

Poglavje 13

Elektroni v kristalih

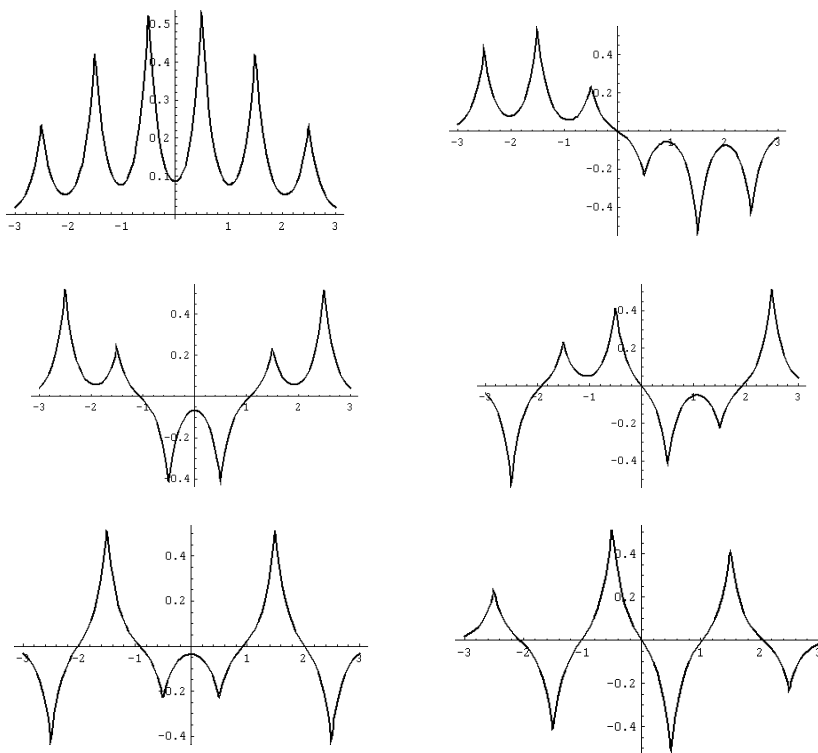
Večina lastnosti kristalov je odvisna od značilnosti elektronskih stanj. Videli smo že, da veže atome v kristalu elektrostatična privlačna sila med elektroni in ioni. V ionskih kristalih s prenosom elektrona z enega atoma na drugega nastanejo ioni, ki se vežejo v kristal, v kovalentnem kristalu si sosednji atmi delijo pare elektronov v usmerjenih vezeh, pri Van der Waalovi vezi pa fluktuacije porazdelitve elektronov v enem atomu inducirajo premik elektronov v drugem atomu in s tem dipolni moment in privlačno silo. Elektronska stanja določajo tudi druge lastnosti, najbolj nas bo zanimala električna prevodnost, zato si njihove značilnosti oglejmo podrobneje.

Začnimo s preprostim linearnim modelom recimo šestih enakomerno razmaknjenih protonov in enega elektrona. Razmislimo, kakšna so stanja elektrona v tem sistemu. Pri tem se oprimo na opis molekule H_2^+ . Če so protoni daleč narazen, je elektron v osnovnem stanju v blizini enega od protonov in njegova energija je $W_0 = -13,6 \text{ eV}$. Zaradi tunelskega pojava lahko elektron z neko zelo majhno verjetnostjo preskoči od enega protona k drugemu, zato je valovna funkcija, ki opiše to stanje, linearna kombinacija valovnih funkcij za osnovno stanje vodikovega atoma ϕ s središči \mathbf{R}_i na vseh protonih:

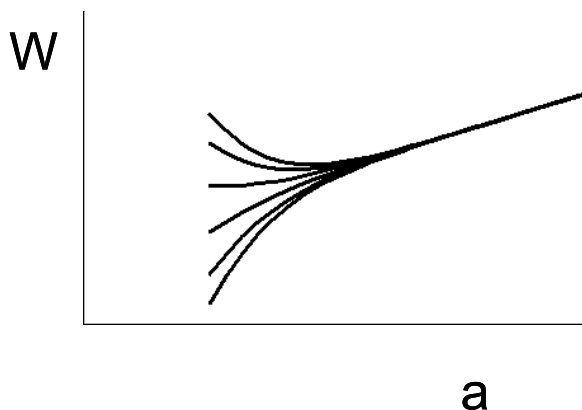
$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^6 c_i \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$$

V primeru molekule H_2^+ smo videli, da je taka linearna kombinacija lahko simetrična ali antisimetrična. Podobno je v primeru 6 protonov,

le da je neodvisnih kombinacij šest.



Ko zmanjšujemo razdaljo med protoni, se pričnejo valovne funkcije na sosednjih protonih prekrivati, zato vse gornje funkcije nimajo več enake energije. V vodikovi molekuli smo videli, da je energija nižja za valovno funkcijo, ki je simetrična, to je, na obeh protonih pozitivna. V primeru šestih atomov ima najnižjo energijo funkcija, ki nima nobene ničle, energija pa je tem višja, čim večkrat gre valovna funkcija skozi ničlo. Funkcija z več prehodi skozi ničlo ima namreč večji povprečni drugi odvod, kar pomeni, da je kinetična energija elektrona večja. Razlika energij med stanji je tem večja, čim bliže so protoni, kar je shematično prikazano na spodnji sliki.



V vrsti šestih protonov se torej osnovno stanje vodikovega atoma razcepi na šest stanj. Prav enako se razcepijo tudi vzbujena stanja vodikovega atoma. Ker je povprečni radij za vzbujena stanja večji, se pri dani razdalji a med protoni valovne funkcije vzbujenih stanj bolj prekrivajo in je razcep večji.

V kristalu z N atomi se atomska stanja razcepijo na N stanj. Pri tem ostane razlika energij najnižjega stanja, ki nima ničle med atomi, in najvišjega, kjer valovna funkcija med vsakim atomom spremeni predznak, približno enak. Ker je N zelo veliko število, se energije med sosednjimi stanji zelo malo razlikujejo in lahko vzamemo, da so skoraj zvezno porazdeljene. Pravimo, da se v kristalih atomska stanja razširijo v pasove. Zaradi Paulijevega izključitvenega načela sta v vsakem stanju lahko dva elektrona z različnima projekcijama spina. V vsakem elektronskem pasu je tako lahko $2N$ elektronov.

13.1 Približek tesne vezi

Da bomo nekoliko bolje spoznali lastnosti elektronskih pasov v kristalih, vzemimo verigo atomov. Naj bo $V(x)$ efektivna potencialna energija valenčnih elektronov v posameznem atomu. Skupna potencialna energija za nek valenčni elektron je

$$\sum_{j=1}^N V(x - ja)$$

kjer je a razdalja med atomi. Naj bo operator kinetične energije elektrona \hat{T} . Hamiltonov operator je tako

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \hat{T} + \sum_{j=1}^N V(x - ja) = \\ &= \hat{T} + \sum_{j=1}^N V_j\end{aligned}$$

Valovno funkcijo elektrona v verigi zapišimo spet v obliki linearne kombinacije stanj posameznih atomov

$$\begin{aligned}\psi(\mathbf{r}) &= \sum_{j=1}^N c_j \phi(x - ja) = \\ &= \sum_{j=1}^N c_j \phi_j\end{aligned}$$

kjer je ϕ eno od valenčnih stanj atoma. Najbolj nas bo zanimalo stanje, ki ima v izoliranem atomu najvišjo energijo in je še zasedeno. ψ seveda ni pravo lastno stanje elektrona v verigi, zato bi morali rešiti Schroedingerjevo enačbo za dani \hat{H} . Po izkušnjah z molekulo H_2 upamo, da je ψ uporaben približek, ki mu pravimo približek *tesne vezi*, ker vzamemo za bazo vezana stanja izoliranega atoma.

Če so atomi daleč narazen, je energija elektrona kar enaka kot v izoliranem atomu, W_1 . Ker je W_1 lastna vrednost energije atoma, velja

$$[\hat{T} + V(x)] \phi(x) = W_1 \phi(x)$$

Koeficiente c_j dobimo tako, da ψ postavimo v stacionarno Schroedingerjevo enačbo

$$\hat{H}\psi = W\psi$$

kjer je W iskana lastna vrednost energije. Dobimo

$$\begin{aligned}\left[\hat{T} + \sum_{l=1}^N V_l \right] \sum_{j=1}^N c_j \phi_j &= W \sum_{j=1}^N c_j \phi_j \\ \hat{T} \sum_{j=1}^N c_j \phi_j + \sum_{j,l} V_l c_j \phi_j &= W \sum_{j=1}^N c_j \phi_j\end{aligned}$$

Atomske valovne funkcije v razdalji, nekoliko večji od atoma, eksponentno pojemajo in lahko vzamemo, da je vrednost funkcije ϕ pri drugem sosedu že zanemarljivo majhna. Zato lahko v dvojni vsoti po j in l ohranimo le člene $l = j, j - 1$, in $j + 1$

$$\sum_{j=1}^N [\hat{T} + V_j] c_j \phi_j + \sum_{j=1}^N [V_{j-1} + V_{j+1}] c_j \phi_j = W \sum_{j=1}^N c_j \phi_j$$

V prvi vsoti na levi je vsak člen ravno Hamiltonov operator za j -ti atom, ki deluje na lastno funkcijo energije istega atoma, zato je

$$W_1 \sum_{j=1}^N c_j \phi_j + \sum_{j=1}^N [V_{j-1} + V_{j+1}] c_j \phi_j = W \sum_{j=1}^N c_j \phi_j \quad (13.1)$$

Množimo to enačbo s $\phi_{j'}$ in integrirajmo. Dobimo člene z $\int \phi_j \phi_{j'} dx$ in $\int V_{j\pm 1} \phi_j \phi_{j'} dx$. Prekrivanje valovnih funkcij na drugih sosedih in dlje je zanemarljivo, zato ohranimo le člene z $j' = j, j \pm 1$. Ker so valovne funkcije ϕ normirane, je $\int \phi_j \phi_j dx = 1$. Naj je

$$\begin{aligned} I &= \int \phi_j \phi_{j\pm 1} dx \\ Q &= - \int V_{j\pm 1} \phi_j \phi_j dx \\ J &= - \int V_{j+1} \phi_j \phi_{j+1} = - \int V_{j-1} \phi_j \phi_{j-1} \end{aligned}$$

Negativni znak smo pridali J in Q , ker je $V_j < 0$. Ti integrali prekrivanja so podobni, kot smo jih imeli že pri obravnavi kovalentne vezi. Tako iz enačbe 13.1 dobimo

$$(W_1 - 2Q) c_j + (I - J) (c_{j-1} + c_{j+1}) = W c_j$$

Integrala I in Q samo nekoliko spremenita W_1 in J , zato ju zaradi enostavnosti kar izpustimo in imamo sistem enačb za koeficiente c_j

$$W_1 c_j - J(c_{j-1} + c_{j+1}) = W c_j \quad (13.2)$$

Ta sistem enačb je podoben enačbam za nihanje linearne verige atomov iz prejšnjega poglavja. Podobno kot tam tudi sedaj privzemimo za pogoj na koncih, da je veriga atomov sklenjena v obroč, to je, naj bo

$$c_0 = c_N$$

Zaradi velikega števila atomov je izbira robnih pogojev nepomembna in zato vzamemo najenostavnejšega.

Kot pri nihanju verige poiščemo rešitev za c_j v obliki valov

$$c_j = Ae^{ikaj}$$

Nastavek postavimo v sistem 13.2

$$W_1 - J(e^{-ika} + e^{ika}) = W$$

ali

$$W_k = W_1 - 2J \cos ka$$

Energija je torej odvisna od valovnega števila k , zato smo ustrezni lastni vrednosti energije dali indeks k . Pogoj na koncih nam da še

$$1 = e^{ikaN} \Rightarrow kaN = n2\pi$$

od koder dobimo možne vrednosti za valovno število

$$k_n = \frac{2\pi}{aN}n$$

Vseh neodvisnih kombinacij N funkcij ϕ_j je N , zato lahko n teče od $-N/2$ do $N/2$. Možne vrednosti k so potem

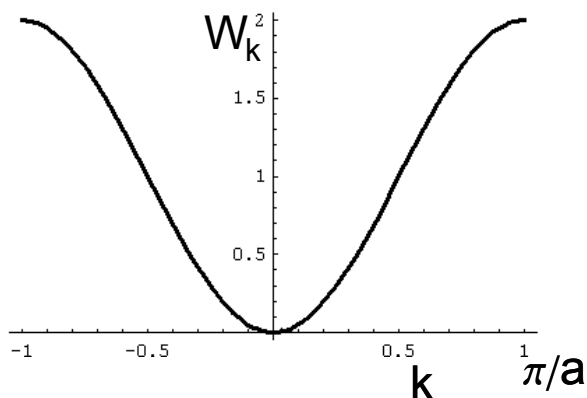
$$-\frac{\pi}{a} < k \leq \frac{\pi}{a}$$

*Vrednosti n izven tega intervala dajo iste vrednosti za koeficiente c_j . Naj bo na primer $n > N/2$. Potem je

$$e^{i\frac{2\pi}{aN}naj} = e^{i\frac{2\pi}{N}(n-N+N)j} = e^{i\frac{2\pi}{N}(n-N)j} e^{2i\pi j} = e^{i\frac{2\pi}{N}(n-N)j}$$

Vrednost n izven intervala torej da isto stanje kot vrednost $n - N$, ki leži v intervalu $-N/2$ do $N/2$. Za valovna števila to pomeni, da je stanje s $k > \pi/a$ enako stanju s $k' = k - 2\pi/a$. Ta pomembna lastnost je značilna za kristale. Intervalu med $-\pi/a$ in π/a pravimo *prva Brillouinova cona*, vrednostim $\pm\pi/a$ pa *rob Brillouinove cone*.*

Odvisnost energije W_k od k kaže slika.



Možne vrednosti k so tako goste, da lahko energijo elektrona v pasu obravnavamo kot zvezno funkcijo k , le ne smemo pozabiti, da je število vseh stanj v pasu $2N$, kjer je faktor 2 zaradi dveh možnih vrednosti projekcije spina.

Pri majhnih vrednostih k , to je blizu dna pasu, lahko izraz za energijo razvijemo:

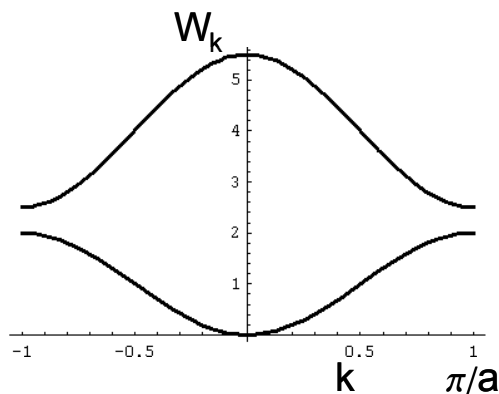
$$W_k = W_1 - 2J + Ja^2k^2$$

Spremenljivi del energije je sorazmerno kvadrato valovnega števila. To je enako kot pri prostih delcih, kjer je kinetična energija $p^2/(2m) = \hbar^2k^2/(2m)$. Tako lahko pričakujemo, da se elektron v bližini dna pasu vede podobno kot prost delec (s konstantno potencialno energijo) z maso

$$m^* = \frac{\hbar^2}{2Ja^2}$$

Količini m^* pravimo *efektivna masa*. Očitno je ta tem večja, čim manjši je J , to je, čim manj se stanja sosednjih atomov prekrivajo. To je razumljivo. Če je prekrivanja malo, je verjetnost, da elektron preskoči z enega atoma na drugega majhna, elektron se težko giblje po kristalu in efektivna masa je velika.

Pasove dobimo iz vseh atomskih stanj. Za stanja pod valenčnimi je prekrivanje tako majhno, daje širina takega pasu, ki jo določa J , zanemarljivo majhna. Višja stanja pa tvorijo običajno širše pasove, ker je prekrivanja več. J je lahko tudi negativen, ker lahko ϕ pri prehodu z ene strani atoma na drugo spremeni predznak. Primer dveh pasov kaže slika.



13.2 Približek skoraj prostih elektronov

Elektronske pasove v kristalih pogledimo še na drug način. Lastna stanja energije in gibalne količine za proste elektrone so ravni valovi

$$\Psi = Ae^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)}$$

Spet obravnavajmo gibanje elektronov le v eni dimenziji. Zamislimo si val, ki se širi pravokotno na periodično razmaknjene ravnine atomov. Na vsaki ravnini se del vala odbije nazaj. Odbiti valovi interferirajo konstruktivno, kadar je razdalja med ravninami a ravno mnogokratnik polovice valovne dolžine, to je, če velja

$$ka = n\pi$$

kar je le poseben primer Braggovega pogoja za pravokoten vpad na kristalne ravnine. Ker je teh zelo veliko, je za vse druge k interferenca destruktivna, odboja ni in val se nemoteno širi v smeri naprej.

Za posebni primer, ko je $k = n\pi/a$, je valu v smeri naprej vedno pridružen val v smeri nazaj in valovno funkcijo moramo sestaviti iz obeh valov. Ker sta obe smeri v kristalu enakovredni, morata biti amplitudi v obeh smereh po velikosti enaki, le predznak je lahko različen. Tako lahko tvorimo dve valovni funkciji s krajevnim delom

$$\psi_{\pm} = \frac{1}{2}A \left(e^{in\pi x/a} \pm e^{-in\pi x/a} \right)$$

ali

$$\begin{aligned}\psi_+ &= A \cos \frac{n\pi x}{a} \\ \psi_- &= A \sin \frac{n\pi x}{a}\end{aligned}$$

Obe stanji sta periodični funkciji s periodo $2a/n$. Normalizacijsko konstanto določimo tako, da naj bo integral gostote verjetnosti čez periodo kristala 1. S tem imamo en elektron na eno periodo.

$$\begin{aligned}\int_0^a \psi_+^2 dx &= 1 \\ A^2 \int_0^a \cos^2 \frac{n\pi x}{a} dx &= 1 \\ A^2 &= \frac{1}{a}\end{aligned}$$

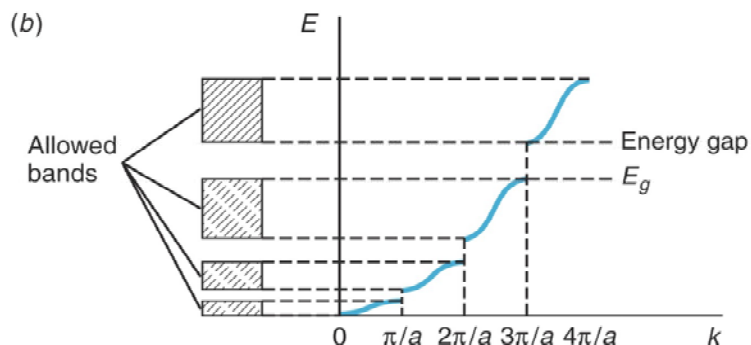
Izračunajmo povprečno energijo potencialne energije v polju atomov za ti stanji. Potencialna energija elektrona na posamezni ravnini atomov naj bo $V(x)$. Potencialna energija v kristalu je potem vsota po vseh kristalnih ravninah

$$V_{kr}(x) = \sum_j V(x - ja)$$

Znotraj kristala je $V_{kr}(x)$ periodična funkcija s periodo a . Povprečna potencialna energija v obeh stanjih je

$$\begin{aligned}\langle V_{kr} \rangle_+ &= \frac{1}{a} \int_0^a V_{kr}(x) \cos^2 \frac{n\pi x}{a} dx \\ \langle V_{kr} \rangle_- &= \frac{1}{a} \int_0^a V_{kr}(x) \sin^2 \frac{n\pi x}{a} dx\end{aligned}$$

Integranda sta periodični funkciji s periodo a . Ker smo valovno funkcijo normirali preko ene periode, moramo tudi povprečno energijo izračunati z integracijo po eni periodi. Potencialna energija atomov je negativna in če izberemo koordinatni sistem tako, da so kristalne ravnine pri $x = 0, a, 2a, \dots$, je $\langle V_{kr} \rangle_+ < \langle V_{kr} \rangle_-$. To pomeni, da energiji stanj ψ_+ in ψ_- , ki sta bili brez kristalne potencialne energije degenerirani, nimata več enake energije. V zvezi med energijo elektronov in k dobimo pri vrednostih $k = n\pi/a$ energijske špranje z velikostjo $\Delta W = \langle V_{kr} \rangle_- - \langle V_{kr} \rangle_+$, kot kaže slika.



Spet smo dobili možna stanja elektronov v pasovih. Znotraj pasu ravni valovi dobro popišejo stanje elektronov, kar pomeni, da se elektroni obnašajo skoraj kot prosti delci.

*Že v prejšnjem razdelku smo videli, da zaradi periodičnosti kristala vrednosti k izven prve Brillouinove cone, to je intervala $(-\pi/a, \pi/a)$, lahko s premikom za $2n\pi/a$ prenesemo v prvo Brillouinovo cono. Če v zgornji sliki pasove nad najnižjim ustrezno premaknemo, dobimo spet povsem podobno sliko kot pri obravnavi v prejšnjem razdelku, kjer smo pasove dobili iz vezanih stanj elektronov v izoliranih atomih. *

Za stanja v obliki ravnih valov znotraj pasov je vpliv kristalne potencialne energije predvsem v tem, da se elektronom spremeni efektivna masa, kot smo videli že v prejšnjem razdelku. V vrhu pasov se celo zgodi, da je $\frac{d^2W_k}{dk^2} < 0$, kar pomeni, da je tam efektivna masa negativna. Kako to lahko interpretiramo, bomo videli kasneje.

13.3 Gibanje elektronov v zunanem polju

Hitrost prostih elektronov je $v = p/m = \hbar k/m$. Ker je kinetična energija $W_{kin} = \hbar^2 k^2/2m$, je tudi

$$v = \frac{1}{\hbar} \frac{dW_{kin}}{dk} \quad (13.3)$$

Lahko rečemo, da je klasična hitrost delca enaka grupni hitrosti vala verjetnostne amplitude in je seveda tudi hitrost, s katero potuje valovni paket.

Tudi v kristalu lahko iz stanj v izbranem pasu, za katera smo videli, da so podobna ravnim valovom, sestavimo valovni paket. Ta mora biti znatno večji od razmika med atomi, da podrobnosti kristalne strukture ne vplivajo na njegove lastnosti. Pod tem pogojem se tak paket obnaša prav podobno kot valovni paket za prost elektron. Njegovo hitrost dobimo z ena^obo 13.3.

Naj je kristal v zunanjem polju, ki deluje na elektrone s silo F . Sprememba energije elektrona je

$$dW_k = F ds = Fv dt = \frac{1}{\hbar} F \frac{dW_{kin}}{dk} dt$$

Ker je $dW_k = \frac{dW_k}{dk} dk$, je

$$\frac{dk}{dt} = \frac{1}{\hbar} F \quad (13.4)$$

Tudi za gibanje elektronov v kristalu velja nekakšen Newtonov zakon, v katerem namesto prave gibalne količine nastopa valovni vektor elektronskega stanja v kristalu.

Za točen opis gibanja elektronov v zunanjem polju moramo seveda rešiti Schroedingerjevo enačbo. Za približen opis, ki pogosto zadošča, pa lahko uporabimo kar ena^obo 13.4, kjer je F električna ali magnetna sila. Ta približek je dober, če je $k \ll \pi/a$ in dokler je relativna sprememba energije $\Delta W/W$ v električnem polju na medatomske razdalje majhna ter je radij kroženja v magnetnem polju velik v primerjavi z medatomske razdalje. V takih primerih lahko računamo, kot da je elektron klasičen delec z maso m^* , in gibalno količino $p = \hbar k = m^*v$, ki se v zunanjem polju pokorava Newtonovemu zakonu gibanja. Pri tem je pomembno, da kot sila nastopa le zunanje polje, ne pa tudi sila atomov v kristalu. Ta je že zajeta v efektivni masi in v strukturi elektronskih pasov.

13.4 Izolatorji in kovine

V enega ali več energijskih pasov, ki so nastali iz valenčnih stanj atomov v kristalu, moramo postaviti vse valenčne elektrone vseh N atomov, pri čemer moramo seveda upoštevati izključitveno načelo, da je v enem enodelčnem stanju lahko le en elektron, odnosno, da je lahko krajevni del

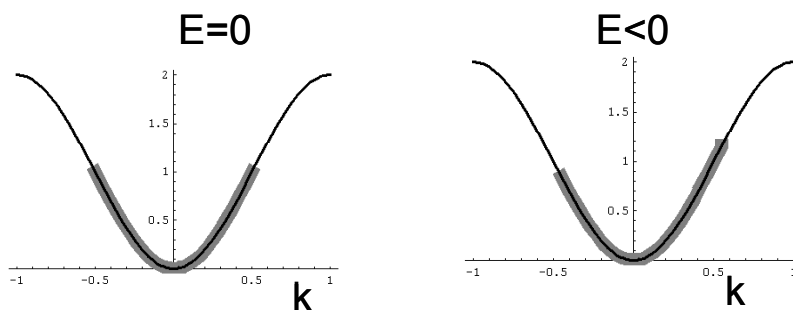
valovne funkcije enak le za dva elektrona, ki se razlikujeta po projekciji spina. Zadnjemu pasu, ki je delno ali v celoti zapolnjen za elektroni, pravimo *valenčni pas*.

Pri polnjenju pasov z elektroni lahko nastopita dve bistveno različni možnosti. Valenčni pas je lahko v celoti zaseden ali pa le delno zaseden. Vzemimo na primer kristal Na. V atomu natrija je en valenčni elektron v stanju $3s$. To stanje se v kristalu razširi v valenčni pas, v katerem je lahko $2N$ elektronov. Ker je vseh valenčnih elektronov le N , je valenčni pas le do polovice zaseden. Valenčni pas drugih snovi, na primer diamanta ali silicija, je v celoti zaseden.

Pri nizki temperaturi so zasedena vsa stanja do Fermijeve energije, stanja nad W_F pa so prazna. Če je valenčni pas v celoti zaseden, je W_F nekje med valenčnim in naslednjim pasom.

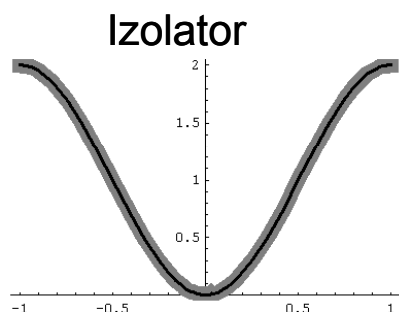
Postavimo snov z delno nezasedenim valenčnim pasom v zunanje električno polje, ki kaže v negativno smer. To deluje na elektrone s silo $F = -eE$, zato se po enačbi 13.4 elektronom povečuje k v pozitivni smeri. Vendar se lahko pospešujejo le elektroni v stanjih, pri katerih so stanja z večjim k nezasedena, to je elektroni pri Fermijevi energiji. Ko se elektroni pri W_F premaknejo v stanja z večjim k , se lahko pospešijo tudi elektroni nekoliko pod W_F . Tako se začnejo pospeševati vsi elektroni in dobimo električni tok. Snov z nezasedenim valenčnim pasom je *prevodnik - kovina*. Podrobnejšo obravnavo prihranimo za kasneje.

Kovina

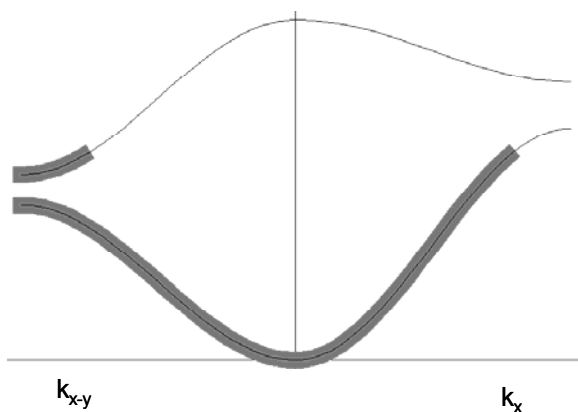


Kadar pa je valenčni pas v celoti zaseden, nima noben elektron v zunanjem polju na razpolago sosednjih prostih stanj, zato se elektroni

v zunanjem polju ne morejo začeti gibati in električnega toka ni. Taka snov je *izolator*.



V treh dimenzijah je lahko struktura elektronskih pasov tudi bolj zapletena, zato so kovine tudi snovi, ki bi po zgornjem preprostem pravilu morale biti izolatorji. Primer je že magnezij. Ta ima dva 3s elektrona, ki bi v preprosti sliki ravno zapolnila valenčni pas. Vendar je energija tega pasu v nekaterih smereh \mathbf{k} na robu Brillouinove cone večja kot minimalna energija naslednjega pasu, zato gre del elektronov tja in sta oba pasova le delno polna (naslednja slika). Podobno je v mnogih kovinah.

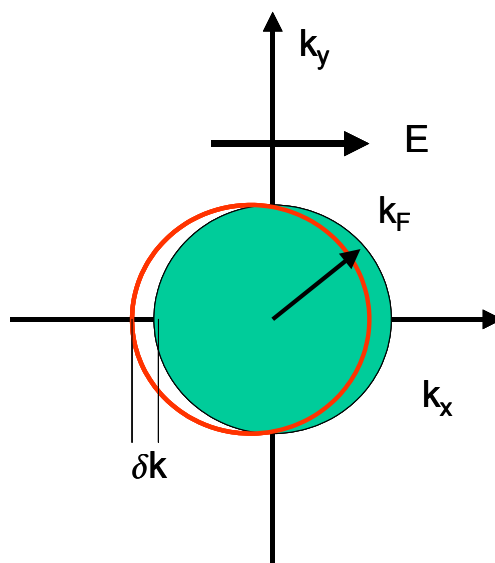


Za vrednosti \mathbf{k} okoli minimuma energije je energija kvadratna funkcija k . Energija, do katere so stanja zasedena, je Fermijeva energija W_F , ki tvori v porstoru valovnih vektorjev zaključeno površino, ki ji pravimo *Fermijeva površina*. V enostavnih kovinah, kot so alkalni elementi, kjer je le en valenčni pas do polovice zaseden, je Fermijeva površina približno

kar kroglja, ker je energija kvadratna funkcija k . Velikost valovnega vektorja na Fermijevi površini označimo s k_F . Velja $W_F = (\hbar^2/2m) k_F^2$.

13.5 Električni tok v kovinah

Ko postavimo kovino v električno polje v smeri osi x , se začnejo elektroni na Fermijevi površini pospeševati v smer $-x$. Zaradi tega se pričnejo polniti stanja s $k_x < -k_F$, to je tik nad Fermijevo površino na negativni strani smeri x , in prazniti stanja tik pod Fermijevo površino na pozitivni strani x . To pomeni, da se v prostoru valovnih vektorjev Fermijeva kroglja začne pomikati v negativni smeri x , to je, elektroni pričnejo pridobivati povprečno gibalno količino v smeri $-x$.



Popolnoma prosti elektroni bi se v zunanem polju enakomerno pospeševali. V kristalu pa so tudi napake in nečistoče, na katerih se elektroni sipljejo. Pri končni temperaturi tudi atomi niso natanko na mrežnih mestih, temveč nekoliko termično nihajo, kar za elektrone tudi predstavlja nepravilnost kristalne mreže, na kateri se lahko sipljejo. Pri sipanju se gibalna količina elektronov v smeri gibanja v zunanem polju izgubi. Sipanje elektronov tako zmanjšuje povprečno hitrost in gibalno količino elektronov. Enačba za spreminjanje povprečne gibalne količine

elektronov, ki opisuje oba procesa, to je pospeševanje zaradi polja in zaviranje elektronov zaradi sipanja, je

$$\frac{d\langle p \rangle}{dt} = -eE - \frac{\langle p \rangle}{\tau} \quad (13.5)$$

kjer je τ povprečni čas med trki elektronov z napakami v mreži.

Tu je potrebna še naslednja opomba. Na hitro bi lahko pomislili, da se elektroni sipljejo na vseh atomih kristala, kar bi pomenilo, da je povprečna prosta pot kar približno razdalja med atomi. S tem bi naredili veliko napako. Interakcijo elektronov z atomi, ki mirujejo v točkah periodične kristalne mreže, smo upoštevali že, ko smo računali energijske pasove elektronov v kristalu. Ugotovili smo, da periodični potencial atomov povzroči, da imamo na robu Brillouinove cone med pasovi dovoljenih energij špranje, v katerih ni elektronskih stanj. V delno zapolnjenih pasovih se elektroni kljub periodičnemu potencialu atomov obnašajo kot prosti, le njihova efektivna masa je lahko različna od prave mase. Do sipanja elektronov pride le na nepravilnostih atomske mreže.

Povprečni gibalna količina in povprečna hitrost elektronov meri premik vse Fermijeve krogle, pri čemer pa se spremeni le gibalna količina majhnega dela elektronov v bližini Fermijeve energije. Ti se gibljejo s hitrostjo, ki je v primeru električnega polja v smeri pozitivne osi x malo večja v negativni smeri x in nekoliko manjša v pozitivni smeri x , kot je hitrost elektronov pri Fermijevi energiji, vendar bomo videli, da je ta sprememba zelo majhna. Zato se stanja posameznih elektronov skoraj nič ne spremenijo, v zunanem polju le vsi elektroni dobijo majhno povprečno hitrost.

Ko vključimo električno polje, elektroni pričeno pospeševati, vendar se v času približno τ vzpostavi stacionarno stanje, ko se sila električnega polja izenači povprečno silo zaviranja elektronov zaradi trkov. V stacionarnem stanju je iz enačbe 13.5

$$\langle p \rangle = m \langle v \rangle = -e\tau E$$

tako da je povprečna hitrost elektronov

$$\langle v \rangle = -\frac{e\tau}{m} E$$

Hitrost elektronov je sorazmerna z električnim poljem. Sorazmernostni koeficient $\beta_e = e\tau/m$ imenujemo *giblјivost*.

Sedaj lahko izračunamo, kakšna je gostota električnega toka, ki teče po kovini v zunanem električnem polju. Gostota naboja valenčnih elektronov je $-en_e$, kjer je n_e gostota elektronov, tako da je gostota električnega toka

$$j_e = -en_e \langle v \rangle = \frac{e^2 n_e \tau}{m} E \quad (13.6)$$

Po Ohmovem zakonu je sorazmernostni koeficient med električnim poljem in gostoto električnega toka prevodnost kovine σ_e , to je, obratna vrednost specifične upornosti ζ :

$$j_e = \sigma_e E$$

Tako je specifična upornost

$$\sigma_e = \frac{e^2 n_e \tau}{m} = e\beta_e \quad (13.7)$$

Poglejmo primer. Prevodnost natrija je $2,4 \cdot 10^7 (\Omega\text{m})^{-1}$, gostota atomov pa $2,65 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$. Ker je en valenčni elektron na atom, je gostota elektronov enaka gostoti atomov. Popvrečni čas med trki je potem

$$\tau = \frac{m\sigma_e}{e^2 n_e} = 3,2 \cdot 10^{-14} \text{ s}$$

Je torej precej kratek. Izračunajmo še popvrečno hitrost elektronov pri gostoti toka 1 A/mm^2 , to je pri $j_e = 10^6 \text{ A/m}^2$:

$$\langle v \rangle = \frac{j_e}{en_e} = 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$$

Izbrana gostota toka je že kar velika, pa vendar je povprečna hitrost elektronov pri tem le nekaj desetink milimetra na sekundo! To je seveda posledica velike gostote elektronov v kovinah. Pri takem toku seveda tudi električno polje v kovini ni prav veliko, le $E = j_e/\sigma_e = 0,04 \text{ V/m}$. Vidimo torej, da običajne gostote električnega toka v kovini pomenijo le zelo majhen odmik od ravnovesja, če pa bi skušali tok močno povečati, bi se kovina stalila zaradi gretja s tokom.

V zvezi za prevodnost 13.7 nastopa čas med trki, ki bi ga radi znali izračunati. Povezan je s prosto potjo elektronov l_e

$$\tau = \frac{l_e}{v_F}$$

V tej zvezi nastopa Fermijeva hitrost $v_F = \sqrt{2W_F/m}$, ker se sipljejo le elektroni na površini Fermijeve krogle.

Elektroni se sipljejo na nečistočah in napakah v kristalu in zaradi termičnega nihanja atomov okoli ravnovesne lege. Prvi prispevek je odvisen od kvalitete kristala in je neodvisen od temperature. Ker prispevek zaradi termičnega nihanja pada s padajočo temperaturo, postane prevodnost kovin pri dovolj nizkih temperaturah konstantna in odvisna od čistosti kristala, pri višji temperaturi pa prevladuje prispevek zaradi termičnega nihanja. Poskusimo ga oceniti.

Povprečna prosta pot elektronov je

$$l_e = \frac{1}{\pi R_t^2 n_a}$$

kjer je πR_t^2 presek za sipanje elektronov na posameznem atomu. Ta ne more biti kar velikost atoma, ker atomi, ki mirujejo v ravnovesni legi, ne prispevajo k sipanju. Sipanje je tem bolj verjetno, čim bolj je atom izmaknjen iz ravnovesne lege, zato je R_t^2 kar povprečni kvadrat odmika atoma iz ravnovesne lege. Če je temperatura dovolj visoka, to je večja od Debyeve temperature T_D , velja klasični ekviparticijski izrek, da je termična kinetična energija nihanja

$$\frac{1}{2}k_B T = \frac{1}{2}M\overline{v^2} = \frac{1}{2}M\omega^2 R_t^2$$

kjer je M masa atoma. Kot smo videli v prejšnjem poglavju, atomi nihajo z različnimi lastnimi frekvencami, vendar ne naredimo prevelike napake, če kot značilno frekvenco uporabimo kar Debyevo frekvenco. Tako imamo oceno

$$R_t^2 = \frac{k_B T}{M\omega_D^2}$$

in prosto pot

$$l_e = \frac{M\omega_D^2}{\pi k_B T n_a}$$

Specifična upornost je torej

$$\zeta = \frac{\pi m v_F n_a k_B T}{e^2 n_e M \omega_D^2}$$

Dobili smo, da specifična upornost linearno narašča s temperaturo. Vemo, da za kovine pri sobni temperaturi to kar dobro velja.

Vzemimo spet za primer natrij. Iz meritve specifične toplote dobimo Debyeovo temperaturo $T_D = 150\text{K}$ in iz nje Debyeovo frekvenco $\omega_D = k_B T_D / \hbar = 1,9 \cdot 10^{13} \text{s}^{-1}$. S tem dobimo za povprečno prosto pot 40 nm. V prejšnjem poglavju smo izračunali, da je Fermijeva energija v natriju 3,3 eV. Fermijeva hitrost je tedaj $v_F = \sqrt{2W_F/m} = c\sqrt{2W_F/mc^2} = 3,6 \cdot 10^{-3}c = 1,1 \cdot 10^6 \text{m/s}$. Ta hitrost je precej večja, kot bi bila termična hitrost klasičnih delcev z maso elektrona. Iz povprečne proste poti in v_F izračunamo še čas med trki $\tau = l_e/v_F = 4 \cdot 10^{14} \text{s}$. To je zelo blizu vrednosti, ki smo jo dobili iz znane prevodnosti. V resnici je gornji račun le grob približek, ki navadno ne da tako dobrih rezultatov za prevodnost, da pa pravi red velikosti in pojasni linearno odvisnost specifične upornosti od temperature pri visoki temperaturi. Ker smo uporabili klasični ekviparticijski izrek, pričakujemo, da ta odvisnost ne velja več, kadar je $T < T_D$.

13.6 Toplotna prevodnost

Elektroni v kovini v prisotnosti gradienta temperature prenašajo tudi toplotni tok in s tem prispevajo pomemben del toplotne prevodnosti. Zato so kovine, ki so dobri električni prevodniki, tudi dokaj dobri prevodniki toplote. Obratno ni res: izolatorji so lahko tudi dobri prevodniki toplote, ker k toplotnemu toku prispeva tudi prenos z nihanji kristalne mreže, to je fononi.

Iz povprečne proste poti lahko dobimo tudi oceno za toplotno prevodnost elektronov v kovini. Ravnajmo enako kot pri oceni specifične toplote Fermijevega plina. K prenosu toplote lahko prispeva le del gostote elektronov, katerih energija je v intervalu $k_B T$ okoli Fermijeve ploskve:

$$\delta n_e \simeq \frac{N_e k_B T}{V W_F}$$

Dodatna gostota notranje energije zaradi končne temperature je $\delta n_e k_B T$. Naj se temperatura v kovini spreminja v smeri x in si zamislimo dve ravnini, pravokotni na temperaturni gradient in razmaknjeni za povprečno prosto pot l_e . Razlika temperatur med obema ravninama je

$$\Delta T = \frac{dT}{dx} l_e$$

zato je razlika gostote energije elektronskega plina na mestu obeh ravnin $\delta n_e k_B \Delta T$. Elektroni se pri Fermijevi energiji gibljejo s hitrostjo $v_F = \sqrt{2W_F/m_e}$, zato je makroskopski toplotni tok, ki je razlika gostote energijskih tokov med ravninama, približno

$$\begin{aligned} j_Q &= -\delta n_e k_B \Delta T v_F = -\frac{2n_e k_B^2 T v_F}{m v_F^2} l_e = \\ &= -2n_e \frac{\tau}{m_e} k_B^2 T \frac{dT}{dx} \end{aligned}$$

Upoštevali smo, da je $l_e/v_F = \tau$. Negativni predznak izraža, da je delni tok energije s toplejše ravnine proti hladnejši večji. Toplotna prevodnost je torej

$$\lambda = 2n_e \frac{\tau}{m_e} k_B^2 T$$

Razmerje med toplotno in električno prevodnostjo je po enačbi 13.7

$$\frac{\lambda}{\sigma} = 2 \frac{k_B^2 T}{e^2}$$

in je odvisno le od temperature, nič pa od izbrane kovine. Ker nismo natančno upoštevali odvisnosti notranje energije elektronov od temperature in delež elektronov, ki se prenaša toplotni tok v dani smeri, numerični faktor ni čisto pravi, bolj natančen račun da namesto dvojke $\pi^2/3$. Ta zanimivi rezultat je znan kot Wiedemann-Franzov zakon in kar dobro velja za dobre kovine. Za izolatorje seveda ne velja, tam toploto prevajajo mrežna nihanja, katerih prispevek pa je v dobrih kovinah majhen. Gornji zakon da za $\lambda/T\sigma$ vrednost $2,45 \cdot 10^{-8} \text{W}\Omega/\text{K}^2$, vrednost za baker pa je $2,32 \cdot 10^{-8} \text{W}\Omega/\text{K}^2$ in za srebro $2,30 \cdot 10^{-8} \text{W}\Omega/\text{K}^2$.

13.7 Termična emisija elektronov iz kovine

Elektroni se po kosu kovine gibljejo kot skoraj prosti, da pa izstopijo iz kovine, jim moramo dovesti dodatno energijo, izstopno delo, kot smo videli že pri obravnavi fotoefekta. Ves kos kovine predstavlja za elektrone končno globoko potencialno jamo. V kovini so zasedena vsa lastna stanja energije do Fermijeve energije, tako da je izstopno delo Φ , to je minimalna energija, ki jo elektroni potrebujejo pri nizkih temperaturah, da lahko zapustijo kovino, razlika od W_F do roba potencialne jame. Pri fotoefektu torej elektron v bližini W_F absorbira foton, zato se mu poveča energija nad energijo roba jame in če prileti na mejo kovine prej kot s trki to energijo izgubi, jo lahko zapusti.

Pri dovolj visoki temperaturi lahko elektroni izhlapevajo iz kovine tudi tako, da dobijo dovolj termične energije. Pojavu pravimo *termična emisija* in je glavni način, kako dobimo elektronske curke. Poglejmo si ta pojav nekoliko podrobneje.

Porazdelitev po energijah elektronov v kovini opisuje Fermijeva funkcija. Ta nad W_F eksponentno pojema, vendar ima pri dovolj visoki temperaturi majhen del elektronov lahko več energije, kot je izstopno delo in če se gibljejo v pravi smeri, lahko kovino zapustijo. Število elektronov v okolici izbrane energije je

$$dN = \frac{1}{e^{(W-W_F)/k_B T} + 1} dg$$

Število stanj v intervalu dg izrazimo nekoliko drugače. Ker bomo morali upoštevati, da uidejo le tisti elektroni, ki se gibljejo v pravi smeri, recimo, da je to smer x , jo izrazimo kar s kartezičnimi komponentami valovnega vektorja. Tedaj je element volumna v prostoru \mathbf{k} kar $dk_x dk_y dk_z$ namesto $\pi k^2 dk/2$, kot smo vzeli v primeru, ko nas smer \mathbf{k} ni zanimala, in je z uposrtevanjem dveh projekcij spina

$$dg = 2 \frac{V}{8\pi^3} dk_x dk_y dk_z = 2 \frac{V}{h^3} dp_x dp_y dp_z$$

Ta zadnji rezultat, ki smo ga dobili z upoštevanjem zveze $p_x = \hbar k_x/2\pi$, je posebej preprost in si ga je lahko zapomniti. Volumen enega stanja (ravnega vala) v 6 dimenzionalnem prostoru koordinat in gibalne količine, ki mu pravimo fazni prostor, je enak h^3 .

Tako je

$$\frac{dN}{V} = \frac{2}{h^3} \frac{dp_x dp_y dp_z}{e^{(W-W_F)/k_B T} + 1}$$

Izstopno delo je nekaj eV, tako da lahko uidejo le elektroni daleč nad W_F , zato lahko enico v imenovalcu zanemarimo in je

$$\frac{dN}{V} = \frac{2}{h^3} e^{-(W-W_F)/k_B T} dp_x dp_y dp_z$$

Gostoto toka elektronov j_e v smeri x dobimo tako, da gostoto elektronov pomnožimo s hitrostjo $v_x = p_x/m$ in integriramo po gibalnih količinah. Pri tem lahko komponenti p_y in p_z tečeta po vseh vrednostih, medtem ko mora biti komponenta $p_x > p_0$, kjer je vrednost p_0 določena s tem, da je energija elektrona več od $W_F + \Phi$:

$$\frac{p_0^2}{2m} = W_F + \Phi$$

Upoštevamo še, da je $W = (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)/2m$ in dobimo za gostoto toka

$$\begin{aligned} j_e &= \frac{2e}{mh^3} e^{W_F/k_B T} \int p_x e^{-(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)/(2mk_B T)} dp_x dp_y dp_z = \\ &= \frac{2e}{mh^3} e^{W_F/k_B T} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(p_y^2 + p_z^2)/(2mk_B T)} dp_y dp_z \int_{p_0}^{\infty} p_x e^{-p_x^2/(2mk_B T)} dp_x = \\ &= \frac{2e}{mh^3} e^{W_F/k_B T} (mk_B T)^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(s^2 + t^2)/2} ds dt \int_{u_0}^{\infty} e^{-u} du \end{aligned}$$

kjer je $u_0 = (W_F + \Phi)/k_B T$. Integrale zlahka izračunamo in dobimo Richardsonovo formulo

$$j_e = \frac{4\pi m e}{h^3} (k_B T)^2 e^{-\Phi/k_B T} = A_R T^2 e^{-\Phi/k_B T}$$

Izračunana vrednost Richardsonove konstante A_R je $1,23 \cdot 10^6$ A/m²K², meritve za volfram pa dajo $0,6 \cdot 10^6$ A/m²K².

Poglejmo primer: Izstopno delo volframa je 4,5 eV. Naj bo površina katode, iz katere izhlapevajo elektroni, 10^{-5} m². Pri temperaturi 2000 K dobimo tok elektronov $I = 0,17$ mA. Pri 1200 K je tok 10^9 krat manjši.