

Элементы квантовой теории (продолжение)

Физическая система:

1. У фермионов нет принципа неразличимости как у классических элементов статистической системы. Они различаются квантовыми числами.
2. Имеем термодинамическую систему из N невзаимодействующих частиц. Энергия частицы в i -том состоянии ε_i .
3. Система находится в равновесном состоянии $T=Const$.

Классическая постановка: Какова вероятность, что в состоянии ε_i находится N_i частиц?

Квантовая интерпретация: Какова вероятность, что на данном энергетическом уровне ε_i находится **один** электрон и это состояние реализуется α способами (другие квантовые числа)?

Физическая система:

4. При $T \neq 0$ число N_i может изменяться (переход на более низкие энергетические уровни без получения энергии из вне), т.е. имеем ТД систему, состоящую из нескольких подсистем с изменяющимся числом частиц. Для описания - распределение Гиббса. Равновесное состояние достигается при равенстве температур и химических потенциалов.

Из термрдинамики: В ТДС, в которых происходит не только обмен тепловой энергий, но происходит изменение количество вещества первое начало примет вид:

$$dU = \delta Q + \mu dN + \delta A$$

δQ – количество тепла, сообщённое системе,

μ - химический потенциал,

δA – работа, совершённая над системой внешними силами,

μdN – количество вещества.

Распределение Ферми-Дирака

4

Физическая система:

5. Гамильтониан для таких систем имеет вид:

$$-H_i = -\varepsilon_i + \mu$$

Гамильтониан для подсистемы

$$H_i(N_i) = N_i H_i = N_i(\mu - \varepsilon_i)$$

Каноническое (классическое) распределение Гиббса

$$f_i(N_i) = C \cdot e^{\frac{N_i}{kT}(\mu - \varepsilon_i)}$$

Применим полученное распределение к фермионам, т.е для любого уровня ε_i имеем лишь два значения N_i : 0 или 1 (уровень свободен - или занят) и используя условие нормировки:

$$1 = C \left[e^{\frac{0}{kT}(\mu - \varepsilon_i)} + e^{\frac{1}{kT}(\mu - \varepsilon_i)} \right] \rightarrow C = \frac{1}{e^{\frac{\mu - \varepsilon_i}{kT}} + 1}$$

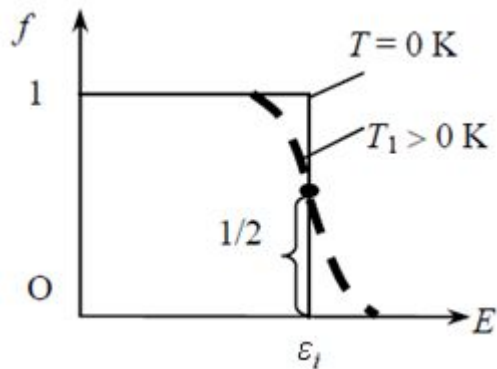
Распределение Ферми-Дирака

5

Физическая система:

Распределение Ферми-Дирака для электронов по энергиям в квантовой системе:

$$f(\varepsilon_i) = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_i - \mu}{kT}} + 1} = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_i - \varepsilon_F}{kT}} + 1}$$



Распределение энергетических уровней, занятых электронами

Анализ полученного результата:

1. В квантовой физике принято называть химический потенциал уровнем Ферми. Найдём его физический смысл.

Пусть $T=0\text{K}$. Тогда $\varepsilon \leq \varepsilon_F \Rightarrow e^{-\infty} \rightarrow 0$, $f(\varepsilon_i) \rightarrow 1$

Все уровни меньше уровня Ферми заняты.

При $T=T_1>0\text{K}$, $\varepsilon > \varepsilon_F \Rightarrow e^{+\infty} \rightarrow 0$, $f(\varepsilon_i) \rightarrow 0$

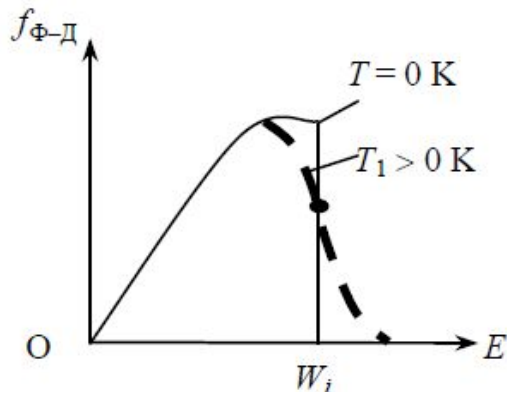
Уровни Ферми уровни свободны.

Распределение Ферми-Дирака

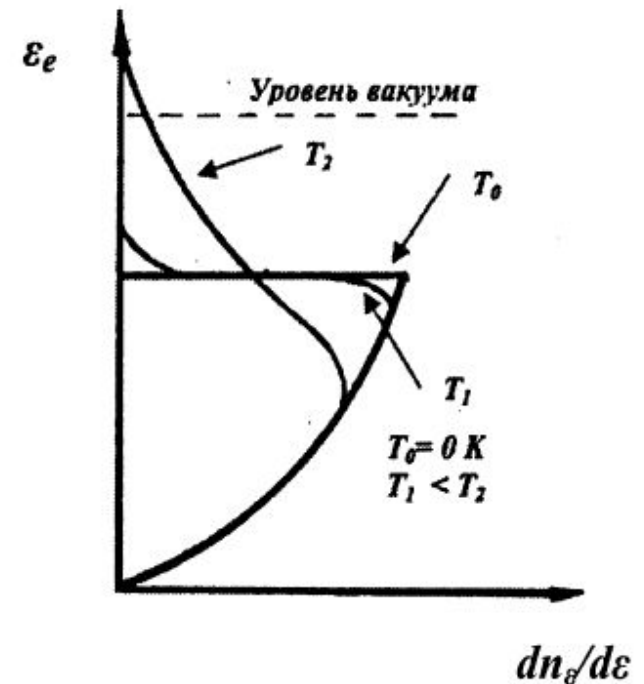
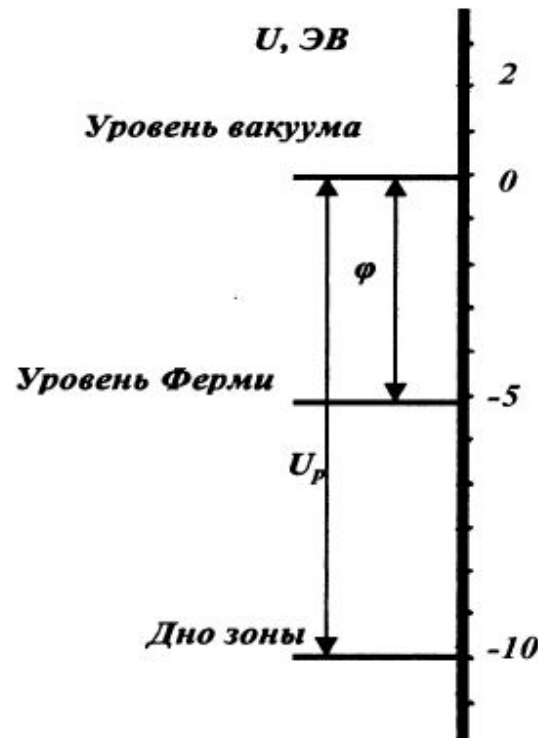
6

Анализ полученного результата:

Для полупроводников уровень Ферми располагается в запрещенной зоне и имеет чисто статистический смысл.



Распределение электронов по энергиям



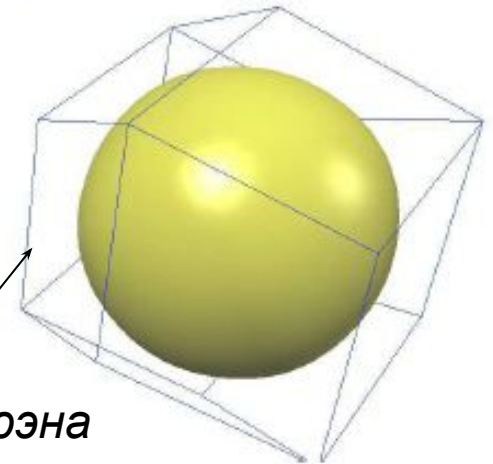
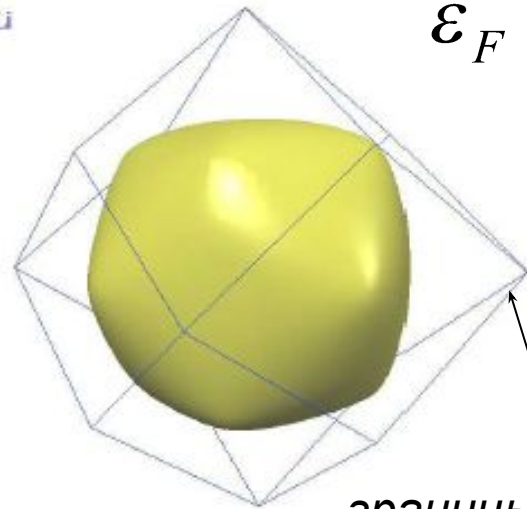
Распределение Ферми-Дирака

7

Анализ полученного результата:

При $T=0$ все N электронов стремятся занять состояния с самыми малыми значениями энергии, соблюдая принцип Паули. В таком случае в k -пространстве занятые состояния окажутся внутри шара радиуса r_F . Поверхность этого шара называется *поверхностью Ферми*, а отвечающая ей энергия электронов - *энергией Ферми*. Энергия Ферми зависит от концентрации свободных электронов n и вычисляется по формуле:

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



границы первой зоны Бриллюэна

Распределение Ферми-Дирака

8

Анализ полученного результата:

2. Равновесие в ТДС с обменом элементами наступает при равенстве температур и химических потенциалов. Тогда уровень Ферми определяет равновесное состояние электронов (фермионов) в кристаллах.
3. Распределение Ф-Д позволяет найти относительное число электронов в единице объёма с энергиями в заданном интервале:

$$\frac{\Delta N}{N} = \int f(\varepsilon_i) d\varepsilon$$

4. При $\varepsilon \gg \varepsilon_F$ распределение переходит в классическое распределение частиц по энергиям типа распределения Максвелла

$$f(v) = \frac{dN(v)}{Ndv} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m_0}{2kT} \right)^{3/2} v^2 \cdot e^{-m_0 v^2 / (2kT)}$$

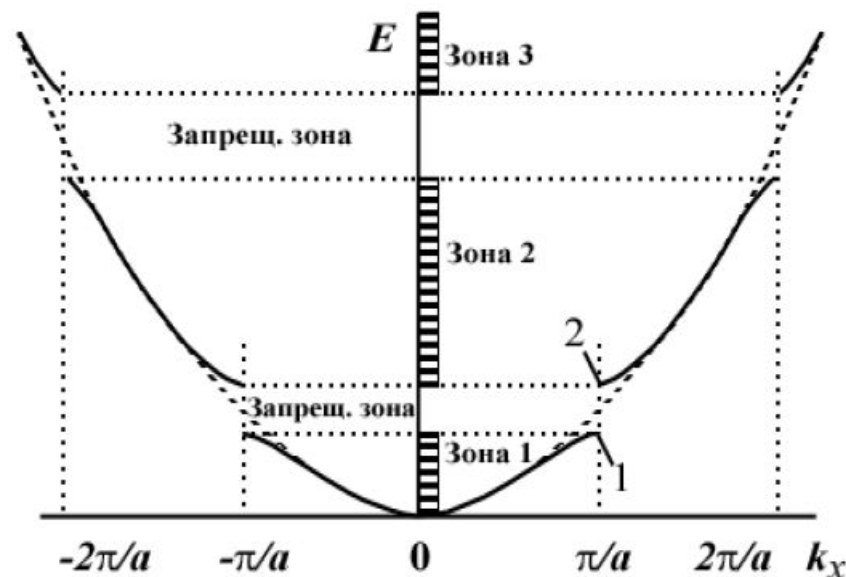
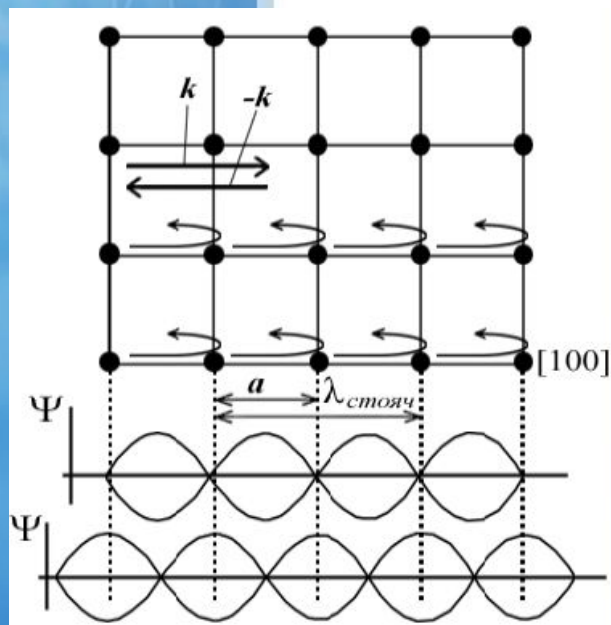
Распределение Ферми-Дирака

9

Анализ полученного результата:

Для всех металлов при всех температурах, включая температуру их плавления, энергия Ферми в 50-200 раз превосходит величину kT . Поэтому электронный газ в металлах рассматривают как сильно вырожденный электронный Ферми-газ. Энергия Ферми при увеличении температуры:

$$\varepsilon_F(T) = \varepsilon_F(0) \left(1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\varepsilon_F(0)} \right)^2 \right)$$



Анализ полученного результата:

У валентных электронов появляется характеристика связанная с периодическим полем кристалла – эффективная масса электронов:

$$m_{\text{э}} = \frac{\hbar^2}{\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k^2}}$$

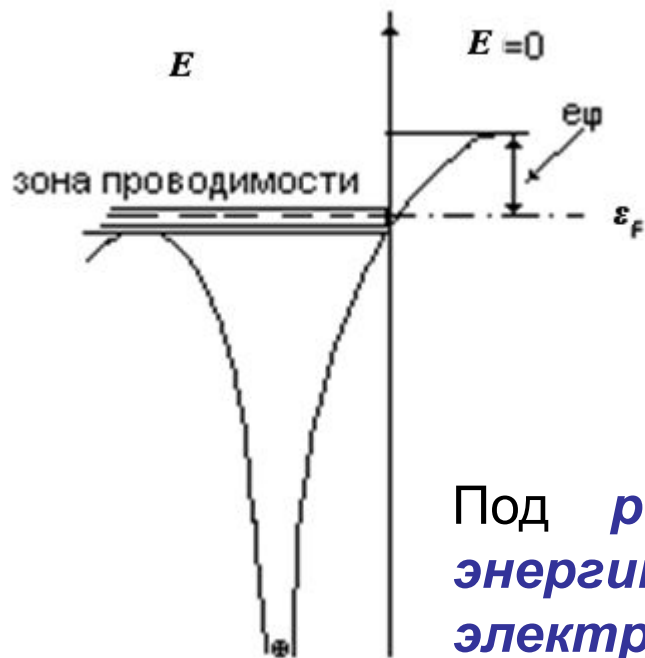
При малых значениях k , ее значение положительное, а при k близких к границе зоны Бриллюэна - отрицательным. В последнем случае получается, что внешняя сила не ускоряет, а тормозит электрон. Это связано с влиянием периодического поля кристалла на движение электрона. Такие электроны ведут себя во внешних электромагнитных полях как частицы с отрицательной массой или как положительно заряженные частицы.

Работа выхода электрона

11

Если электрон имеет энергию $E < \varepsilon_F$, то, *входя* в металл, он понижает его температуру (т. е. *охлаждает*), а *выходя* из металла, повышает его температуру (т. е. *нагревает*).

Если же энергия электрона $E > \varepsilon_F$, то, *входя* в металл, он его *нагревает*, а *выходя* из металла, *охлаждает*.



ФМ:

а) Внутри вещества энергия отрицательна, на поверхности = 0, вне кристалла – положительна;

б) Распределение потенциальной энергии вблизи поверхности кристалла претерпевает «скачок»:

$$\Delta E = \varepsilon_F + e\varphi$$

Под *работой выхода* следует понимать ту *энергию, которую необходимо передать электрону, находящемуся на уровне Ферми, чтобы удалить его из металла в вакуум*:

$$e\varphi = \Delta E - \varepsilon_F$$

Причины возникновения работы выхода:

1. Если при тепловом движении электрон вылетит из металла, то он наводит (индуцирует) на его поверхности положительные заряды, равные по величине заряду электрона. В результате этого возникает сила притяжения между электроном и поверхностью металла, называемая **силой «электрического изображения»**, которая стремится вернуть электрон обратно в металл.
2. Образование двойного электрического слоя, возникающего за счет того, что электроны, совершая тепловое движение, могут пересекать поверхность металла и удаляться от нее на небольшие расстояния (порядка атомных). В результате двойной электрический слой, действующий подобно конденсатору, не создает электрического поля во внешнем пространстве.

Явление выхода электронов из вещества – **электронная ЭМИССИЯ**

Фотоэлектронная ЭМИССИЯ

Возд-е на
катод ЭМИ

Г. Герц
(1887)

$$I = cAT^2 \frac{\pi^2}{12}$$

Термоэлектронная ЭМИССИЯ

Нагрев
катода

В.В. Петров (1812),
Т. Эдисон (1889)

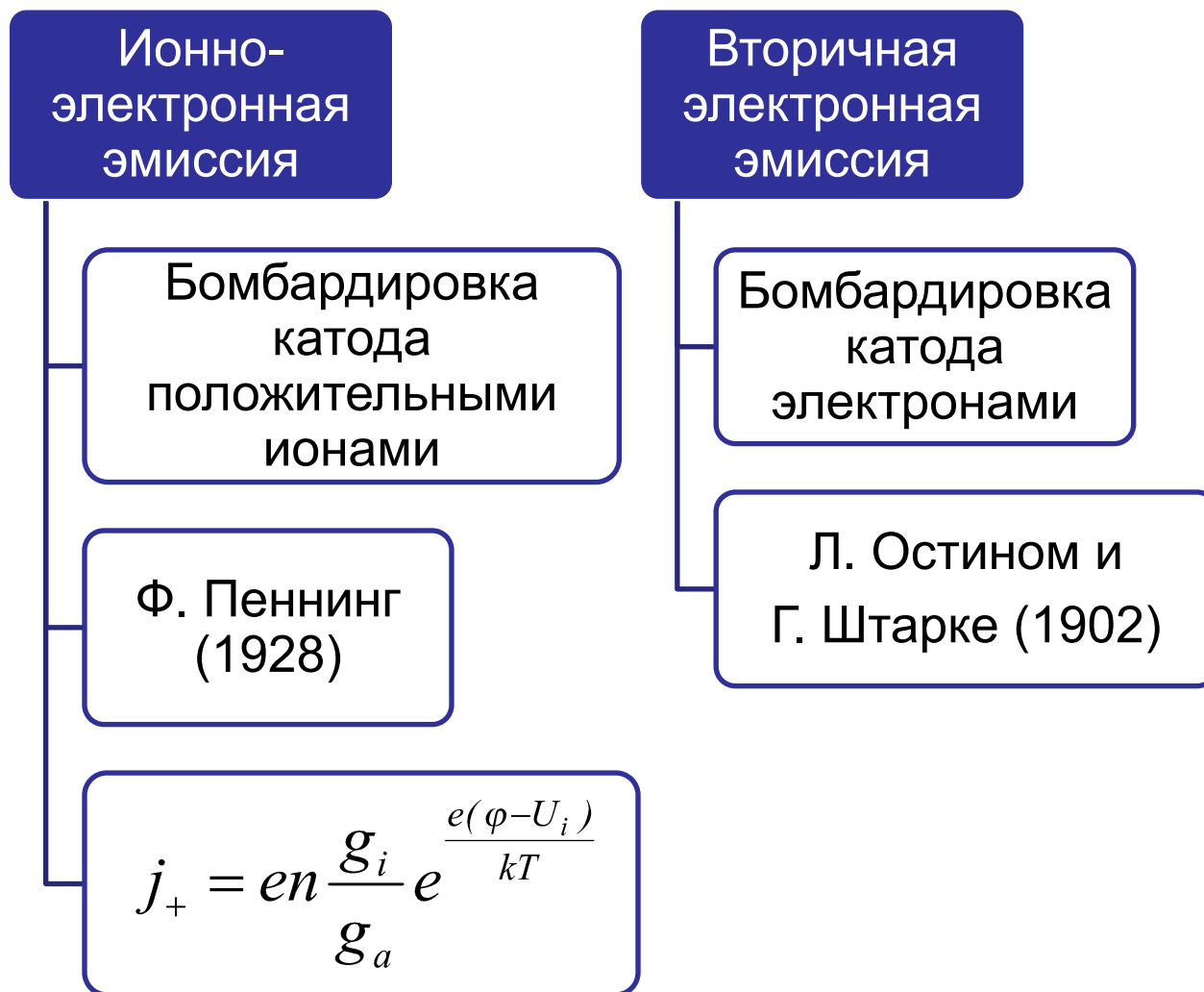
$$j_e = AT^2 e^{-\frac{e\phi_0}{kT}}$$

Автоэлектронная ЭМИССИЯ

Большая
напряженность
эл. поля

Р. Вуд (1897)

$$j = AE^2 e^{-\frac{B}{E}}$$



Контактные явления в металлах и полупроводниках

15

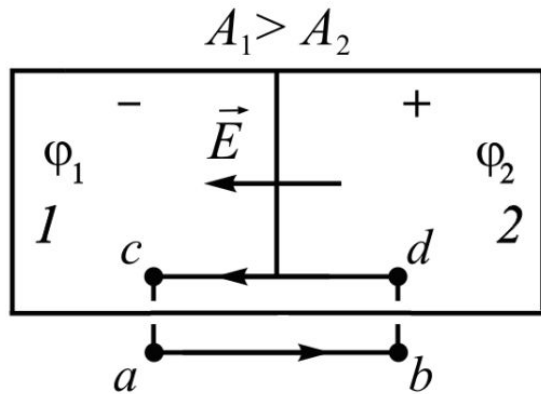
При контакте двух разных металлов между ними возникает разность потенциалов, которую называют **контактной разностью потенциалов**. Явление открыто в 1797 г. итальянским ученым Алессандро Вольта, который установил два закона:

1. При контакте двух разных металлов между ними возникает разность потенциалов, зависящая от их химического состава и температуры;
2. Разность потенциалов между концами разомкнутой цепи, составленной из нескольких, последовательно соединенных металлических проводников, которые находятся при одинаковой температуре, не зависит от промежуточных проводников и полностью определяется контактной разностью потенциалов крайних проводников.

Контактные явления в металлах и полупроводниках

16

Пример: **Металл-металл с разными уровнями Ферми**



1. Возникает разность потенциалов между любыми двумя точками, которые находятся в непосредственной близости от поверхности проводников, однако вне их. Такая разность называется **внешней контактной разностью потенциалов**:

$$\Delta\varphi_{12}' = \varphi_a - \varphi_b$$

В силу эквипотенциальности поверхностей разность не зависит от положения точек a и b .

2. Начинается диффузия электронов из одного металла в другой. Так как диффундирующий поток из металла 1 в металл 2 будет больше, то металл 1 зарядится положительно, а металл 2 – отрицательно. Между металлами возникает разность потенциалов, которая называется **внутренней контактной разностью потенциалов**:

$$\Delta\varphi_{12}'' = \varphi_c - \varphi_d$$

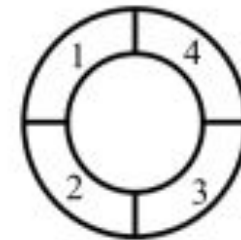
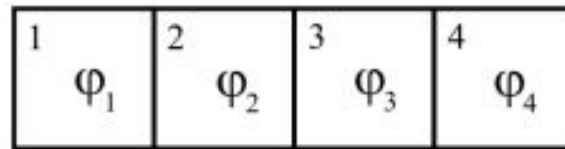
Контактные явления в металлах и полупроводниках

17

Пример: **Металл-металл с разными уровнями Ферми**

$$e(\varphi_a - \varphi_b) - A_2 + \varphi(\varphi_d - \varphi_c) + A_1 = 0$$

$$\Delta\varphi_{12}' = -\frac{A_1 - A_2}{e} + \Delta\varphi_{12}'' \quad \Delta\varphi_{12}'' = \frac{kT}{e} \ln \frac{n_2}{n_1}$$



$$\varphi_1 - \varphi_4 = -\frac{A_1 - A_4}{e} + \frac{kT}{e} \ln \frac{n_4}{n_1}$$

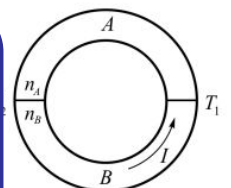
$$\varphi_1 - \varphi_4 = 0$$

Термоэлектрические явления

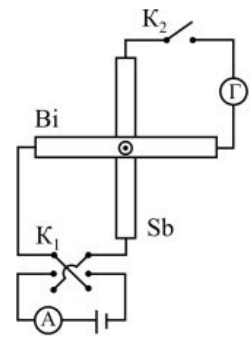
Термоэлектрическими явлениями называют явления, в которых проявляется связь между электрической и молекулярно-тепловой формами движения материи.

- Эффект Зеебека
- Эффект Пельтье
- Эффект Томсона

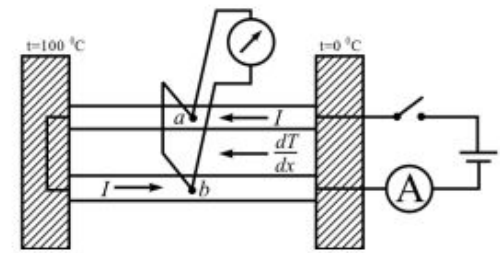
$$\varepsilon_T = \Delta\varphi_{AB} + \Delta\varphi_{BA} = \frac{k}{e} \ln \frac{n_B}{n_A} (T_1 - T_2) = \alpha \Delta T$$



$$Q = \Pi \cdot I \cdot t$$



$$\Delta Q = I \cdot \Delta T$$



Квантовая теория электропроводности металлов

19

Квантовая механика

Квантовая статистика Ферми-Дирака

Расчеты электропроводности металлов приводят к выражению для удельной электрической проводимости металла

$$\gamma = \frac{ne^2 \langle l_F \rangle}{m \langle v_F \rangle},$$

n – концентрация электронов проводимости в металле;

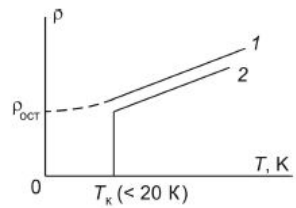
l_F – средняя длина свободного пробега электрона, имеющего энергию Ферми;

v_F – средняя скорость теплового движения такого электрона
объясняет зависимость удельной проводимости от температуры, а также аномально большие величины средней длины свободного пробега электронов в металле.

Квантовая теория электропроводности металлов

20

Рассеяние «электронных волн» на неоднородностях является причиной электрического сопротивления металлов. Рассеяние «электронных волн» на неоднородностях, связанных с тепловыми колебаниями, можно рассматривать как столкновения электронов с фононами.



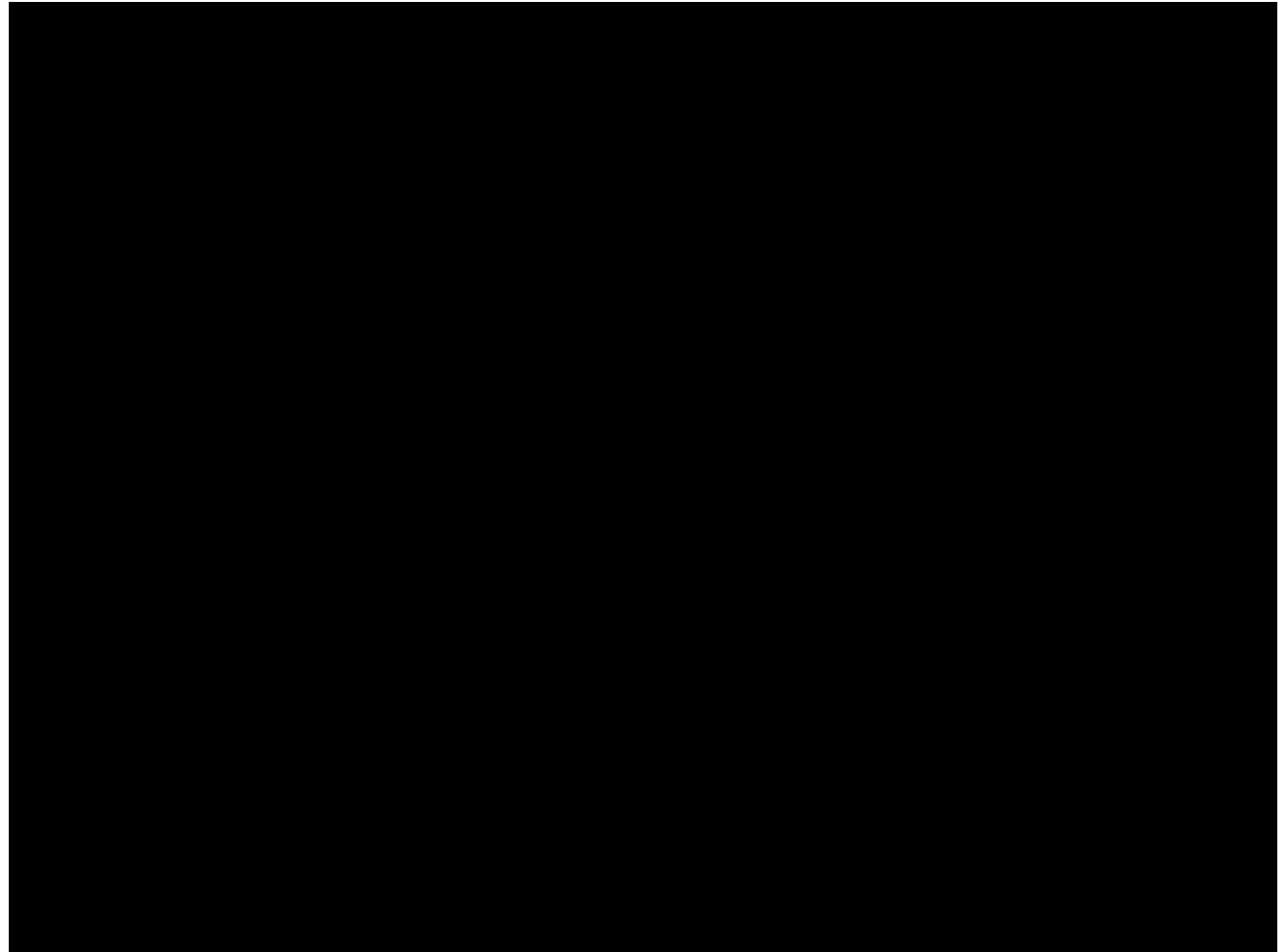
Свойства **сверхпроводимости** (Камерлинг-Оннес)

1. В отсутствии магнитного поля переход в сверхпроводящее состояние сопровождается скачкообразным изменением теплоемкости, а при переходе в сверхпроводящее состояние во внешнем магнитном поле скачком изменяются и теплопроводность и теплоемкость.
2. Достаточно сильное магнитное поле и сильный электрический ток, протекающий по сверхпроводнику, разрушают сверхпроводящее состояние.
3. В сверхпроводящем состоянии магнитное поле в толще сверхпроводника отсутствует.

Квантовая теория электропроводности металлов

21

Эффект Мейсснера - при охлаждении сверхпроводника ниже критической температуры магнитное поле из него вытесняется.



Квантовая теория электропроводности металлов

22

Качественное объяснение явления сверхпроводимости:

*Между электронами металла помимо кулоновского отталкивания, в достаточной степени ослабляемого экранирующем действием положительных ионов решетки, в результате **электрон-фоонного** взаимодействия возникает слабое взаимное притяжение. Это взаимное притяжение при определенных условиях может преобладать над отталкиванием.*

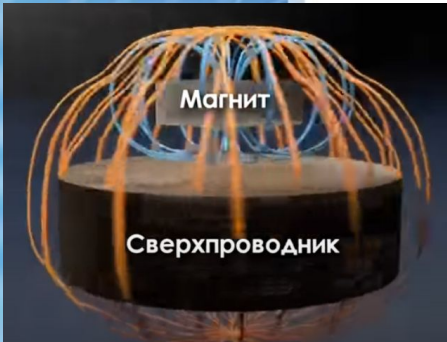
Связанное состояние, которое образуется между электронами вследствие их притяжения, называется **куперовской парой**.

$$\vec{j} = \frac{\partial \vec{P}}{\partial t} + c \cdot \text{rot} \vec{M} + \vec{j}_{\text{вн}}$$

$\vec{P}$ - вектора поляризации,

$\vec{M}$ – вектора намагниченности,

$\vec{j}_{\text{вн}}$ - внешний или сторонний ток, не включенный в ток поляризации и намагниченности.



Квантовая теория электропроводности металлов

23

Электроны, входящие в *куперовскую пару*, имеют противоположно направленные спины. Поэтому *спин* такой *пары равен нулю*, и она представляет собой *бозон*.

К бозе-частицам принцип Паули неприменим, т.к. при сверхнизких температурах они скапливаются в основном состоянии, из которого их довольно трудно перевести в возбужденное состояние.

Система куперовских пар может под действием внешнего электрического поля двигаться без сопротивления со стороны проводника, что и приводит к сверхпроводимости.

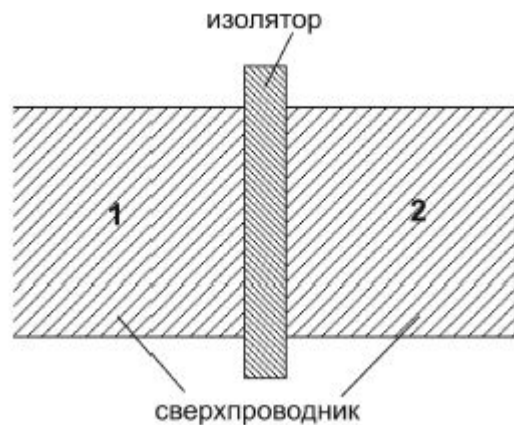
Эффект Джозефсона (предсказан в 1962 г., обнаружен в 1963 г., Нобелевская премия 1973 г.) – *протекание сверхпроводящего тока сквозь тонкий слой диэлектрика (≈ 1 нм), разделяющий два сверхпроводника*.

Эффект Джозефсона используется для измерения слабых магнитных полей ($\sim 10^{-18}$ Тл), токов ($\sim 10^{-10}$ А), и напряжений (10^{-15} В), для создания быстродействующих элементов логических устройств ЭВМ.

Квантовая теория электропроводности металлов

24

При достаточно малой толщине изолятора ($<10^{-7}$ см) возможно туннелирование куперовских пар через переход.



$$j = \frac{2A}{\hbar} \sqrt{\rho_1 \rho_2} \sin(\varphi_2 - \varphi_1) = \frac{2A}{\hbar} \rho_0 \sin \delta$$

A – матричные элементы энергии системы, характеризует вероятность туннелирования электронов,
 φ – фазы контактов, ρ – плотность электронов.

Если $U=U_0=\text{const}$, то $\delta(t) = \delta(0) + \frac{qU_0}{\hbar} t \Rightarrow I \rightarrow 0$

Если $U=0$, то $I \neq 0 \rightarrow$ стационарный эффект Джозефсона.

$$\delta(t) = \delta(0) + \frac{qU_0}{\hbar} t + \frac{qV}{\hbar \omega} \sin \omega t$$

$$j = j_c \left[\underbrace{\sin(\delta(0) + \frac{qU_0}{\hbar} t)}_{=0} + \frac{qV}{\hbar \omega} \sin \omega t \cos(\delta(0) + \frac{qU_0}{\hbar} t) \right]$$

Спасибо за внимание!

