Электроны в металле

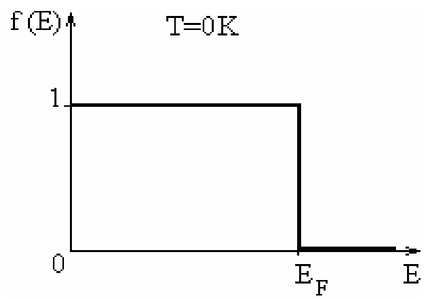
С точки зрения зонной теории к проводникам относятся те кристаллы, у которых валентная зона частично заполнена электронами. Это наблюдается в тех случаях, когда на последнем энергетическом уровне в атоме находится только один электрон или когда две зоны, образованные из двух соседних уровней атома, перекрываются, и образуется зона, содержащая $2N$ уровней.

Распределение электронов в металле по различным квантовым состояниям подчиняется принципу Паули, согласно которому в состоянии, определяемом набором четырех квантовых чисел n, l, m_l, m_s не может быть более одного электрона.

В первом приближении электроны проводимости (валентные электроны) в металле можно рассматривать как идеальный газ, подчиняющийся квантовой статистике Ферми–Дирака. Соответственно, распределение электронов проводимости по квантовым состояниям задается функцией Ферми–Дирака:

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{kT}} + 1},$$

где E_F — энергия Ферми.



Энергия Ферми — это максимальная кинетическая энергия электронов в металле при $T = 0$ К.

При $T = 0$ К функция распределения $f(E) = 1$, если $E < E_F$, и $f(E) = 0$, если $E > E_F$. В области энергий от 0 до E_F функция $f(E)$ равна единице. При $E = E_F$ она скачкообразно изменяется до нуля. Это означает, что все квантовые состояния с энергией $E \le E_F$ заполнены электронами, а состояния с $E > E_F$ свободны.

Для энергии Ферми при абсолютном нуле имеем:

$$E_F(0) = \frac{\hbar^2}{2m}\left(3\pi^2 n\right)^{\frac{2}{3}},$$

где n — концентрация свободных электронов, m — масса электрона.

Энергия Ферми слабо зависит от температуры и при $T > 0$ К равна:

$$E_F(T) \approx E_F(0)\left[1 - \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{E_F(0)}\right)^2\right].$$

Плотность состояний, т.е. число квантовых состояний, приходящихся на единичный интервал энергии в единице объема, определяется из соотношения:

$$g(E) = \frac{2\pi}{\hbar^3}(2m)^{3/2}\sqrt{E}.$$

Концентрация электронов проводимости может быть рассчитана по формуле

$$n = 2\int_{E_1}^{E_2} g(E)\, f(E)\, dE.$$

По закону Ома плотность тока в металлах равна

$$\mathbf{j} = en\mathbf{v} = \sigma\mathbf{E}.$$

При наложении внешнего электрического поля **E** электроны, которые имеют энергию вблизи уровня Ферми, переводятся на более высокие незанятые другими электронами энергетические уровни, и возникает электрический ток в направлении внешнего электрического поля.

Квантовая статистика устранила трудности в объяснении зависимости электропроводности металлов от температуры. Расчет, выполненный на основе квантовой механики и статистики Ферми-Дирака, приводит к выражению для удельной электропроводности металла

$$\sigma = \frac{ne^2\langle\lambda_F\rangle}{m\langle v_F\rangle},$$

которое по внешнему виду напоминает классическую формулу, но имеет совершенно другое физическое содержание. Здесь n — концентрация электронов проводимости в металле, т.е. электронов вблизи уровня Ферми, $\langle\lambda_F\rangle$ — средняя длина свободного пробега электрона с энергией близкой к энергии Ферми, $\langle v_F\rangle$ — средняя скорость движения такого электрона. В квантовой теории средняя скорость $\langle v_F\rangle$ практически не зависит от температуры, т.к. уровень Ферми с изменением температуры остается практически неизменным. Однако с повышением температуры рассеяние «электронных волн» на колебаниях решетки, дающих вклад в теплоемкость, (на фононах) возрастает, что соответствует уменьшению $\langle \lambda_F \rangle \sim 1/T$. Следовательно, электропроводность уменьшается с повышением температуры, и сопротивление растет пропорционально температуре T.

Примеры решения задач

4.1. Вычислить максимальную энергию, которую могут иметь электроны в меди при абсолютном нуле, (энергию Ферми). Принять, что на каждый атом меди приходится по одному электрону.

Решение:

Энергия Ферми при 0 К равна

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m}\left(3\pi^2 n\right)^{2/3}.$$

Найдем концентрацию атомов, а значит, и свободных электронов:

$$n = \frac{N}{V} = \frac{\nu N_A}{V} = \frac{m}{M}\cdot\frac{N_A}{V} = \frac{m}{V}\cdot\frac{N_A}{M} = \rho\cdot\frac{N_A}{M},$$

здесь ρ — плотность меди. В результате, энергия Ферми равна

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m}\left(3\pi^2\cdot\rho\cdot\frac{N_A}{M}\right)^{\frac{2}{3}}.$$

Вычисления:

$$E_F = \frac{\left(1.056\cdot 10^{-34}\right)^2}{2\cdot 9.1\cdot 10^{-31}}\left(3\pi^2\cdot 8.9\cdot 10^3\cdot\frac{6.02\cdot 10^{23}}{64\cdot 10^{-3}}\right)^{\frac{2}{3}} = 1.18\cdot 10^{-18}\text{ Дж} = 7.4\text{ эВ}.$$

Ответ: $E_F = 7.4$ эВ.

4.2. Рассчитайте кинетическую энергию свободного электрона, находящегося в состоянии с максимальной энергией, в металлическом натрии. Какова их максимальная скорость?

Решение:

Кинетическая энергия электрона, находящегося в состоянии с максимальной энергией, это энергия Ферми:

$$W_к = E_F = \frac{\hbar^2}{2m}\left(3\pi^2 n\right)^{\frac{2}{3}}.$$

На каждый атом натрия может приходиться один свободный электрон. Концентрация атомов (см. задачу 4.1)

$$n = \frac{N}{V} = \frac{\nu N_A}{V} = \frac{m}{M}\cdot\frac{N_A}{V} = \frac{m}{V}\cdot\frac{N_A}{M} = \rho\cdot\frac{N_A}{M},$$

здесь ρ — плотность кристалла.

Тогда для кинетической энергии электрона имеем

$$W_к = \frac{\hbar^2}{2m}\left(3\pi^2 \cdot \rho \cdot \frac{N_A}{M}\right)^{\frac{2}{3}},$$

$$W_к = \frac{\left(1.056 \cdot 10^{-34}\right)^2}{2 \cdot 9.1 \cdot 10^{-31}}\left(3\pi^2 \cdot 9.7 \cdot 10^2 \cdot \frac{6.02 \cdot 10^{23}}{23 \cdot 10^{-3}}\right)^{\frac{2}{3}} =$$

$$= 4.992 \cdot 10^{-19}\text{ Дж} = 3.12\text{ эВ}.$$

Найдем скорость электронов

$$W_к = \frac{mv_{\max}^2}{2}, \quad v_{\max} = \sqrt{\frac{2W_к}{m}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 4.992 \cdot 10^{-19}}{9.1 \cdot 10^{-31}}} = 1.05 \cdot 10^6\text{ м/с}.$$

Ответ: $W_к = 3.12\,эВ$, $v_{\max} = 1.05 \cdot 10^6$ м/с.

4.3. Какова вероятность заполнения электронами в металле энергетического уровня, расположенного на 0.01 эВ ниже уровня Ферми при $t = 18°\text{C}$?

Решение:

Функция распределения электронов по состояниям — это функция Ферми-Дирака:

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{kT}} + 1} = \frac{1}{e^{\frac{\Delta E}{kT}} + 1},$$

где $\Delta E = E - E_F = -0.01\text{ эВ} = -1.6 \cdot 10^{-21}$ Дж.

Вычислим

$$\frac{\Delta E}{kT} = -\frac{1.6 \cdot 10^{-21}}{1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 291} = -0.4.$$

В результате

$$f(E) = \frac{1}{e^{-0.4} + 1} = \frac{1}{0.67 + 1} = 0.6.$$

Ответ: $f(E) = 0.6$.

4.4. Как и во сколько раз изменится вероятность заполнения электронами энергетического уровня в металле, если уровень расположен на 0.01 эВ ниже уровня Ферми и температура изменяется от 200 К до 300 К?

Решение:

Вероятность заполнения электронами энергетического уровня описывается функцией Ферми−Дирака:

$$f(E)=\frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{kT}}+1}=\frac{1}{e^{\frac{\Delta E}{kT}}+1}.$$

Вычислим

$$\frac{\Delta E}{kT_1}=-\frac{1.6\cdot10^{-21}}{1.38\cdot10^{-23}\cdot200}=-0.579,$$

$$\frac{\Delta E}{kT_2}=-\frac{1.6\cdot10^{-21}}{1.38\cdot10^{-23}\cdot300}=-0.386.$$

Следовательно,

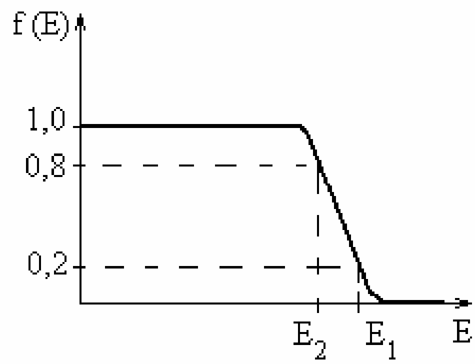
$$f_1(E)=\frac{1}{e^{-0.579}+1}=0.640,\quad f_2(E)=\frac{1}{e^{-0.386}+1}=0.595.$$

В результате получаем

$$\frac{f_1(E)}{f_2(E)}=\frac{0.640}{0.595}=1.086.$$

Ответ: $f_1(E)/f_2(E)=1.086.$

4.5. Найти разницу энергий (в единицах kT) между электроном, находящимся на уровне Ферми, и электронами, находящимися на уровнях, вероятности заполнения которых равны $f_1(E)=0.20$ и $f_2(E)=0.80$. Показать на графике $f(E)$.



Решение:

Так как

$$f(E)=\frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{kT}}+1}=\frac{1}{e^{\frac{\Delta E}{kT}}+1},$$

то

а) $$f_1(E)\cdot e^{\frac{\Delta E_1}{kT}}+f_1(E)=1,$$

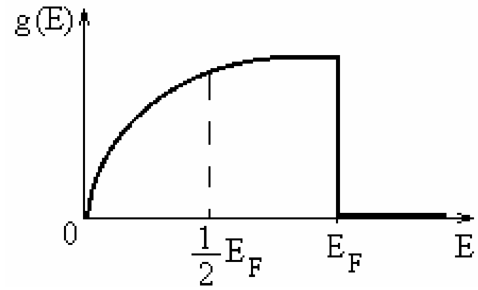
$$0.2 \cdot e^{\frac{\Delta E_1}{kT}} + 0.2 = 1, \quad e^{\frac{\Delta E_1}{kT}} = 4, \quad \frac{\Delta E_1}{kT} = \ln 4 = 1.386;$$

б) $$f_2(E) \cdot e^{\frac{\Delta E_{21}}{kT}} + f_2(E) = 1,$$

$$0.8 \cdot e^{\frac{\Delta E_2}{kT}} + 0.8 = 1, \quad e^{\frac{\Delta E_2}{kT}} = -4, \quad \frac{\Delta E_1}{kT} = -\ln 4 = -1.386.$$

Ответ: $\Delta E_1/kT = 1.386, \ \ \Delta E_1/kT = -1.386.$

4.6. Какая часть электронов проводимости в металле при $0\,\text{К}$ имеет кинетическую энергию, большую $0.5\,E_F$?



Решение:

Число квантовых состояний в единице объема металла с энергией от E до $E + dE$ равно

$$dN = g(E)\,dE = \frac{2\pi}{\hbar^3}(2m)^{3/2}\sqrt{E}dE.$$

Число электронов, заполняющих состояния с энергией от $0.5E_F$ до E_F равно

$$\Delta N = 2\int\limits_{0.5E_F}^{E_F} g(E)\,dE = 2\int\limits_{0.5E_F}^{E_F} \frac{2\pi}{\hbar^3}(2m)^{3/2}\sqrt{E}dE =$$

$$= \frac{8\pi}{3\hbar^3}(2m)^{3/2}\left[(E_F)^{3/2} - (0.5E_F)^{3/2}\right].$$

Общее число электронов в валентной зоне равно

$$\Delta N = 2\int\limits_0^{E_F} g(E)\,dE = 2\int\limits_0^{E_F} \frac{2\pi}{\hbar^3}(2m)^{3/2}\sqrt{E}\,dE = \frac{8\pi}{3\hbar^3}(2m)^{3/2}(E_F)^{3/2}.$$

Тогда

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{(E_F)^{3/2} - (0.5E_F)^{3/2}}{(E_F)^{3/2}} = 1 - (0.5)^{3/2} = 0.65.$$

Ответ: $\Delta N/N = 0.65.$

Задачи для самостоятельного решения.

4.7. Полагая, что на каждый атом алюминия приходится по три свободных электрона, определить максимальную энергию электронов при $0\,\text{К}$.

4.8. Определить концентрацию свободных электронов в металле при температуре $0\,\text{К}$, при которой уровень Ферми $E_F = 5\,\text{эВ}$.

4.9. Определить максимальную скорость электронов в металле при $0\,\text{К}$, если уровень Ферми $E_F = 5\,\text{эВ}$.

4.10. Во сколько раз число свободных электронов, приходящихся на один атом металла при $0\,\text{К}$, больше в алюминии, чем в меди, если уровни Ферми соответственно равны $E_{F\,1} = 11{,}7\,\text{эВ}$, $E_{F\,2} = 7{,}0\,\text{эВ}$.

4.11. Определить вероятность того, что электрон в металле займет энергетическое состояние, находящееся на $\Delta E = 0{,}05\,\text{эВ}$ ниже уровня Ферми и выше уровня Ферми для двух температур: $T_1 = 290\,\text{К}$, $T_2 = 58\,\text{К}$.

4.12. Металл находится при температуре $T = 0\,\text{К}$. Определить, во сколько раз число электронов со скоростями от $v_{\max}/2$ до $v_{\max}$ больше числа электронов со скоростями от 0 до $v_{\max}/2$.