидкости и появление еще одного или нескольких возбужденных электронов. В результате таких переходов вблизи поверхности Ферми образуется тонкий слой возбужденных электронов (фермиевских электронов). Поскольку их мало, то эти электроны — возбуждения образуют почти идеальный газ квазичастиц.

Каждая квазичастица (элементарное возбуждение) характеризуется импульсом \mathbf{p} , зарядом $-e$, спином $1/2$, некоторой эффективной массой m^* , скоростью

$$V = \frac{p}{m^*} \sim V_F \quad (13)$$

и квадратичным законом дисперсии $W = p^2/2m^*$. Отсчет энергии идет от нулевого уровня (центра сферы Ферми).

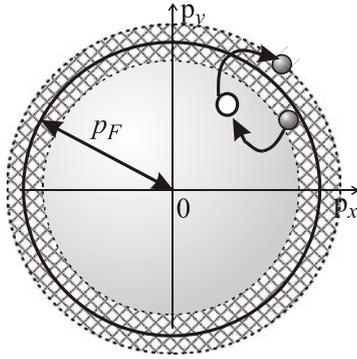


Рис. 2. Иллюстрация модели фермиевских электронов, используемой для описания возбужденного состояния электронной ферми-жидкости. Состояния фермиевских электронов занимают узкий (заштрихованный) слой вблизи поверхности Ферми

Отличие эффективной массы от массы свободного электрона учитывает взаимодействие между частицами, в результате которого каждая частица движется в некотором самосогласованном поле других частиц. При этом энергия квазичастицы зависит от состояния других частиц, то есть является функцией от их функции распределения. Введение эффективной массы позволяет учесть это взаимодействие. Из теоретического расчета и эксперимента следует, что отличие m^* от m у большинства металлов не превышает $(10 \div 15)\%$.

Возбуждения такого типа принято называть **фермиевскими электронами**. Для фермиевских электронов условие $\delta W/W \ll 1$ выполняется во всей области температур вплоть до температуры плавления металлов. Поэтому, пока выполняется условие $\Delta p = p - p_F \ll p_F$, фермиевские электроны являются хорошо определенными квазичастицами. В дальнейшем фермиевские электроны будем называть просто электронами.

Оценим возможные изменения энергии при различных возбуждениях.

— Приращение энергии электрона ΔW в электрическом поле с напряженностью \mathbf{E} на длине свободного пробега ℓ равно $|e|\mathbf{E}\ell$ и, даже в сильных электрических полях, не превышает $\Delta W \leq (10^{-4} \div 10^{-6})$ эВ.

— В сильных магнитных полях изменение энергии, связанное с квантовыми эффектами равно $\hbar\omega$ (см. ниже гл.), где циклотронная частота ω определяется индукцией магнитного поля \mathbf{B} : $\omega = eB/m$. В магнитных полях ($\approx 10^2$ Тл) $\hbar\omega$ не превосходит $10^{-3} W_F$. В классическом приближении при движении электрона в постоянном магнитном поле его энергия не меняется.

— При взаимодействии с фононами при температуре T энергия изменяется на $\sim k_B T$. При комнатной температуре $k_B T \sim 0,03$ эВ, а при $T < 2000$ К, пока металл остается в твердом состоянии, отношение $k_B T/W_F$ не превышает 0,02.

Поскольку изменение энергии фермиевских электронов во внешних полях (электрическом, магнитном, тепловом) практически всегда мало по сравнению с энергией Ферми, то все кинетические явления (термомагнитные и гальваномагнитные) — электропроводность,

электронная теплопроводность, описываются фермиевскими электронами.

Описание энергетического спектра электронов в металлах при помощи квазичастиц существенно упрощает задачу. Вместо того, чтобы определять закон дисперсии $W = W(\mathbf{p})$ в общем виде во всем пространстве импульсов, достаточно определить связь между энергией и импульсом вблизи постоянного значения энергии, равной энергии Ферми W_F .

§4. Эффективная потенциальная энергия и волновая функция электронов в кристаллической решетке. Волна Блоха.

Фермиевские электроны в металле находятся в кулоновском потенциальном поле ионов, образующих кристаллическую решетку.

Наличие отрицательно заряженной электронной жидкости в металле приводит к тому, что электрическое поле, создаваемое положительно заряженными ионами, является ослабленным по сравнению с кулоновским полем изолированных ионов в результате экранировки. Благодаря этому область, в которой потенциальная энергия электрона вблизи выделенного иона имеет узкий глубокий минимум, значительно сужается (**рис. 3 а**).

В остальной части пространства внутри решетки потенциальная энергия электрона остается практически постоянной.

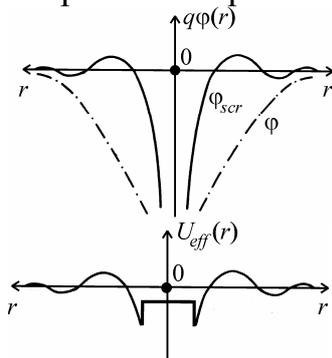


Рис.3. Потенциальная энергия электрона: (а) в кулоновском поле с потенциалами ϕ – изолированного иона и ϕ_{scr} – иона, экранированного коллективизированными электронами; (б) – в эффективном поле

В области постоянного потенциала движение фермиевского электрона можно рассматривать как движение свободной частицы, волновая функция которой представляет собой плоскую волну.

Попадая в потенциальную яму, электрон захватывается ионом и описывается быстро осциллирующими волновыми функциями связанных электронных состояний, характерных для валентных электронов атомов решетки (**рис. 4 а**). Область действия ионных потенциалов на **рис. 4** условно показана в виде заштрихованных кружков.

Вид волновой функции электрона в кристалле (**рис. 4 а**) достаточно сложен и такую волновую функцию практически невозможно использовать для точных расчетов.

Используем следующую простейшую модель, когда внутри иона **эффективный потенциал** φ_{eff} можно считать постоянным. Вид

потенциальной энергии электрона $U_{\text{eff}} = e \cdot \varphi_{\text{eff}}$ в поле эффективного потенциала φ_{eff} изображен на **рис. 3 б**. По величине эффективный потенциал мал, так что связанные состояния у фермиевских электронов не возникают и электрон в объеме всей решетки можно рассматривать как свободную частицу, движущуюся в слабом эффективном потенциальном поле (**рис. 4 б**).

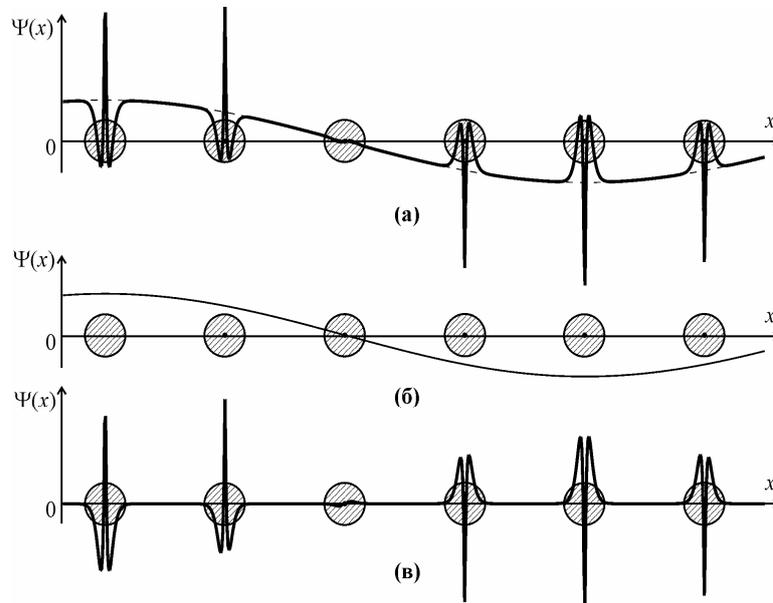


Рис. 4. Схематическое изображение волновых функций в кристалле. (а) – радиальная часть волновой функции электрона в кристалле в поле истинного потенциала, которую можно представить как комбинацию плоской волны (б) и осциллирующих волновых функций связанных состояний (в). (б) – плоская волна свободного электрона в слабом эффективном поле решетки (приближение свободных электронов). (в) – быстро осциллирующая вблизи ионных сердцевин волновая функция связанных электронных состояний (радиальная часть функций типа Ψ_{3s}) (приближение сильно связанных электронов)

В теории параметры **эффективного потенциала решетки** $\varphi_{\text{eff}} = U_{\text{eff}}/e$ подбираются таким образом, чтобы энергетический спектр электронов, описываемых плоскими волнами (**рис. 4 б**), совпадал с энергетическим спектром электронов, описываемых сложными волновыми функциями (типа **рис. 4 а**), в истинном потенциале решетки $\varphi(r) = U(r)/e$.

В такой модели движение электрона в кристалле можно описывать волновыми функциями в виде **плоских волн**, распространяющихся **в поле малого периодического потенциала**.

Из периодичности эффективного потенциала вытекают два основных следствия: (1) периодичность амплитуды волновой функции и (2) неоднозначность волнового вектора.

(1). *Периодичность амплитуды волновой функции*

Периодичность потенциала идеальной решетки приводит к электронным волновым функциям $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, похожим на волновые функции

свободных электронов $\Psi(\mathbf{r}) = C \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r})$, но содержащим модулирующий множитель $C_k(\mathbf{r})$:

$$\Psi_k(\mathbf{r}) = C_k(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}. \quad (14)$$

Так как точки (\mathbf{r}) и $(\mathbf{r}+\mathbf{S})$, где

$$\mathbf{S} = j_1 a \mathbf{e}_x + j_2 a \mathbf{e}_y + j_3 a \mathbf{e}_z, \quad (15)$$

$j_{1,2,3} = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$, а $a \mathbf{e}_x$, $a \mathbf{e}_y$, $a \mathbf{e}_z$ — основные трансляционные периоды решетки, физически эквивалентны (трансляционная инвариантность), то плотности вероятности нахождения электрона в них должны быть одинаковыми и следовательно, **амплитуда электронной волны (14) также должна быть периодической функцией с периодом решетки:**

$$C_k \equiv C_k(\mathbf{r}) = C_k(\mathbf{r} + \mathbf{S}). \quad (16)$$

(2) *Неоднозначность определения импульса в периодической структуре.*

Рассмотрим одно из направлений, например \mathbf{e}_x , основных трансляций в решетке с периодом a . При переходе из точки x в эквивалентную точку с координатой, например, $x \pm aj$ (j — целое число) фаза (kx) волновой функции электрона (14) изменяется на величину $\pm kaj$. Учитывая условие (16), волновую функцию в точке $x \pm aj$ можно записать в виде:

$$\Psi_k(x \pm aj) = C_k(x \pm aj) e^{-ik(x \pm aj)} = \Psi_k(x) e^{\mp ikaj}.$$

Видно, что при трансляции на период $\pm aj$ волновая функция электрона умножается на фазовый множитель $\exp(\pm ikaj)$.

Волновая функция (14) стационарного состояния электрона в периодическом поле кристалла, которая при трансляции на вектор решетки \mathbf{S} (15) приобретает фазовый множитель $e^{i\mathbf{k}\mathbf{S}}$ и удовлетворяет условию периодичности (16), называется **волной или функцией Блоха**.

Обратим внимание на то, что фазовый сдвиг при трансляции для волн с волновыми векторами k и $k' = k \pm j 2\pi/a$ (j — целое число) один и тот же, поскольку $\exp(i2\pi j) = 1$. Это означает, что электроны с волновыми векторами k и k' (или импульсами p и $p' = p \pm j 2\pi\hbar/a$) движутся в кристалле одинаково, то есть решетка как бы “не различает” электроны, волновые векторы у которых различаются на величину $\pm(2\pi/a)j$. Следовательно, *состояния* (с учетом четной зависимости энергии от импульса $W(-p) = W(p)$), *соответствующие векторам:*

$$\mathbf{k} \text{ и } \mathbf{k}' = \pm \mathbf{k} \pm \frac{2\pi}{a} j \mathbf{e}_x, \quad (17)$$

$$\mathbf{p} \text{ и } \mathbf{p}' = \pm \mathbf{p} \pm \frac{2\pi\hbar}{a} j \mathbf{e}_x, \quad (18)$$

физически неразличимы, эквивалентны, то есть *соответствуют* одному и тому же физическому состоянию электрона в кристалле, а, следовательно, *одной и той же энергии*.

На **рис. 5** изображены две волновые функции, соответствующие двум значениям **к**: $k_1 = \pi/(4a)$ — функция 1 и $k_2 = 7\pi/(4a)$ — функция 2, для свободного электрона в линейной цепочке атомов, расположенных вдоль оси x . Вертикальные черточки у каждого атома соответствуют вещественной части волновой функции.

Видно, что “с точки зрения атомов решетки” электронные волновые функции с ($k_1 = \pi/(4a)$) и ($k_2 = -k_1 + 2\pi/a = 7\pi/(4a)$) эквивалентны, то есть имеют одно и то же значение в узлах решетки. Таким образом, любой волновой функции в одномерной цепочке атомов можно сопоставить **приведенный волновой вектор** — вектор с наименьшим абсолютным значением k' :

$$-\frac{\pi}{a} \leq k' \leq \frac{\pi}{a}. \quad (19)$$

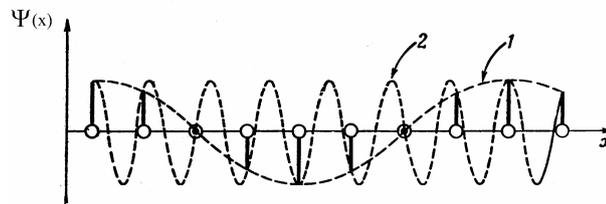


Рис. 5. Волновые функции фермиевского электрона с волновыми векторами $k_1 = \pi/(4a)$ (функция 1) и $k_2 = 7\pi/(4a)$ (функция 2) в линейной цепочке атомов (точки на оси Ox) имеют одинаковое значение, обозначенное вертикальными черточками вблизи каждого атома

Эта область значений волнового вектора является **приведенной (или первой) зоной Бриллюэна**. Вторая зона Бриллюэна — область значений волновых векторов $\pi/a \leq k \leq 2\pi/a$, $-2\pi/a \leq k \leq -\pi/a$, равная по объему первой зоне и прилегающая к ней (**рис. 6**). Все последующие зоны, границы которых соответствуют векторам

$$k = \pm \frac{\pi}{a} j, \quad (j \text{ — целое число}), \quad (20)$$

определяются аналогично.

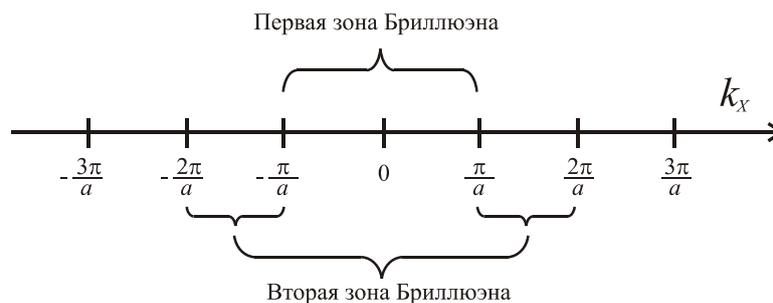


Рис. 6 7–11. Первая и вторая зоны Бриллюэна для одномерной цепочки атомов

Поскольку все зоны Бриллюэна содержат физически эквивалентные наборы волновых векторов, то волновым векторам, отличающимся на $(2\pi/a)j$, должны соответствовать одни и те же значения энергии, что приводит к **периодической зависимости энергии от импульса (рис. 7)**. Если эффективный потенциал равен нулю, электрон движется в решетке как свободная частица с энергией $W = (\hbar k)^2/(2m_0)$ (пунктирная кривая на **рис. 7**, где k может меняться от нуля до сколь угодно большой величины). При наличии даже сколь угодно малого периодического потенциала ситуация качественно изменяется: пространство значений волнового вектора разделяется на области физически эквивалентных значений (зон Бриллюэна) и одновременно – возникает периодичность в зависимости энергии от импульса. **Закон дисперсии в приведенной зоне, то есть зависимость энергии электрона от его импульса**, получается сдвигом всех частей параболической зависимости $W = (\hbar k)^2/(2m_0)$ для свободного электрона на векторы $\mathbf{G} = j(2\pi/a)\mathbf{e}_x$ ($j = \pm 1, \pm 2, \dots$) в область (19) приведенных значений \mathbf{k}' .

Результат таких трансляций показан на **рис. 7** сплошными линиями. Ветви закона дисперсии в приведенной зоне (кривые A'B' и AC) получаются путем сдвига частей параболического закона дисперсии AB (на вектор $\mathbf{G} = -(2\pi/a)\mathbf{e}_x$) и A'C' (на вектор $\mathbf{G} = +(2\pi/a)\mathbf{e}_x$). В результате получаем, что различным энергетическим состояниям электрона соответствует одно и то же значение приведенного вектора.

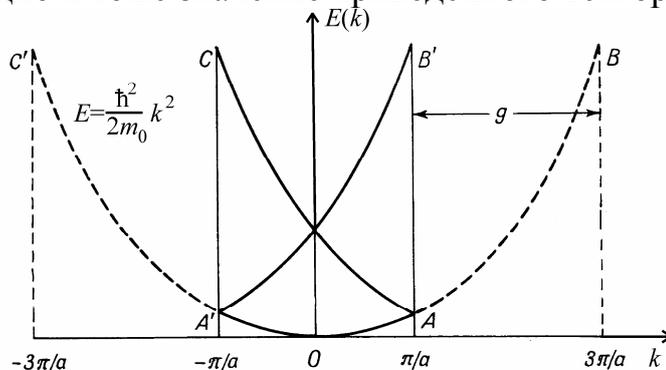


Рис. 7. Изменение квадратичного закона дисперсии электрона (штриховая кривая) под влиянием периодического потенциала решетки: эквивалентный сдвиг на векторы обратной решетки всех участков закона дисперсии в область приведенных значений волнового вектора. Результирующий закон дисперсии электрона изображен сплошными линиями

Следовательно, не только разным \mathbf{k} соответствует один и тот же приведенный волновой вектор \mathbf{k}' , но, как видно на **рис. 7**, может существовать много электронных состояний с одним и тем же значением приведенного волнового вектора \mathbf{k}' , но соответствующих различным энергиям.

Таким образом, *трансляционная инвариантность решетки приводит к многозначности импульса и энергии электрона в решетке.*

§5. Энергетические зоны

Особенности движения электрона в металле непосредственно связаны с распространением в периодической структуре кристалла электронных волн – волн Блоха. Выше (Тема «**электромагнитные волны**») были рассмотрены условия отражения периодическими структурами электромагнитных волн. Электронные волны можно рассматривать аналогично электромагнитным, так как атомы, расположенные в узлах кристаллической структуры металла, являются рассеивающими центрами для коллективизированных электронов, то есть электронных волн. Будем рассматривать только **упругое рассеяние**, при котором длина электронной волны не изменяется.

Для большинства валентных электронов, свободно перемещающихся по кристаллу, рассеяние на атомах решетки мало. Условия рассеяния электронных волн рассматриваются аналогично условиям отражения электромагнитных волн. При этом кристалл представляется в виде семейств эквидистантных плоскостей, образованных атомами решетки и проведенных таким образом, что каждый атом решетки обязательно находится на какой-либо из плоскостей данного семейства. Тогда, благодаря интерференции рассеянных атомными плоскостями волн, эффективно отражаются только электронные волны, длины волн которых удовлетворяют *условию (или закону) Брэгга–Вульфа дифракции рентгеновских лучей в кристаллах*: $2d = j\lambda$ или $k = \pi j/d$ ($j = 1, 2, 3, \dots$, d – расстояние между атомными плоскостями), *когда разность фаз δ между отраженными от соседних атомных плоскостей волнами составляет целое число 2π* . Сравнивая (20) и условие Брэгга–Вульфа, можно заключить, что электроны с волновыми векторами, соответствующими границам зон Бриллюэна, испытывают **брэгговское отражение**, так же как и фононы, с такими же волновыми векторами (см. п.).

При наложении падающей и отраженной волн, удовлетворяющих условию Брэгга–Вульфа, образуются стоячие волны. Стоячая волна не переносит энергии и соответствует электрону с групповой скоростью $V_{gr} = \partial W / \partial p = 0$ равной нулю, в отличие от бегущих волн, для которых $V_{gr} = \partial W / \partial p = p / m \neq 0$. Существует только два типа стоячих волн, соответствующих узлам или пучностям на отражающих плоскостях.

Для рассматриваемой ранее одномерной цепочки атомов, расположенных вдоль оси Ox , с межатомным расстоянием a условие Брэгга–Вульфа принимает вид

$$k = \frac{\pi}{a} j, \quad (j = \pm 1, \pm 2, \dots).$$

Тогда, например, для электронов с импульсом $p = \pi\hbar/a$ (волновым вектором $k = \pi/a$) суперпозиция падающей $\Psi \sim e^{i(\pi/a)x}$ и отраженной $\Psi \sim e^{-i(\pi/a)x}$ волн приводит к образованию двух стационарных состояний (двух стоячих волн):

$$\Psi^- \sim e^{i\frac{\pi}{a}x} + e^{-i\frac{\pi}{a}x} \sim \cos\frac{\pi}{a}x, \quad (21)$$

$$\Psi^+ \sim e^{i\frac{\pi}{a}x} - e^{-i\frac{\pi}{a}x} \sim \sin\frac{\pi}{a}x \quad (22)$$

На **рис. 8** под графиком потенциальной энергии электронов в линейной цепочке атомов схематически изображено распределение плотности заряда $q|\Psi(x)|^2$ (q — заряд электрона, $|\Psi(x)|^2$ — плотность вероятности обнаружения электрона в точке с координатой x), для трех волновых функций: плоской бегущей волны $\Psi(x)$ (7.32), $\Psi^-(x)$ (21) и $\Psi^+(x)$ (22). Для свободного электрона, волновая функция которого представляет собой плоскую бегущую волну $\Psi(x) \sim e^{ikx}$, распределение электронного заряда однородно, электрон равновероятно может находиться в любой точке кристалла.

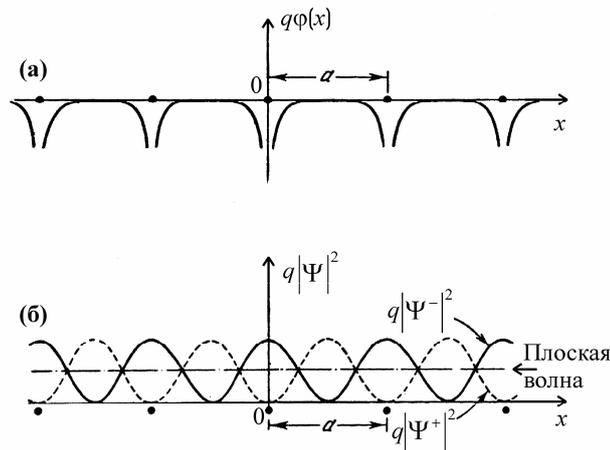


Рис. 8. (а) — потенциальная энергия электрона в одномерной цепочке атомов; (б) — распределение электронной плотности $q|\Psi(x)|^2$ для электрона, описываемого плоской волной (7.32) (штрихпунктирная прямая) и стоячими волнами (21) и (22) (штриховая и сплошная кривые)

Для функции $\Psi^-(x)$ плотность вероятности вблизи точки $x = 0$, а также вблизи любого другого узла рассматриваемой линейной цепочки, больше, чем между узлами. Так как потенциальная энергия электронов вблизи ионов отрицательна, то состоянию с функцией $\Psi^-(x)$ соответствует значение энергии меньше, чем при равномерной плотности распределения заряда, на величину, пропорциональную потенциальной энергии электрона в поле эффективного решеточного потенциала U_{eff} .

По той же причине энергия состояния, описываемого функцией Ψ^+ , будет на величину пропорциональную U_{eff} больше, чем для состояния,

описываемого плоской бегущей волной $\Psi(x)$, так как для Ψ^+ плотность заряда сосредоточена в основном в межатомных областях.

На **рис. 9 а** для одномерного случая показано изменение параболического закона дисперсии электронов на границе первой и второй зон Бриллюэна, связанное с брэгговским отражением и образованием двух энергетически различающихся состояний Ψ^+ (точки В и В') и Ψ^- (точки А и А'). На **рис. 9 (б, в)** в схеме приведённых (б) и в схеме расширенных (в) зон изображён результирующий закон дисперсии с учетом, как неоднозначности электронного импульса в периодической структуре, так и брэгговского отражения электронных волн. **Энергетический спектр электронов разделяется на зоны разрешенных значений и области запрещенных значений энергии – энергетические щели** (значения энергии между точками А и В на **рис. 9 а**). Величина энергетических щелей в спектре связана не с кинематикой, а с потенциальной энергией взаимодействия электронов с ионами. Она зависит от величины эффективного потенциала ионов решетки $U_{\text{eff}}(r)$ для данного направления движения электрона.

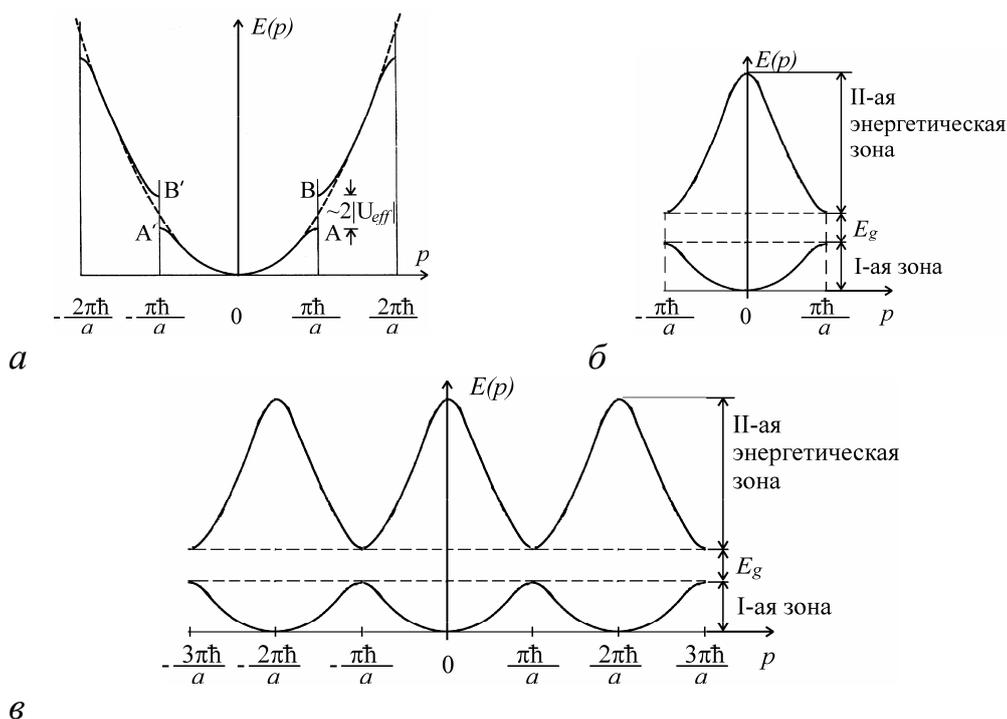


Рис. 9. Изменения закона дисперсии электрона при учете, как величины эффективного потенциала (а), так и его периодичности в приведенной зоне Бриллюэна (б) и в схеме расширенных зон (в)

Возникновение разрывов в энергетическом спектре означает, что определенным значениям энергии не соответствует никаких электронных состояний.

Достаточно слабый периодический потенциал $U_{\text{eff}}(r)$ не может существенно изменить закон дисперсии вдали от границ зон Бриллюэна. При малых импульсах электрон в решетке движется, в первом

приближении, как свободная частица с групповой скоростью $V_{gr} = \partial W / \partial p = p/m$. С ростом k (и импульса p), приближаясь к границам зоны Бриллюэна, электрон как бы тормозится решеткой. При значениях $k = \pm j(\pi/a)$ групповая скорость электронов $V_{gr} = \partial W / \partial p$ с импульсами $p = \pm j(\pi\hbar/a)$ становится равной нулю. Условие $V_{gr} = \partial W / \partial p = 0$ на границе зоны Бриллюэна означает, что кривая $W(p)$ должна подходить к границам зон с нулевым наклоном касательной, то есть поверхность Ферми может пересекать границы зон Бриллюэна только под прямыми углами.

Обратим внимание на то, что трансляция отрезка кривой $W(p)$, расположенного в первой зоне Бриллюэна, приводит к образованию первой энергетической зоны. Аналогичная трансляция отрезков кривых $W(p)$, расположенных во 2-й, 3-й и т.д. зонах Бриллюэна, приводит, соответственно, к образованию II, III и т.д. энергетических зон в спектре электронов.

Подчеркнем еще раз, что образование «полосатого» энергетического спектра, состоящего из областей разрешенных и запрещенных значений энергий — фундаментальное свойство, природа которого в брэгговском отражении электронных волн периодическими структурами.

Задача 1. Для одновалентного металла с простой кубической решеткой с периодом $a = 3,3 \text{ \AA}$ определить **фермиевский импульс** p_F и минимальное расстояние Δp от поверхности Ферми до границы зоны Бриллюэна. Какая часть **зоны Бриллюэна** заполнена электронами? Найти отношение $\Delta p / p_F$.

Решение: Фермиевский импульс определяется соотношением (2):

$$p_F = \hbar \left(3\pi^2 \cdot zN / V \right)^{1/3},$$

где V - объем кристалла, z - валентность металла, N - число атомов в кристалле. Учитывая, что $z = 1$, $N = V/a^3$, выражение для импульса Ферми примет вид:

$$p_F = \frac{\hbar}{a} \left(3\pi^2 \right)^{1/3} \approx 9,9 \cdot 10^{-25} \text{ кг} \cdot \text{м/с}.$$

Как и в одномерном, так и в данном трехмерном случае компоненты приведенных значений волновых векторов (19) и импульсов лежат в интервале значений $-\pi/a \leq k_{x,y,z} \leq \pi/a$ и $-\pi\hbar/a \leq p_{x,y,z} \leq \pi\hbar/a$, соответственно. Таким образом, первая зона Бриллюэна представляет собой в импульсном пространстве куб со стороной $2\pi\hbar/a$. Центр куба совпадает с началом системы координат $\mathbf{p}=0$ (рис.10).

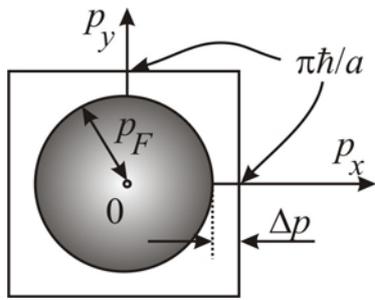


Рис.10. У одновалентного металла с простой кубической решеткой сферическая поверхность Ферми отстоит от ближайшей грани квадратной зоны Бриллюэна со стороной $2\pi\hbar/a$ на расстоянии $\Delta p \sim 0,015p_F$ (изображение без соблюдения масштаба)

Поскольку центр сферы Ферми и центр кубической зоны Бриллюэна совпадают, то наиболее близко сфера Ферми подходит к границам зоны вдоль осей e_x , e_y , e_z и максимально удалена в направлении пространственных диагоналей куба. Следовательно, минимальное расстояние Δp от поверхности Ферми до границы зоны Бриллюэна равно:

$$\Delta p = \frac{\pi\hbar}{a} - p_F = \frac{\pi\hbar}{a} \left(1 - \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \right) \approx 1,5 \cdot 10^{-26} \text{ кг} \cdot \text{м/с}.$$

Сфера Ферми близко подходит к грани кубической зоны Бриллюэна:

$$\frac{\Delta p}{p_F} = \frac{\left(1 - (3/\pi)^{1/3} \right) \pi\hbar/a}{\left(3\pi^2 \right)^{1/3} \hbar/a} = (\pi/3)^{1/3} - 1 \approx 0,015 = 1,5\% ;$$

Разделив объем сферы Ферми $4\pi p_F^3/3$, на объем зоны Бриллюэна $(2\pi\hbar/a)^3$, получаем

$$\frac{4\pi p_F^3/3}{(2\pi\hbar/a)^3} = \frac{1}{2},$$

то есть *электронами заполнена половина зоны Бриллюэна, когда на элементарную ячейку приходится один электрон.*

Ответ: $p_F \approx 9,9 \cdot 10^{-25} \text{ кг} \cdot \text{м/с}$, $\Delta p \approx 1,5 \cdot 10^{-26} \text{ кг} \cdot \text{м/с}$, $\Delta p / p_F \approx 0,015$. Заполнена половина зоны Бриллюэна.

Задача 2. Энергия Ферми у кобальта $W_F = 1,1 \text{ эВ}$, температура плавления $T_{\text{пл}} = 1492 \text{ С}$. Оценить, какая доля электронов проводимости кобальта при температуре плавления находится в **возбужденных состояниях**. Воспользуйтесь следующими приближениями.

1) Значение химического потенциала для температур вблизи температуры плавления приблизительно равно значению энергии Ферми $\mu \cong W_F$.

2) Плотность состояний $\rho(W)$ вблизи уровня Ферми слабо изменяется, то есть $\rho(W) \cong \rho(W_F)$.

3) Размытие ступеньки распределения Ферми-Дирака при отличных от нуля температурах можно аппроксимировать линейной зависимостью.

Решение. Энергия Ферми (3) определяет полное число валентных электронов, находящихся в зоне проводимости кобальта:

$$n_0 = \frac{(2mW_F)^{3/2}}{3\pi^2\hbar^3}. \quad (23)$$

Но, если при $T = 0$ К все электроны занимали состояния с энергиями $W \leq W_F$, то при $T \neq 0$ К заполняется часть состояний с энергиями $W \geq W_F$ с вероятностью, описываемой распределением Ферми-Дирака (рис.11).

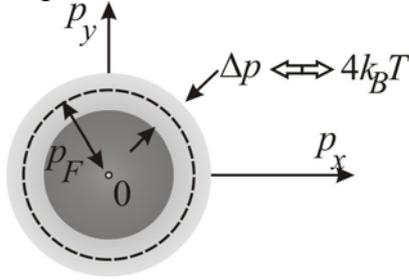


Рис.11. Размытие сферы Ферми: в слое толщиной Δp (без соблюдения масштаба) имеются как свободные, так и занятые электронами состояния. Толщина этого слоя соответствует размытию по энергии $\sim 4k_B T$.

Линейная аппроксимация распределения вблизи энергий $W - \mu \ll W_F$:

$$f(W) \approx f_{lin}(W) = \left[1 + \exp\left(\frac{W - \mu}{2k_B T}\right) \right]^{-1} \approx \frac{1}{2} \left(1 + \frac{W - \mu}{2k_B T} \right)^{-1} \approx \frac{1}{2} \left(1 - \frac{W - \mu}{2k_B T} \right). \quad (24)$$

Зная плотность состояний (4) $\rho(W) = \frac{\sqrt{2}m_0^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{W}$ и вероятность их заполнения (24), в приближении

$$\rho(W) \approx \rho(W_F) = \frac{\sqrt{2}m_0^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{W_F} \quad (25)$$

вычисляем концентрацию электронов Δn , находящихся в возбужденных состояниях, то есть с энергиями $W \geq W_F + 2k_B T$:

$$\Delta n = \int_{\mu}^{\mu+2kT} \rho(W) f(W) dW \approx \frac{\rho(W_F)}{2} \int_{\mu}^{\mu+2kT} \left(1 - \frac{W - \mu}{2k_B T} \right) dW = \frac{1}{2} \rho(W_F) k_B T. \quad (26)$$

Доля возбужденных электронов с учетом (23), (26) и (25) равна:

$$\frac{\Delta n}{n_0} = \frac{3}{4} \frac{k_B T}{W_F} \approx 10\%.$$

Таким образом, оценки показывают, что даже при температурах вблизи температуры плавления доля электронов, находящихся в возбужденных состояниях не велика.

Ответ: $\Delta n / n_0 \approx \frac{3k_B T}{4W_F} \approx 10\%$.

Задача 3. Оценить молярную теплоемкость электронного газа в металле с известной энергией Ферми. Показать, что теплоемкость электронов пропорциональна температуре. Размытие ступеньки распределения Ферми-Дирака при отличных от нуля температурах можно аппроксимировать линейной зависимостью. Считать, что плотность состояний $\rho(W)$ вблизи уровня Ферми слабо изменяется, то есть $\rho(W) \cong \rho(W_F)$, и значение химического потенциала совпадает с энергией Ферми $\mu \cong W_F$.

Решение. Для вычисления теплоемкости dU/dT необходимо знать тепловую энергию U всех электронов. Рассмотрим кристалл единичного объема.

1-ый способ оценки. Для оценки внутренней энергии U_V будем считать, во-первых, что тепловой энергией обладают электроны, чья энергия $W \geq W_F$, и, во-вторых, их тепловая энергия – это $u_T = W - W_F \equiv W - \mu$. Тогда внутренняя энергия электронов в этом объеме вычисляется аналогично предыдущей задаче (см. (24) – (26)):

$$U_V = \int_{\mu}^{\mu+2kT} (W - \mu) \rho(W) f(W) dW \approx \frac{\rho(W_F)}{2} \int_{\mu}^{\mu+2kT} \left(1 - \frac{W - \mu}{2k_B T}\right) (W - \mu) dW = \frac{1}{3} \rho(W_F) (k_B T)^2$$

В данном объеме находится n_0 (23) электронов, то есть n_0/N_A молей. Поэтому внутренняя энергия моля электронов $U = \frac{N_A}{3n_0} \rho(W_F) (k_B T)^2$. С учетом (23) и (25) находим оценочные выражения для внутренней энергии

$$U = \frac{N_A}{3n_0} \rho(W_F) (k_B T)^2 = \frac{N_A}{2} \frac{(k_B T)^2}{W_F}$$

и для молярной теплоемкости

$$C = \frac{dU}{dT} = R \frac{k_B T}{W_F}. \quad (27)$$

2-ой способ оценки. Электроны в металле вырождены. Это значит, что к ним не применимо распределение Максвелла-Больцмана и теорема о равномерном распределении энергии по степеням свободы, которая позволяет легко рассчитать теплоемкость идеального газа. Однако в тепловых явлениях, так же как и в электропроводности, принимает участие только небольшая (по сравнению с полным числом валентных электронов) часть электронов – фермиевские электроны, которые можно рассматривать как идеальный газ и к которым можно применять теорему о равномерном распределении тепловой энергии.

Тепловой энергией $3k_B T/2$ обладают только электроны, находящиеся в возбужденных состояниях. Число таких электронов (26) определено в задаче №. Таким образом, находим

$$\begin{aligned} U_V &= \left[\frac{3}{2} k_B T \right] \Delta n = \frac{3}{4} \rho(W_F) (k_B T)^2, \\ U &= \frac{9N_A}{8} \frac{(k_B T)^2}{W_F}, \\ C &= \frac{dU}{dT} = \frac{9}{4} R \frac{k_B T}{W_F}. \end{aligned} \quad (28)$$

Точные расчеты дают для молярной теплоемкости значение

$$\boxed{C = \frac{\pi^2}{2} \frac{k_B T}{W_F} R}. \quad (29)$$

Замечание. Молярная теплоемкость металлов при нормальных условиях близка к $3R$ по закону Дюлонга и Пти. Поскольку в этих условиях $k_B T \ll W_F$, электронная теплоемкость пренебрежимо мала по сравнению с решеточной теплоемкостью. Однако при низких температурах, когда теплоемкость решетки подчиняется закону Дебая и

уменьшается с температурой пропорционально $\sim T^3$, электронная теплоемкость может превосходить решеточную.

Ответ: $C = \frac{\pi^2}{2} \frac{k_B T}{W_F} R \sim T$.

Задача 4. Найти зависимость **коэффициента теплопроводности электронного газа** в металле от импульса Ферми, температуры и длины свободно пробега.

Решение. В теплопроводности, как и в электропроводности, принимают участие только фермиевские электроны. Рассматривая газ фермиевских электронов как идеальный, можно воспользоваться известным выражением для коэффициента теплопроводности идеального газа **(см., например)**

$$\chi = (1/3) \tilde{C}_V v_F \ell_\chi, \tag{30}$$

где $\tilde{C} = (n/N_A) C_v$ — теплоемкость единицы объема, C_v — молярная теплоемкость, N_A — число Авогадро, n — полная концентрация коллективизированных электронов, $\ell_\chi = v_F \tau_\chi$ — длина свободного пробега, τ_χ — время свободного пробега (время релаксации) при переносе электронами тепла. Подставляя в (7.75) выражение для c_v (29) и,

учитывая, что $n = 2 \frac{(4/3)\pi p_F^3}{(2\pi\hbar)^3}$ и $E_F = \frac{p_F^2}{2m}$, находим зависимость коэффициента

теплопроводности от импульса Ферми, длины свободного пробега электронов (времени релаксации) и температуры:

$$\chi = \frac{1}{3} \tilde{C}_V v_F \ell_\chi = \frac{1}{3} \left(\frac{n}{N_A} \frac{\pi^2}{2} \frac{k_B T}{W_F} R \right) v_F \ell_\chi = \frac{k_B^2}{9\hbar^3} p_F^2 T \ell_\chi$$

Ответ. $\chi = \frac{k_B^2}{9\hbar^3} p_F^2 T \ell_\chi$

Задача 5. Определить **фермиевскую скорость** электронов в одномерном металле с одним электроном на элементарную ячейку и **законом дисперсии** $W = W_0 [1 - \cos(k_x a)]$, где $W_0 = 0,5$ эВ и $a = 3 \text{ \AA}$ (рис.12).

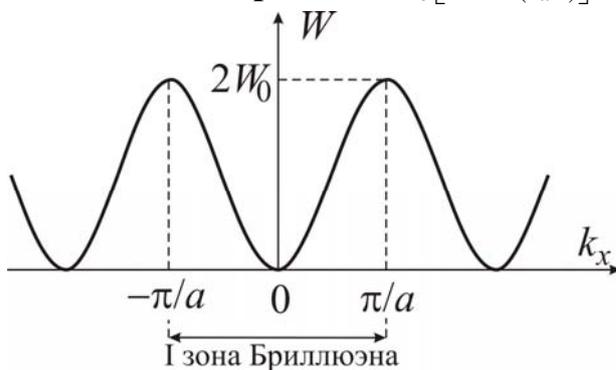


Рис.12. Закон дисперсии электрона

Решение. Так как по определению скорость электрона $v = dW / dp$, а $k = p / \hbar$ то фермиевская скорость при законе дисперсии $W = W_0 [1 - \cos(k_x a)]$ запишется в виде:

$$v_F = \left. \frac{\partial W}{\partial p} \right|_{p=p_F} = \frac{1}{\hbar} W_0 a \sin \left(p_F \frac{a}{\hbar} \right).$$

Фермиевский импульс связан с концентрацией электронов n следующими соотношениями, которые можно получить аналогично трехмерному случаю, **рассмотренному в гл. объем кв. состояния** (получите самостоятельно):

$$\text{в трехмерном случае} \quad 2 \frac{4\pi p_F^3 / 3}{(2\pi\hbar)^3} = n \quad p_F = \hbar (3\pi^2 n)^{1/3} \quad (31)$$

$$\text{в двумерном} \quad 2 \frac{\pi p_F^2}{(2\pi\hbar)^2} = n \quad p_F = \hbar (2\pi n)^{1/2} \quad (32)$$

$$\text{в одномерном} \quad 2 \frac{2p_F}{(2\pi\hbar)} = n \quad p_F = \hbar \frac{\pi}{2} n \quad (33)$$

Поскольку по условию задачи на элементарную ячейку приходится один электрон (энергетическая зона заполнена наполовину), то концентрация равна $n = 1/a$. Используя (33) для одномерного случая, находим скорость фермиевских электронов:

$$v_F = \frac{1}{\hbar} W_0 a \sin \left(p_F \frac{a}{\hbar} \right) = \frac{1}{\hbar} W_0 a \sin \left(\frac{\pi\hbar}{2a} \cdot \frac{a}{\hbar} \right) v_F = \frac{1}{\hbar} W_0 a \approx 2,3 \cdot 10^5 \text{ м/с},$$

которая оказывается всего лишь приблизительно в тысячу раз меньше скорости света!

Ответ: $v_F = W_0 a / \hbar = 2,3 \cdot 10^5 \text{ м/с}.$

Задача 6. Вычислить скорость электронов в двумерном металле с квадратной решеткой, если **закон дисперсии** электронов имеет вид $W(p) = (p_x^2 + p_y^2) / 2m$. Площадь элементарной ячейки в плоскости решетки равна $S = 0,85a^2$, $a = 3\text{Å}$. Считать, что на элементарную ячейку приходится один валентный электрон, а масса электрона в зоне проводимости равна массе свободного электрона.

Решение. Учитывая, что в данном случае концентрация равна $n = 1/S$, а также, используя (32) из предыдущей задачи, получаем модуль скорости электронов на поверхности Ферми:

$$v_F = \left. \sqrt{\left(\frac{\partial W}{\partial p_x} \right)^2 + \left(\frac{\partial W}{\partial p_y} \right)^2} \right|_{p_F} = \frac{p_F}{m} = \frac{\hbar}{m} \sqrt{\frac{2\pi a}{S}} \approx 1,05 \cdot 10^6 \text{ м/с}.$$

Фермиевский импульс можно найти иначе, определив сначала площадь **зоны Бриллюэна**, так как она связана с площадью элементарной ячейки в двумерном случае соотношением $S_{\text{Бр}} = (2\pi\hbar)^2 / S$. По условию задачи на элементарную ячейку приходится один электрон, энергетическая зона заполнена наполовину, и фермиевский импульс определится из условия $S_{\text{Бр}} / 2 = \pi p_F^2$.

Ответ: $v_F = \frac{\hbar}{m} \sqrt{\frac{2\pi a}{S}} \approx 1,05 \cdot 10^6 \text{ м/с}.$

§6. Электропроводность металлов. Квазиклассическое описание

Рассмотрим металл единичного объема со сферической поверхностью Ферми (близкими поверхностями обладают металлы первой группы периодической системы элементов Менделеева) и квадратичным законом дисперсии

$$W = \frac{p^2}{2m^*}. \quad (34)$$

Пусть τ – время релаксации процессов рассеяния электронов на тепловых колебаниях решетки, связанное с длиной свободного пробега $\ell = V_F \tau$.

Во внешнем электрическом поле с напряженностью E , направленной по оси OX , все электроны приобретают дополнительный средний импульс

$$\Delta p_J \equiv \Delta p_x = -eE\tau. \quad (35)$$

Поверхность Ферми целиком, как жесткий каркас, сдвигается на величину Δp_x . В результате сдвига электроны уходят из состояний в полумесяце 3, а заполняют состояния в полумесяце 1 (рис. 13 а).

Модель Лифшица (подробнее в приложении). Выделим объем средней части ферми-шара (заштрихованная область на рис.13), электроны которого не дают вклада в электропроводность, так как их суммарный импульс равен нулю. При этом остается еще один полумесяц – 2, заполненный электронами, и граничащий с полумесяцем 1. Полумесяцы 1 и 2 имеют примерно одинаковые объемы вследствие малости смещения Δp_x по сравнению с p_F . Электроны, заполняющие состояния в объемах 1 и 2, имеют нескомпенсированные импульсы и ответственны за электропроводность металлов. Таким образом, электроны, создающие электрический ток, двигаются со скоростями близкими к фермиевской скорости V_F (на рис. 13 влево).

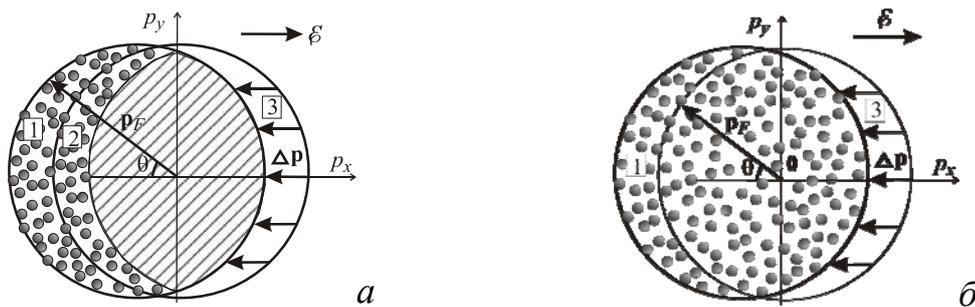


Рис.13. а — сдвиг поверхности Ферми на $-\Delta p_x$ в электрическом поле, направленном вдоль оси OX . В результате сдвига электроны уходят из состояний в полумесяце 3, а заполняют состояния в полумесяце 1. Электроны средней части Ферми-шара (заштрихованная область) не дают вклада в электропроводность, так как для каждого электрона в этой области существует парный электрон с противоположным импульсом.

б — модель Друде–Лорентца: смещение поверхности Ферми в электрическом поле с напряженностью E на величину $|\Delta p| = \Delta p_J = eE\tau$

В модели Друде–Лорентца электроны описываются газом свободных частиц и предполагается, что в электропроводности участвуют все

электроны (рис. 13 б), движущиеся со средней дрейфовой скоростью $\Delta V_J = \Delta p_J / m = eE\tau / m$. Однако, длина свободного пробега $\ell = V_F \tau$ рассчитывается, исходя из того, что **проводящие электроны движутся с фермиевскими скоростями**, как и в модели Лифшица (τ – время свободного пробега).

Тогда плотность тока запишется в виде

$$j = en_0 \Delta V_J = \frac{e}{m} n_0 \Delta p_J = \frac{e^2}{m} n_0 E \tau = e^2 n_0 E \frac{\ell}{p_F}. \quad (36)$$

Полученное соотношение (36) соответствует дифференциальному закону Ома $j = \sigma E$ с коэффициентом электропроводности

$$\sigma = e^2 n_0 \frac{\ell}{p_F} = \frac{8e^2 \pi p_F^3}{3(2\pi\hbar)^3} \frac{\tau}{m^*}. \quad (37)$$

Задача 9. Проводимость меди $\sigma = 5,88 \cdot 10^7 (\text{ом} \cdot \text{м})^{-1}$, концентрация электронов $n = 8,45 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$. Вычислить длину свободного пробега ℓ и время свободного пробега τ электронов проводимости в меди. Сравнить полученное значение длины свободного пробега с межатомным расстоянием $a = 3,61 \text{ \AA}$, а время свободного пробега сравнить с периодом колебания ($\sim 10^{-13} \text{ с}$) ионов в узлах кристаллической решетки меди. Считать массу электрона проводимости равной массе свободного электрона.

Решение. Сравняя выражение для плотности тока

$$j = en_0 \Delta V_J = \frac{e}{m} n_0 \Delta p_J = \frac{e^2}{m} n_0 E \tau = e^2 n_0 E \frac{\ell}{p_F}$$

с дифференциальным законом Ома $j = \sigma E$, получаем выражение, связывающее коэффициент электропроводности с длиной и временем свободного пробега:

$$\sigma = \frac{e^2 n_0}{p_F} \ell, \quad \sigma = \frac{e^2 n_0}{m} \tau.$$

Определив энергию Ферми меди

$$W_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3} = \frac{(1,05 \cdot 10^{-34})^2}{2 \cdot 0,91 \cdot 10^{-30}} (3 \cdot 3,14^2 \cdot 8,45 \cdot 10^{28})^{2/3} = 11 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} \approx 7 \text{ эВ},$$

находим импульс Ферми:

$$p_F = \sqrt{2mW_F} = \hbar (3\pi^2 n)^{1/3} = 1,4 \cdot 10^{-24} \text{ кг} \cdot \text{м/с}.$$

Используя полученные значения, находим длину свободного пробега

$$\ell = \frac{\sigma p_F}{e^2 n_0} = \frac{\sigma \hbar (3\pi^2 n)^{1/3}}{e^2 n_0} \approx 39 \text{ нм}.$$

и время свободного пробега τ

$$\tau = \frac{\sigma m}{e^2 n_0} = \frac{5,88 \cdot 10^7 \cdot 0,9 \cdot 10^{-30}}{(1,6 \cdot 10^{-19})^2 \cdot 8,45 \cdot 10^{28}} \approx 2,44 \cdot 10^{-14} \text{ с}.$$

Таким образом, электроны в меди между актами рассеяния пролетают десятки межатомных расстояний. В то же время акты

рассеяния происходят на порядок быстрее, чем колебания атомов в узлах кристаллической решетки.

Ответ: $l = \frac{\sigma p_F}{e^2 n_0} \approx 39 \text{ нм}$, $\tau = \frac{\sigma m}{e^2 n_0} \approx 2,44 \cdot 10^{-14} \text{ с}$.

Задача 10. Электрон в одномерном металле имеет закон дисперсии $W = W_0[1 - \cos(k_x a)]$ (рис.12) и движется без рассеяния в постоянном однородном электрическом поле $\mathbf{E} = E\mathbf{e}_x$, направленном вдоль оси OX . Найти закон движения электрона. Импульс электрона в момент времени t_0 равен нулю $\mathbf{p}=0$.

Решение. Движение электрона в постоянном электрическом поле, описывается вторым законом Ньютона:

$$\frac{dp_x}{dt} = qE.$$

Разделяя переменные и интегрируя, с учетом начальных условий, получаем зависимость от времени импульса электрона:

$$p_x = qE(t - t_0),$$

и волнового вектора:

$$k_x = qE(t - t_0) / \hbar,$$

где t_0 - время начала движения, $q = -e$ - заряд электрона.

Зная закон дисперсии, находим зависимость энергии от времени

$$W = W_0[1 - \cos(k_x a)] = W_0 \left[1 - \cos \frac{qEa(t - t_0)}{\hbar} \right],$$

X -компоненту скорости электрона

$$v_x = \frac{dW}{\hbar dk_x} = \frac{W_0 a}{\hbar} \sin(k_x a) = \frac{W_0 a}{\hbar} \sin \frac{qEa(t - t_0)}{\hbar}$$

и закон движения (зависимость координаты от времени $x(t)$)

$$x(t) = x_0 + \int_{t_0}^t v_x(t) dt = x_0 + \int_{t_0}^t \frac{W_0 a}{\hbar} \sin \frac{qEa(t - t_0)}{\hbar} dt = x_0 + \frac{W_0}{qE} \left[1 - \cos \frac{qEa(t - t_0)}{\hbar} \right].$$

Электрон совершает колебательное движение, частота которого определяется напряженностью электрического поля, а амплитуда зависит также от ширины энергетической зоны $2W_0$ (см. рис.12).

Ответ: $x(t) = x_0 + \frac{W_0}{qE} \left[1 - \cos \frac{qEa(t - t_0)}{\hbar} \right]$

Приложение. Модель Лифшица

Вычислим плотность электрического тока, создаваемого электронами одного из полумесяцев, например, - 1. Для вычисления количества электронов разобьем объем полумесяца на кольца, оси которых совпадают с осью OX . Радиус произвольно выбранного колечка равен $p_F \sin \vartheta$, ширина — $p_F d\vartheta$, площадь — $dS = 2\pi p_F^2 \sin \vartheta d\vartheta$, а толщина соответствует составляющей Δp_x , перпендикулярной dS : $\Delta p_{x\perp} = \Delta p_x \cos \vartheta$ (ϑ — угол между осью OX и направлением импульса электронов \mathbf{p}_F). Объем колечка $d\Omega = dS \cdot \Delta p_{x\perp}$. Число электронов в колечке (удвоенное за счет

разных направлений спина) равно числу элементарных квантовых состояний в объеме $d\Omega$:

$$dn = 2 \frac{d\Omega}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{4\pi p_F^2 \cdot \Delta p_x}{(2\pi\hbar)^3} \sin \vartheta \cos \vartheta d\vartheta = \frac{S_F \cdot \Delta p_x}{(2\pi\hbar)^3} \sin \vartheta \cos \vartheta d\vartheta ,$$

где $S_F = 4\pi p_F^2$ — площадь поверхности Ферми в \mathbf{p} -пространстве.

Полное число электронов, занимающих состояния в полумесяцах 1 и 2 и принимающих участие в создании электрического тока, равно

$$\Delta n_J = 2 \int_0^{\pi/2} dn = \frac{2S_F \Delta p_x}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^{\pi/2} \sin \vartheta \cdot \cos \vartheta d\vartheta = \frac{S_F \Delta p_J}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{3}{2} \frac{n_0}{p_F} \Delta p_J , \quad (38)$$

где $n_0 = 2 \frac{(4/3)\pi p_F^3}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{2}{3} \frac{S_F p_F}{(2\pi\hbar)^3}$ — полное число коллективизированных электронов в сфере Ферми.

Вклад в плотность электрического тока электронов колечка равен

$$dj(\vartheta) = e \cdot dn \cdot V_x . \quad (39)$$

Поскольку в случае сферической поверхности Ферми скорость и импульс электронов направлены одинаково, то X -компонента скорости V_F электронов равна

$$V_x = V_F \cos \vartheta . \quad (40)$$

Заметим, что *среднее значение компоненты V_x для электронов в объемах 1 и 2 равно*

$$\langle V_x \rangle = \frac{2}{\Delta n_J} \int_0^{\pi/2} V_x dn = \frac{2}{3} V_F . \quad (40 \text{ а})$$

Выражение (39) с учетом (38) и (40) принимает вид

$$dj = e \cdot dn \cdot V_x = e \frac{S_F \cdot \Delta p_x}{(2\pi\hbar)^3} \cdot V_F \sin \vartheta \cdot \cos^2 \vartheta d\vartheta .$$

Суммируя плотность тока от всех колец, и учитывая наличие второго полумесяца, получим выражение для полной плотности тока

$$j = 2 \int_0^{\pi/2} dj = \frac{2eS_F V_F \Delta p_J}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^{\pi/2} \sin \vartheta \cdot \cos^2 \vartheta d\vartheta = \frac{2eS_F V_F \Delta p_J}{3(2\pi\hbar)^3} . \quad (41)$$

Используя (7.59а), можно придать иной вид формуле (7.62) для плотности тока:

$$j = e \left[\frac{S_F \Delta p_J}{(2\pi\hbar)^3} \right] \cdot \frac{2}{3} V_F = e \Delta n_J \cdot \frac{2}{3} V_F , \quad (41 \text{ а})$$

или

$$j = en_0 \cdot (\Delta p_J / m) . \quad (41 \text{ б})$$

Для электронов проводимости — фермиевских электронов длина и время свободного пробега связаны соотношением

$$\ell = V_F \tau . \quad (42)$$

Таким образом, выражение (41) для плотности электрического тока запишется в виде:

$$j = \frac{2}{3} \frac{e^2 S_F \ell}{(2\pi\hbar)^3} E . \quad (43)$$

Соотношение (43) было впервые получено И.М.Лифшицем и справедливо для изотропного закона дисперсии, когда $W = f(p^2)$. Квадратичный закон дисперсии представляет собой частный случай закона $W = f(p^2)$, так же как и линейный закон дисперсии, который можно представить в виде $W = \pm \alpha(p^2)^{1/2}$. Используя связь $n = 2(4/3)\pi p_F^3 / (2\pi\hbar)^3$, находим

$$\sigma = e^2 \frac{n\tau}{m}, \quad (44)$$

а выражение для плотности тока (7.64) принимает вид, совпадающий с известной формулой Друде–Лорентца для электропроводности:

$$j = \frac{e^2 n \tau}{m} E. \quad (45)$$

Для самостоятельной работы

Задача. (6.229) Используя приближенную формулу $\mu \cong E_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{E_F} \right)^2 \right]$,

описывающую зависимость химического потенциала от температуры, найти отношение теплоемкости электронного газа к теплоемкости решетки при температуре 300 К для серебра, дебаевская температура которого $T_D = 5,5$ эВ. Учесть, что в формулу для среднего значения энергии $\langle W \rangle = 3\langle W_F \rangle / 5$ при температуре $T \neq 0$ входит не энергия Ферми, а химический потенциал.

Задача. Используя значения коэффициентов электропроводности в меди $\sigma_1 = 5,88 \cdot 10^7 (\text{ом} \cdot \text{м})^{-1}$ и натрия $\sigma_2 = 2,11 \cdot 10^7 (\text{ом} \cdot \text{м})^{-1}$ и энергий Ферми электронов $W_{F1} = 7,00$ эВ и $W_{F2} = 3,23$ эВ, найдите отношение длин свободного пробега электронов в этих металлах.

Ответ. $\frac{\ell_1}{\ell_2} = \frac{\sigma_1 W_{F2}}{\sigma_2 W_{F1}} \approx 1,3$.

Задачи Иродов 1988г: 6.219 6.220 6.221 6.222 6.226 (можно на контрольную) 6.227 6.228 (по усмотрению: здесь или на дом)