

Elektrony v krystalové mříži

Teorie volných elektronů a vlastnosti kovů

V rámci Bornovy – Oppenheimerovy aproximace nyní řešíme pohyb valenčních elektronů v krystalové mříži tvořené kladnými nepohyblivými ionty.

Stacionární Schrödingerovu rovnici lze vyjádřit ve tvaru

$$\left\{ \sum_{j=1}^N \left[\frac{\hat{p}_j^2}{2m} + V(\vec{r}_j, \{\vec{R}_J\}) \right] + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right\} \psi(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N, \{\vec{R}_J\}) = E(\{\vec{R}_J\}) \psi(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N, \{\vec{R}_J\})$$

Vyjádření $\{R_J\}$ znamená, že polohy iontů vystupují v rovnici pouze jako neměnné parametry a nikoliv jako proměnné.

Je zcela zřejmé, že rovnice pohybu řádově Avogadrovo číslo částic nebude možné řešit analyticky a je nutné přistoupit nejprve k analytickým aproximacím, v konkrétních případech poté i k numerickému řešení.

Významnou aproximací je tzv. jednoelektronová aproximace, kdy řešíme pohyb jednoho elektronu v tzv. efektivním časově neproměnném poli všech iontů a ostatních elektronů.

$$\left[\frac{\hat{p}^2}{2m} + V_{ef}(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$$

Jednoelektronová aproximace, přestože zcela zanedbává dynamickou interakci mezi elektrony, dokáže uspokojivě vysvětlit celou řadu jevů a vzhledem ke své „hrubosti“ poskytuje překvapivě dobrý popis vlastností elektronů v pevných látkách.

Před tím, než budeme hledat vhodný tvar efektivního pole V_{ef} , lze odvodit některé důležité obecné vlastnosti řešení výše uvedené Schrödingerovy rovnice.

Vlnová funkce v periodickém potenciálu, Blochův teorém.

Ve Schrödingerově rovnici

$$\left[\frac{\hat{p}^2}{2m} + V_{ef}(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$$

je efektivní potenciál periodický s periodou mříže a tedy celý hamiltoniál je invariantní vůči translaci o vektory translační symetrie T_n . Tedy měřitelné veličiny by také měly splňovat podmínku translační symetrie:

$$3D: \quad |\psi(\vec{r} + \vec{T}_n)|^2 = |\psi(\vec{r})|^2, \quad 1D: \quad |\psi(x + na)|^2 = |\psi(x)|^2$$

tj.

$$3D: \quad \psi(\vec{r} + \vec{T}_n) = \psi(\vec{r}) \cdot e^{i\alpha}, \quad 1D: \quad \psi(x + na) = \psi(x) \cdot e^{i\alpha}$$

kde je přirozené očekávat (a lze to i dokázat), že fázový posuv je úměrný translačnímu vektoru T_n .

$$3D: \quad \psi(\vec{r} + \vec{T}_n) = \psi(\vec{r}) \cdot e^{i\vec{k}\vec{T}_n}, \quad 1D: \quad \psi(x + na) = \psi(x) \cdot e^{ikna}$$

přitom k (k) je vlnový vektor (vlnové číslo).

Pro vlnovou funkci (v periodickém potenciálu) platí

$$3\text{D: } \psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} u(\vec{r}), \quad 1\text{D: } \psi(x) = e^{ikx} u(x)$$

kde funkce u je periodická s periodou krystalové mříže

$$3\text{D: } u(\vec{r} + \vec{T}_n) = u(\vec{r}), \quad 1\text{D: } u(x + na) = u(x)$$

Toto tvrzení se nazývá **Blochův teorém** a funkce, které se takto transformují se nazývají **Blochovy funkce**.

Důkaz v 1D:

$$\psi(x + na) = e^{ik(x+na)} u(x + na)$$

ale také

$$\psi(x + na) = e^{ikna} \psi(x) = e^{ikna} e^{ikx} u(x)$$

srovnáním výrazů zcela vpravo dostaneme

$$u(x + na) = u(x)$$

Bornovy – Kármánovy okrajové podmínky

1D N-částicový řetězec:

$$\psi(x + Na) = e^{ikNa} \psi(x) = \psi(x)$$

$$e^{ikNa} = 1$$

$$k = \frac{2\pi}{Na} g = \frac{2\pi}{L} g$$

kde g je celé číslo
a L délka řetězce

3D

$$k_i = \frac{2\pi}{L_i} g_i, \quad i = x, y, z, \quad g_i \in \mathbb{Z}$$

Každý stav v k - prostoru zaujímá objem

$$V_q = \frac{(2\pi)^3}{L_x L_y L_z} = \frac{8\pi^3}{V}$$

kde V je objem vzorku

(Srovnej výše uvedené s popisem kmitů krystalové mříže.)

Teorie volných elektronů a vlastnosti kovů

Z experimentu očekáváme, že v kovu existují volně pohybliví nositelé elektrického proudu – elektrony. Proto jako nehrubší možnou aproximací V_{ef} pro kovy lze předpokládat:

$$V_{ef}(\vec{r}) = \text{konst} = 0$$

Schrödingerova rovnice pak získá tvar

$$\frac{\hat{p}^2}{2m}\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$$

To je Schrödingerova rovnice volné částice, zde však uvažujeme, že pohyb elektronu je omezen pouze na objem látky, tj. velmi rozměrná nekonečně hluboká 3D potenciálová jáma.

Řešení:

$$3\text{D: } \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \cdot e^{i\vec{k}\vec{r}}, \quad 1\text{D: } \psi_k(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} \cdot e^{ikx}$$

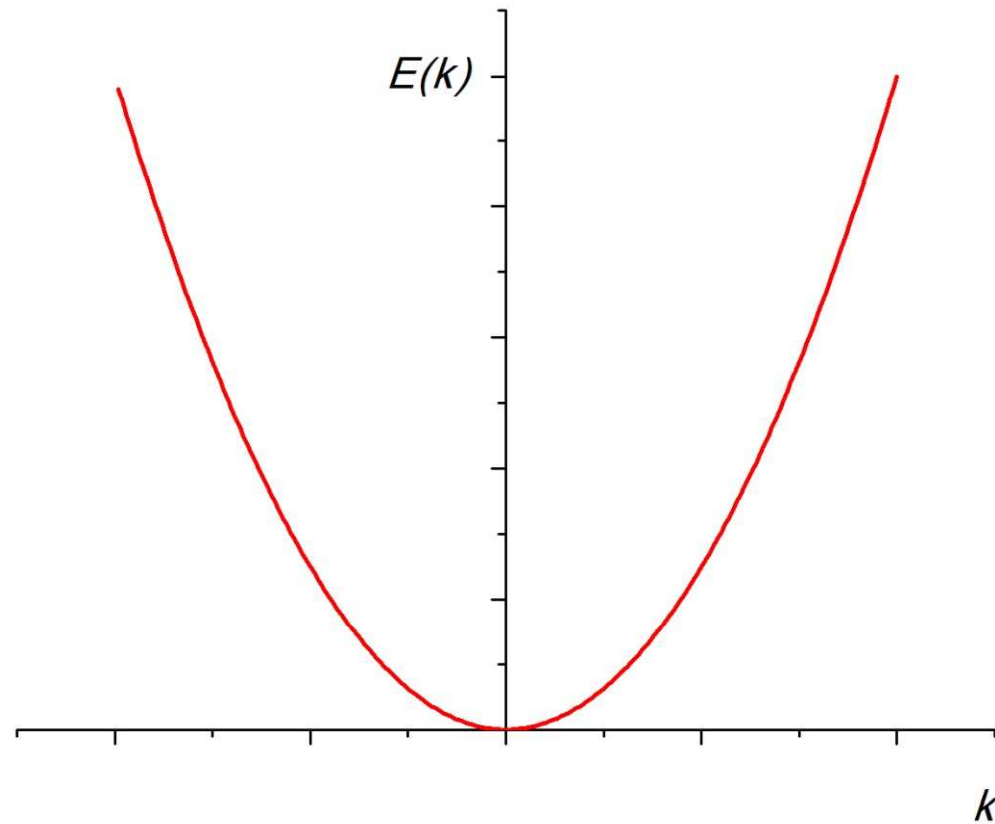
kde V je objem vzorku, resp. L délka 1D vzorku

Index k označuje příslušnost vlnové funkce k dané hodnotě k .

Vlastní hodnoty energie

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

Funkci $E(k)$ nazýváme **disperzní relací**.



Měrné teplo elektronového plynu

Budeme postupovat analogicky jako při výpočtu měrného tepla krystalové mříže.

$$c_v = \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right)_{V=\text{konst}}$$

Střední hodnotu energie vyjádříme jako

$$\langle E \rangle = \int D(E) \langle n_{FD}(E, T) \rangle E dE$$

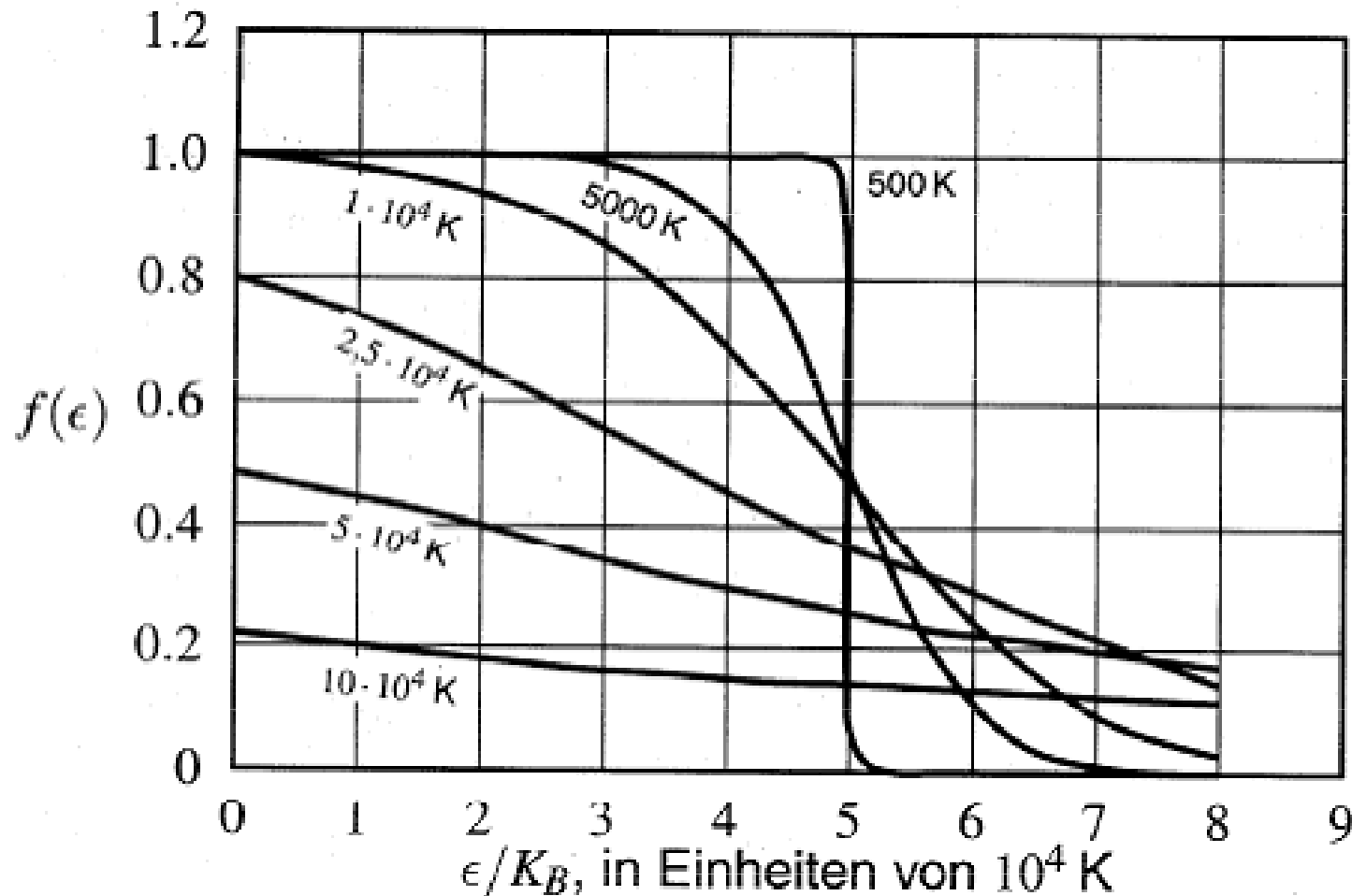
zde však je integrační proměnná energie a nikoliv úhlová frekvence

kde veličina $D(E)$ je tzv. hustota stavů, tj. výraz $D(E)dE$

určuje počet stavů dN v intervalu $(E, E + dE)$ $dN = D(E)dE$

Funkce $\langle n_{FD}(E, T) \rangle$ je **Fermi-Diracovo rozdělení** (elektrony jsou fermiony)

$$\langle n_{FD}(E, T) \rangle = \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{kT}} + 1},$$



Veličina μ je tzv. chemický potenciál, který je roven energii, při které je střední počet částic ve stavu roven

$$\langle n_{FD}(E, T) \rangle = \frac{1}{2},$$

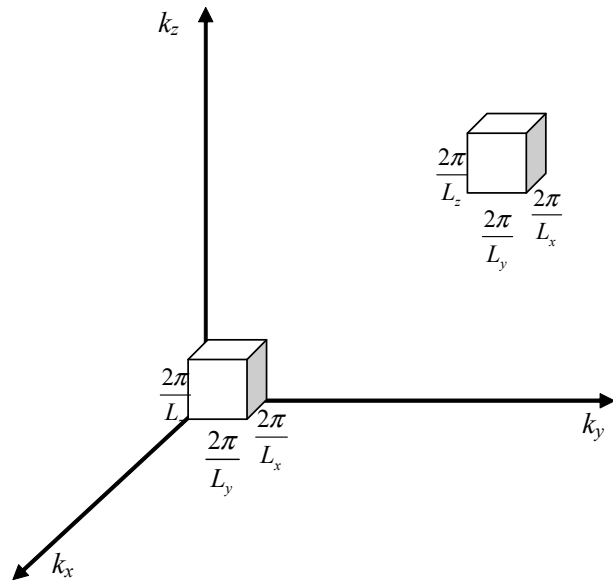
Chemický potenciál závisí na teplotě, ale při teplotách, za kterých mohou existovat pevné látky je tato závislost slabá. Proto se chemický potenciál při popisu stavu elektronů v levných látkách nahrazuje tzv. Fermiho energií, která je definována jako

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

Fermiho energie je tedy defintoricky nezávislá na teplotě. Označuje energii nejvýše obsazených stavů za teploty $T = 0\text{K}$.

V dalším musíme určit hustotu stavů $D(E)$. Budeme postupovat obdobně jako při výpočtu fononových stavů kmitající krystalové mříže.

Výpočet hustoty stavů $D(E)$.



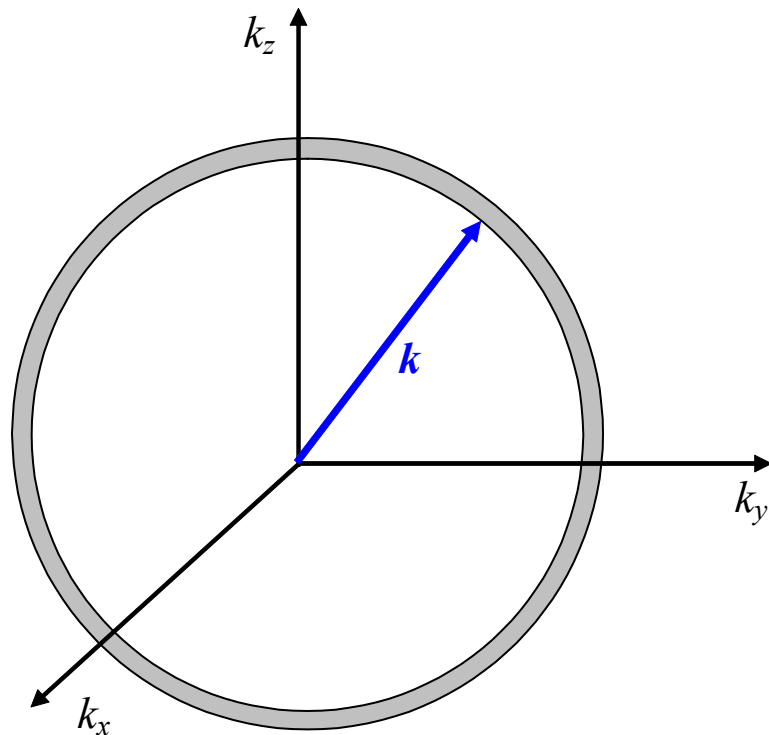
Stav v k-prostoru (reciprokém prostoru) má (reciproký) objem

$$V_k = \frac{(2\pi)^3}{L_x L_y L_z} = \frac{8\pi^3}{V}$$

kde V je objem vzorku.

V dalším budeme počítat s objemovou jednotkou vzorku, tedy $V = 1$.

V dalším budeme značit $k = |\vec{k}|$



Stavy s $k \in (k, k + dk)$

se nacházejí v kulové slupce dle obrázku.

Objem slupky je roven $4\pi k^2 dk$

počet stavů

$$dN_i(k) = \frac{4\pi k^2 dk}{8\pi^3} = \frac{k^2 dk}{2\pi^2}$$

hustota stavů je rovna

$$D(k) = \frac{dN_i(k)}{dk} = \frac{k^2}{2\pi^2}$$

Transformace do proměnné E

$$D(k)dk = D(E)dE$$

$$D(E) = D(k) \frac{dk}{dE}$$

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}, \quad \frac{dk}{dE} = \frac{1}{2\hbar} \sqrt{\frac{2m}{E}}$$

Po dosazení dostaneme

$$D(E) = \frac{1}{4} \frac{(2m)^{\frac{3}{2}}}{\hbar^3 \pi^2} \sqrt{E}$$

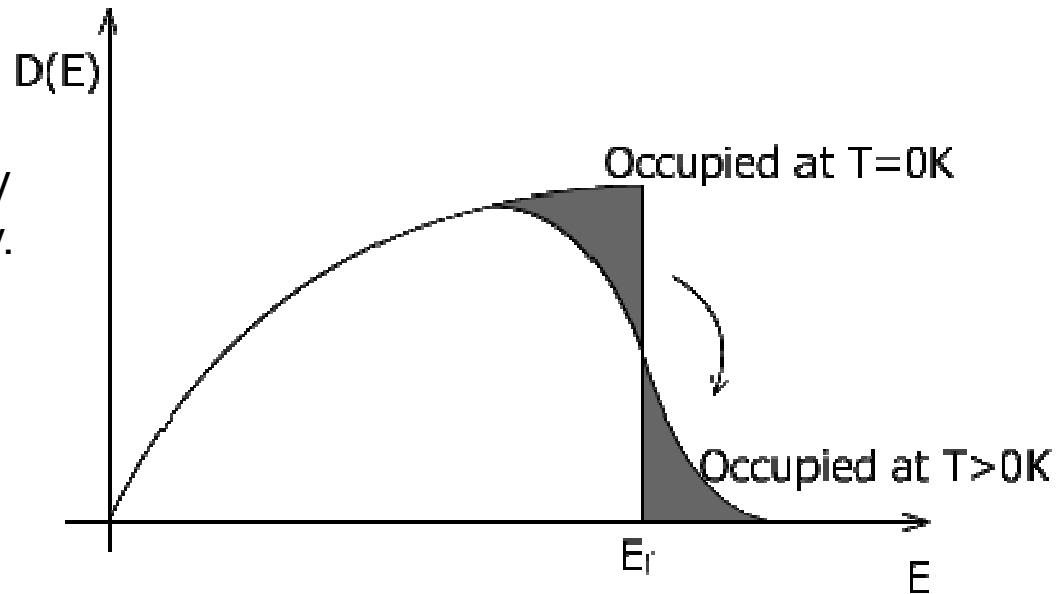
V každém stavu se mohou nacházet dva elektrony s opačným spinem. Pro výslednou hustotu stavů tedy máme

$$D(E) = \frac{1}{2} \frac{(2m)^{\frac{3}{2}}}{\hbar^3 \pi^2} \sqrt{E}$$

Určení hodnoty Fermiho energie

Za teploty $T = 0\text{K}$ jsou všechny stavy až do energie E_F s jistotou obsazeny. Je-li objemová koncentrace vodivostních elektronů n , musí tedy platit

$$n = \int_0^{E_F} D(E) dE = \int_0^{E_F} \frac{(2m)^{\frac{3}{2}}}{2\hbar^3 \pi^2} \sqrt{E} dE$$



Obrázek převzat z <http://www.physicsforidiots.com/condensedmatter2.html>

což je rovnice o neznámé E_F . Odtud po integraci a úpravě dostaneme $E_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3n\pi^2)^{\frac{2}{3}}$

Například v mědi každý atom poskytne jeden vodivostní elektron, objemová koncentrace vodivostních elektronů je tedy rovna objemové koncentraci atomů v krystalové mříži

$$n = 8,5 \cdot 10^{28} \frac{\text{elektronů}}{\text{m}^3} \quad \text{po dosazení dostaneme}$$

$$E_F = 6,9\text{eV}$$

měřená hodnota je přitom rovna

$$E_{F_{\text{exp}}} = 7,0\text{eV}$$

Měrné teplo elektronového plynu

nyní můžeme dosadit do vztahu pro měrné teplo

$$c_{el} = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \int_0^{\infty} \frac{1}{2} \frac{(2m)^{\frac{3}{2}}}{\hbar^3 \pi^2} \sqrt{E} \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{kT}} + 1} E dE$$

Ne zcela přímočarým výpočtem (viz Kittel) lze v aproximaci nízkých teplot získat vztah

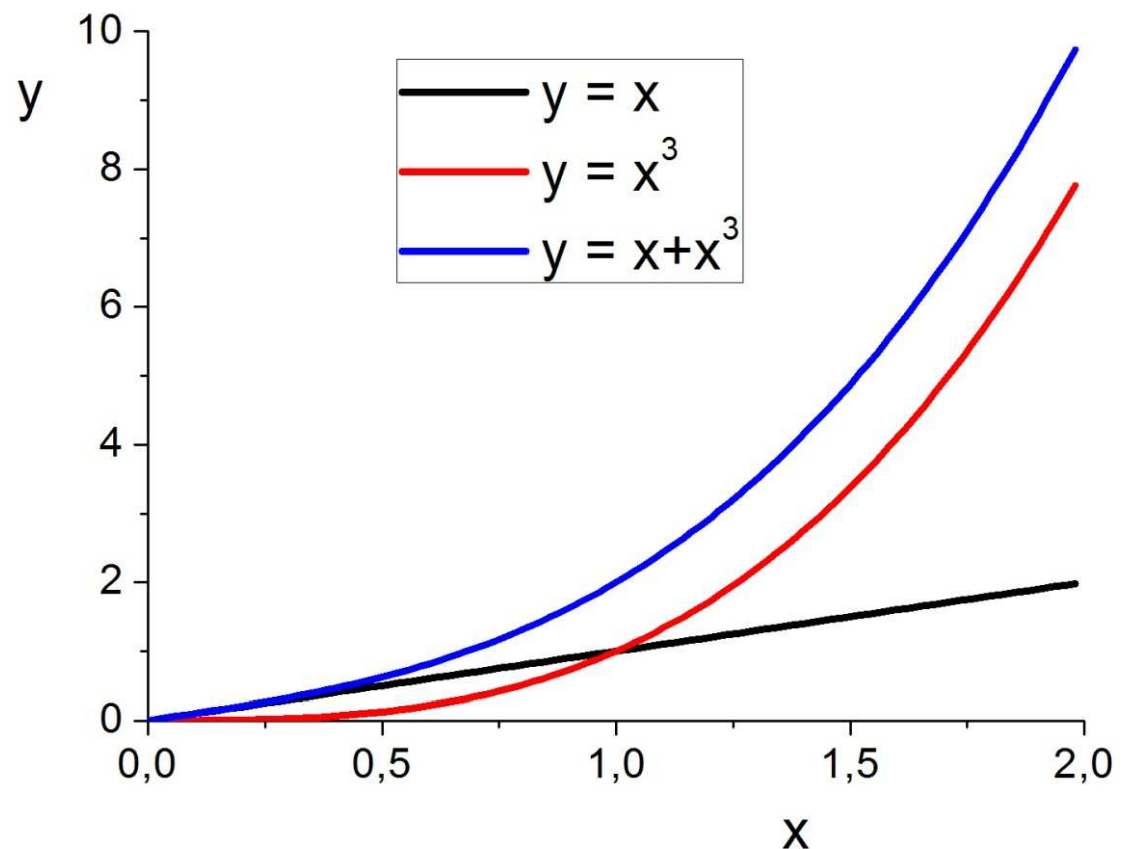
$$c_{el} = \frac{1}{2} \pi^2 nk \frac{kT}{E_F}$$

Celkové měrné teplo kovů

Výsledné měrné teplo kovů je součtem příspěvku od kmitající mříže ($\approx T^3$) a vodivostních elektronů ($\approx T$) (obojí v aproximaci nízkých teplot)

Pro nízké teploty člen s T^3 rychleji klesá k nule (viz obr.) a tedy měrné teplo kovů, na rozdíl od nekovů, klesá k nule lineárně s teplotou. To je v souladu s experimentálními výsledky.

$$c_V = \gamma T + AT^3$$



Termoemise elektronů z kovu.

Na úvod trochu obecněji

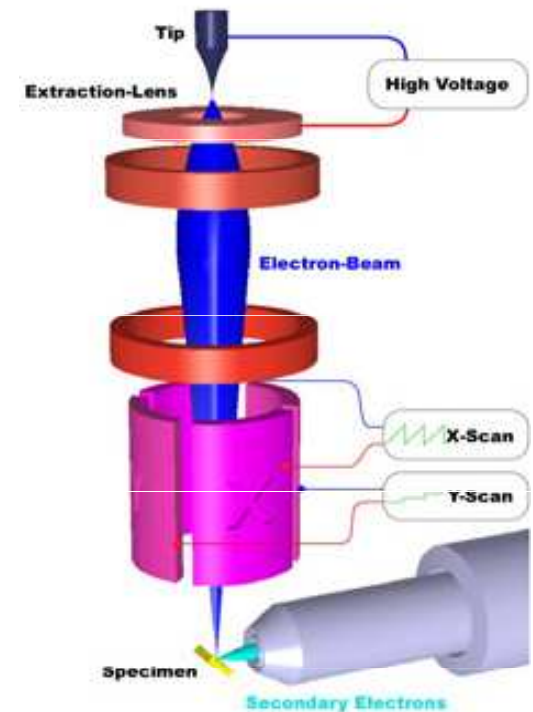
Pokud elektron získá dostatek energie, může kov opustit. Tento jev nazýváme emise, a podle mechanismu, který elektronu energii udělí, emisi dělíme na následující druhy:

fotoemise – vnější fotoelektrický jev

sekundární emise – emise po dopadu elektronů

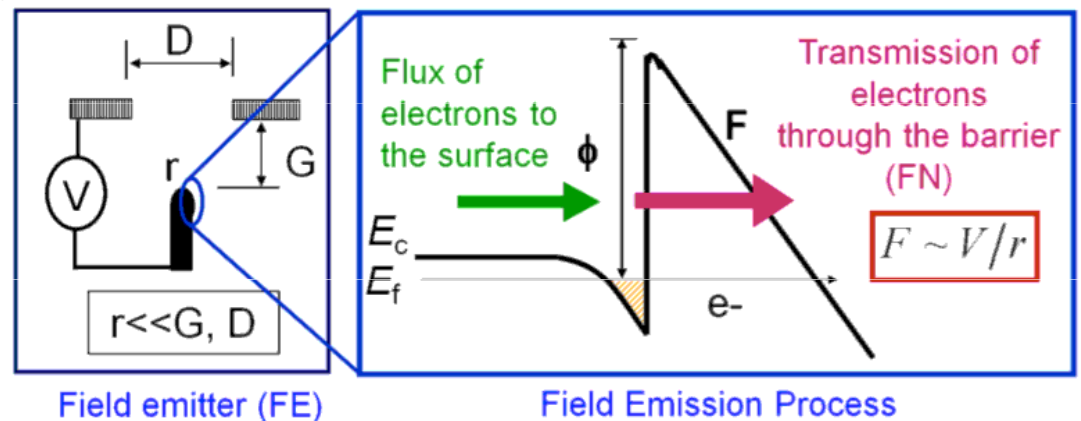
termoemise – emise za zvýšené teploty

autoemise – emise silným elektrickým polem, tunelování přes energiovou bariéru



silné elektrické pole v blízkosti hrotů.

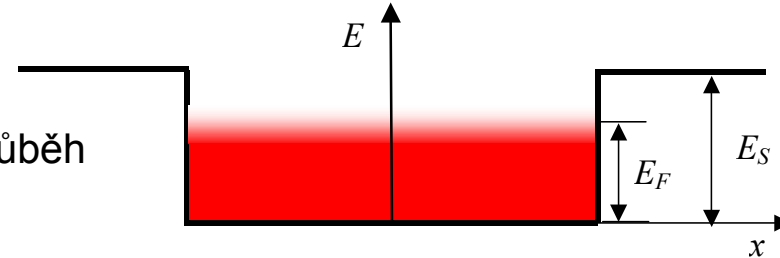
autoemisní trysky: „bodový“ zdroj elektronů pro elektronovou optiku



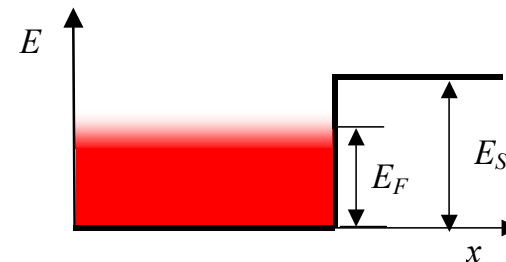
Termoemise elektronů z kovu.

Doposud jsme uvažovali, že pohyb elektronů je omezen na vnitřní objem kovu. Tento model „velmi široké a nekonečně hluboké potenciálové jámy“ není schopen emisi elektronů z kovu vysvětlit. V dalším budeme uvažovat konečně hlubokou potenciálovou jámu, která je „naplněna“ elektrony do výšky E_F .

„Rozostření“ kolem Fermiho energie ilustruje průběh Fermi – Diracovy statistiky pro nenulové teploty.



V dalším zjednodušení převedeme problém na 1D úlohu předpokladem, že látka zaujímá celý poloprostor. Vzhledem k tomu, že střední volná dráha elektronů je mnohem menší, než jsou reálné rozměry makroskopických vzorků, je tento předpoklad plně oprávněný.



Řešíme tedy nyní interakci elektronu s potenciálovým prahem výšky E_F .

Víme z kvantové mechaniky:

pokud mikročástice s energií E nalétává na potenciálový práh výšky E_S pak se

- s jistotou odrazí, je-li $E < E_S$
- odrazí s určitou pravděpodobností $r(p_x)$ pro $E > E_S$, tedy projde s pravděpodobností $1-r(p_x)$. Přitom pravděpodobnost závisí na energii částice, zde vyjádřeno závislostí na p_x .

Celková energie volné částice je rovna

$$E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2 (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)}{2m} = \frac{p^2}{2m} = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} = E(\vec{p})$$

V dalším budeme používat vyjádření energie pomocí hybnosti namísto dříve používaného vlnového vektoru

Mezní podmínka pro to, aby částice vůbec měla možnost projít přes potenciálový práh a tedy látku opustit, je ve zvoleném 1D případě dána

$$\frac{p_x^2}{2m} \geq E_S$$

Označme p_{x_0} mezní hodnotu x – ové složky hybnosti

$$\frac{p_{x_0}^2}{2m} = E_S$$

Označme $n(p_x)dp_x$

počet elektronů v objemové jednotce, které mají x – ovou složku hybnosti v intervalu

$$(p_x, p_x + dp_x)$$

Za čas dt dorazí k ploše S na povrchu látky ty elektrony, které nebyly od povrchu dále než

$$\frac{p_x}{m} dt$$

počet těchto elektronů je roven (objemová koncentrace krát objem, viz obr.)

$$n(p_x)dp_x \frac{p_x}{m} S dt$$

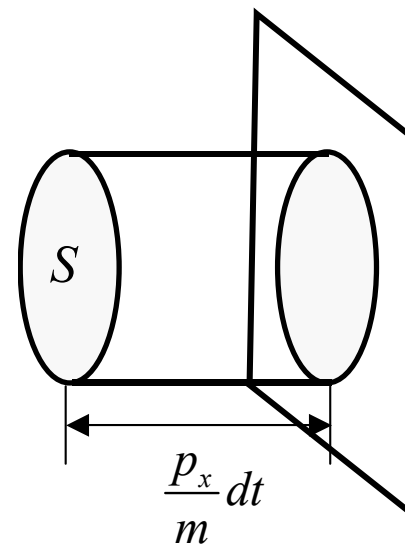
Plošná hustota termoemisního proudu realizovaná elektrony s hybností $(p_x, p_x + dp_x)$ je tedy rovna

$$i(p_x) = \frac{I}{S} = \frac{dQ(p_x)}{S dt} = e n(p_x) dp_x \frac{p_x}{m} (1 - r(p_x))$$

a celkovou proudovou hustotu určíme jako

$$i = \int_{p_{x0}}^{\infty} \frac{e}{m} n(p_x) p_x (1 - r(p_x)) dp_x$$

kde e je náboj elektronu. Uvážili jsme také nenulovou odrazivost potenciálového prahu.



Označme dále $n(p_x, p_y, p_z) dp_x dp_y dp_z \equiv n(\vec{p}) dp_x dp_y dp_z$

počet elektronů v objemové jednotce, které mají jednotlivé složky hybnosti v intervalech

$$(p_x, p_x + dp_x) \quad (p_y, p_y + dp_y) \quad (p_z, p_z + dp_z)$$

Je zřejmé, že

$$n(p_x) dp_x = \left[\int_{-\infty}^{\infty} \left(\int_{-\infty}^{\infty} n(\vec{p}) dp_y dp_z \right) \right] dp_x$$

Ve shodě s předchozími postupy můžeme psát

$$n(\vec{p}) dp_x dp_y dp_z = D(\vec{p}) \langle n(\vec{p}, T) \rangle dp_x dp_y dp_z$$

Kde $D(\vec{p})$ je hustota stavů v \vec{p} prostoru a $\langle n(\vec{p}, T) \rangle$ je příslušná statistika (správně F-D)

Elektronové stavy jsou v \vec{p} prostoru rozloženy homogenně, stejně jako stavy v \vec{k} prostoru.

Výpočet hustoty stavů $D(\vec{p})$ bude tedy jednoduchý.

Obdobně jako při výpočtech měrných tepel můžeme psát

$$D(\vec{p})dp_x dp_y dp_z = D(\vec{k})dk_x dk_y dk_z$$

kde z předchozího

$$D(\vec{k}) = \frac{2}{V_k} = \frac{2V}{8\pi^3} = \text{pro objemovou jednotku} = \frac{2}{8\pi^3}$$

přitom jsme již uvážili skutečnost, že každý stav může být zaplněn dvěma elektrony s opačnými spiny.

tedy

$$D(\vec{p}) = D(\vec{k}) \frac{dk_x}{dp_x} \frac{dk_y}{dp_y} \frac{dk_z}{dp_z} = \frac{2}{8\pi^3} \frac{1}{\hbar^3}$$

Nyní postupně zpětně dosazujeme do vztahu pro proudovou hustotu

$$i = \int_{p_{x0}}^{\infty} \frac{e}{m} \left[\int_{-\infty}^{\infty} \left(\int_{-\infty}^{\infty} n(\vec{p}) dp_y \right) dp_z \right] p_x (1 - r(p_x)) dp_x$$

$$i = \int_{p_{x0}}^{\infty} \frac{e}{m} \left[\int_{-\infty}^{\infty} \left(\int_{-\infty}^{\infty} D(\vec{p}) \langle n(\vec{p}, T) \rangle dp_y \right) dp_z \right] p_x (1 - r(p_x)) dp_x$$

$$i = \int_{p_{x_0}}^{\infty} \frac{e}{m} \left[\int_{-\infty}^{\infty} \left(\int_{-\infty}^{\infty} \frac{2}{8\pi^3} \frac{1}{\hbar^3} \langle n(\vec{p}, T) \rangle dp_y \right) dp_z \right] p_x (1 - r(p_x)) dp_x$$

Zavedeme dvě zjednodušení, které umožní spočítat trojný integrál analyticky.

1) Nahradíme odrazivost elektronů od rozhraní střední hodnotou $r(p_x) = \langle r \rangle$

2) Místo kvantové F-D statistiky použijeme klasickou M-B.

$$\langle n_{FD}(E, T) \rangle = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{kT}} + 1} \rightarrow \langle n_{MB}(E, T) \rangle = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{kT}}} = e^{-\frac{E-E_F}{kT}}$$

Druhou aproximaci můžeme dobře zdůvodnit takto: Pro teploty, za kterých existuje pevné skupenství, je $E - E_F \gg kT$ a tedy jedničku ve jmenovateli F - D rozdělení lze zanedbat.

Tedy:

$$\langle n(\vec{p}, T) \rangle = e^{-\frac{E-E_F}{kT}} = e^{-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} - \frac{E_F}{kT}}$$

Po dosazení do předchozího vztahu pro proudovou hustotu postupně upravujeme

$$i = \int_{p_{x_0}}^{\infty} \frac{e}{m} \left[\int_{-\infty}^{\infty} \left(\int_{-\infty}^{\infty} \frac{2}{8\pi^3} \frac{1}{\hbar^3} e^{-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 - E_F}{2m kT}} dp_y \right) dp_z \right] p_x (1 - \langle r \rangle) dp_x$$

$$i = \frac{e}{m} \frac{1}{4\pi^3 \hbar^3} e^{\frac{E_F}{kT}} \int_{p_{x_0}}^{\infty} \left[\int_{-\infty}^{\infty} \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m kT}} dp_y \right) dp_z \right] p_x (1 - \langle r \rangle) dp_x$$

$$i = \frac{e}{m} \frac{1}{4\pi^3 \hbar^3} (1 - \langle r \rangle) e^{\frac{E_F}{kT}} \underbrace{\int_{p_{x_0}}^{\infty} p_x e^{-\frac{p_x^2}{2mkT}} dp_x}_{I_1} \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_y^2}{2mkT}} dp_y}_{I_2} \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_z^2}{2mkT}} dp_z}_{I_3}$$

Integrál I_1 lze spočítat analyticky substituční metodou

$$I_1 = mkT e^{-\frac{p_{x_0}^2}{2mkT}} = mkT e^{-\frac{E_S}{kT}}$$

Integrál I_2 a I_3 jsou identické. S použitím vztahu pro Gaussův-Laplaceův integrál

$$I_2 = I_3 = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{x^2}{a^2}} dx = a\sqrt{\pi}$$

dostaneme

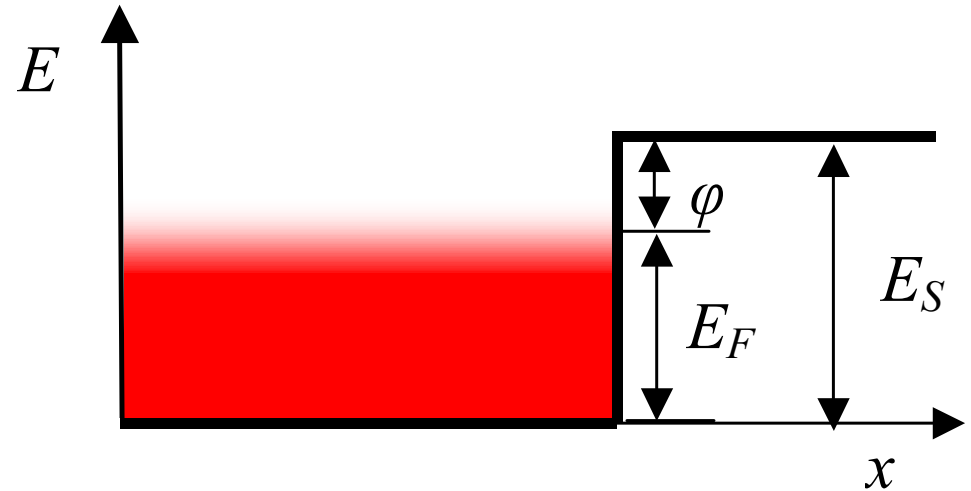
$$I_2 \cdot I_3 = 2\pi mkT$$

a výsledná hustota termoemisního proudu je rovna

$$i = \frac{e \cdot m}{2\pi^2 \hbar^3} (1 - \langle r \rangle) k^2 T^2 e^{-\frac{E_S - E_F}{kT}}$$

Rozdíl $E_S - E_F$ nazveme **výstupní práce** φ

$$i = \frac{e}{2\pi^2 \hbar^3} (1 - \langle r \rangle) k^2 T^2 e^{-\frac{\varphi}{kT}}$$



Pokud zahrneme multiplikativní konstantní členy do jediné konstanty A , dostaneme slavnou Dushmanovu Richardsonovu rovnici, za kterou dostal v roce 1928 Owen Willians Richardson Nobelovu cenu.

$$i = AT^2 e^{-\frac{\varphi}{kT}}$$

Důležitý význam má veličina výstupní práce φ , definovaná jako rozdíl $E_S - E_F$. Termoemisioní proud nezávisí na výšce potenciálového prahu ale pouze na výšce prahu nad Fermiho energií.

Analogie: práce potřebná k vyzvednutí vědra s vodou ze studny je úměrná vzdálenosti ústí studny od hladiny a nikoliv celkové hloubce studny.

