

## Wykład 10

---

### Gaz Fermiego elektronów swobodnych

Wiele właściwości fizycznych metali i półprzewodników można wyjaśnić na podstawie prostego modelu gazu swobodnych elektronów, wprowadzonego w roku 1933 przez Sommerfelda i Bethego. W modelu tym elektrony walencyjne atomów metalu lub półprzewodnika przemieszczają się w obszarze próbki w sposób mniej lub więcej swobodny.

Najpierw przypomnijmy jak mechanika kwantowa opisuje ruch elektronu swobodnego. Stacjonarne równanie Schrödingera dla elektronu swobodnego ma postać

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) = E\psi \quad (10.1)$$

Rozwiązanie równania (4.1) będziemy szukali w postaci

$$\psi(\vec{r}) = A \cdot e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \equiv A \cdot \exp[i(k_x x + k_y y + k_z z)] \quad (10.2)$$

Po podstawieniu (10.2) do (10.1) znajdujemy

$$\frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \psi \equiv \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \psi = E\psi \quad (10.3)$$

Skąd dla poziomów energetycznych elektronu otrzymujemy

$$E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (10.4)$$

Ze wzoru (10.4) widzimy, że widmo energetyczne elektronu swobodnego jest widmem ciągłym. Łatwo sprawdzić, że funkcje falowe (10.2) są własnymi funkcjami operatora pędu elektronu ( $\hat{p} = -i\hbar\vec{\nabla}$ ). Istotnie

$$\hat{p}(e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}) = -i\hbar\vec{\nabla}(e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}) = \hbar\vec{k} \cdot e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (10.5)$$

A zatem dla swobodnego elektronu w stanie stacjonarnym  $E_k$  pęd elektronu jest dobrze określony i jest równy  $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ .

Ze wzoru (10.4) wynika, że powierzchnie stałej energii elektronu swobodnego ( $E_k = \text{const}$ ) są kulami w przestrzeni wektorów falowych  $\vec{k}$ . Wiemy, że w kryształach

dozwolone wektory falowe  $\vec{k}$  leżą w przedziale pierwszej strefy Brillouina i dla skończonego kryształu, zawierającego  $N$  komórek elementarnych, gęstość rozmieszczenia wektorów  $\vec{k}$  w pierwszej strefie Brillouina wynosi  $V/(2\pi)^3$ , gdzie  $V$  - objętość kryształu. Elektrony posiadają spin  $1/2$ , a zatem są cząstkami, które nazywamy *fermionami*. Dla wszystkich fermionów obowiązuje zakaz Pauliego. A to oznacza, że w stanie określonym wektorem falowym  $\vec{k}$  mogą znajdować się tylko dwa elektrony o przeciwnie skierowanych spinach. Zakaz Pauliego powoduje, że w stanie podstawowym (tj., gdy  $T = 0$ ) gazu elektronów swobodnych elektrony obsadzają kolejno poziomy energetyczne, zaczynając od poziomu z  $\vec{k} = 0$  do jakiegoś górnego poziomu. Ta górna granica, która przy  $T = 0$  oddziela stany obsadzone od stanów nie obsadzonych nazywa się *energiją Fermiego* ( $E_F^0$ ) dla zerowej temperatury. Energii Fermiego, zgodnie z (10.4) odpowiada maksymalny wektor falowy  $\vec{k}_F$ , który nosi nazwę *wektora falowego Fermiego*. Długość wektora falowego  $\vec{k}_F$  łatwo obliczyć z równania

$$\left(\frac{4\pi}{3}k_F^3\right) \cdot \left(2 \cdot \frac{V}{8\pi^3}\right) = n \cdot V \quad (10.6)$$

Tu  $n$  - koncentracja elektronów swobodnych w próbce.

Ze wzory (10.6) otrzymujemy następujący wzór na wartość  $k_F$ , która nosi nazwę *promienia kuli Fermiego*

$$k_F = (3\pi^2 \cdot n)^{1/3} \quad (10.7)$$

Po podstawieniu (10.7) do (10.4) otrzymujemy dla energii Fermiego następujący wzór

$$E_F^0 = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 \cdot n)^{2/3} \quad (10.8)$$

Energia Fermiego dla metali jest rzędu kilku  $eV$  i w normalnych temperaturach jest znacznie większa niż  $kT$ . Aby jeszcze bardziej to uwidocznić, wprowadzają pojęcie *temperatury Fermiego*:  $T_F = E_F^0 / k$ . Dla większości metali  $T_F \approx 10^4 K$ .

### Statystyka Fermiego – Diraca

Znajdziemy funkcję rozkładu  $f(E, T)$  gazu Fermiego, określającą prawdopodobieństwo obsadzenia przez elektron przy temperaturze  $T$  poziom energetyczny

$E$ . W celu otrzymania rozkładu  $f(E, T)$  przypomnimy kilku podstawowych pojęć z fizyki statystycznej.

Stan równowagowy układu fizycznego, znajdującego się tylko w kontakcie cieplnym z otoczeniem (łaźnią cieplną albo termostatem) i nie mogący wymieniać się z otoczeniem cząstkami jest opisywany rozkładem nazywanym *rozkładem kanonicznym*. Dla rozkładu kanonicznego prawdopodobieństwo tego, że energia układu wynosi  $E_n$  jest określone wzorem

$$P(E_n) = \frac{1}{Z} e^{-E_n / kT} . \quad (10.9)$$

Tu  $Z = \sum_n \exp(-E_n / kT)$  nosi nazwę *sumy statystycznej*.

Stan równowagowy układu fizycznego, znajdującego się nie tylko w kontakcie cieplnym z otoczeniem, ale mogący wymieniać się z otoczeniem cząstkami jest opisywany rozkładem nazywanym *rozkładem wielkim kanonicznym*. Niech liczba niezależnych cząstek w stanie o energii  $\varepsilon_i$  wynosi  $n_i$ . Wtedy całkowita liczba cząstek w układzie jest równa

$$N = \sum_i n_i , \quad (10.10)$$

a całkowita energia układu wynosi

$$E(N) = \sum_i \varepsilon_i n_i . \quad (10.11)$$

Dla rozkładu wielkiego kanonicznego prawdopodobieństwo tego, że układ zawierający  $N$  nierozróżnialnych cząstek ma energię  $E(N)$  jest określone wzorem

$$P(E(N)) = \frac{1}{\Xi} e^{-\beta \cdot [E(N) - \mu N]} \equiv \frac{1}{\Xi} \cdot \exp\left(-\beta \sum_i n_i (\varepsilon_i - \mu)\right) . \quad (10.12)$$

Tu  $\beta = 1/kT$  a

$$\Xi = \sum_{n_0} \cdots \sum_{n_s} \exp\left[-\beta \sum_i n_i (\varepsilon_i - \mu)\right] \quad (10.13)$$

nazywa się *wielką sumą statystyczną*. We wzorach (10.12) i (10.13)  $\mu$  jest *potencjałem chemicznym cząstek*. Sens fizyczny tego potencjału omówimy później.

Ze wzoru (10.13) wynika, że średnią energię  $\langle E \rangle$  układu oraz średnią liczbę cząstek  $\langle N \rangle$  możemy obliczyć przez wielką sumę statystyczną jako

$$\langle N \rangle = \sum_N N \cdot P(E(N)) = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} (\ln \Xi) , \quad (10.14)$$

$$\langle E \rangle = \sum_N E(N) \cdot P(E(N)) = - \frac{\partial}{\partial \beta} (\ln \Xi) + \mu \langle N \rangle . \quad (10.15)$$

Zauważmy, że wielką sumę statystyczną (10.13) możemy zapisać w postaci

$$\begin{aligned} \Xi &= \sum_{n_0} \cdots \sum_{n_\infty} \exp \left[ - \beta \sum_i n_i (\varepsilon_i - \mu) \right] \\ &= \sum_{n_0} \exp[-\beta n_0 (\varepsilon_0 - \mu)] \cdots \sum_{n_\infty} \exp[-\beta n_\infty (\varepsilon_\infty - \mu)] = \\ &= \prod_{i=0}^{\infty} \sum_{n_i} \exp[-\beta n_i (\varepsilon_i - \mu)] . \end{aligned} \quad (10.16)$$

Ze wzoru (10.16) wynika, że wielka suma statystyczna  $\Xi$  jest iloczynem wielkich sum statystycznych  $\xi_i$  obliczanych dla każdego  $i$ -go stanu oddzielnie

$$\Xi = \prod_i \xi_i ,$$

gdzie

$$\xi_i = \sum_{n_i} \exp[-\beta (\varepsilon_i - \mu) \cdot n_i] . \quad (10.17)$$

Dla bozonów (cząstek o całkowitym spinie) liczba cząstek  $n_i$  w danym stanie kwantowym może przyjmować dowolne wartości, czyli  $n_i = 0, 1, 2, 3, \dots$  i ze wzoru (10.17) natychmiast otrzymujemy

$$\xi_i = \sum_{n_i=0}^{\infty} \exp[-\beta (\varepsilon_i - \mu) \cdot n_i] = \frac{1}{1 - \exp[-\beta (\varepsilon_i - \mu)]} . \quad (10.18)$$

W przypadku fermionów (cząstek o połówkowym spinie), dla których spełniony jest zakaz Paulego, w danym stanie kwantowym może znajdować się nie więcej niż jedna cząstka, czyli  $n_i = 0, 1$ . Wobec tego dla fermionów

$$\begin{aligned}\xi_i &= \sum_{n_i=0,1} \exp[-\beta(\varepsilon_i - \mu) \cdot n_i] \\ &= 1 + \exp[-\beta(\varepsilon_i - \mu)]\end{aligned}\quad (10.19)$$

Skąd dla średniej wartości liczby fermionów w stanie  $\varepsilon_i$  otrzymujemy

$$\langle n_i \rangle \equiv f(\varepsilon_i) = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} (\ln \xi_i) = \frac{1}{1 + e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)}} \quad (10.20)$$

Rozkład (10.20) nazywa się *rozkładem Fermiego – Diraca*.

Sens potencjału chemicznego  $\mu$  w przypadku gazu elektronów swobodnych jest najlepiej widoczny w granicznym przypadku  $T = 0$ . Wtedy, jak widzieliśmy wcześniej, prawdopodobieństwo obsadzenia stanów jest przy  $T = 0$  funkcją schodkową (rys.10.1):

$f(\varepsilon_i) = 1$  dla  $\varepsilon_i \leq E_F^0$  i  $f(\varepsilon_i) = 0$  dla  $\varepsilon_i > E_F^0$ . Ze wzoru (10.20) wynika, że ten rozkład ma taką samą właściwość przy  $T = 0$ , jeżeli

$$\mu = E_F^0 \quad (10.21)$$

Ze względu na tę równość często w rozkładzie Fermiego – Diraca piszą energię Fermiego zamiast potencjału chemicznego

$$f(\varepsilon_i) = \frac{1}{1 + e^{\beta(\varepsilon_i - E_F)}} \quad (10.22)$$

Należy zwrócić uwagę, że równość (10.21) jest słuszna tylko przy  $T = 0$ , a zatem stosując w rozkładzie (10.22) zamiast  $\mu$  „poziom Fermiego” musimy pamiętać, że taki poziom Fermiego jest wtedy wielkością zależną od temperatury.

W wyższych temperaturach rozkład Fermiego – Diraca staje się rozmyty w okolicy energii Fermiego. Szerokość obszaru, na którym odchylenie rozkładu Fermiego – Diraca od funkcji schodkowej jest znaczące, jest rzędu  $2kT$  (rys.10.1). Z tego wynika, że w miarę podnoszenia temperatury próbki tylko niewielka liczba elektronów jest wzbudzona.

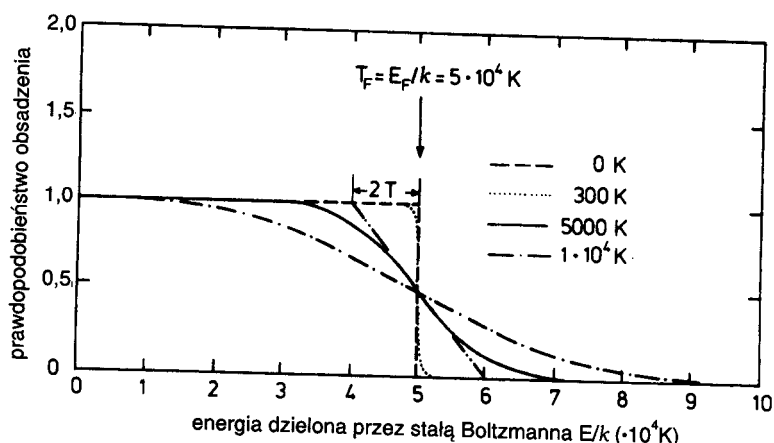
Odstępstwo w zachowaniu się gazu fermionów od klasycznego gazu cząstek Maxwella-Boltzmannna nosi nazwę *degeneracji gazu*. Parametrem degeneracji gazu  $\eta$  jest wielkość

$$\eta = \frac{\mu}{kT} \quad (10.23)$$

gdzie  $\mu$  jest potencjałem chemicznym cząstek.

Jeżeli  $\eta \ll 1$ , czyli  $\mu \ll kT$ , to łatwo wykazać, że rozkład Fermiego - Diraca przechodzi w klasyczną funkcję rozkładu Maxwella - Boltzmannna

$$P(E) = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right). \quad (10.24)$$



Rys.10.1. Funkcja rozkładu Fermiego – Diraca w różnych temperaturach

Jeżeli  $\eta \gg 1$ , czyli  $\mu \gg kT$ , to gaz cząstek Fermiego nie podlega statystyce klasycznej Maxwella-Boltzmannna. Dla metali w całym dostępnym przedziale temperatur poniżej temperatury topnienia parametr  $\eta \gg 1$ , a zatem gaz elektronowy metali jest gazem silnie zdegenerowanym. Fakt ten, jak zobaczymy później, ma istotne konsekwencje, np. dla własności cieplne metali.

### Funkcja gęstości stanów elektronów swobodnych

Jednej wartości energii elektronowej,  $E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ , odpowiada prawie nieskończona

liczba stanów elektronowych dla których  $|\vec{k}| = const$ , a kierunek wektora  $\vec{k}$  w przestrzeni wektorów falowych jest dowolny. Zdefiniujmy funkcję gęstości stanów elektronowych  $g(E)$ , taką że  $g(E)dE$  równa się liczbie stanów elektronowych o energiach leżących w przedziale  $(E, E + dE)$ . W celu wyznaczenia funkcji  $g(E)$   $g(E)$  podzielimy kulę Fermiego na warstwy sferyczne o grubości  $dk$ . Objętość takiej warstwy wynosi  $d\Omega = d(4\pi k^3 / 3) = 4\pi k^2 dk$ . Ponieważ na jeden wektor falowy w przestrzeni odwrotnej przypada objętość  $(8\pi^3 / V)$ , gdzie

$V$  - objętość kryształu), dzieląc  $d\Omega$  przez  $8\pi^3/V$  otrzymujemy liczbę wektorów falowych, znajdujących się w warstwie o promieniu  $k$  i grubości  $dk$ :

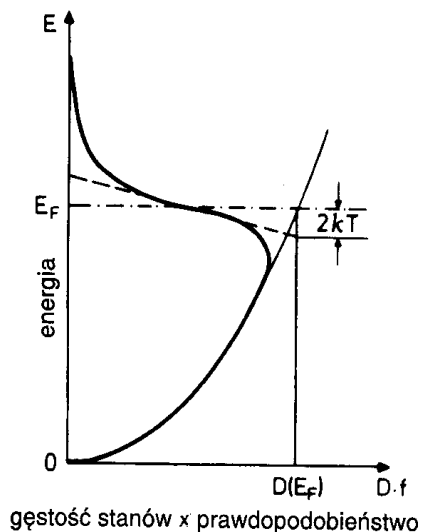
$$dn = \frac{V}{2\pi^2} k^2 dk . \quad (10.25)$$

Biorąc pod uwagę wzór  $E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$  znajdujemy

$$k^2 dk = \frac{1}{2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E} \cdot dE . \quad (10.26)$$

Po podstawieniu (10.26) do wzoru (10.25) otrzymujemy

$$dn = \frac{V}{4\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E} \cdot dE . \quad (10.27)$$



Rys.10.2. Funkcja rozkładu  $D(E)$

Ponieważ jednemu wektorowi falowemu, zgodnie z zakazem Paulego, odpowiadają dwa stany, liczba stanów elektronowych będzie w dwa razy większa, czyli  $2 \cdot dn$ . Wobec tego dla funkcji gęstości stanów elektronowych mamy (rys.4.2)

$$\begin{aligned} g(E)dE &= 2 \cdot dn = \\ &= \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E} \cdot dE \end{aligned} \quad (10.28)$$

Otrzymaliśmy, więc wzór na funkcję  $g(E)$ , która określa jak są rozłożone wzdłuż osi energii stany, które mogą być obsadzone przez elektrony. Obsadzenie tych stanów określa rozkład Fermiego – Diraca, a zatem gęstość stanów obsadzonych przez elektrony określa funkcja

$$G(E)dE = g(E)f(E)dE , \quad (10.29)$$

gdzie funkcja  $f(E)$  opisuje rozkład Fermiego - Diraca

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{\beta(E-E_F)}} . \quad (10.30)$$

### Ciepło właściwe gazu elektronów

W początkowym stadium rozwoju teorii metali jednym z najtrudniejszym problemem było wytłumaczenie ciepła właściwego metali. Zgodnie z zasadą ekwipartycji energii dowolna

punktowa cząstka powinna dawać wkład w ciepło właściwe próbki równy  $3k/2$ . A zatem dla typowej koncentracji elektronów  $n = 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  należałoby oczekiwać wkładu od elektronów przewodnictwa rzędu  $3kn/2$ . Doświadczalnie stwierdzono jednak, że wkład elektronowy jest rzędu 1% od oczekiwanej wielkości  $3kn/2$ .

Dla obliczenia ciepła właściwego gazu elektronowego znajdziemy średnią energię elektronów

$$\langle E \rangle = \int_0^{\infty} E g(E) f(E) dE = A \int_0^{\infty} E^{3/2} f(E) dE . \quad (10.31)$$

Tu

$$A = \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} . \quad (10.32)$$

Całkując (10.31) przez części, otrzymujemy

$$\langle E \rangle = A \int_0^{\infty} E^{3/2} f(E) dE = A \cdot \left[ \frac{2}{5} E^{5/2} \cdot f(E) \Big|_0^{\infty} - \frac{2}{5} \int_0^{\infty} E^{5/2} \frac{\partial f}{\partial E} dE \right] . \quad (10.33)$$

Pierwszy wyraz w (10.33) jest równy zero. W dalszym ciągu dokonamy podstawienia

$$\xi = (E - E_F) / kT . \quad (10.34)$$

Skąd

$$E = E_F + kT \cdot \xi , \quad dE = kT \cdot d\xi . \quad (10.35)$$

Pochodna  $\partial f / \partial E$  wyrażona przez nową zmienną ma postać

$$\frac{\partial f}{\partial E} = \frac{1}{kT} \frac{\partial}{\partial \xi} \left( \frac{1}{e^{\xi} + 1} \right) = - \frac{1}{kT} \frac{e^{\xi}}{(e^{\xi} + 1)^2} = - \frac{1}{kT} \frac{1}{(1 + e^{\xi})(1 + e^{-\xi})} . \quad (10.36)$$

Uwzględniając (10.34) – (10.36) znajdujemy ze wzoru (10.33)

$$\langle E \rangle = \frac{2}{5} A \int_{-E_F/kT}^{\infty} (E_F + kT \cdot \xi)^{5/2} \frac{1}{(1 + e^{\xi})(1 + e^{-\xi})} d\xi . \quad (10.37)$$

Dla metali, jak już mówiliśmy, w temperaturze pokojowej ( $T = 300K$ ,  $kT \cong 10^{-2} eV$ ) energia Fermiego  $E_F$  jest prawie w 1000 razy większa niż  $kT$ . Oznacza to, że przy zwykłych



temperaturach wzbudzona jest tylko niewielka liczba elektronów w pobliżu poziomu Fermiego i gaz elektronów w metali znajduje się w *stanie zwyrodniałym*.

Przy  $T \ll T_F = E_F / k$  możemy zapisać

$$(E_F + kT \cdot \xi)^{5/2} \approx E_F^{5/2} \left[ 1 + \frac{5}{2} \left( \frac{kT}{E_F} \cdot \xi \right) + \frac{5}{2} \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{2!} \left( \frac{kT}{E_F} \cdot \xi \right)^2 + \dots \right]. \quad (10.38)$$

Biorąc pod uwagę (10.38) ze wzoru (10.37) otrzymujemy

$$\langle E \rangle = E_0 + E_1 + E_2, \quad (10.39)$$

gdzie

$$E_0 = \frac{2}{5} A \cdot E_F^{5/2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\xi}{(1 + e^\xi)(1 + e^{-\xi})} = \frac{3^{5/3} \pi^{4/3} \hbar^2}{10m} V \cdot (n)^{5/3}, \quad (10.40)$$

$$E_1 = A \cdot E_F^{3/2} \cdot kT \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\xi d\xi}{(1 + e^\xi)(1 + e^{-\xi})} = 0, \quad (10.41)$$

$$E_2 = \frac{3}{4} A \cdot E_F^{1/2} (kT)^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\xi^2 d\xi}{(1 + e^\xi)(1 + e^{-\xi})} = \frac{3^{1/2} \pi^{2/3} m}{4\hbar^2} V \cdot (n)^{1/3} \cdot (kT)^2. \quad (10.42)$$

We wzorach (10.40) – (10.42) zamieniliśmy dolny przedział całkowania na  $(-\infty)$ , ponieważ ( $E_F / kT \gg 1$ ).

Ze wzoru (10.39) wynika, że w temperaturze bezwzględnej zera  $T = 0$  gaz elektronowy posiada energię

$$\langle E \rangle = E_0 = \frac{3^{5/3} \pi^{4/3} \hbar^2}{10m} V \cdot (n)^{5/3}. \quad (10.43)$$

Fakt ten jest zupełnie niezrozumiały z klasycznego punktu widzenia.

Korzystając ze wzoru (10.39) łatwo znaleźć wzór na ciepło właściwe gazu elektronowego

$$C_{el} = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = \gamma \cdot T, \quad (10.44)$$

gdzie współczynnik  $\gamma$  jest określony wzorem

$$\gamma = \frac{3^{1/2} \pi^{2/3} m}{2\hbar^2} V \cdot (n)^{1/3} \cdot k^2. \quad (10.45)$$

Przewidywana liniowa zależność ciepła właściwego elektronów od temperatury została potwierdzona eksperymentalnie.