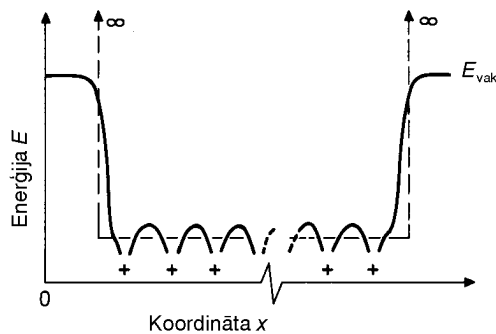


- 6. Brīvie elektroni cietvielās
 - 6.1 Brīvo elektronu gāze potenciāla bedrē
 - 6.2 Fermi gāze pie $T = 0 \text{ K}$
 - 6.3 Fermi statistika
 - 6.4 Elektronu īpatnējais siltums metālos
 - 6.5 Termiskā elektronu emisija no metāliem
- Uzdevumi

6.6 Brīvie elektroni cietvielās

Tuvināti cietvielu īpaības var sadalīt svārstību - dinamiskās un elektroniskās īpaībās. Ēis t.s. *adiabātiskais tuvinājums* ir pamats fakts, ka smago kodolu vai arī atomu serdes (kodoli kopā ar serdes elektroniem) dinamikai enerģija kā koordinātu funkcija ir izsakāma kā no laika neatkarīgs potenciāls, jo savas ievērojami mazākās masas dēļ valences elektronu sistēma praktiski bez aizkavēšanās seko kodolu vai atomu seršu kustībai. Attiecībā pret elektronu apakšsistēmu tas nozīmē, ka kodolu vai atomu seršu kustību var uzskatīt par ļoti lēnu un robežgadījumā par vispār nenotiekošu. Adiabātiskā tuvinājuma ietvaros elektronu sistēmas ierosinātos stāvokļus nosaka pozitīvi lādēti, periodiski sakārtoto kodolu vai atomu seršu potenciāls. Ēādi rīkojoties, netiek ievērota mijiedarbība ar visiem pārējiem elektroniem un kustībā esošajiem kodoliem vai atomu serdēm. Elektronu - režģa mijiedarbību principiāli nepieciešams ievērot vēlākā elektronu transporta parādību aprakstā. To izdara perurbāciju teorijas ietvaros.

Adiabātiskais tuvinājums ar nekustīgiem kodoliem vai atomu serdēm nav pietiekams, lai varētu veikt elektronu ierosināto stāvokļu kvantitatīvu aprakstu kristālā. Tad būtu nepieciešams risināt Ēredingera vienādojumu apmēram 10^{23} elektroniem, kuri mijiedarbojas viens ar otru un atrodas periodiskā, statiskā serdes potenciāla laukā.



Zīm. 6-1 Viena elektrona potenciāls pozitīvu atomu seršu periodiskā laukā. E_{vak} ir potenciālās enerģijas līmenis vakuumā. Raustītās līnijas - elektrona potenciāls, ignorējot nepilno atomu kodolu potenciālu ekranizāciju ar atlikušajiem elektroniem.

Problēmas risināšanai tiek izdarīts nākošais, visā cietvielu teorijā plaši pielietotais vienas kvazidaiļās tuvinājums, kas apskatāmajā problēmā konkretizējas uz sekojošo: Aplūko vienu vienīgu elektronu efektīvā periodiskā no laika neatkarīgā potenciālā. Potenciālu veido nekustīgi, līdzsvara stāvokļos novietoti atomu kodoli, kā arī visi pārējie elektroni. Ēie elektroni ekranē kodolu potenciālu. Visrupjākajā tuvinājumā potenciāls, griezumā pa kādu no atomu rindām, attiecībā pret aplūkojamo elektronu kvalitatīvi tiek pieņemts kā konstants. (Sk. Zīm. 6-1). Ēajā t.s. vienelektrona tuvinājumā tiek ignorētas visas tās elektrons - elektrons mijiedarbības, kuras nevar tikt aprakstītas kā lokāls potenciāls apskatāmajam elektronam, piemēram mijiedarbības, kuras nosaka divu elektronu savstarpēju apmaiņu. Ēās korelācija starp elektroniem ir, piemēram, svarīga, lai izskaidrotu magnetismu vai supravadāmību. Turpmāk pie elektronu korelācijas problēmām vēl atgriezīsimies.

Patlaban aprobešosimies ar tuvinājumu, ka eksistē periodisks lokāls potenciāls, un tiek risināts viena elektrona Ēredingera vienādojums ēajā potenciālā. Vienam elektronam tiks iegūti vienelektrona kvantu stāvokļi, kuri pēc tam tiks aizpildīti ar visiem kristālā esošajiem elektroniem. Ēeit būs jāievēro Pauli princips, saskaņā ar kuru katrā kvantu stāvoklī var atrasties tikai viens elektrons (principiāla atdī irība no fononiem).

6.1 Brīvo elektronu gāze potenciāla bedrē

Kā jau minējām, visvienkāršākais modelis, kuru pirmais aplūkoja Zommerfelds un Bete 1933.g., ignorē periodiskā potenciāla esamību kristālā. Neskatoties uz to, modelis principiāli padziļināja izpratni par daudzām cietvielu elektroniskām īpašībām, sevišķi tas attiecas uz metāliem. Modelī tiek pieņemts, ka metāla kristāls tiek aprakstīts ar trīdimensiālu "potenciāla kastī" ar bezgalīgi augstām sienām uz virsmas. Tas nozīmē, ka elektrons nevar metālu atstāt. Pēcējais ir ļoti rupjā tuvinājums attiecībā uz eksperimentā novēroto elektronu izejas darbu 5 eV rajonā.

Stacionārais Ēredingera vienādojums elektronam vienelektrona tuvinājumā potenciāla kastē ir sekojošs

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\mathbf{y}(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})\mathbf{y}(\mathbf{r}) = E'\mathbf{y}(\mathbf{r}), \quad (6.1)$$

kur potenciāls ir vienāds

$$V(x, y, z) = \begin{cases} V_0 = \text{const.} & 0 \leq x, y, z \leq L \\ \infty & \text{citur} \end{cases} \quad (6.2)$$

Apzīmējot $E = E' - V_0$, iegūst

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\mathbf{y}(\mathbf{r}) = E\mathbf{y}(\mathbf{r}). \quad (6.3)$$

Par cik bezgalīgi augstās potenciāla barjeras dēļ elektrons nevar atstāt potenciāla bedri, ir spēcīgā t.s. *cietie robežnosacījumi* (salīdzinājumam periodiskie robežnosacījumi reģi a svārstību apskatā):

$$\mathbf{y} = 0 \text{ pie } \begin{aligned} &x = 0 \text{ un } x = L; y, z - \text{jebkur} \text{ \AA } 0 \leq y, z \leq L; \\ &y = 0 \text{ un } y = L; x, z - \text{jebkur} \text{ \AA } 0 \leq x, z \leq L; \\ &z = 0 \text{ un } z = L; x, y - \text{jebkur} \text{ \AA } 0 \leq x, y \leq L. \end{aligned} \quad (6.4)$$

Par cik elektrons saskaņā ar robežnosacījumiem viennozīmīgi atrodas potenciāla bedrē, var uzrakstīt $\mathbf{y}(\mathbf{r})$ normēšanas nosacījumu

$$\int_{\text{bedre}} d\mathbf{r} \mathbf{y}^*(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{y}(\mathbf{r}) = 1 \quad (6.5)$$

Ēredingera vienādojuma (6.3) atrisinājums pie robežnosacījumiem (6.4) ir

$$\mathbf{y}(\mathbf{r}) = \left(\frac{2}{L}\right)^{3/2} \sin k_x x \cdot \sin k_y y \cdot \sin k_z z. \quad (6.6)$$

Ievietojot atrisinājumu (6.6) izteiksmē (6.3) iegūst sakarību atīautajiem enerģijas stāvokļiem

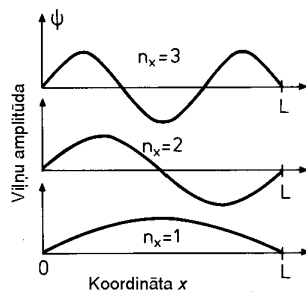
$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2). \quad (6.7)$$

Enerģijas vērtības, kā to varēja gaidīt, atbilst viena brīva elektrona enerģijām, kur no nosacījuma $\psi = 0$ pie $\mathbf{r} = (L, L, L)$ (Sk. (6.4)) viiņu skaitļiem k_x, k_y, k_z ir spēkā sakarības

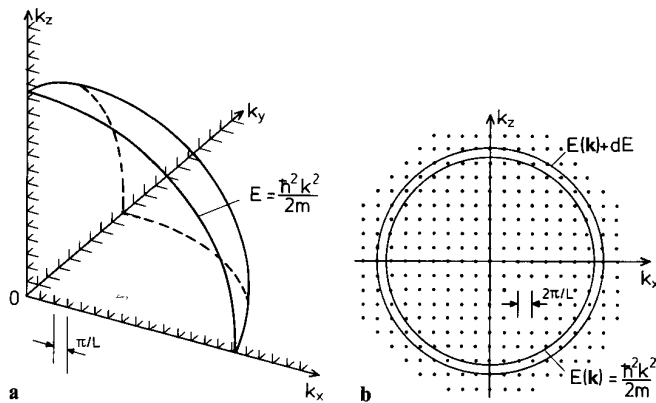
$$k_x = \frac{\pi}{L} n_x$$

$$k_y = \frac{\pi}{L} n_y, \quad \text{kur } n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3. \quad (6.8)$$

$$k_z = \frac{\pi}{L} n_z$$



Zīm. 6-2 Brīva elektrona viiņu funkcijas atkarība no koordinātas x ass virzienātaisnštūra potenciāla bedrē x virzienā



Zīm. 6 - 3 Elektrona stāvokļi potenciāla bedrē, attēloti viiņu vektora skaitļi \mathbf{k} telpā. Divi iespējamie elektrona spini nosaka, ka katrā reģi a punktā var atrasties 2 elektroni. a) Pie cietiem robežnosacījumiem elektrona stāvokļu punkti atrodas tikai vienā oktantā un novietoti attālumā π/L . b) Pie periodiskiem robežnosacījumiem visa \mathbf{k} telpa būs aizņemta, tādēji attālumā starp 2 punktiem ir $2\pi/L$. Zīmējumā attēlotais apgabals

atrodas k_x, k_y plaknē.

Atrisinājumus pie $n_x, n_y, n_z = 0$ nav iespējams normēt pa visu bedres tilpumu, tādēji tie ir izslēgti no apskata. Negatīvie viiņu vektori izteiksmē (6.6) nedod papildus lineāri neatkarīgus risinājumus. Atīautos viena elektrona stāvokļus potenciāla bedrē, kurus apraksta stāvviiņu saime (Sk. Zīm.6-2), var sakārtot pēc kvantu skaitļiem (n_x, n_y, n_z) vai viiņu vektora skaitļiem (k_x, k_y, k_z). Viiņu vektori ar konstantu enerģiju, attēloti inversā 3 dimensiju reģi a telpā, veido virsmu, kas apskatāmā gadījumā ir sfēra ar rādiiju $e = \hbar^2 k^2 / 2m$.

Pie cietiem robežnosacījumiem visu atīauto stāvokļu vektori aizņem tikai k telpas pozitīvo oktantu. Taēu, salīdzinājumā ar periodiskiem robežnosacījumiem, stāvokļu skaits katrā no asu virzieniem ir divas reizes blīvāks. Katram stāvoklim, tātad, atbilst tilpums $V_k = (\pi/L)^3$. Makroskopisku kristāla izmēru gadījumā atīauto

stāvokļu punkti k telpā ir sadalīti kvazinepārtraukti, tādēļ daudzos gadījumos ir iespējams summēšanu k telpā aizstāt ar integrēšanu.

Līdzīgi, kā fononu apskatā, arī elektronam iespējams aprīināt atīauto stāvokļu blīvumu. Dalam astotdaiū no lodes ēaulas, kuru ierobežo elektrona enerī ijas virsmas $E(\mathbf{k})$ un $E(\mathbf{k}) + dE$, ar viena k punkta tilpumu V_k :

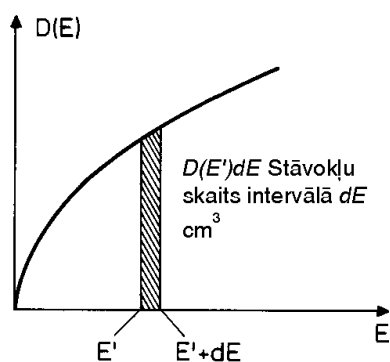
$$dZ' = \frac{1}{8} \frac{4\mathbf{p} k^2 dk}{\left(\frac{\mathbf{p}}{L}\right)^3}. \quad (6.9)$$

Par cik ir spēkā sakarība $dE = (\hbar^2 k / m) dk$, atīauto elektrona stāvokļu blīvumam kristāla tilpumā L^3 seko izteiksme:

$$dZ' = \frac{(2m)^{3/2}}{4\mathbf{p}^2 \hbar^3} E^{1/2} dE. \quad (6.10)$$

Līdz ņim aplūkotajā Ģredingera viīou mehānikā aprīinos nebija ieslēgts elektrona kustības daudzuma moments - spins. Kā to varēja redzēt aplūkojot elementu periodiskās sistēmas uzbūvi, kā arī atoma orbitāli un molekulu orbitāli aizpildīšanas likumsakarības, jādēļm vērā elektrona spins, kas ārēja magnetiskā laukā var orientēties divos atīautos virzienos. Bez ārējā lauka abu atīauto spina stāvokļu enerī ijas ir deī enerģtas. Katram k telpas punktam, ņemot vērā spinu, atbilst divi atīautie elektrona stāvokli. Tādā kārtā saskaā ar izteiksmi (6.10) brīva elektrona gāzes stāvokļu blīvumu apraksta izteiksme:

$$D(E) = \frac{dZ}{dE} = \frac{(2m)^{3/2}}{2\mathbf{p} \hbar^3} E^{1/2}. \quad (6.11)$$



Zīm. 6-4 Brīvas elektronu gāzes vienelektrona stāvokļu blīvums $D(E)$.

Lielumu $D(E)$ parasti uzdod enerī ijas mērvienībās $\text{cm}^{-3}\text{eV}^{-1}$.

Rezultātus, kuri ir analogi augstāk apskatītajam cieto robeņnosacījumu gadījumam, iegūst, ja aplūko periodiskus robeņnosacījumus:

$$\mathbf{y}(x + L, y + L, z + L) = \mathbf{p}(x, y, z). \quad (6.12)$$

Īim nosacījūmam kā risinājūms vienādojūmam (6.3) atbilst elektrona skrejviīi

$$\mathbf{y}(\mathbf{r}) \left(\frac{1}{L} \right)^{3/2} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}.$$

Īai gadījūmā pozitīvām un negatīvām k vĕrtībām atbilst lineāri neatkarīgi risinājūmi. Arī kompleksais vilnis pie $\mathbf{k} = 0$ ir normĕjams lielūms. Tādĕi atīauto stāvokīu punkti aizpilda visu viīiū skaitīu k telpu:

$$\begin{aligned} k_x &= 0, \pm 2\mathbf{p}/L, \pm 4\mathbf{p}/L, \dots, 2\mathbf{p} n_x / L \\ k_y &= 0, \pm 2\mathbf{p}/L, \pm 4\mathbf{p}/L, \dots, 2\mathbf{p} n_y / L \\ k_z &= 0, \pm 2\mathbf{p}/L, \pm 4\mathbf{p}/L, \dots, 2\mathbf{p} n_z / L \end{aligned} \quad (6.13)$$

Tagad attālūms starp divīem k punktiem ir $2\pi/L$ un vienam stāvoklim piekārtotais tilpūms V_k (ieskaitot 2 elektronu stāvokīus spina dĕi) $(2\mathbf{p} / L)^3 = 8V_k$.

Par cik Īai gadījūmā stāvokīu blīvūma aprĕi ins jāizdara pa visu inversās telpas tilpūmu iepriekĕ apskatītā oktanta vietā, arī periodīsku robeņnosacījūmu gadījūmā ir spĕkā izteiksme (6.11).

Ja aplūko galīga augstūma potenciāla bedri, tad iegūtās izteiksmes izrādās modificĕtas attīcībā pret aplūkotajām. Galvenās atĕi irības: Kristāla ārpusĕ elektrona viīi eksponenciāli norīmst. Tas nozīmĕ, ka ir zināma varbūtība elektronam atrasties kristāla ārpusĕ. Bez tam var parādīties specifīski, uz virsmas lokalīzĕti, atīauti elektronu stāvokīi.

6.2 Fermi gāze pie $T= 0$ K

Stāvokīi, kurus elektrons vienelektrona tuvinājūmā var iĕemt potenciāla bedrĕ, ir sadalīti pa enerī ijām atbilstoīi stāvokīu blīvūma funkcījai $D(E)$. Atīauto stāvokīu aizpildījūmam ar kristālā esoīajiem elektroniem jāatbilst sistĕmas vidĕjai termīskai enerī ijai, kuru raksturo temperatūra. Tas nozīmĕ, ka aizpildījūmu regulĕ temperatūras atkarīga aizpildīīanas varbūtība $f(T, E)$. Tādĕi elektronu blīvūms atīautajos enerī ĕtīskajos stāvokīos (attīcināts uz tilpūma vienību) ir

$$n = \int_0^{\infty} D(E) f(T, E) dE. \quad (6.14)$$

Klasīsko daiīiū gāzei sadalījūma funkcīja $f(T, E)$ būtu zināmā Bolzmana eksponenciālā funkcīja. Tā paredz, ka pie temperatūras $T = 0$ visi elektroni aizpilda zemāko atīauto stāvokli.

Vīsiem *fermioniem* t.i. elementārdaiīiīām ar pusveselu spinu, pie kurām pīeder arī elektroni, ir spĕkā Pauli princīps. To vienas daiīiīas tuvinājūmā savstarpcīi nesadarbojīdos daiīiū gadījūmā var formulĕt sekojīi: Atomu sistĕmā nevar būt divi fermioni ar pilnīgi sakrītoīiem vīsiem ĕetriem kvantu skaitīiem. Īis izslĕģīanas princīps nosaka to, ka zemākās enerī ijas gadījūmā, t.i. pie $T \ll 0$ K, vīsi kristālā esoīie elektroni aizpildīs līmeīus no vīzemākā līdz kādam robeļīmenīem. Īo

augstāko robeženerģiju, kura pie $T \rightarrow 0$ K atdala aizpildītos stāvokļus no neaizpildītiem stāvokļiem, sauc par *Fermi enerģiju* E_F^0 (*Fermi līmeni*) pie $T = 0$. Brīvo elektronu gāzes modelī potenciāla bedrē šī enerģija k telpā t.i. Brilluena zonā, stādās priekšā kā lodes virsma $E_F^0(\mathbf{k}_F) = \hbar^2 k^2 / 2m$ ar t.s. *Fermi rādijs* k_F .

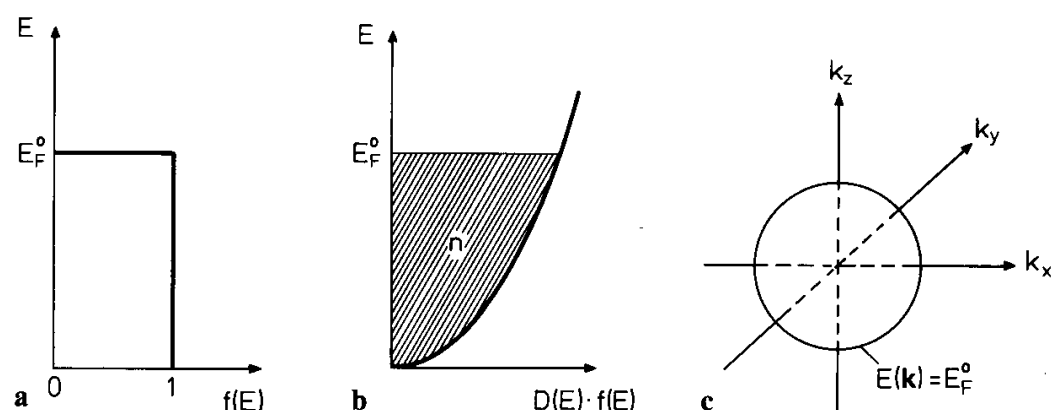
Aizpildījuma varbūtība elektroniem potenciāla bedrē pie $T = 0$ ir pakāpes (treņģveida) funkcija ar skaitliskām vērtībām $f = 1$ pie $E < E_F^0$ un $f = 0$ pie $E > E_F^0$ (Zīm. 6-5 un 6-6). No tā, ka Fermi virsma pie $T \rightarrow 0$ K ir sfēra seko vienkārša sakarība starp elektronu blīvumu un Fermi rādijs k_F , respektīvi Fermi enerģiju E_F^0 :

$$nL^3 = \frac{L^3 k_F^3}{3\pi^2}, \quad (6.15)$$

$$E_F^0 = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3}. \quad (6.16)$$

Tabula 6-1 Fermi enerģija E_F^0 , Fermi sfēras rādijs k_F , Fermi kustīgums $v_F = \hbar k_F / m$, un Fermi temperatūra $T_F = E_F^0 / k$ dažiem tipiskiem metāliem. Lielums n ir vadāmības elektronu koncentrācija, novērtēta pēc elementu struktūras datiem [Landolt Börnstein, Neue Serie III/6 (Springer, Berlin Heidelberg 1971.) Elektronu konfigurācija Cu, Ag un Au ir $3d^{10}4s^1$, t.i. katram atomam ir viens "brīvs" elektrons. Bieži tiek lietots arī atoma rādijs r_s , kuru definē kā lodi, ko iedē katrs elektrons $4\pi r_s^3 / 3 = a_0^{-3} n^{-1}$, kur a_0 ir Bora rādijs, tā ka r_s ir bezdimensijas lielums attiecībā pret Bora rādijs.

Metāls	n (10^{22} cm^{-3})	r_s	k_F (10^8 cm^{-1})	v_F (10^8 cm/s)	E_F^0 (eV)	T_F (10^4 K)
Li	4.62	3.27	1.11	1.29	4.70	5.45
Na	2.53	3.99	0.91	1.05	3.14	3.64
Cs	0.86	5.71	0.63	0.74	1.53	1.78
Al	18.07	2.07	1.75	2.03	11.65	13.52
Cu	8.47	2.67	1.36	1.57	7.03	8.16
Ag	5.86	3.02	1.20	1.39	5.50	6.38
Au	5.9	3.01	1.20	1.39	5.52	6.41



Zīm. 6-5 Metāla kvazibrīva valences elektrona apraksts pie $T = 0$: **a)** $f(E)$ - pakāpes funkcija; **b)** Visu valences elektronu koncentrācija veido laukumu stāvokļu blīvuma funkcijā $D(E)$ līdz noteiktai Fermi enerģijai E_F^0 . **c)** Fermi sfēra $E(\mathbf{k}) = E_F^0$ k telpā atdala aizņemtos no neaizņemtajiem atīautajiem vienelektronu stāvokļiem.

Fermi enerģijas vērtības var novērtēt, ja izrēķina valences elektronu skaitu uz vienu atomu. E_F^0 vērtības daļiem metāliem ietvertas tabulā 6-1. Var redzēt, ka Fermi enerģija pie parastām temperatūrām ir ļoti liela, salīdzinot ar kT . Lai to uzskatāmi parādītu, tabulā pievestas Fermi enerģijas vērtības, izteiktas Kelvīnos. Tās vismaz par divām lielumu kārtām pārsniedz metālu kušanas temperatūras.

Interesantas Pauli principa sekas ir apstākļi, ka Fermi gāze pie $T = 0$ pretstatā klasiskai gāzei satur paliekošu iekāpjo enerģiju. Sistēmas iekāpējās enerģijas blīvums U kā zināms ir vidējais lielums pa visiem stāvokļiem. Tātad vidūcējot pie $T = 0$, iegūstam

$$U = \int_0^{E_F^0} D(E) E dE = \frac{3}{5} n E_F^0 \quad (6.17)$$

Redzams, ka šī vērtība par vairākām kārtām pārsniedz klasiskās gāzes iekāpjo enerģiju pie 300 K. Lai iztirzātu vadāmības elektronu īpašības metālos parasti pietiek griezties pie Fermi gāzes apraksta pie $T = 0$.

6.3 Fermi statistika

Tagad aplūkosim Fermi gāzi pie galīgām temperatūrām. Tam nepieciešams iegūt sadalījuma funkciju, respektīvi stāvokļa aizpildīšanas varbūtību $f(E, T)$, kā temperatūras funkciju. Tas ir statistiskās termodinamikas uzdevums, jo nepieciešama sadalījuma funkcija, kura iestājas, kad dažādi kvantumehāniski stāvokļi atrodas līdzsvarā viens ar otru. Sadalījuma $f(E, T)$, izvedumam vispirms nepieciešams atgriezties pie termodinamisko jēdzienu veidošanās.

Aplūkojam atomāru sistēmu, sastāvošu no ļoti liela skaita vienas daļiņas (piemēram, vienelektrona) līmeņiem ar enerģijām E_j . Pie tam enerģijas termiem, līdzīgi, kā tas ir cietvielās, enerģijas skalā jābūt pietiekami blīviem. Tad varam uzskatīt, ka daudzus E_j līmeņus var apvienot jaunā "enerģijas termā" E_i . Tādēļ enerģijas pakāpe tad ir g_i un aizpildījums n_i , kur abi g_i un n_i ir lieli skaitļi. Par cik izpildās Pauli princips, $n_i \leq g_i$. No termodinamikas ir zināms nosacījums, kam jāizpildās sistēmā, ja visi enerģijas līmeņi ir līdzsvarā viens ar otru. Proti, sistēmas brīvajai enerģijai F jābūt stacionārai attiecībā uz līmeņu savstarpējā aizpildījuma variāciju. Tātad jābūt spēkā nosacījumam

$$dF = \sum_i \frac{\partial F}{\partial n_i} dn_i = 0 \quad (6.18)$$

kā arī papildus nosacījumam par daļiņu skaita saglabāšanos.

$$\sum_i dn_i = 0. \quad (6.19)$$

Ja speciāli aplūkosim elektronu apmaiņu starp jebkuriem diviem līmeņiem k un l , tad ir spēkā sekojoši līdzsvara nosacījumi:

$$\frac{\partial F}{\partial n_k} d n_k + \frac{\partial F}{\partial n_l} d n_l = 0, \quad (6.20)$$

$$d n_k + d n_l = 0. \quad (6.21)$$

No šejienes uzreiz seko, ka brīvās enerģijas atvasinājumiem pēc aizpildījumiem jābūt vienādiem:

$$\frac{\partial F}{\partial n_k} = \frac{\partial F}{\partial n_l}. \quad (6.22)$$

Par cik abu līmeņu izvāle bija brīva, un, tāpat, atvasinājumi jebkuram līmenim $\partial F / \partial n_i$ visi ir vienādi, varam ievest šos atvasinājumus raksturojošu jaunu konstanti μ , kas tiek definēta kā elektronu "īfiskais potenciāls".

Pāriesim pie elektronu sistēmas brīvās enerģijas aprēķina. Saskaņā ar termodinamiku

$$F = U - TS \quad (6.23)$$

kur iekļūto enerģiju U apraksta izteiksme

$$U = \sum_i n_i E_i \quad (6.24)$$

un entropija S ir vienāda

$$S = k \ln P. \quad (6.25)$$

Lielums P ir vienāds ar skaitu, cik atdī iramos veidos dotais skaits elektronu var tikt sadalīts pa atīautajiem stāvokīiem. Iespēju skaits vienu elektronu novietot līmenī ar enerģiju E_i ir g_i , novietot nākamo (otru) elektronu t stāvoklī ar enerģiju E_i ir $g_i - 1$ u.t.t. Tādā iespēju skaits novietot n_i elektronus enerģijas līmenī E_i dod izteiksme

$$g_i(g_i - 1)(g_i - 2)\dots(g_i - n_i + 1) = \frac{g_i!}{(g_i - n_i)!}. \quad (6.26)$$

Pārkarājumi, kuri notiek kā elektronu apmaiņa viena enerģijas līmeņa robežās, nav atdī irami (tas ir viens un tas pats sistēmas stāvoklis). Par cik apmaiņai dotā līmeņa robežās ir $n_i!$ iespējas, neatkarīgo, atdī iramo attiecībā pret sistēmas stāvokli iespēju skaits novietot n_i elektronus līmenī E_i ir :

$$\frac{g_i!}{n_i!(g_i - n_i)!}. \quad (6.27)$$

Visas sistēmas realizācijas iespēju skaits P ir iespēju skaitu reizinājums pa visiem i līmeņiem

$$\prod_i \frac{g_i!}{n_i!(g_i - n_i)!} \quad (6.28)$$

Iegūstam entropijai izteiksmi:

$$S = k \sum_i [\ln(g_i!) - \ln n_i! - \ln(g_i - n_i)!], \quad (6.29)$$

kur, kur lietojot Stirlinga tuvinājumu, faktoriālus var aizstāt ar izteiksmi

$$\ln n! \approx n \ln n - n \quad \text{lieliem } n. \quad (6.30)$$

Tad viegli aprēķināt ģimisko potenciālu kā brīvās enerģijas atvasinājumu pēc daļiņu skaita jebkurā brīvi izvēlētā līmenī i

$$\mu = \frac{\sum_i F}{\sum_i n_i} = E_i + kT \ln \frac{n_i}{g_i - n_i}. \quad (6.31)$$

Aizpildījumam n_i iegūstam izteiksmi

$$n_i = g_i \left(e^{\frac{E_i - \mu}{kT}} + 1 \right)^{-1}. \quad (6.33)$$

Varbūtība, ka kvantumehānisks stāvoklis (arī deļenerģēti stāvokļi ir uzskatāmi, kā daļiņi stāvokļi) ir aizņemts, līdz ar to sadalījuma funkcija $f(E, T)$ ir sekojoša:

$$f(E, T) = \frac{1}{e^{\frac{E - \mu}{kT}} + 1}. \quad (6.33)$$

Šo sadalījuma funkciju sauc par *Fermi sadalījumu*. Tas raksturo līdzsvara sadalījumu daļiņām pie nosacījuma, ka vienā stāvoklī nevar atrasties vairāk par vienu daļiņu. Elektroniem, daļiņām ar spinu $\frac{1}{2}$, ir spēkā Fermi sadalījums. Tas ir tikai viens no Fermi sadalījuma realizācijas veidiem, un izpildās neatkarīgi no spina vērtības visos gadījumos, kad daļiņa, atoms, molekula, cilvēks u.t.t. aizņem noteiktu vietu, kurā papildus vairs ievietoties nav iespējams. Atbilstoši gadījumi sastopami gāzu difūzijas procesos cietvielās, adsorbcijas parādībās.

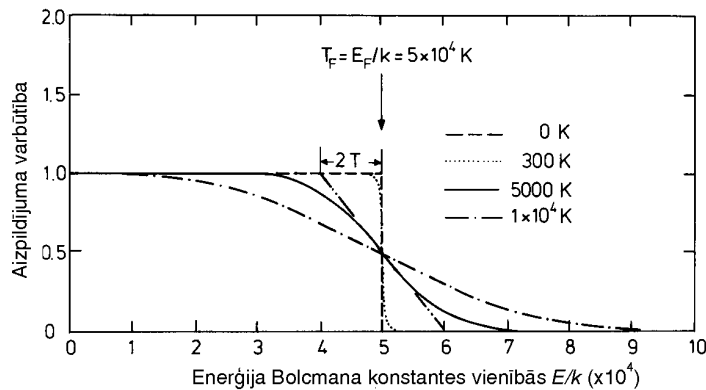
Ģimiskā potenciāla nozīme Fermi sadalījumā labi redzama, ja $T = 0$ K. Tad Fermi sadalījums ir pakāpes veida funkcija, kura ir vienāda ar 1 pie $E < \mu$ un 0 pie $E > \mu$. Pie $T = 0$ K ģimiskais potenciāls ir vienāds ar Fermi enerģiju.

$$\mu(T = 0\text{K}) = E_F^0. \quad (6.34)$$

Šīs vienādības dēļ bieži termina ģimiskais potenciāls vietā lieto terminu *Fermi līmenis*, kā arī lieto simbolu E_F , kas ir temperatūras atkarīgs lielums.

Augstākās temperatūrās asais Fermi "sliekšnis" kļūst par līdzeno funkciju, pie kam stāvokļi zem Fermi līmeņa ir tikai daļēji neaizpildīti, bet virs Fermi līmeņa tikai daļēji aizpildīti (Zīm. 6-6). Pie tam, kā redzams no pieskares pie $f(E, T)$ krustpunkta

ar $f = 0$ un $f = 1$ līnijām, pārejas apgabali virs un zem Fermi līmeņa ir aptuveni $2kT$. Tas, savukārt, nozīmē, ka palielinoties temperatūrai, enerģiju var pievadīt tikai mazai daīai no visiem elektroniem. Tam ir svarīgas konsekvences, piemēram, elektronu gāzes īpatnējā siltuma lielumā, kā arī atkarībā no temperatūras.

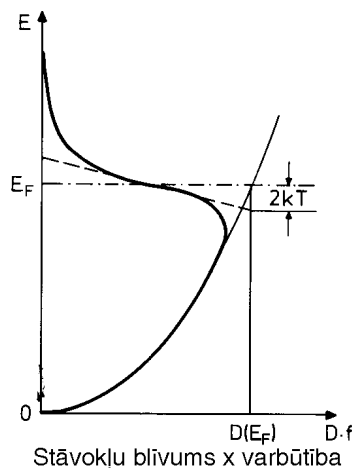


Zīm. 6-6 Fermi sadalījuma funkcija pie dažādām temperatūrām. Piedoms, ka $T_F = E_F^0 / k = 5 \cdot 10^4 \text{ K}$. Pieskare funkcijas maiāas apgalā pie katras temperatūras krustojas ar x asi $2kT$ virs E_F^0 .

Ja nepieciešams aprakstīt aizpildījuma varbūtību $f(E, T)$ enerģiju vai temperatūru apgalos, kur $E_F - E \gg 2kT$, vai $E_F - E \ll 2kT$, Fermi funkcijas vietā var lietot tuvinātu izteiksmi, kas atbilst klasiskajai Bolcmana sadalījuma funkcijai [$f(E, T) \sim \exp(E_F - E) / kT$].

6.4 Elektronu īpatnējais siltums metālos

Pielietojot potenciāla bedres modeli vadāmības elektroniem, iespējams vienkārši aprakstīt metāla elektronu īpatnējo siltumu c_V . Runa ir par problēmu, kuru nevarēja atrisināt pirms kvantu mehānikas rašanās. Zinot, ka vadāmības elektronu blīvums ir tipiski $n = 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, tika sagaidīts, ka papildus reālā siltumietilpībai saskaņā ar klasiskiem priekšstatiem, vismaz augstās temperatūrās, jānovēro arī elektronu ieguldījums īpatnējā siltumā ar lieluma kārtu $c = 3nk / 2$. Taču eksperimentāli metālos netika novērotas atkāpes no Dilonga - Pti likumā paredzētās vērtības. Člonis ir vienkāršs. Elektroni, atdī irībā no klasiskās gāzes var uzdegt enerģiju vienīgi tad, ja ir tiem ir pieejami brīvi stāvokļi pie tuvām enerģijas vērtībām. Kā to redzēsim turpmāk, no visiem elektroniem tādu ir maza daīa ar kārtu 1/100.



Zīm. 6-7 Brīvo elektronu ieguldījums metālu īpatnējā siltumā. Temperatūras palielināšanās no) K līdz T elektroni tiek pacelti no enerģiju rajona $2kT$ zem Fermi līmeņa uz enerģiju rajonu $2kT$ virs Fermi līmeņa.

Fermi funkcijas pārejas zona no 0 uz 1 ir ar platumu apmēram $4kT$. Tas nozīmē, ka Pauli principa dēļ termisko enerģiju uzņem (absorbē) tikai daļa no elektroniem kas atrodas rajonā $4kT/E_F$ (Zīm. 6-7). Katra ierosinātā elektrona termiskā enerģija vidēji ir kT . Kopējā enerģija ir ar kārtu

$$U \sim 4(kT)^2 n / E_F . \quad (6.35)$$

Ņemot vērā, ka Fermi temperatūra $T_F = E_F/k$, iegūstam elektronu īpatnējā siltuma lieluma kārtu metālos:

$$c_V = \frac{\int U}{\int T} \sim 8knT / T_F . \quad (6.36)$$

Kā redzams no Tab. 6-1, Fermi temperatūras tipiski ir ar kārtu 10^5 K, un attiecība T/T_F ir mazs lielums. Tas rāda, ka siltuma enerģijas uzkrāšanās piedalās maza daļa no visiem elektroniem.

Precīzs īpatnējā siltuma aprāi ins ir sekojošs. Uzsildot Fermi gāzi no 0 K līdz temperatūrai T , tilpuma vienības iekšējā enerģija izmainās par lielumu:

$$U(T) = \int_0^{\infty} dE \cdot ED(E)f(E, T) - \int_0^{E_F^0} dE \cdot ED(E) . \quad (6.37)$$

Ja n ir kopējā brīvo elektronu koncentrācija, tad

$$E_F \cdot n = E_F \int_0^{\infty} dED(E)f(E, T) . \quad (6.38)$$

Diferencējot izteiksmes (6.37) un (6.38) iegūstam

$$c_V = \frac{\int U}{\int T} = \int_0^{\infty} ED(E) \frac{\int f}{\int T} dE , \quad (6.39)$$

$$0 = E_F \frac{\int n}{\int T} = \int_0^{\infty} E_F D(E) \frac{\int f}{\int T} dE . \quad (6.40)$$

Izteiksmju (6.40) un (6.39) starpība dod c_V izteiksmi formā

$$c_V = \frac{\int U}{\int T} = \int_0^{\infty} dE(E - E_F)D(E) \frac{\int f}{\int T} . \quad (6.41)$$

Atvasinājums $\int f / \int T$ ir atdēlirīgs ar relatīvi lielu vērtību vienīgi pārejas zonā $\pm 2kT$. Tik mazā intervālā $D(E)$ mainas maz, tādēļ to tuvināti pieņem par konstantu un vienādu ar $D(E_F)$:

$$c_V \approx D(E_F) \int_0^{\infty} dE (E - E_F) \frac{f}{T}. \quad (6.42)$$

Atvasinot sadalījuma funkciju pēc T ir spēkā sakarība:

$$\frac{f}{T} = \frac{E - E_F}{kT^2} \frac{\exp\left[\frac{E - E_F}{kT}\right]}{\left\{\exp\left[\frac{E - E_F}{kT}\right] + 1\right\}^2}. \quad (6.43)$$

Ievēdot apzīmējumu $x = (E - E_F)/kT$, iegūst

$$c_V \approx k^2 T D(E_F) \int_{-E_F/kT}^{\infty} dx x^2 \exp x (\exp x + 1)^{-2}. \quad (6.44)$$

Par cik zemintegrāļa izteiksmē faktoru $\exp x$ pie $x \leq -E_F/kT$ var neņemt vērā, apakšējo integrācijas robežu var pieņemt par $-\infty$. Tad noteiktā integrāļa vērtību var atrast no tabulām:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx x^2 \exp x (\exp x + 1)^{-2} = \frac{\pi^2}{3}. \quad (6.45)$$

Rezultātā ir iegūta izteiksme brīvo elektronu īpatnīgam siltumam metālos:

$$c_V \approx D(E_F) k^2 T. \quad (6.46)$$

Izteiksmes (6.46) izvedumā netika izdarīti pieņēmumi par stāvokļu blīvuma funkcijas izskatu. Tādēļ izteiksme ir derīga arī tādos gadījumos, kad stāvokļu blīvums, kā to var sagaidīt konkrētos gadījumos, atšķiras no brīvo elektronu tuvinājumā apskatītā. Tādēļ elektroniskā īpatnējā siltuma mērījumi tiek izmantoti, lai noteiktu stāvokļu blīvumu $D(E_F)$ Fermi līmeņa tuvumā.

Brīvi elektronu gāzes modelī lielums $D(E_F)$ ir vienkāršā veidā izsakāms ar elektronu koncentrāciju. Par cik metālos $T \ll T_F$, ir spēkā sakarība:

$$n = \int_0^{E_F} D(E) dE. \quad (6.47)$$

Stāvokļu blīvumu var izteikt sekojoši:

$$D(E) = D(E_F) \left(\frac{E}{E_F}\right)^2. \quad (6.48)$$

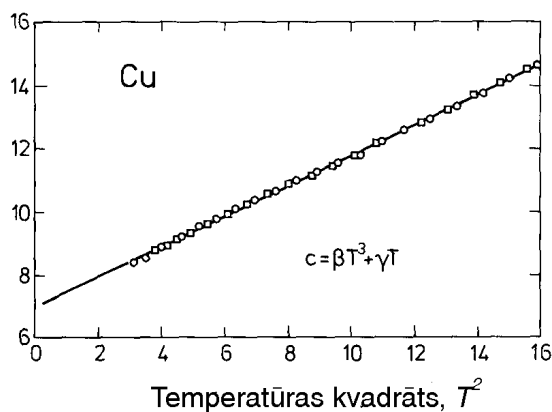
No šīm izteiksmēm seko:

$$n = \frac{2}{3} D(E_F) E_F, \quad (6.49)$$

un saskaņā ar izteiksmi (6.46)

$$c_V \approx \frac{p^2}{2} nk \frac{kT}{E_F} = \frac{p^2}{2} nk \frac{T}{T_F}. \quad (6.50)$$

Eksakti aprēķini salīdzinājumā ar apskatīto rupjo tuvinājumu (6.36) dod reizinātāju $p^2/2$ reizinātāja 8 vietā.

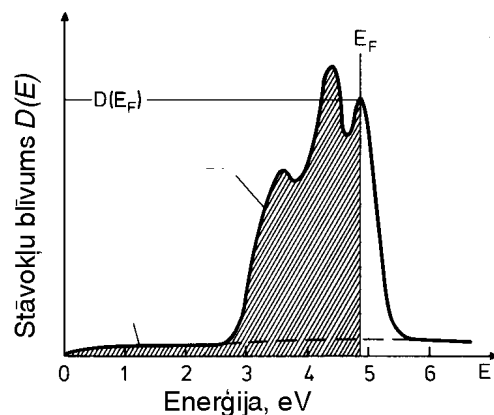


Zīm. 6-8 Eksperimentāli notektās Cu īpatnējā siltuma vērtības atkarība no temperatūras, attēlotas koordinātēs c_V / T ; T^2 .

Iegūtā lineārā elektroniskā īpatnējā siltuma lineārā atkarība no temperatūras eksperimentāli ļoti apstiprinās. Pie zemām temperatūrām, kurās fononu ieguldījums ir ar raksturīgo Debaja T^3 temperatūras atkarību, eksperimentā ir sagaidāma atkarība

$$c_V = g T + b T^3, \text{ kur } g, b = \text{const.} \quad (6.51)$$

Mērījumu rezultāti saskaņā ar (6.51) dod lineāru sakarību, ja tie attēloti atbilstošās koordinātēs c_V / T kā funkcija no T^2 .



Zīm. 6-9 Tipiska pārejas metālu stāvokļu blīvuma funkcija. Fermi līmeņa tuvumā s zonai lielu papildus ieguldījumu dod d zona.

Vismaz visiem galvenās grupas elementiem eksperimentāli novērotās γ vērtības cieši saskan ar elektronu gāzes modeli (Sk. Tab. 6.2).

Lielās atdī irības, kas raksturīgas Fe, Co, Ni, izskaidrojamas ar to, ka pārejas grupas elementiem d ēaula ir tikai daicji aizpildīta, t.i Fermi līmenis atrodas abilstođajā d zonā. Par cik, kā jau agrāk bija minēts, d elektroniem ir raksturīga relatīvi stipra lokalizācija atomu tuvumā, tādēi ψ funkciju pārkļāšanās ir relatīvi maza un atbilstođā elektronu zona ir ēaura. Kā tas redzams Zīm. 6-9, d elektroni dod lielu ieguldījumu stāvikiu blīvumā Fermi līmeēa tuvumā.

Metāls	$\gamma_{\text{exp}}(10^{-3} J/\text{Mol K}^2)$	$\frac{g_{\text{exp}}}{g_{\text{teoret}}}$
Li	1.7	2.3
Na	1.7	1.5
K	2.0	1.1
Cu	0.69	1.37
Ag	0.66	1.02
Al	1.35	1.6
Fe	4.98	10.0
Co	4.98	10.3
Ni	7.02	15.3

Tabula 6.2 Eksperimentāli noteikto un teorētisko brīvo elektronu gāzes modelī aprēķināto elektronisko īpatnējā siltuma koeficienta γ salīdzinājums.

6.5 Termiskā elektronu emisija no metāliem

Ir zināms, ka karsti metāli emitē elektronus. To novēro elektronu lampās kā strāvu starp nokarsētu metālisku katodu un metālisku anodu, kas novietots vakuumā katoda tuvumā pie nosacījuma, ka anodam attiecībā pret katodu pielikts pozitīvs spriegums.

Termoelektronu emisija liecina, ka teorētiskais piedēcmums par bezgalīgi augstām potenciāla sienām ir pārāk vienkāršs, lai aprakstītu elektronu īpašības metālos. Potenciāla bedrei jābūt ar galīgu sienu augstumu. Enerģiju starpību $E_{\text{vak}} - E_F = \Phi$ sauc par *izejas darbu*. Šis izejas darbs elektronam ir jāpārvar, ja tas no "Fermi jūras" metālā tiek pacelts līdz vakuuma enerģijas līmenim E_{vak} . Ja elektronam ir pietiekami liela impulsa komponente perpendiklāri metāla virsmai, tas var izlidot no metāla vakuumā un dot ieguldījumu piesātinājuma strāvā j_s starp katodu un anodu.

Aprēķināsim piesātinājuma strāvu brīvai elektrona gāzei metālā. Pie homogēna lādiņa nesēju pārnese ātruma \mathbf{v} strāvas blīvums ir $\mathbf{j} = en\mathbf{v}$, kur n ir lādiņa nesēju koncentrācija. Ēo sakarību var vispārināt, ja ēem vērā, ka elektronu ātrums ir atkarīgs no viēou vektora \mathbf{k} :

$$j_x = \frac{e}{V} \sum_{\mathbf{k}} v_x(\mathbf{k}) = \frac{e}{(2\pi)^3} \int_{\substack{E > E_F + \Phi \\ v_x(\mathbf{k}) > 0}} v_x(\mathbf{k}) d\mathbf{k}. \quad (6.52)$$

Ēeit tika ēemts vērā, ka stāvokiu blīvums \mathbf{k} telpā ir $V/(2\pi)^3$. Kā summa, tā integrālis jāēem tikai pa aizēemtajiem sakaēā ar Fermi statistiku stāvokiiem. Ēo nosacījumu var ievērot, ja izteiksmi (6.52) pareizina ar aizpildījuma varbūtību

$$j_x = \frac{2e\hbar}{(2\pi)^3 m} \int_{-\infty}^{\infty} dk_y dk_z \int_{k_{\min}}^{\infty} dk_x k_x f(E(\mathbf{k}), T). \quad (6.53)$$

Izteiksme iegūta ievietojot $mv_x = \hbar k_x$ n atceroties, ka brīvas elektronu gāzes gadījumā visi stāvokļi ir divkārt deģenerēti. Par cik izejas darbs vienmēr ir liels, salīdzinot ar kT , Fermi statistikas vietā var lietot Bolzmana statistiku:

$$j_x = \frac{e \hbar}{4\pi^3 m} \int_{-\infty}^{\infty} dk_y \exp\left(\frac{-\hbar^2 k_y^2}{2mkT}\right) \int_{-\infty}^{\infty} dk_z \exp\left(\frac{-\hbar^2 k_z^2}{2mkT}\right) \times \int_{k_{x-\min}}^{\infty} dk_x k_x \exp\left(\frac{-\hbar^2 k_x^2}{2mkT}\right) \cdot \exp\left(\frac{E_F}{kT}\right) \quad (6.54)$$

Noteikto integrāļu vērtības ir atrodamas attiecīgās rokas grāmatās. Pēc tam integrālim jāņem vērā, ka kinētiskajai enerģijai jābūt lielākai par $E_F + \Phi$:

$$\int_{k_{x-\min}}^{\infty} dk_x k_x \exp\left(\frac{-\hbar^2 k_x^2}{2mkT}\right) \cdot \exp\left(\frac{E_F}{kT}\right) = \int_{(E_F + \Phi)2m/\hbar}^{\infty} \frac{1}{2} dk_x^2 \exp\left(\frac{-\hbar^2 k_x^2}{2mkT}\right) \exp\left(\frac{E_F}{kT}\right) = \frac{mkT}{\hbar^2} \exp\left(\frac{-\Phi}{kT}\right) \quad (6.55)$$

Iegūta Ričardsona izteiksme sātstrāvai

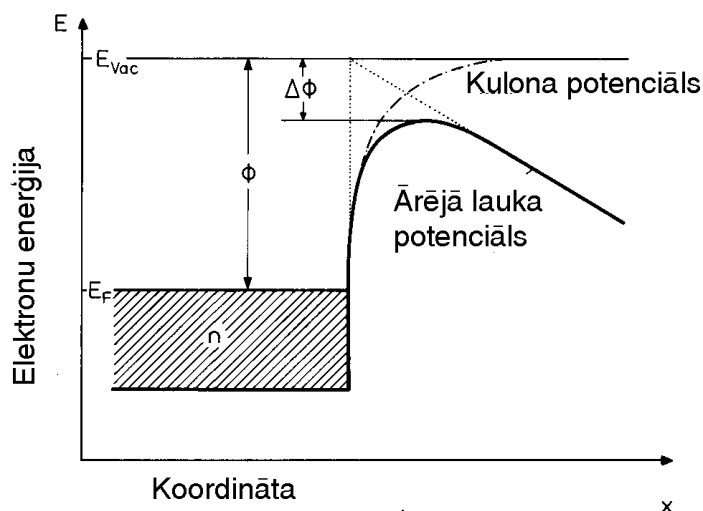
$$j_s = \frac{4\pi m e}{\hbar^3} (kT)^2 \exp\left(-\frac{\Phi}{kT}\right). \quad (6.56)$$

Universālā koeficienta $4\pi m e / \hbar^3$ skaitliskā vērtība ir $120 \text{ A}/(\text{K}^2 \text{cm}^2)$. Izveduma gaitā tika vienkāršības labā pieņemts, ka elektroni, kuru enerģija $\hbar^2 k_x^2 / 2m \geq E_F + \Phi$, iznākot uz virsmas ar 100% varbūtību izlido no metāla. Šis pieņēmums metālu brīvo elektronu gāzes modelī nav korekts. Kvantumehānikā iztirzātais uzdevums par elektronu caurlaidību (transmisija) un atstarošanu (refleksiju), sadarbojoties ar potenciāla barjeru, parāda, ka elektroniem, kuru enerģija ir precīzi vienāda ar barjeras augstumu, caurlaidības varbūtība ir vienāda ar nulli. Ja korekti aplūko potenciāla barjeras caurlaidību, tai iegūst papildus reizinātāju $\sqrt{\pi kT / (E_F + \Phi)}$, kas ievērojami samazina sātstrāvu.

Ričardsona formula ir pielietojama arī lādiņu nesēju ballistiskam (bezizkliedes) transportam pusvadītāju daudzslāņu struktūrās. Jautājums tiks diskutēts, aplūkojot pusvadītāju fizikas problēmas.

Termoemisijas apskatā nepieciešams ievērot izejas darba atkarību no ārējā elektriskā lauka intensitātes E . Atbilstoša korekcija nozīmē to, ka materiāla konstantes Φ vietā jālieto no elektriskā lauka atkarīgs efektīvais izejas darbs

$$\Phi' = \Phi - \sqrt{\frac{e^3 E}{4\pi \epsilon_0}} = \Phi - \Delta\Phi. \quad (6.57)$$



Zīm. 6-10 Potenciālu shematisks attēlojums brīvu elektronu termoemisijai no metāla. Elektronam no potenciāla bedres jāpārvar izejas darbs $\Phi = E_{vac} - E_F$. Elektroni pie metāla virsmas rada Kulona potenciālu, kurā summējoties ar pielikto ārējo elektrisko lauku samazina izejas darbu par lielumu $\Delta\Phi$.

Korekcijas reizinātāju viegli iegūt, ja aplūko faktisko potenciāla barjeras formu, kuru nosaka uz metāla virsmas atrodošos elektronu Kulona spēki (Zīm. 6-13). Kulona potenciālam summējoties ar ārējā homogēnā lauka potenciālu $E \cdot x$ pie atbilstoša elektriskā lauka virziena potenciāla barjeras augstums samazinās.

Tabula 6.3 Dažu metālu izejas darbs.

Metāls	Izejas darbs, eV	Metāls	Izejas darbs, eV
Li	2.4	Au	5.1
Na	2.35	Ni	5.15
Cs	1.81	Pd	5.55
Cu	4.65	Pt	5.65

Ģādā papildinātā redakcijā Ričardsona formulu var praksē izmantot metālu izejas darba noteikšanai. Nepieciešams pie zināmas ārējā elektriskā lauka intensitātes noteikt sāstrāvas lielumu un ekstrapolēt to nulles intensitātei. Izejas darbu var noteikt attēlojot sāstrāvas atkarību no temperatūras puslogaritmiskās koordinātēs lielumiem J_{s0} / T^2 kā funkcijai no $1/T$.

Svarīgi zināt, ka izejas darbs ir ievērojami atdī irīgs dažādām monokristāla kristalogrāfiskām plaknēm.

Uzdevumi

1. Trīsdimensiju telpai Fermi virsmu un Fermi enerģiju apraksta izteiksmes (6.15) un (6.16). Aprēķiniet vispirms, kāda ir sakarība starp Fermi rādiiju k_F un elektronu koncentrāciju n , Fermi rādiiju k_F un vidējo attālumu starp elektroniem r_s , Fermi rādiiju k_F un Fermi enerģiju E_F trīsdimensiju telpā. Aplūkojiet brīvo elektronu gāzi divdimensiju struktūrai (piem. virsma)
 - Kāda ir sakarība starp n un k_F ?
 - Kāda ir sakarība starp r_s un k_F ?
 - Parādiet, ka divdimensiju gadījumā brīvo elektronu līmeņu blīvums $D(E)$ ir konstants, no E neatkarīgs lielums pie $E > 0$ un vienāds ar 0 pie $E < 0$.
 - kā izsakās šis konstantais lielums?