

Модель свободных электронов

-наиболее слабо связанные электроны в металлах довольно свободно перемещаются в объеме кристаллической решетки.

-мы пренебрегаем взаимодействием валентных электронов с ионными остовами и ведем расчеты так, как если бы электроны могли без всяких ограничений перемещаться по образцу.

-полную энергию можно считать равной кинетической, а потенциальной энергией можно пренебречь.

$$10^8 - 10^9$$

- 1) электроны проводимости не отклоняются ионами, так как последние расположены в узлах кристаллической решетки, в которой электронная волна распространяется свободно, как во всякой периодической структуре;
- 2) электроны проводимости лишь редко испытывают рассеяние на других электронах проводимости. Это свойство следствие принципа Паули.

Газ свободных, невзаимодействующих электронов, подчиняющихся принципу Паули, называется сводным электронным газом Ферми.

Энергетические уровни в одномерном случае

Рассмотрим поведение газа свободных электронов на основе квантовой теории и принципа Паули. Пусть электрон массой m движется в бесконечно глубокой потенциальной яме длиной L . Волновая функция электрона ψ_n определяется решением уравнения Шредингера

$$H\psi_n = \varepsilon\psi_n$$

. Так как потенциальной энергией пренебрегаем, то гамильтониан

$$H = p^2 / 2m$$

, p - импульс электрона. В квантовой механике импульс есть оператор

$$p = -i\hbar \frac{d}{dx}$$

, так что

$$H\psi_n = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi_n(x)}{dx^2} = \varepsilon_n\psi_n \quad (1)$$

ε_n - энергия электрона в состоянии n , описываемом волновой функцией ψ_n (орбиталью)

Граничные условия $\psi_n(0) = 0, \quad \psi_n(L) = 0$

$$\psi_n = A \sin k_n x, \quad k_n = \frac{2\pi}{\lambda_n}, \quad \frac{1}{2} n \lambda_n = L.$$

Энергия электрона в состоянии n , описываемом волновой функцией

$$\psi_n = A \sin\left(\frac{n\pi}{L} x\right),$$

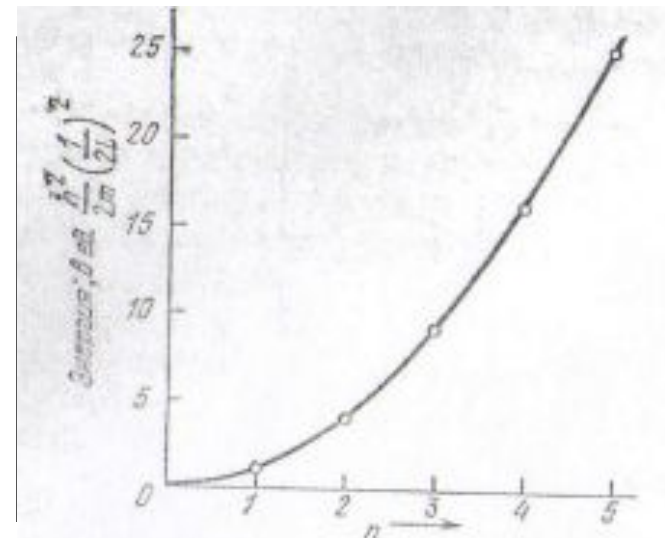
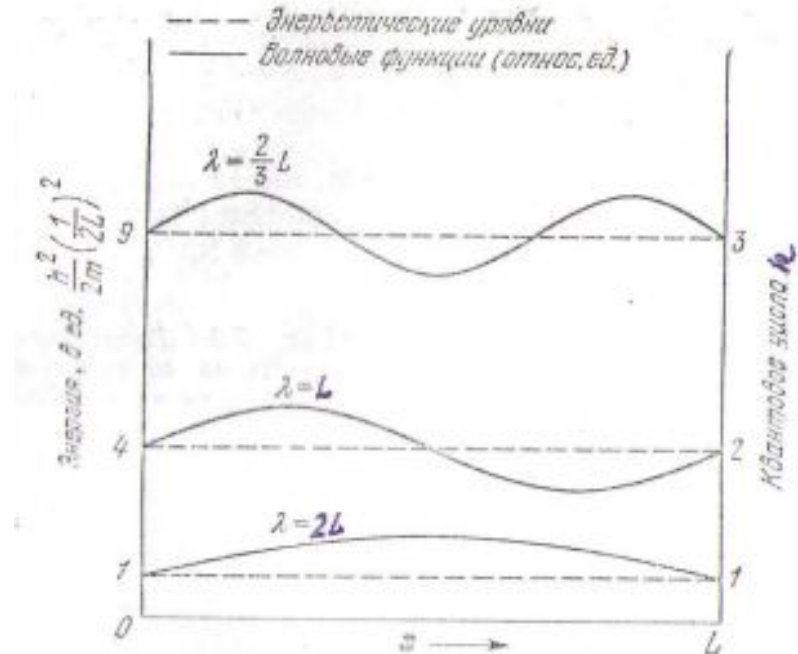
определяется выражением

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

$$2n_F = N$$

Энергию Ферми определим как энергию электрона на высшем заполненном уровне

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



Функция распределения Ферми-Дирака

Функция распределения Ферми-Дирака есть вероятность того, что одночастичное состояние с энергией ε является занятым, когда система частиц, для которых указанное состояние – одно из возможных, находится в тепловом равновесии при температуре T .

Воспользуемся распределением Гиббса: вероятность того, что система содержит N частиц и ее полная энергия равна ε_n пропорциональна

$$P(N, \varepsilon_n) \sim \exp[(\mu N - \varepsilon_n) / k_B T].$$

Здесь μ - химический потенциал.

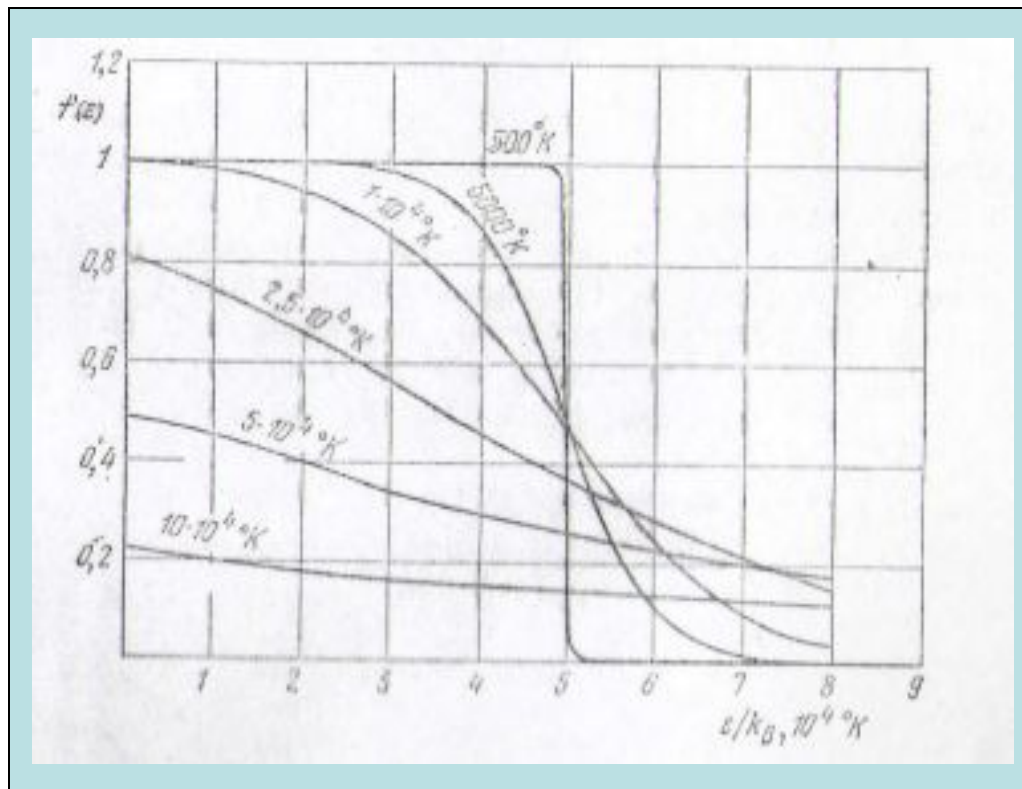
Если состояние занято, то в случае одного электрона

$$P(1, \varepsilon_n) \sim \exp[(\mu - \varepsilon_n) / k_B T].$$

Если состояние не занято, то энергия равна нулю

$$P(0, 0) \sim \exp 0 = 1.$$

$$f(\varepsilon) = \frac{P(1, \varepsilon)}{P(0, 0) + P(1, \varepsilon)} = \frac{\exp\left(\frac{\mu - \varepsilon}{k_B T}\right)}{1 + \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon}{k_B T}\right)} = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right) + 1}$$



функция Ферми-
Дирака

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right) + 1}$$

В каждой конкретной задаче химический потенциал определяется из условия постоянства полного числа электронов в системе, равного N :

$$\sum_i f(\varepsilon_i) = N,$$

или в интегральной форме

$$\int_0^{\infty} f(\varepsilon) D(\varepsilon) d\varepsilon = N,$$

где $D(\varepsilon)$ — плотность состояний.

При абсолютном нуле $\mu = \varepsilon_F$, так что в пределе при $T \rightarrow 0$ функция $f(\varepsilon)$ изменяется скачком от значения равного единице (заполненный уровень), до значения 0 (вакантный уровень) при $\varepsilon = \varepsilon_F = \mu$. При любой температуре $T > 0$ при $\varepsilon = \mu$ функция $f(\varepsilon) = 1/2$.

$$\varepsilon < \varepsilon_F$$

$$\varepsilon > \varepsilon_F$$

$$T = 0$$

$$\mu = \varepsilon_F$$

Свободный электронный газ в трехмерном случае

Уравнение Шредингера для свободной частицы в трехмерном случае имеет вид:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi_k(\mathbf{r}) = \varepsilon_k \psi_k(\mathbf{r})$$

Если электроны заключены в ограниченном объеме, имеющем форму куба со стороной L , то решением уравнения будет функция

$$\psi_k(\mathbf{r}) = A \sin\left(\frac{\pi n_x}{L} x\right) \sin\left(\frac{\pi n_y}{L} y\right) \sin\left(\frac{\pi n_z}{L} z\right)$$

Волновая функция, удовлетворяющая уравнению Шредингера для свободной частицы с периодическими граничными условиями

$$\psi(x, y, z) = \psi(x + L, y, z) = \psi(x, y + L, z) = \psi(x, y, z + L)$$

представляет собой бегущую плоскую волну: $\psi_k(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$

при условии, что компоненты волнового вектора принимают следующий

набор значений $k_x, k_y, k_z = 0; \pm \frac{2\pi}{L}; \pm \frac{4\pi}{L}; \dots$

Собственные значения энергии в состоянии с волновым вектором $\mathbf{k}$:

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

Свободный электронный газ в трехмерном случае

Если оператором импульса $\hat{p} = -i\hbar \frac{d}{dx}$, подействовать на волновую функцию $\psi_k(\vec{r})$, то получим

$$\hat{p} \psi_k(\vec{r}) = -i\hbar \nabla \psi_k(\vec{r}) = \hbar \vec{k} \psi_k(\vec{r}) \quad \hat{v} = \hbar^2 \vec{k}^2 / 2m$$

Основное состояние системы из N свободных электронов можно описать точками внутри сферы в k -пространстве.

Волновые векторы, упирающиеся в поверхность этой сферы, имеют длины, равные k_F , а энергия, соответствующая энергии этой сферы, является энергией Ферми

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2$$

Из возможного набора волновых векторов $\vec{k}$ следует, что каждой тройке квантовых чисел k_x, k_y, k_z отвечает элемент объема в k -пространстве величиной $(2\pi/L)^3$. Поэтому в сфере объемом $4\pi k_F^3/3$ число точек, описывающих разрешенные состояния, равно числу ячеек объемом $(2\pi/L)^3$ и поэтому число разрешенных состояний равно

$$2 \frac{4\pi k_F^3 / 3}{(2\pi / L)^3} = \frac{V}{3\pi^2} k_F^3 = N$$

Свободный электронный газ в трехмерном случае

Радиус сферы зависит лишь от концентрации электронов $k_F = \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{1/3}$

Энергия Ферми равна $\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{2/3}$

Скорость электронов на поверхности Ферми $v_F = \frac{\hbar}{m} \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{1/3}$

Полное число состояний с энергией $\varepsilon \leq \varepsilon_F$ равно

Плотность состояний при энергии Ферми $N = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2m\varepsilon_F}{\hbar^2} \right)^{3/2}$ $D(\varepsilon_F) = \frac{dN}{d\varepsilon_F} = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \varepsilon_F^{1/2}$

Выражение для плотности состояний можно получить в более простой форме

$$D(\varepsilon_F) = \frac{dN}{d\varepsilon_F} = \frac{3}{2} \frac{N}{\varepsilon_F}$$

Если исходить из общего выражения для $\varepsilon(k)$ и действовать по аналогии с расчетом, примененном при выводе плотности состояний для фононов, то можно записать в виде

$$D(\varepsilon) = \frac{2V}{(2\pi)^3} \int \frac{dS_\varepsilon}{|\text{grad}_k \varepsilon|}$$

Теплоемкость электронного газа

$$\frac{1}{2}k_B T$$

$$\frac{3}{2}k_B$$

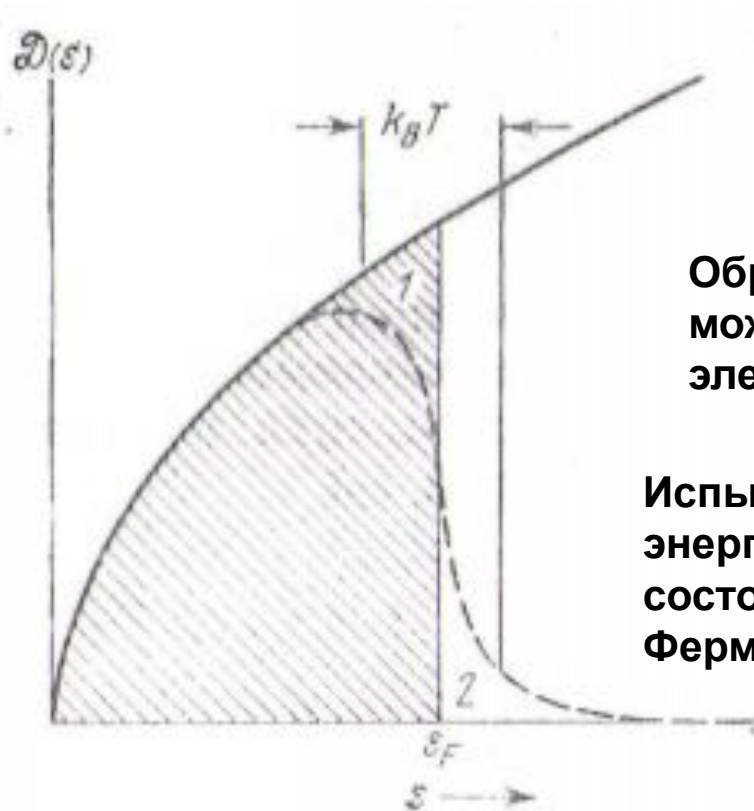
$$C_V = C_g + C_e$$

$$\frac{3}{2}k_B T$$

$$E_e^{кл} = N_A \frac{3}{2} k_B T = \frac{3}{2} RT$$

$$C_e^{кл} = \frac{3}{2} R$$

$$C_V = 3R + \frac{3}{2} R$$



Обратившись к функции плотности состояний $D(\varepsilon)$, можно качественно объяснить теплоемкость электронного газа Ферми.

Испытывают тепловое возбуждение и приобретают энергию $\sim k_B T$ лишь электроны, находящиеся в состояниях с энергией в интервале $k_B T$ вблизи уровня Ферми.

Тепловое возбуждение при повышении температуры

от 0 до T может испытать только часть электронов порядка отношения T / T_F

Число электронов, испытывающих тепловое возбуждение, равно $\Delta N \approx N \frac{T}{T_F}$

Каждый из NT / T_F электронов обладает избыточной тепловой энергией порядка $k_B T$, а полная энергия теплового возбуждения электронов составляет величину порядка

$$\Delta E \approx \frac{NT}{T_F} k_B T$$

Теплоемкость электронного газа равна

$$C_e = \frac{\partial \Delta E}{\partial T} \approx N k_B \frac{T}{T_F}$$

Таким образом электронная теплоемкость $\sim T$; при комнатной температуре C_e много меньше значения $\frac{3}{2} N k_B$, которое дает классическая теория, примерно в 100 раз.

Теплоемкость электронного газа

$$k_B T \ll \varepsilon_F$$

Полное изменение энергии системы электронов представим в виде двух частей:

$$\Delta E = \int_0^{\infty} f(\varepsilon) \varepsilon D(\varepsilon) d\varepsilon - \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon D(\varepsilon) d\varepsilon$$

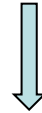
$$N = \int_0^{\infty} f(\varepsilon) D(\varepsilon) d\varepsilon$$

$$\varepsilon_F N = \varepsilon_F \int_0^{\infty} f(\varepsilon) D(\varepsilon) d\varepsilon$$

Теплоемкость электронного газа

$$C_e = \frac{\partial \Delta E}{\partial T} = \int_0^{\infty} \varepsilon D(\varepsilon) \frac{\partial f}{\partial T} d\varepsilon$$

$$0 = \varepsilon_F \frac{\partial N}{\partial T} = \int_0^{\infty} \varepsilon_F D(\varepsilon) \frac{\partial f}{\partial T} d\varepsilon$$



$$C_e = \int_0^{\infty} (\varepsilon - \varepsilon_F) D(\varepsilon) \frac{\partial f(\varepsilon)}{\partial T} d\varepsilon$$

При низких температурах ($k_B T / \varepsilon_F < 0,01$), для которых и ведется рассмотрение, производная $\partial f(\varepsilon) / \partial T$ велика только при энергиях близких к ε_F , и поэтому вместо функции $D(\varepsilon)$ можно взять ее значение при $\varepsilon = \varepsilon_F$ и вынести ее из под знака интеграла; в результате получим:

$$C_e \approx D(\varepsilon_F) \int_0^{\infty} (\varepsilon - \varepsilon_F) \frac{\partial f(\varepsilon)}{\partial T} d\varepsilon$$

Теплоемкость электронного газа

В приближении первого порядка по температуре в выражении для функции распределения Ферми - Дирака химический потенциал можно заменить постоянной величиной $\varepsilon_F = \mu(0)$.

$$x = \varepsilon - \varepsilon_F / k_B T$$

$$\frac{\partial f(\varepsilon)}{\partial T} = \frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{k_B T^2} \frac{\exp\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{k_B T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{k_B T}\right) + 1\right]^2} \implies C_e \approx D(\varepsilon_F) k_B^2 T \int_{-\varepsilon_F/k_B T}^{\infty} x^2 \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} dx$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^2 \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} dx = \frac{\pi^2}{3} \implies C_e = D(\varepsilon_F) k_B^2 T \frac{\pi^2}{3} = \frac{1}{3} \pi^2 D(\varepsilon_F) k_B^2 T$$

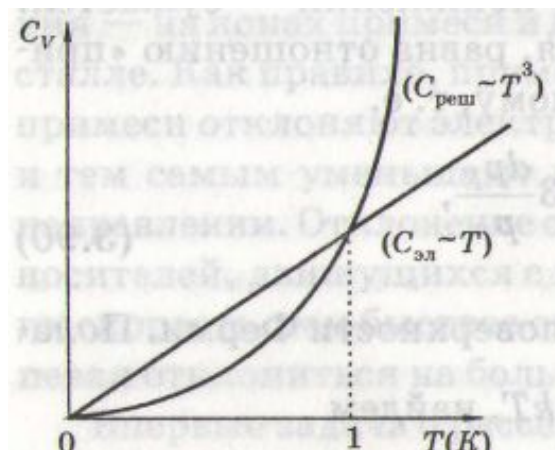
Для свободного электронного газа получим выражение $D(\varepsilon_F) = \frac{dN}{d\varepsilon_F} = \frac{3}{2} \frac{N}{\varepsilon_F}$, для теплоемкости

$$C_e = \frac{1}{2} \pi^2 N k_B \frac{k_B T}{k_B T_F} = \frac{1}{2} \pi^2 N k_B \frac{T}{T_F}$$

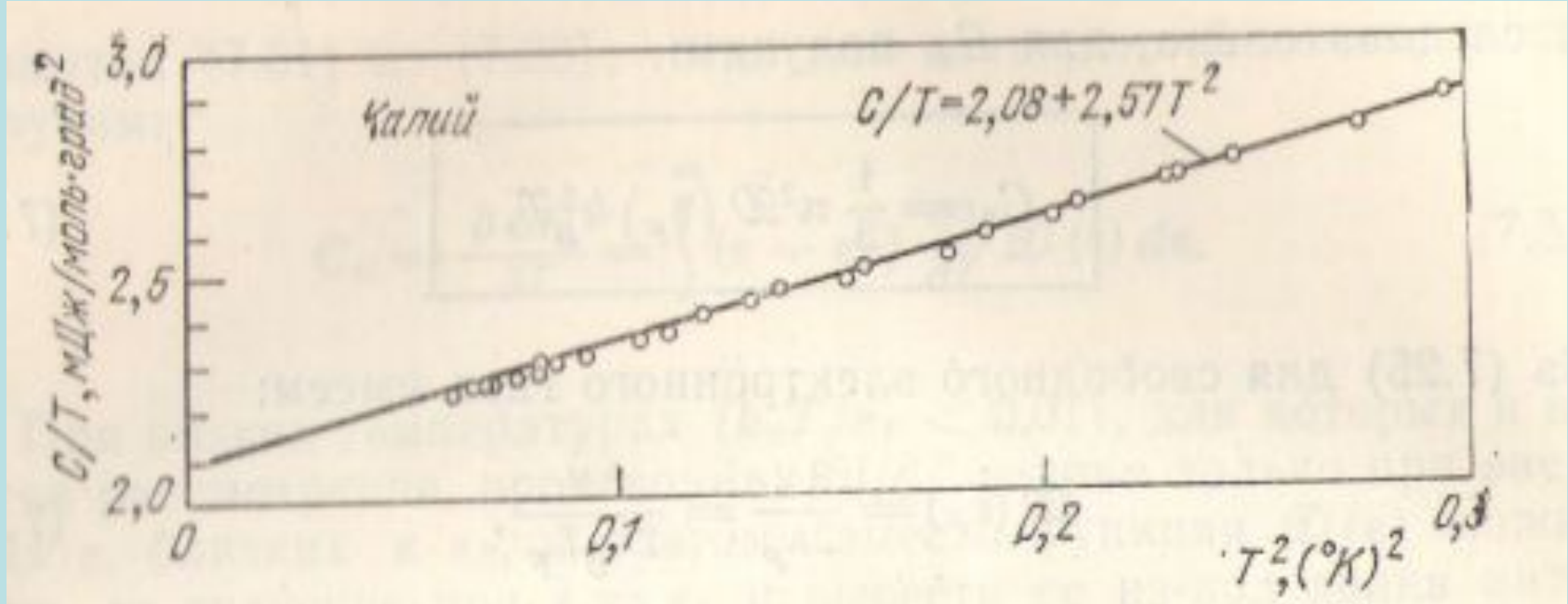
$$\frac{C_e}{C_e^{кл}} = \frac{\frac{1}{2} \pi^2 N k_B \frac{T}{T_F}}{\frac{3}{2} k_B N_A} = \frac{1}{3} \pi^2 \nu \frac{T}{T_F} = \frac{1}{3} \pi^2 \nu \frac{k_B T}{\varepsilon_F}$$

Так как электронный газ в металлах является вырожденным, термическому возбуждению даже в области высоких температур подвергается лишь незначительная доля свободных электронов ($\sim 1\%$); остальные электроны энергию не поглощают.

Теплоемкость решетки с понижением температуры падает $\sim T^3$ и вблизи абсолютного нуля может оказаться столь малой, что основное значение может приобрести C_e , которая с понижением температуры падает значительно медленнее ($C_e \sim T$).



Экспериментальные данные по электронной теплоемкости металлов



$$C = AT + BT^3$$

$$C_V / T = A + BT^2$$

Электропроводность и закон Ома

На электрон в электрическом поле $\vec{E}$ и магнитном поле $\vec{B}$ действует сила $\vec{F}$, равная $-e(\vec{E} + \frac{1}{c}\vec{v} \times \vec{B})$, поэтому уравнение движения электрона имеет вид

$$\vec{F} = m \frac{d\vec{v}}{dt} = \hbar \frac{d\vec{k}}{dt} = -e(\vec{E} + \frac{1}{c}\vec{v} \times \vec{B})$$

В отсутствие столкновений внешнее электрическое поле однородно смещает все точки сферы Ферми в k -пространстве.

Под действием постоянной силы, действующей в течение промежутка времени δt , каждый электрон с волновым вектором $\vec{k}$ получает приращение $\delta \vec{k} = F \delta t / \hbar$

Это эквивалентно смещению сферы Ферми, как целого, на расстояние $\delta \vec{k}$.
Теперь полный импульс равен $N \hbar \delta \vec{k}$ (до включения поля суммарный импульс электронов был равен нулю).

Включение постоянного внешнего поля увеличивает энергию системы на величину $N(\hbar \delta \vec{k})^2 / 2m$.

Интегрируя верхнее выражение при $\vec{B} = 0$, получим: $\vec{k}(t) = \vec{k}(0) - \frac{e\vec{E}}{\hbar} t$

$$\delta \vec{k} = -e\vec{E} \delta t / \hbar$$

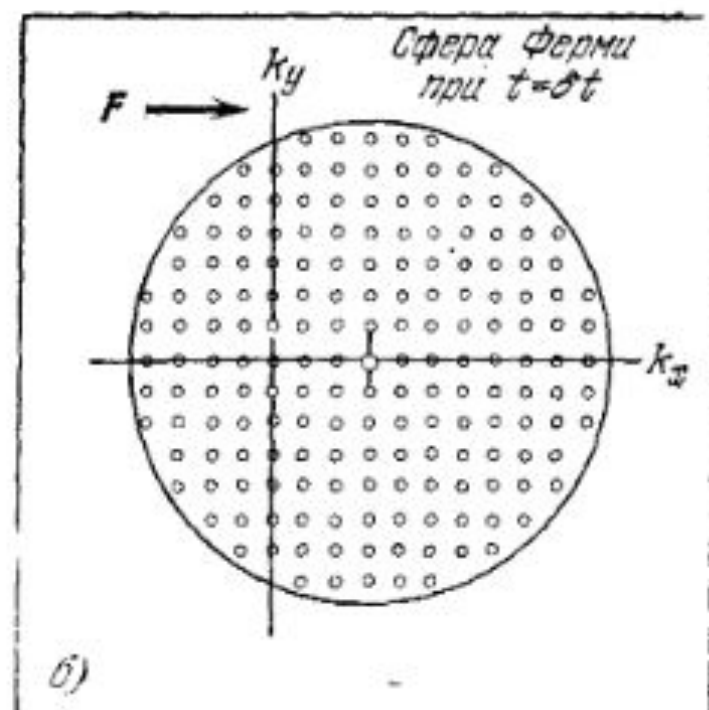
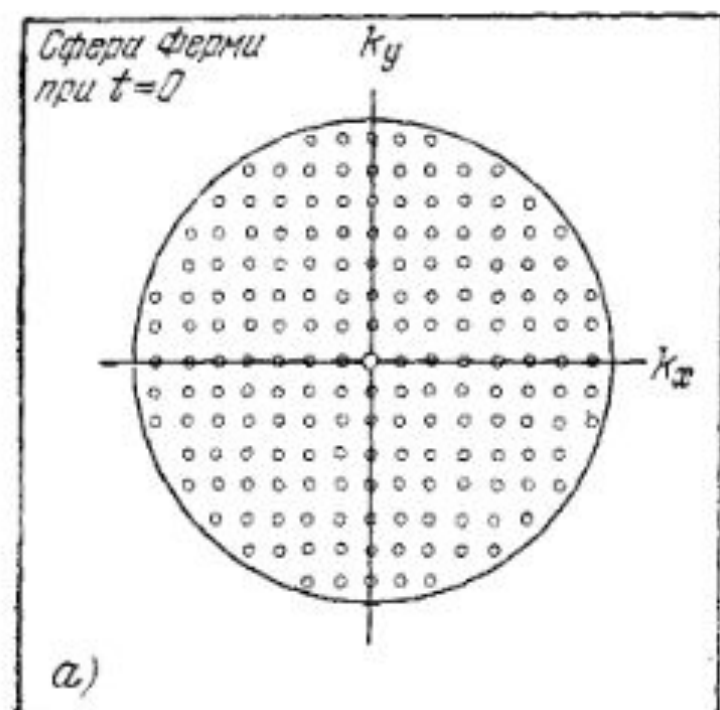


Рис. 7.10. а) Двумерная схема поверхности Ферми (светлые точки изображают точки в $\mathbf{k}$ -пространстве, т. е. разрешенные состояния, занятые электронами), когда электронный газ находится в наинизшем энергетическом состоянии (при 0°K). Суммарный полный импульс равен нулю, поскольку для каждого занятого состояния с волновым вектором $\mathbf{k}$ имеется занятое состояние с волновым вектором $-\mathbf{k}$. б) Под действием постоянной силы $\mathbf{F}$, действующей в течение промежутка времени δt , каждый электрон, находившийся до включения силы в состоянии с волновым вектором $\mathbf{k}$, изменит свое состояние так, что его волновой вектор увеличится на $\delta \mathbf{k} = \mathbf{F} \delta t / \hbar$. Это эквивалентно смещению сферы Ферми, как целого, на «расстояние» $\delta \mathbf{k}$. Теперь полный импульс равен $N \hbar \delta \mathbf{k}$, если число имеющихся в системе электронов равно N . Включение постоянного внешнего поля (силы $\mathbf{F}$) увеличивает энергию системы на величину $N (\hbar \delta \mathbf{k})^2 / 2m$.

Если среднее время между столкновениями равно τ , то стационарное в данном поле смещение сферы Ферми δk равно; $\delta k = -eE\tau / \hbar$
 Для приращения скорости δv имеем:

$$\delta v = -eE\tau / m$$

Если в единице объема мы имеем n электронов, каждый с зарядом $q=-e$, то в постоянном электрическом поле E плотность тока, вызванного полем, равна

$$j = nq\delta v = ne^2\tau E / m$$

Это выражение имеет форму закона Ома:

$$j = \sigma E$$

следовательно, имеем для σ :

$$\sigma = ne^2\tau / m$$

Удельное сопротивление есть величина, обратная электропроводности, т.е.

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{m}{ne^2\tau}$$

Средняя длина свободного пробега электронов проводимости

$$l = v_F \tau$$

Экспериментальные данные об электросопротивлении металлов

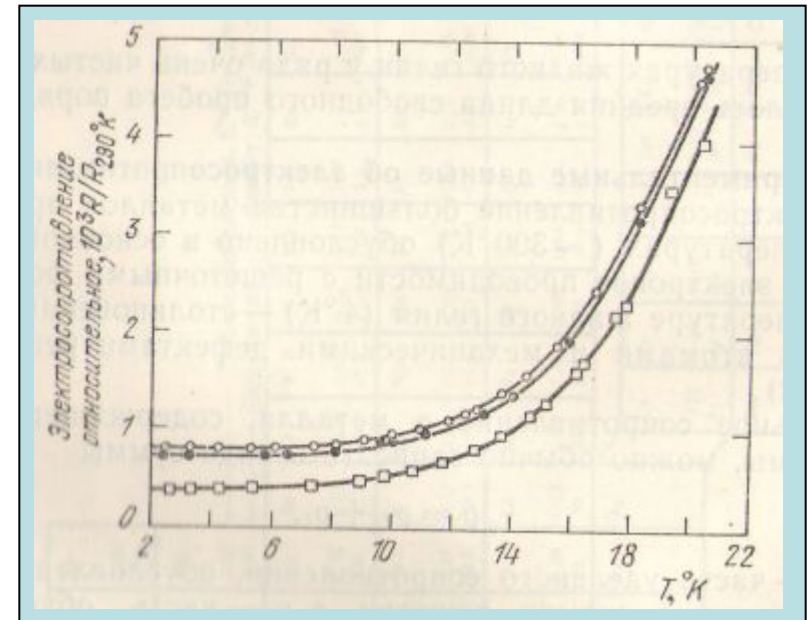
Электросопротивление большинства металлов при комнатных температурах обусловлено в основном столкновениями электронов проводимости с решеточными фононами, а при температуре жидкого гелия – столкновениями с примесными атомами и дефектами решетки.

$$\rho = \rho_g + \rho_i$$

Если концентрация примесных атомов мала, то ρ_i не зависит от температуры (правило Матиссена).

Результаты измерений трех образцов Na: остаточное сопротивление меняется от образца к образцу, тогда как сопротивление, обусловленное тепловым движением атомов решетки, не зависит от образца.

Фононный вклад в ρ_g в металлах:
при высоких температурах $\rho_g \sim T$,
при $T \ll \theta_D \implies \rho_g \sim T^5$



Теплопроводность металлов

Коэффициент теплопроводности газов $\chi = \frac{1}{3} C_V v l$ $\varepsilon_F = \frac{1}{2} m v_F^2$

Теплопроводность газа Ферми $\chi_e = \frac{\pi^2}{3} \frac{n k_B^2 T}{m v_F^2} \cdot v_F \cdot l = \frac{\pi^2 n k_B^2 T \tau}{3 m}$

В чистых металлах теплопроводность обусловлена в основном электронами при любых температурах. В металлах с примесями, а также неупорядоченных сплавах вклад фононов в теплопроводность может быть сравним с вкладом электронов.

Закон Видемана-Франца

Для металлов при не очень низких температурах отношение коэффициента теплопроводности к удельной электрической проводимости прямо пропорционален $\sim T$.

$$\frac{\chi}{\sigma} = \frac{\pi^2 n k_B^2 T \tau}{3 m n e^2 \tau / m} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 T$$

число Лоренца $L = \frac{\chi}{\sigma T} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2$

Свободный электронный газ во внешних полях

Статическая реакция электронного газа сводится к электростатическому экранированию кулоновского взаимодействия. Динамическая реакция электронного газа проявляется в типичном для металлов отражении света и в возбуждении плазмонов – форме коллективного движения электронного газа.

Уравнение Максвелла, учитывающие диэлектрическую реакцию среды, записывается в виде

$$\text{rot } \vec{H} = \sigma \vec{E} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}, \quad (3.1)$$

где $\vec{D}$ - электростатическая индукция ($\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$); $\text{rot } \vec{H} = \sigma \vec{E} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}$, $\vec{P}$ - поляризация (дипольный электрический момент единицы объема). Первое слагаемое $\sigma \vec{E}$ обусловлено смещением свободных электронов, $\frac{\partial \vec{D}}{\partial t}$ - смещением связанных зарядов.

Свободный электронный газ во внешних полях

Диэлектрическая функция свободного электронного газа

Уравнение движения свободного электрона в электрическом поле

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -eE$$

Если x и E периодические функции времени $e^{-i\omega t}$, получим

$$x = \frac{eE}{m\omega^2}$$

Дипольный момент электрона $p = -ex = -\frac{e^2 E}{m\omega^2}$

Поляризация (дипольный момент единицы объема) $P = -nex = -\frac{ne^2 E}{m\omega^2}$

Диэлектрическая функция при частоте ω

$$\varepsilon(\omega) = \frac{D(\omega)}{\varepsilon_0 E(\omega)} = 1 + \frac{P}{\varepsilon_0 E(\omega)}$$

Диэлектрическая функция свободного электронного газа

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{ne^2}{\varepsilon_0 m \omega^2}$$

Диэлектрическая функция свободного электронного газа

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}$$

Плазменная частота $\omega_p^2 = \frac{ne^2}{\varepsilon_0 m}$

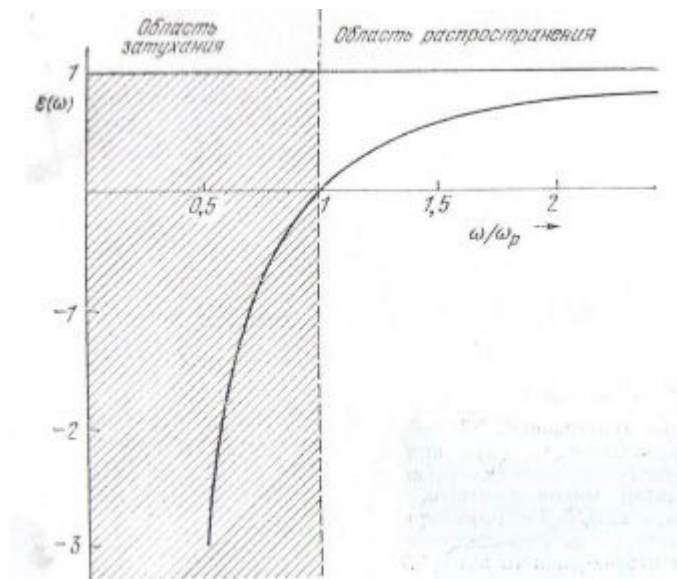
Зависимость диэлектрической функции от частоты

Электромагнитные волны распространяются лишь при $\varepsilon(\omega) > 0$. Когда $\varepsilon(\omega) < 0$ (отрицательна), то электромагнитные волны отражаются от среды.

Плазменной частоте ω_p соответствует длина волны

$$\lambda_p = 2\pi c / \omega_p$$

Электромагнитное излучение будет распространяться в среде только в том случае, если в свободном пространстве длина волны этого излучения будет меньше λ_p .



Свободный электронный газ во внешних полях

Распространение электромагнитных волн в плазме (поперечные оптические моды)

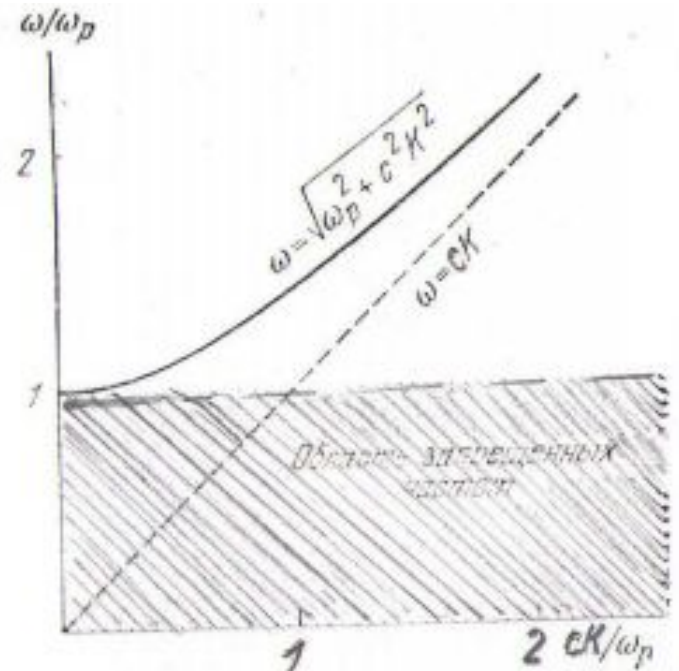
Дисперсионный закон для электромагнитных волн $\omega^2 \varepsilon(\omega) = c^2 k^2$ не дает волновых решений для отрицательной диэлектрической проницаемости. Волны падающие на такую среду полностью отражаются.

Электронный газ действует как частотный фильтр. Он становится прозрачным лишь для волн с частотами $\omega > \omega_p$.

Дисперсионный закон для поперечных электромагнитных волн в плазме принимает вид $\omega^2 = \omega_p^2 + c^2 k^2$

Оценки, сделанные на основе приведенных выше результатов, показывают, что простые металлы должны отражать свет в видимой части спектра и быть прозрачными в ультрафиолетовой области спектра.

Экспериментально это было установлено Вудом.



Свободный электронный газ во внешних полях

Распространение электромагнитных волн в плазме (продольные оптические моды)

Нули диэлектрической функции $\varepsilon(\omega_L) = 0$ определяют частоты продольных оптических мод ω_L .

Сместим в тонкой металлической пластине электронный газ как целое на расстояние u относительно положительного ионного фона. В результате смещения возникнет поверхностный заряд, который создает электрическое поле $E = neu / \varepsilon_0$.

Уравнение движения единицы объема электронного газа запишется в виде

$$nm \frac{d^2 u}{dt^2} = -neE = -n^2 e^2 u / \varepsilon_0$$
$$\Downarrow$$
$$\frac{d^2 u}{dt^2} + \omega_p^2 u = 0; \quad \omega_p = \left(\frac{ne^2}{m\varepsilon_0} \right)^{1/2}$$

Плазменные колебания в металлах есть коллективные продольные возбуждения газа электронов проводимости с частотой ω_p . Квант энергии плазменных колебаний называется плазмоном.

Энергия плазмонов 3 – 30 эВ. Время жизни плазмона $\tau \sim 10^{-16}$ с.

Свободный электронный газ во внешних полях

Электростатическое экранирование

Приближенное описание электростатического экранирования можно осуществить с помощью уравнения Пуассона:

$$\nabla^2 \varphi(r) = \frac{e}{\varepsilon_0} [n(r) - n_0]$$

Составим другое уравнение, связывающее электростатический потенциал $\varphi(r)$ с концентрацией электронов, исходя из того, что электрохимический потенциал электронного газа при равновесии должен сохранять постоянную величину независимо от положения.

В той части образца, где $\varphi(r) = 0$, электрохимический потенциал связан с однородной концентрацией (при $T = 0$) соотношением

$$\mu = \varepsilon_F^0 = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n_0)^{2/3}$$

В той области образца, где электростатический потенциал равен $\varphi(r)$, для электрохимического потенциала имеем:

$$\mu = \varepsilon_F(r) - e\varphi(r) \approx \frac{\hbar^2}{2m} [3\pi^2 n(r)]^{2/3} - e\varphi(r)$$

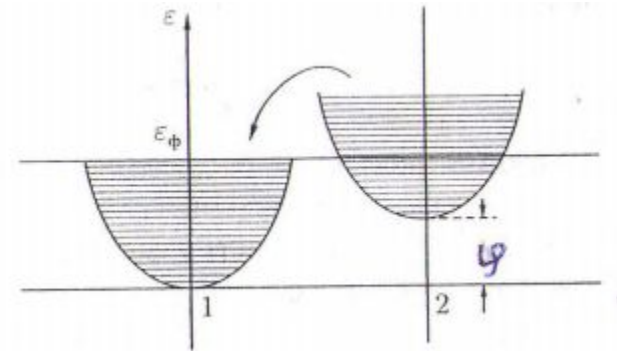
Свободный электронный газ во внешних полях

Электростатическое экранирование

Постоянство электрохимического потенциала приводит к выражению

$$\frac{\hbar^2}{2m} [3\pi^2 n(r)]^{2/3} - e\varphi(r) = \frac{\hbar^2}{2m} [3\pi^2 n_0]^{2/3}$$

Качественный смысл приведенного выражения иллюстрируется на рисунке:



показаны две точки, взятые в электронном газе, отличающиеся на локальный потенциал $\varphi(r)$. Распределение Ферми в точке (2) сдвинуто на величину потенциальной энергии $e\varphi(r)$. Чтобы уровень сохранил свое значение, необходимо, чтобы изменилась плотность электронов в окрестности точки (2).

При разложении приведенного выражения в ряд Тейлора, получим:

$$\frac{d\epsilon_F}{dn_0} [n(r) - n_0] \approx e\varphi(r) \implies n(r) - n_0 \approx \frac{3}{2} n_0 \frac{e\varphi(r)}{\epsilon_F}$$

Подставляя $n(r) - n_0$ в уравнение Пуассона, получим:

$$\nabla^2 \varphi = \frac{3 n_0 e^2}{2 \epsilon_0 \epsilon_F} \varphi = \lambda^2 \varphi \quad \lambda^2 = \frac{3 n_0 e^2}{2 \epsilon_0 \epsilon_F}$$

Свободный электронный газ во внешних полях

Электростатическое экранирование

Мы ищем потенциал, обладающий сферической симметрией

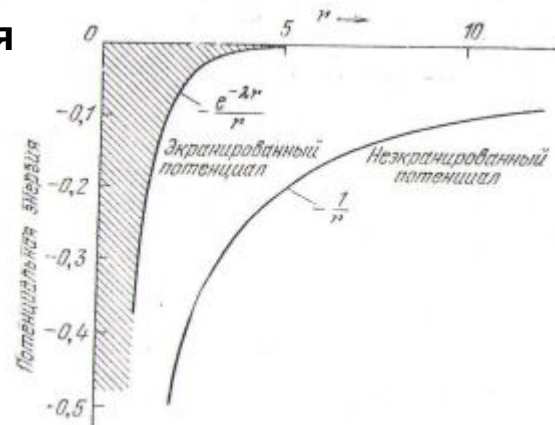
$$\left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} \right) \varphi(r) = \lambda^2 \varphi(r)$$

Потенциал, удовлетворяющий этому уравнению, имеет вид

$$\varphi(r) = \frac{qe^{-\lambda r}}{r}$$

и называется экранированным кулоновским потенциалом.

Длина экранирования определяется как величина, обратная постоянной λ . Например, в меди концентрация электронов равна $n_0 \approx 8,5 \cdot 10^{23}$ электрон / см³, а длина экранирования $\frac{1}{\lambda} = 0,55$ Å.



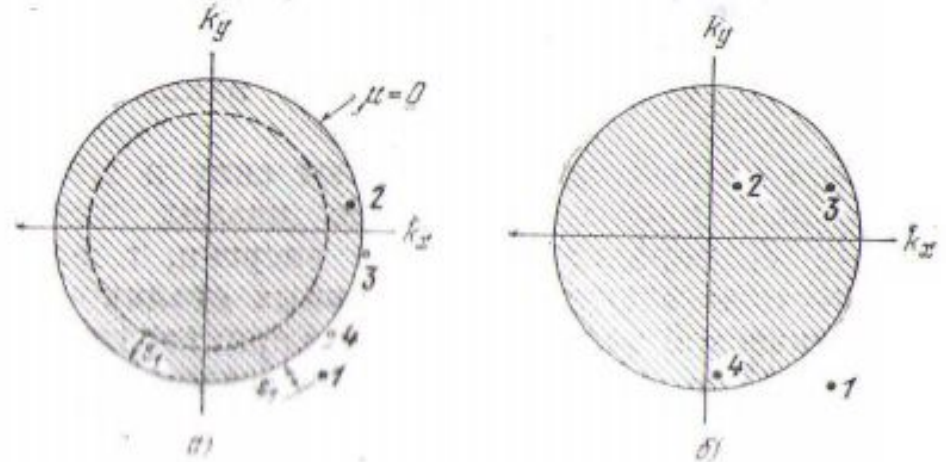
Свободный электронный газ во внешних полях

Электрон-электронные столкновения

В металле электроны проводимости находятся на расстоянии 1-3 Å друг относительно друга, проходят расстояния от 10^4 Å (при комнатной температуре) до 10 см (при 1 К) не сталкиваясь. Это обусловлено двумя обстоятельствами. Первое – принцип Паули, второе – экранирование кулоновского взаимодействия.

Оценим влияние принципа Паули в случае двухчастичного столкновения $1+2 \rightarrow 3+4$.

Эта схема описывает столкновение электрона в возбужденном состоянии 1 с электроном в состоянии 2 внутри сферы Ферми рис. а) и невозможность столкновения рис. б).



Закон сохранения энергии требует, чтобы $|\varepsilon_2| < \varepsilon_1$ так как в противном случае условие $\varepsilon_3 + \varepsilon_4 = \varepsilon_1 + \varepsilon_2$ не может быть выполнено.

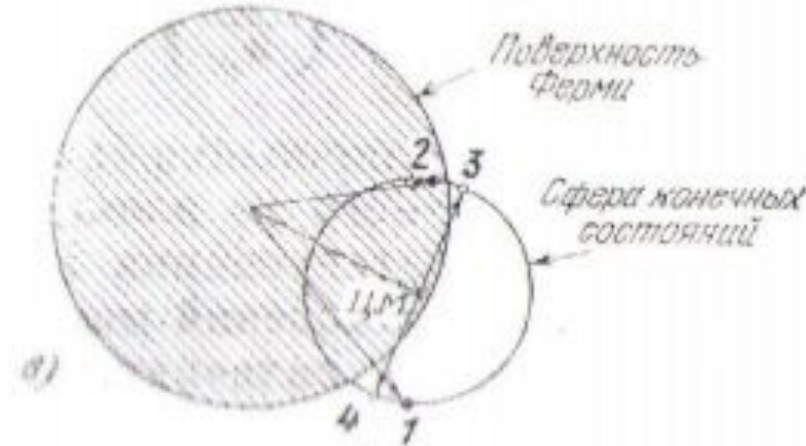
Это означает, что столкновения возможны в том случае, если состояние 2 лежит внутри слоя толщиной ε_1 внутри поверхности Ферми.

Свободный электронный газ во внешних полях

Электрон-электронные столкновения

Подходящей мишенью для электрона 1 является не любой электрон, а лишь электрон из заполненного слоя, в котором число электронов составляет долю $\sim \varepsilon_1 / \varepsilon_F$ всего их числа.

Даже если электрон-мишень 2 находится в нужном слое, лишь небольшая часть конечных состояний совместима с законами сохранения энергии и импульса и допустима по принципу Паули. Это обстоятельство уменьшает допустимое количество еще на множитель $\varepsilon_1 / \varepsilon_F$ (рис. в).



Если ε_1 порядка $k_B T$, то уменьшение частоты электрон-электронных столкновений относительно классической величины будет характеризоваться множителем $(k_B T / \varepsilon_F)^2$, а для эффективного сечения столкновений получим выражение

$$\sigma_{el-el} \approx \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \sigma_0$$

Численные расчеты показывают, что эффективное сечение столкновения σ_0 между электронами с учетом экранирования порядка 10^{-15} см^2 .

При комнатной температуре $k_B T / \varepsilon_F \approx 10^{-2}$, а следовательно $\sigma \sim 10^{-4} \sigma_0 \sim 10^{-19} \text{ см}^2$

Средняя длина свободного пробега при комнатной температуре для электрон-электронных столкновений равна по порядку величины 10^{-4} см ($l_{el-el} \approx 1/n\sigma$). Эта величина на порядок больше, чем средняя длина свободного пробега для электрон-фононного взаимодействия при комнатной температуре. Это значит, что электроны сталкиваются преимущественно с фононами.

Таким образом, принцип Паули дает ответ на один из центральных вопросов теории металлов: почему электроны проходят в металле такие большие расстояния, не сталкиваясь между собой.

Свободный электронный газ во внешних полях

Движение в магнитном поле

Под действием силы $\vec{F}$ все точки сферы Ферми испытывают смещение в $\vec{k}$ - пространстве на $\delta\vec{k}$; уравнение движения имеет вид:

$$\frac{d\vec{p}}{dt} = -\frac{\vec{p}}{\tau} + \vec{F} \quad \text{или} \quad \vec{F} = m \left(\frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau} \right) \delta\vec{k}$$

Слагаемое $m(d/dt)\delta\vec{k}$ описывает ускорение свободной частицы, а эффект столкновений (аналог трения) описывается членом $m\delta\vec{k}/\tau$.

В однородном магнитном поле на каждый электрон действует сила Лорентца

$$\vec{F} = -e \left(\vec{E} + \frac{1}{c} \vec{v} \times \vec{B} \right)$$

Поскольку $m\delta\vec{v} = m\delta\vec{k}$, то уравнение движения примет вид

$$m \left(\frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau} \right) \delta\vec{v} = -e \left(\vec{E} + \frac{1}{c} \delta\vec{v} \times \vec{B} \right)$$

Приращение скорости $\delta\vec{v}$ представляет собой среднее значение взятое по поверхности Ферми.

Движение в магнитном поле

Циклотронная частота

Рассмотрим уравнение движения для случая, когда поле $\vec{B}$ направлено вдоль оси z . Для простоты положим $\vec{E} = 0$, а $\tau \rightarrow \infty$. Уравнение движения в компонентах по осям x и y , примет вид

$$m \frac{d}{dt} \delta v_x = -\frac{eB}{c} \delta v_y; \quad m \frac{d}{dt} \delta v_y = \frac{eB}{c} \delta v_x$$

Решения этой системы уравнений имеют вид

$$\delta v_x = v_0 \cos \omega_c t; \quad \delta v_y = v_0 \sin \omega_c t,$$

где частота ω_c и есть циклотронная частота для свободного электрона

$$\omega_c = \frac{eB}{mc}$$

Амплитудное значение скорости v_0 не является скоростью Ферми; это просто какое-то значение начальной дрейфовой скорости электрона на поверхности Ферми.

Для свободного электрона в поле 10 кГс получим: $\omega_c = 1,76 \cdot 10^{11}$ рад/сек. Если время релаксации равно $2 \cdot 10^{-14}$ сек при температуре 300 К и $2 \cdot 10^{-9}$ сек при 4 К, то для Cu имеем соответственно $\omega_c \tau = 3,5 \cdot 10^{-3}$ и $3,5 \cdot 10^2$.

Циклотронная орбита при комнатной температуре никогда не может сформироваться, а при гелиевых температурах электрон до столкновения проходит по орбите много витков.

Движение в магнитном поле

Статическое магнетосопротивление

В постоянном магнитном поле, направленном по оси z , уравнение движения электронов имеет вид

$$m\left(\frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau}\right)\delta v_x = -e\left(E_x + \frac{B}{c}\delta v_y\right); \quad m\left(\frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau}\right)\delta v_y = -e\left(E_y - \frac{B}{c}\delta v_x\right);$$
$$m\left(\frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau}\right)\delta v_z = -eE_z.$$

В стационарных условиях производная по времени равна нулю, и уравнение движения получим в виде:

$$\delta v_x = -\frac{e\tau}{m}E_x - \omega_c\tau\delta v_y; \quad \delta v_y = -\frac{e\tau}{m}E_y + \omega_c\tau\delta v_x; \quad \delta v_z = -\frac{e\tau}{m}E_z.$$

Решая эту систему уравнений относительно δv_x и δv_y , получим

$$\delta v_x = -\frac{e\tau/m}{1 + (\omega_c\tau)^2}(E_x - \omega_c\tau E_y),$$

$$\delta v_y = -\frac{e\tau/m}{1 + (\omega_c\tau)^2}(E_y + \omega_c\tau E_x).$$

Движение в магнитном поле

Статическое магнетосопротивление

Плотность тока для электронов описывается соотношением

$$\vec{J} = n(-e)\delta\vec{v}.$$

Для компонент вектора плотности электрического тока соответственно имеем:

$$J_x = \sigma_{xx}E_x + \sigma_{xy}E_y = \frac{\sigma_0}{1 + (\omega_c\tau)^2}(E_x - \omega_c\tau E_y),$$

$$J_y = \sigma_{yx}E_x + \sigma_{yy}E_y = \frac{\sigma_0}{1 + (\omega_c\tau)^2}(\omega_c\tau E_x + E_y), \quad J_z = \sigma_{zz}E_z.$$

Здесь $\sigma_0 = ne^2\tau / m$. Плотность тока можно записать в матричной форме

$$\begin{pmatrix} J_x \\ J_y \\ J_z \end{pmatrix} = \frac{\sigma_0}{1 + (\omega_c\tau)^2} \begin{pmatrix} 1 & -\omega_c\tau & 0 \\ \omega_c\tau & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 + (\omega_c\tau)^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix}$$

Диагональные элементы тензора проводимости σ_{xx} и σ_{yy} , характеризующие эффект магнетосопротивления, при увеличении величины магнитного поля монотонно убывают. Недиагональные элементы σ_{xy} и σ_{yx} при увеличении величины магнитного поля сначала возрастают, а затем убывают.

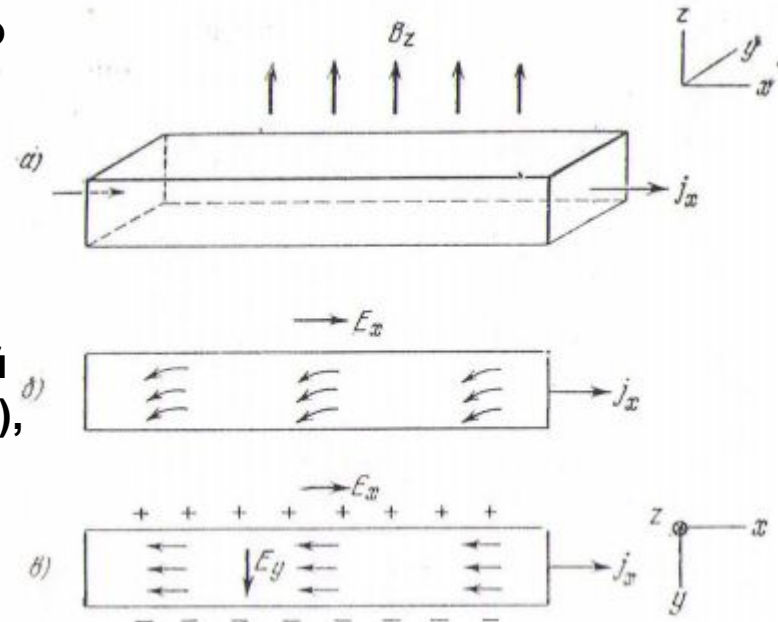
Движение в магнитном поле

Эффект Холла

Рассмотрим образец в виде бруска, помещенного в продольное электрическое поле и поперечное магнитное поле.

Схема б): при приложении внешнего электрического поля электроны сразу приобретают некую дрейфовую скорость. Отклонение электронов к оси $-y$ вызывается действием магнитного поля.

Электроны накапливаются на одной грани бруска (отрицательный заряд), а на противоположной грани «обнажившиеся» положительные ионы приводят к накоплению положительного заряда.



Этот процесс продолжается до тех пор, пока образующееся поперечное электрическое поле (поле Холла) не скомпенсирует силы, действующие на электроны со стороны магнитного поля. Устанавливается стационарное состояние.

Движение в магнитном поле

Эффект Холла

Чтобы получить выражение для поля Холла воспользуемся системой уравнений, полученных для компонент плотности тока.

В рассматриваемой геометрии опыта ток не может «вытекать» из бруска в направлении оси y , то следует положить $J_y = 0$

$$E_y = -\omega_c \tau E_x = -\frac{eB\tau}{mc} E_x$$

Поле E_y называют полем Холла, а величину $R_H = \frac{E_y}{J_x B}$ постоянной Холла.

$$R_H = -\frac{eB\tau E_x / mc}{ne^2 \tau E_x B / m} = -\frac{1}{ne}$$

Для свободных электронов постоянная Холла – величина отрицательная. В некоторых металлах R_H положителен и поэтому носители должны иметь знак «+». Формула Холла позволяет определить, действительно ли все валентные электроны превращаются в электроны проводимости.

Недостатки модели свободных электронов

Коэффициент Холла константа не зависящая от температуры, времени релаксации и напряженности магнитного поля. Тем не менее он зависит от температуры и напряженности магнитного поля. В алюминии в три раза отличается от вычисленных значений R_H , сильно зависит от напряженности магнитного поля и имеет «+» знак. Лишь в щелочных металлах наблюдается хорошее согласие с расчетом.

Закон Видемана-Франца выполняется в области высоких и низких температур, а в промежуточной области величина $\chi / \sigma T$ зависит от температуры.

Температурная зависимость статической электропроводности не находит объяснения в модели свободных электронов.

Высокочастотная электропроводность. Оптические свойства металлов настолько сложно зависят от частоты, что их нельзя получить из простой диэлектрической проницаемости, к которой приводит модель. Бессмысленно пытаться объяснить цвет меди или золота, исходя из коэффициентов отражения, рассчитанных по диэлектрической проницаемости в модели свободных электронов.