

Дистанционная лекция от 20.04.2020

1. Квантовая теория свободных электронов в металле. Электронный газ

Пусть электроны движутся совершенно свободно в пределах образца металла. Тогда $U = 0$ (нет взаимодействия), а уравнение Шрёдингера имеет вид:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi = \varepsilon \psi . \quad (1.1)$$

Здесь m – масса электрона, ε – энергия электрона, $\hbar$ – постоянная Планка, ∇^2 – оператор Лапласа. Решение уравнения (1) очевидно:

$$\psi = C \exp(i\vec{k}\vec{r}) . \quad (1.2)$$

В этой формуле C – константа, i – мнимая единица ($i = \sqrt{-1}$), $\vec{r}$ – радиус-вектор.

Периодичность кристаллической структуры – это идеализация

Поскольку характерный период потенциала U ($\sim 10^{-8}$ см) совпадает по порядку величины с типичной длиной волны де Бройля электрона в модели свободных электронов Зоммерфельда, для учета влияния периодичности на движение электронов следует пользоваться квантовой механикой. С самого начала следует подчеркнуть, что полная периодичность — это идеализация. Реальные твердые тела никогда не бывают абсолютно чистыми, а по соседству с примесным атомом свойства твердого тела оказываются иными, чем в остальном кристалле. Наконец, атомы или ионы в действительности не неподвижны, а все время совершают тепловые колебания вокруг своих положений равновесия. Еще есть и другие дефекты кристаллической структуры.

Задача об электронах в твердом теле в принципе представляет собой многоэлектронную задачу, поскольку полный гамильтониан твердых тел содержит не только одноэлектронные потенциалы, описывающие взаимодействие электронов с массивными атомными ядрами, но и парные потенциалы, описывающие взаимодействие между электронами. В приближении независимых электронов это взаимодействие учитывается с помощью эффективного одноэлектронного потенциала $U(\mathbf{r})$.

Одномерная цепочка ионов

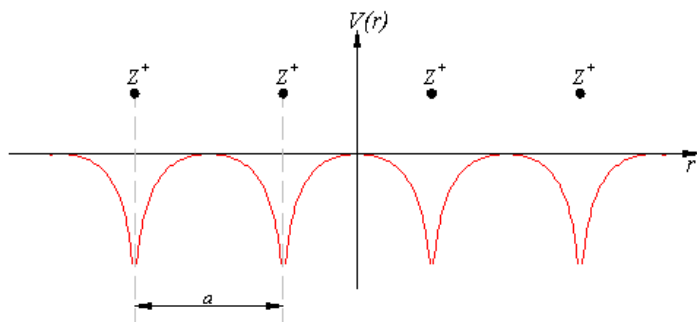


Рис. 1.1 Периодический потенциал вблизи ионов в одномерной цепочке атомов

Модель Кронига-Пенни

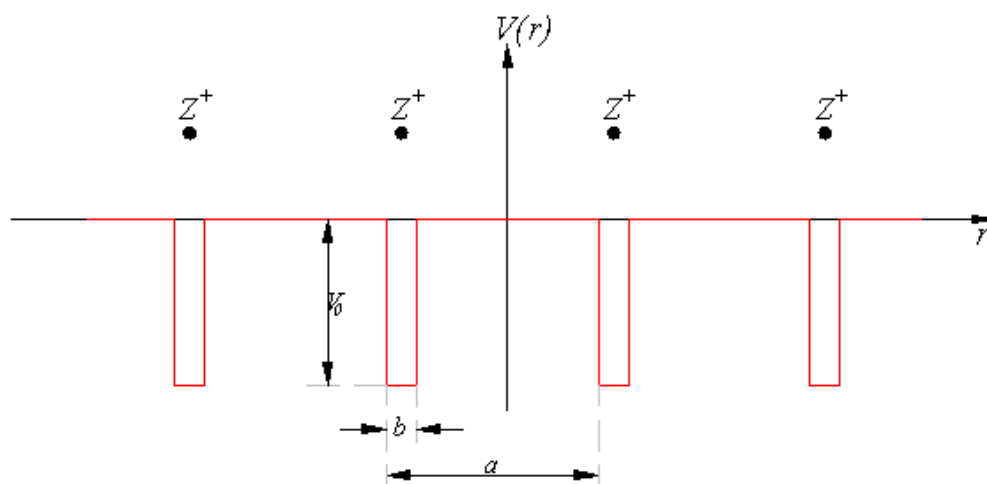


Рис. 1.2 Периодический потенциал в модели Кронига-Пенни

Уравнение Шрёдингера для независимых электронов

Уравнение Шрёдингера имеет вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + U\psi = E\psi. \quad (1.3)$$

Здесь U – одноэлектронный эффективный периодический потенциал:

$$\begin{aligned} U(x+a, y, z) &= U(x, y, z), \\ U(x, y+b, z) &= U(x, y, z), \\ U(x, y, z+c) &= U(x, y, z). \end{aligned} \quad (1.4)$$

2. Теорема Блоха (формулировка)

Собственные состояния ψ одноэлектронного гамильтониана

$$\hat{H} = -\hbar^2\nabla^2/(2m) + U(\mathbf{r}), \quad (2.1)$$

где $U(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = U(\mathbf{r})$ при всех $\mathbf{R}$ из решетки Браве, могут быть выбраны так, чтобы их волновые функции имели форму плоской волны, умноженной на функцию с периодичностью решетки Браве, т. е.

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})\exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}). \quad (2.2)$$

Функция $u_{n\mathbf{k}}$ имеет периодичность потенциала, n – номер зоны

$$u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (2.3)$$

Элементарное следствие:

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}}\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (2.4)$$

Иногда теорему Блоха формулируют иначе: собственные состояния ψ оператора $\hat{H}$ можно выбрать таким образом, чтобы с каждым из них был связан некоторый волновой вектор $\mathbf{k}$ и для любого $\mathbf{R}$ в решетке Браве выполнялось равенство (2.4).

Граничное условие Борна-Кармана

Налагая на волновые функции соответствующее граничное условие, можно показать, что волновой вектор $\mathbf{k}$ должен быть действительным, и получить условие, которому должны удовлетворять разрешенные значения $\mathbf{k}$.

Запишем периодическое граничное условие Борна-Кармана в виде

$$\psi(\mathbf{r} + N_i \mathbf{a}_i) = \psi(\mathbf{r}). \quad (2.5)$$

Здесь $\vec{a}_i$ – тройка основных векторов, $i = 1, 2, 3$, а все N_i – целые числа порядка $N^{1/3}$, где $N = N_1 \cdot N_2 \cdot N_3$ – полное число элементарных ячеек в кристалле.

Применяя к граничному условию Борна-Кармана теорему Блоха, находим

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + N_j \mathbf{a}_j) = e^{iN_j \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_j} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (2.6)$$

где $j = 1, 2, 3$ и, таким образом,

$$e^{iN_j \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_j} = 1. \quad (2.7)$$

В [1] было показано, что любой вектор $\vec{k}$ можно представить в виде

$$\vec{k} = k_1 \vec{b}_1 + k_2 \vec{b}_2 + k_3 \vec{b}_3. \quad (2.8)$$

Из этого равенства следует, что

$$e^{2\pi i N_j k_j} = 1. \quad (2.9)$$

Соотношение (2.9) выполняется, если $k_j = \frac{m_j}{N_j}$, $m_j \in \mathbb{N}$

Поэтому разрешенный блоховский волновой вектор должен иметь следующий общий вид

$$\mathbf{k} = \frac{m_1}{N_1} \mathbf{b}_1 + \frac{m_2}{N_2} \mathbf{b}_2 + \frac{m_3}{N_3} \mathbf{b}_3, \quad m_j \in \mathbb{N} \quad (2.10)$$

Объем Δk в $\vec{k}$ -пространстве, приходящийся на одно разрешенное значение $\vec{k}$.

Из формулы (2.10) следует, что объем Δk в k -пространстве, приходящийся на одно разрешенное значение k , равен объему маленького параллелепипеда с ребрами b_i/N_i :

$$\Delta k = \frac{\mathbf{b}_1}{N_1} \cdot \left(\frac{\mathbf{b}_2}{N_2} \times \frac{\mathbf{b}_3}{N_3} \right) = \frac{1}{N} \mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3). \quad (2.11)$$

Поскольку $\mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3)$ есть объем элементарной ячейки обратной решетки, формула (2.11) означает, что **число разрешенных волновых векторов, содержащихся в одной элементарной ячейке обратной решетки, равно числу ячеек в кристалле.** Объем элементарной ячейки обратной решетки равен $(2\pi)^3/V_1$, где $V_1 = V/N$ – объем элементарной ячейки прямой решетки. Следовательно, формулу (2.11) можно записать в другой форме:

$$\Delta k = \frac{(2\pi)^3}{V}. \quad (2.12)$$

В первой части курса мы рассматривали область $\vec{k}$ -пространства, которая называется зоной Бриллюэна. Можно показать при помощи квантовой физики (например, решая уравнение (1.1)), что внутри этой зоны энергия электрона в кристалле изменяется квазинепрерывно. Оказывается, что ширина энергетической зоны (см. рисунок 1.3) много больше расстояния между уровнями энергии внутри этой зоны. Поэтому можно считать, что энергия электронов или дырок в пределах одной энергетической зоны изменяется почти непрерывно, т. е. квазинепрерывно. Это позволяет перейти от дискретных уровней энергии ε_i в распределении Ферми-Дирака к непрерывному изменению энергии E . Кроме того, при рассмотрении уровней энергии электронов и дырок химический потенциал называется энергией Ферми E_F , а соответствующий энергии Ферми уровень энергии – уровнем Ферми.

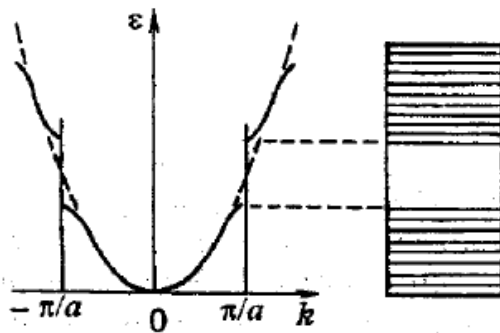


Рис. 1.3 Квазинепрерывное изменение энергии электронов и дырок. Энергетические зоны в кристаллах.

Поверхность Ферми

Это изоэнергетическая поверхность (поверхность постоянной энергии) в $\vec{k}$ -пространстве $k_F = k(E_F)$ (см. рисунок 1.4). В случае свободных электронов поверхность описывается уравнением:

$$\frac{p_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = E_F, \quad (2.13)$$

и имеет форму сферы. Здесь учтено, что импульс электрона определяется соотношением

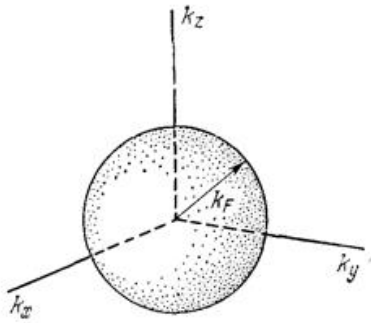


Рис. 1.4 Поверхность Ферми в $\vec{k}$ -пространстве.

$$\vec{p} = \hbar \vec{k} \quad (2.14)$$

Вырожденный электронный газ

По определению, температура Ферми равна

$$T_F = \frac{E_F}{k_B}. \quad (2.15)$$

Если $T \ll T_F$ или, соответственно, $k_B T \ll E_F$, то электронный газ называется вырожденным. Если же $T \gg T_F$ или, соответственно, $k_B T \gg E_F$, то электронный газ называется невырожденным.

Количество электронных состояний в интервале от E до $E+dE$

Рассчитаем количество уровней энергии, приходящееся на интервал от E до $E+dE$. Для этого воспользуемся формулами (7) и (8). Объем бесконечно тонкого шарового слоя $\vec{k}$ -пространства равен

$$dV_{\vec{k}} = 4\pi k^2 dk, \quad (2.16)$$

здесь k – длина радиус-вектора $\vec{k}$ -пространства. Количество уровней энергии, приходящееся на этот шаровой слой равно

$$g_E(k)dk = \frac{dV_{\vec{k}}}{V_1} = \frac{Vk^2dk}{2\pi^2}. \quad (2.17)$$

Выполним замену переменной $k \rightarrow E$. Введем очевидные дополнительные соотношения:

$$E = \frac{p^2}{2m}, \quad (2.18)$$

$$p = \sqrt{2mE}. \quad (2.19)$$

Подстановка формул (2.14), (2.18) и (2.19) в (2.17) дает искомую формулу для количества энергетических уровней в интервале от E до $E+dE$:

$$G_E(E)dE = \frac{V\sqrt{2m^3E}}{2\pi^2\hbar^3}dE. \quad (2.20)$$

Согласно принципу Паули, на каждом уровне могут находиться два электрона (один со спином «вверх», другой со спином «вниз»). Поэтому максимальное количество электронов, которое может иметь энергию в этом энергетическом интервале определяется удвоенным выражением (2.20):

$$G(E)dE = \frac{V\sqrt{2m^3E}}{\pi^2\hbar^3}dE. \quad (2.21)$$

Разумеется, что и количество квантовых состояний, которое может иметь каждый электрон в интервале от E до $E+dE$, также определяется соотношением (2.21). $G(E)$ – это количество квантовых состояний в кристалле объемом V , приходящееся на единичный интервал энергии.

Теперь рассчитаем число различных квантовых состояний электрона $N(E)$ в диапазоне энергий от 0 до E . Для этого надо проинтегрировать в этом интервале соотношение (2.21):

$$N(E) = \int_0^E G(E) dE = \frac{V\sqrt{2m^3}}{\pi^2\hbar^3} \int_0^E \sqrt{E} dE = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2mE}{\hbar^2} \right)^{3/2}. \quad (2.22)$$

Эта зависимость для металлов представлена на рисунке 1.5.

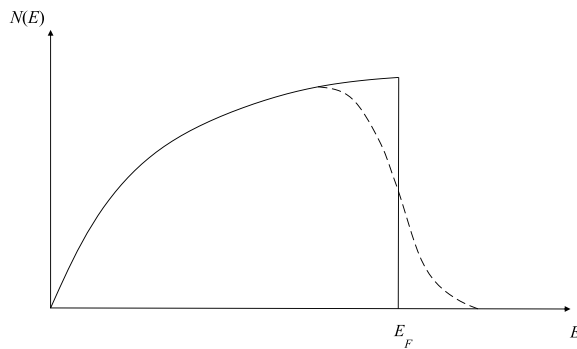


Рис. 1.5 Зависимость $N(E)$ от энергии и температуры. Сплошная прямая линия – зависимость при $T = 0$, пунктирная – при $T > 0$.

3. Элементы квантовой теории электропроводности

Протекание тока через металл – наложение медленного дрейфа в электрическом поле на быстрое (квантовое) движение.

Дрейфовая скорость:

$$\mathbf{v}_{\text{др}} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \mathbf{v}_i. \quad (3.1)$$

Эффективная масса носителей тока

Анализ движения электрона в периодическом поле кристалла под действием электрической силы F дает для ускорения электрона выражение:

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{v}}{dt} &= \frac{1}{\hbar^2} \cdot \frac{d^2 E}{dk^2} \mathbf{F}; \\ \frac{d\mathbf{v}}{dt} &= \frac{\mathbf{F}}{m}. \end{aligned} \quad (3.2)$$

Здесь $E(\mathbf{k})$ – полная энергия электрона, $\mathbf{k}$ – его волновой вектор.

Сравнение этих двух формул дает выражение для эффективной массы носителей тока:

Эффективная масса носителей тока:

$$m^* = \frac{\hbar^2}{\left(d^2 E / dk^2\right)}. \quad (3.3)$$

Взаимодействие с кристаллической решеткой дает силу «трения» $\mathbf{F}_{\text{тр}} = -r\mathbf{v}_{\text{др}}$

Уравнение движения имеет вид (второй закон Ньютона):

$$m^* \frac{d\vec{v}_{\text{др}}}{dt} = -e\vec{E} - r\vec{v}_{\text{др}}, \quad (3.4)$$

m^* – эффективная масса электрона. При отсутствии внешнего электрического поля уравнение (3.4) имеет вид

$$m^* \frac{d\vec{v}_{\text{др}}}{dt} = -r\vec{v}_{\text{др}}, \quad (3.5)$$

Решение уравнения (3.5) имеет вид:

$$\mathbf{v}_{\text{др}}(t) = \mathbf{v}_{\text{др}}(0) \exp\left(-\frac{r}{m^*} t\right). \quad (3.6)$$

$\mathbf{v}_{\text{др}}(0)$ – значение дрейфовой скорости в момент выключения поля. Из (3.6) следует, что время релаксации равно

$$\tau = \frac{m^*}{r} \quad (3.7)$$

Теперь силу трения можно записать в виде $\mathbf{F}_{\text{тр}} = -\left(m^*/\tau\right)\mathbf{v}_{\text{др}}$.

В установившемся режиме ($d\vec{v}_{\text{др}}/dt = 0$) уравнение (1) можно записать в виде

$$\begin{aligned} -e\mathbf{E} - \frac{m^*}{\tau} \mathbf{v}_{\text{др}} &= 0, \\ \mathbf{v}_{\text{др}} &= -\frac{e\mathbf{E}\tau}{m^*}. \end{aligned} \quad (3.8)$$

Установившаяся плотность тока $\mathbf{j}$ равна произведению $\vec{v}_{\text{др}}$, $-e$ и n :

$$\mathbf{j} = -\frac{e\mathbf{E}\tau}{m^*}(-e)n = \frac{ne^2\tau}{m^*}\mathbf{E}. \quad (3.9)$$

Задание для самопроверки

Сравнить с классической формулой

$$\sigma = \frac{ne^2\tau'}{2m}$$

Здесь τ' - среднее время свободного пробега, m – масса электрона (Друде, Лоренц), $\tau' \sim 1/\sqrt{T}$.

Литература

1. Чернышев А. П. Введение в физику твердого тела и нанофизику. Специальный курс физики. Конспект лекций: учебное пособие / А. П. Чернышев. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2019. – 88.
2. Епифанов Г. И. Физика твердого тела. М.: Высшая школа, 1977.