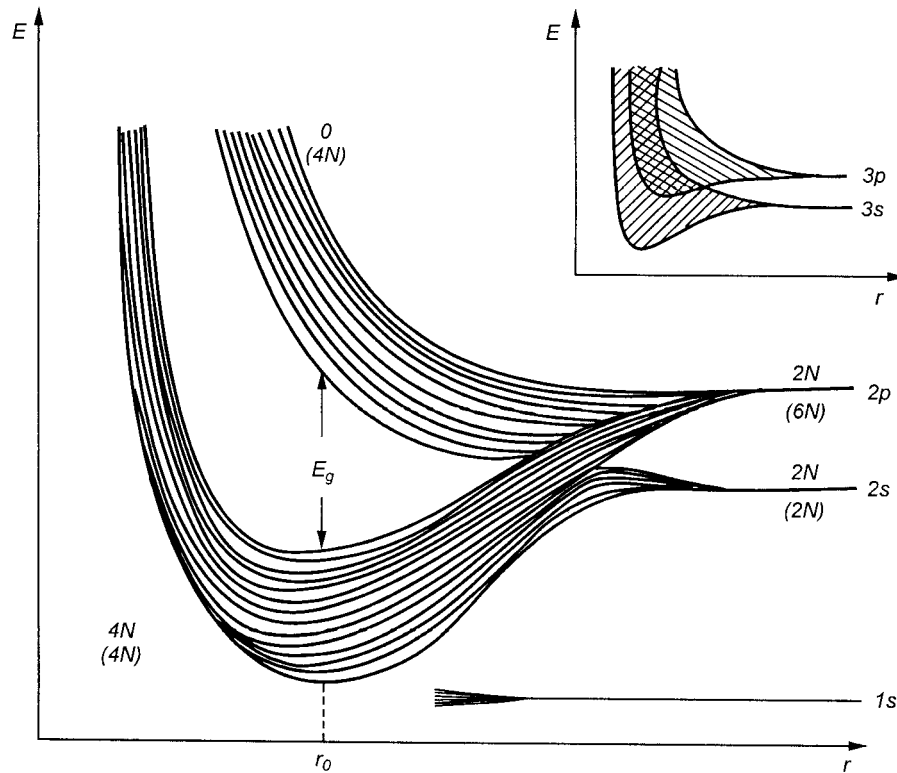


Wykład 8

Struktura pasmowa ciał stałych

W odróżnieniu od atomów i molekuł struktura poziomów energetycznych elektronów w ciałach stałych ma postać pasm. Istnienie w ciele stałym pasm energetycznych daje możliwość wytłumaczyć podział ciał stałych na metale, półprzewodniki i izolatory. Mechanizm powstawania pasm energetycznych można zrozumieć na podstawie prostych rozumowań. Przy omawianiu wiązania kowalencyjnego w molekułe H_2 złożonej z dwóch atomów wodoru, widzieliśmy, że energetyczny stan podstawowy H_2 składa się z dwóch poziomów energetycznych, które powstają z dwóch poziomów $1s$ pojedynczych atomów wodoru w wyniku oddziaływania elektronów $1s$ z jądrami atomów wodoru oraz między sobą. Można udowodnić, że w przypadku układu złożonego z N atomów wodoru energetyczny stan podstawowy będzie składał się z N blisko siebie położonych dyskretnych poziomów. Ponieważ w ciele stałym $N \approx 10^{23}$, zbiór z N blisko siebie położonych dyskretnych poziomów tworzy prawie ciągły zbiór, który nazywamy pasmem.



Rys.8.1 Schemat powstawania energetycznych pasm w ciele stałym

Ogólnie, zbliżanie do siebie N jednakowych atomów na odległość, przy której funkcje falowe ich elektronów zaczynają zachodzić na siebie, prowadzi do powstawania pasma złożonego z N blisko siebie położonych dyskretnych poziomów (rys.8.1).

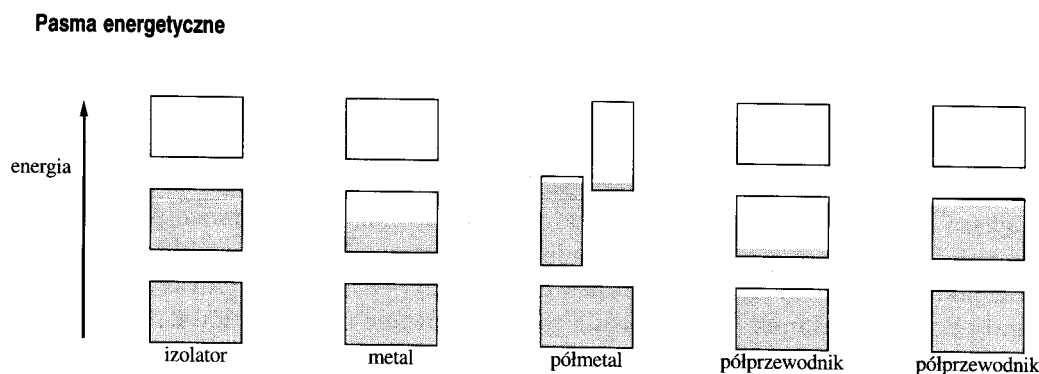
Dla uwzględnienia oddziaływań elektronów między sobą i z jonami sieci krystalicznej stosują szereg różnych przybliżeń. W *przybliżeniu silnego (albo ciasnego) wiązania* zakłada się, że energia wiązania elektronów w atomie jest znacznie większa od energii wiązania międzyatomowego. Wskutek tego elektrony są silnie zlokalizowane w sieci i w dużym stopniu zachowują własności, które miały w atomach swobodnych. Przybliżenie silnego wiązania dobrze opisuje zachowanie w ciałach stałych elektronów powłok wewnętrznych atomów. Elektrony powłok zewnętrznych są słabo związane z jądrami atomów i dla tych elektronów walencyjnych dobrym przybliżeniem jest *przybliżenie słabego wiązania*. W przybliżeniu słabego wiązania elektron jest traktowany jak prawie swobodny elektron poruszający się w słabym okresowym polu elektrycznym sieci krystalicznej.

Przewodniki, izolatory, półprzewodniki

Oddziaływania między N atomami jednego rodzaju w kryształach powodują, że poziom energetyczny E_i swobodnego atomu rozszczepi się na N stanów (rys.8.1). Stany te tworzą kwaziciągłe pasmo, które, zgodnie z zasadą Pauliego, mogą zostać obsadzone przez $2N$ elektronów. W zależności od tego jak są obsadzone poziomy różnych pasm, wszystkie ciała stałe można podzielić na *przewodniki, izolatory i półprzewodniki*.

Rozważmy dwa pasma ciała stałego (rys.8.2). Pasma dolne jest zbudowane z elektronów znajdujących się na zewnętrznych – walencyjnych powłokach atomów. To pasmo nazywa się *pasmem walencyjnym*. Pasma leżące powyżej pasma walencyjnego nazywamy *pasmem przewodnictwa*.

Oznaczmy górną wartość energii pasma walencyjnego przez E_V , a dolną wartość energii pasma przewodnictwa oznaczmy przez E_C . Jeżeli pasmo przewodnictwa jest częściowo obsadzone przez elektrony, to ciało stałe jest *przewodnikiem*. Zewnętrzne pole elektryczne wywołuje przejścia elektronów na swobodne poziome energetyczne w paśmie przewodnictwa i w ciele będzie płynął prąd. Jeżeli pasmo walencyjne jest całkowicie wypełnione, a w paśmie przewodnictwa brak swobodnych elektronów, to mamy do czynienia z *izolatorem*. Bez wzbudzenia zewnętrznego (ogrzewanie próbki, napromieniowanie, wprowadzenie domieszek i td.) izolator nie będzie przewodził prądu elektrycznego.



Rys. 8.2. Przewodniki, izolatory, półprzewodniki

Spośród przewodników i izolatorów szczególne miejsce zajmują półprzewodniki. Umownie przyjęto uważać za *półprzewodniki* substancję w których szerokość pasma wzbronionego jest mniejsza niż $\Delta E = E_C - E_V < 3eV$. Za izolatory uważa się substancję w których szerokość pasma wzbronionego jest większa od $3eV$.

Zjawiska transportu w ciałach stałych

Wiele ważnych zjawisk w ciałach stałych, takich jak przewodnictwo cieplne albo przewodnictwo elektryczne, dyfuzja cząsteczek (atomów) itd. jest związane z ruchem elektronów, cząsteczek (jonów) w ciele stałym. Zaczniemy rozważanie tych zjawisk transportu z przewodnictwa cieplnego.

Ciepłe właściwości kryształów. Prawo Dulonga – Petita. Model Einsteina.

Statystyka Bosego – Einsteina

W roku 1819 francuscy fizycy P.Dulong i A.Petita wykryli, że w temperaturach pokojowych (i wyższych) *molowe ciepło właściwe ciał stałych nie zależy od temperatury i dla wszystkich ciał jest równe $C_v = 3R$* . Tu $R = N_A k$ jest stała gazowa, k - stała Boltzmann; N_A - liczba Avogadra. Prawo Dulonga – Petita znajduje proste objaśnienie w ramach uproszczonego modelu Einsteina drgań sieci krystalicznej. Zgodnie z tym modelem energia sprężysta kryształu zawierającego N atomów składa się z energii $3N$ normalnych drgań – fononów, o tej samej częstotliwości ω . Energią każdego z fononów określona jest wzorem dla oscylatora harmonicznego

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) . \quad (8.1)$$

Ponieważ mamy do czynienia z zespołem takich samych fononów, nie możemy jednoznacznie powiedzieć, który z fononów znajduje się w określonym stanie o energii E_n . Zamiast tego możemy tylko określić prawdopodobieństwo P_n znalezienia oscylatora w stanie E_n . W mechanice statystycznej udowodniono, że prawdopodobieństwo tego, że energia oscylatora wynosi E_n jest dane *rozkładem Boltzmanna* (znanym także jako *rozkład kanoniczny*)

$$P_n = \frac{1}{Z} e^{-E_n/kT} . \quad (8.2)$$

Tu T - temperatura kryształu, a Z jest tak zwana *suma statystyczna*:

$$Z = \sum_n e^{-E_n/kT} . \quad (8.3)$$

Suma statystyczna odgrywa ważną rolę w fizyce statystycznej, ponieważ wiele wielkości statystycznych w prosty sposób wyraża się przez sumę statystyczną. Na przykład średnia wartość energii oscylatora, określona wzorem

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_n E_n e^{-\beta E_n}}{Z} , \quad (8.4)$$

gdzie $\beta = 1/kT$, może być zapisana, przez sumę statystyczną, w postaci

$$\langle E \rangle = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z . \quad (8.5)$$

Przed tym jak znaleźć średnią energią oscylatora harmonicznego, zauważmy, że ze wzoru (8.1) wynika, iż średnia energia oscylatora wynosi

$$\langle E \rangle = \hbar\omega \left(\frac{1}{2} + \langle n \rangle \right) . \quad (8.6)$$

Tu

$$\langle n \rangle = \frac{\sum_n n \cdot e^{-\beta E_n}}{Z} , \quad (8.7)$$

jest wartość oczekiwanej liczby kwantowej n oscylatora będącego w równowadze termicznej w temperaturze T .

Obliczymy teraz średnią energią jednego oscylatora, korzystając ze wzoru (8.3):

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar\omega (n+1/2)} = \frac{e^{-\hbar\omega\beta/2}}{1 - e^{-\hbar\omega\beta}} . \quad (8.8)$$

Tu skorzystaliśmy ze wzoru na sumę postępu geometrycznego: $S_n = \sum_{i=0}^n q^i = \frac{1-q^{n+1}}{1-q}$.

Po podstawieniu (8.8) do (8.5) otrzymujemy

$$\langle E \rangle = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = \hbar\omega \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\hbar\omega\beta} - 1} \right). \quad (8.9)$$

Porównując wzory (8.6) i (8.9) znajdujemy następujący wzór na wartość oczekiwanej liczby kwantowej $\langle n \rangle$ oscylatora

$$\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}. \quad (8.10)$$

Ze wzoru (8.10) wynika, że przy $T \rightarrow 0$ mamy $\langle n \rangle \rightarrow 0$. Natomiast, przy $kT \gg \hbar\omega$ mamy $\langle n \rangle \rightarrow \infty$. Rozkład (8.10) określający średnią liczbę cząstek w danym stanie, gdy nie istnieją ograniczenia na tę liczbę, nosi nazwę *rozkładu* (albo *statystyki*) *Bosego – Einsteina*. Cząstki podlegające statystyce Bosego – Einsteina nazywamy *bozonami*. Z mechaniki kwantowej wiemy, że wszystkie cząstki o całkowitym spinie są bozonami. Więc termicznie wzbudzony gaz fononów jest przykładem idealnego gazu bozonów.

Zastosujemy teraz wzór (8.10) do obliczenia ciepła właściwego gazu fononów. Rozważmy najpierw przypadek bardzo wysokich temperatur ($kT \gg \hbar\omega$). W temperaturach wysokich $e^{\hbar\omega/kT} \approx 1 + \hbar\omega/kT$, a zatem średnia liczba fononów jest równa: $\langle n \rangle \approx kT/\hbar\omega \gg 1$. Po podstawieniu tego wyniku do (8.6) otrzymujemy, że średnia energia jednego oscylatora wynosi $\langle E \rangle \approx kT$, a dla układu $3N$ oscylatorów - $U = 3N\langle E \rangle = 3NkT$. Ponieważ pojemność cieplna C_v przy stałej objętości ciała jest określona wzorem

$$C_v = \frac{\partial U}{\partial T}, \quad (8.11)$$

otrzymujemy

$$C_v = 3Nk. \quad (8.12)$$

Dla jednego mola substancji liczba N jest równa liczbie Avogadra N_A , a $N_A k = R$, gdzie R - stała gazowa. Więc dla jednego mola substancji ze wzoru (8.12) otrzymujemy

$$C_v = 3R, \quad (8.13)$$

co jest zgodne z prawem Dulonga – Petita.

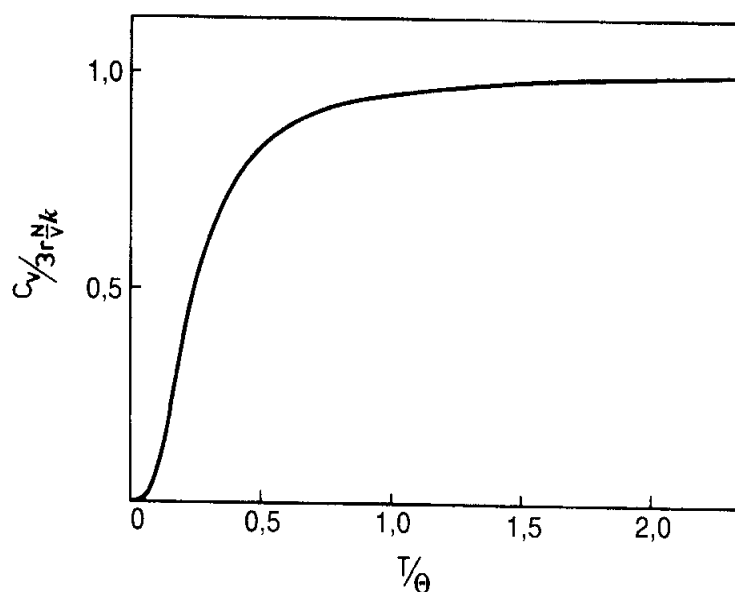
Z doświadczeń wynika, jednak, że w niskich temperaturach (rzędu kilkanaście Kelwinów) C_v staje się zależęć od temperatury (rys.8.3), będąc proporcjonalną do T^3 , przy czym współczynnik proporcjonalności zależy od budowy ciała.

Rozważmy teraz przypadek bardzo niskich ($kT \ll \hbar\omega$) temperatur. Pomijając we wzorze (8.10) w mianowniku jedynkę, ze wzoru (8.9) mamy

$$\langle E \rangle = \frac{1}{2} \hbar\omega + \hbar\omega \cdot e^{-\hbar\omega / kT} . \quad (8.14)$$

Korzystając ze wzoru (8.14) dla molarnej pojemności cieplnej – ciepła właściwego, otrzymujemy

$$C_v = \frac{d(3N_A \langle E \rangle)}{dT} = 3R \left(\frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 \cdot e^{-\hbar\omega / kT} . \quad (8.15)$$



Rys.8.3. Zależność sieciowego ciepła właściwego od temperatury

Łatwo udowodnić, że C_v zmierza do zera, gdy temperatura dąży do zera. Zbieżność ta jest jednak silniejsza niż doświadczalna. Nie zgodność modelu Einsteina z danymi doświadczalnymi przy niskich temperaturach wynika z założenia jednakowej częstości drgań fononów. Jest to dobre założenie dla fononów optycznych, które są wzbudzone przy wysokich temperaturach. Z tego mamy zgodność teorii i eksperymentu przy wysokich

temperaturach. Przy niskich temperaturach natomiast są wzbudzone przede wszystkim tak zwane fonony akustyczne, mające mniejszą energię. Częstości drgań fononów akustycznych leżą w znacznie szerszym zakresie, a zatem założenie jednakowej częstości drgań fononów przy niskich temperaturach źle opisuje rzeczywistość.

Model Debye'a. Widmo drgań sieci krystalicznej

Debye udoskonalił model Einsteina zakładając, że:

- częstości drgań fononów są proporcjonalne do wartości wektora falowego

$$\omega = v |\vec{k}|. \quad (8.16)$$

Założenie to jest zadowalające tylko przy bardzo niskich temperaturach, dla których wzbudzone są tylko długofalowe fonony ($k \rightarrow 0$);

- jednemu wektorowi falowemu odpowiadają trzy fonony, spolaryzowane we wzajemnie prostopadłych kierunkach. Prędkości v fononów obu typów polaryzacji mogą być różne.

Nawet przy tych upraszczających założeniach obliczenie średniej energii drgań sieci

$$\langle E \rangle = \sum_{\vec{k}} \hbar \omega(\vec{k}) \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\hbar \omega(\vec{k})/kT} - 1} \right) \quad (8.17)$$

jest procedurą praktycznie niewykonalną. Dla obliczenia (8.17) Debye sprowadził sumowanie w (8.17) do całkowania, wprowadzając *widmo drgań sieci* $D(\omega)$

$$\langle E \rangle = \int \frac{\hbar \omega}{e^{\hbar \omega / kT} - 1} D(\omega) d\omega. \quad (8.18)$$

Tu pominęliśmy w (8.17) mało znaczącą energię drgań zerowych.

Obliczenie funkcji gęstości stanów $D(\omega)$ wymaga całkowitego rozwiązania równań ruchu dla drgań sieci krystalicznej. Bardzo przybliżoną formułę na widmo $D(\omega)$ znajdujemy, jeżeli w ślad za Debyem przyjmiemy, że *pierwszą strefę Brillouina, która ogranicza obszar dozwolonych wartości wektora falowego \vec{k} , możemy zastąpić kulą o takiej samej objętości*. Promień kuli Debye'a obliczymy następująco. W pierwszej strefie Brillouina istnieje dokładnie N dozwolonych wektorów falowych \vec{k} , gdzie N - liczba komórek elementarnych w kryształ. Objętość pierwszej strefy Brillouina wynosi $\Omega = 8\pi^3 / V_0 = (8\pi^3 / V) \cdot N$, gdzie V_0 objętość komórki elementarnej; V - objętość kryształu. A zatem, w strefie Brillouina wektory falowe \vec{k} są rozłożone z gęstością $\rho = N / \Omega \equiv V / (8\pi^3)$. Zakładając, że dla kuli

Debye'a wektory falowe \vec{k} są rozłożone z taką samą gęstością, a całkowita liczba dozwolonych wektorów wynosi N , dla określenia promienia kuli Debye'a k_D otrzymujemy równanie

$$N = \frac{V}{8\pi^3} \cdot \left(\frac{4}{3} \pi k_D^3 \right). \quad (8.19)$$

Skąd

$$k_D = \left(\frac{6\pi^2}{V_0} \right)^{1/3}. \quad (8.20)$$

Znajdziemy teraz liczbę dn wektorów falowych, długości których leżą w przedziale $(k, k + dk)$. Podzielimy kulę Debye'a na warstwy sferyczne o grubości dk . Objętość warstwy o promieniu k i grubości dk jest równa $dV = d(4\pi k^3 / 3) = 4\pi k^2 dk$. Ponieważ objętość kuli Debye'a wynosi $(4\pi k_D^3 / 3)$, to liczba dn wektorów falowych, długości których leżą w przedziale $(k, k + dk)$ jest równa

$$dn = \frac{4\pi k^2 dk}{(4\pi k_D^3 / 3)} = \frac{3k^2}{k_D^3} dk. \quad (8.21)$$

Zgodnie z założeniem (8.16), znajdujemy

$$k^2 dk = \frac{\omega^2}{v^3} d\omega, \quad (8.22)$$

a zatem

$$dn \equiv D(\omega) d\omega = \frac{3\omega^2}{\omega_D^3} d\omega. \quad (8.23)$$

Tu

$$\omega_D = v \cdot k_D \quad (8.24)$$

nosi nazwę *częstości Debye'a* i jest to maksymalna częstość drgań cieplnych.

Wprowadzając pojęcie *temperatury Debye'a*

$$T_D = \frac{\hbar \omega_D}{k} \quad (8.25)$$

i biorąc pod uwagę (8.23), zapiszmy wzór (8.18) w postaci

$$\langle E \rangle = \frac{3(kT)^4}{(\hbar\omega_D)^3} \int_0^{x_D} \frac{x^3}{e^x - 1} dx . \quad (8.26)$$

Tu $x = \hbar\omega / kT$, a $x_D = \hbar\omega_D / kT = T_D / T$.

Analityczne obliczenie całki możliwe jest tylko w przypadku bardzo wysokich, albo bardzo niskich temperatur. Dla pośrednich wartości temperatur wartość tej całki jest podana w tablicach funkcji specjalnych.

W przypadku bardzo wysokich temperatur $kT \gg \hbar\omega_D$, czyli $T \gg T_D$, przedział całkowania jest bardzo mały i na całej jego długości jest słuszne przybliżenie: $e^x \approx 1 + x$. Wtedy ze wzoru (8.26) otrzymujemy

$$\langle E \rangle \approx \frac{3(kT)^4}{(\hbar\omega_D)^3} \frac{x_D^3}{3} = kT , \quad (8.27)$$

co pokrywa się ze wzorem otrzymanym przez nas dla modelu Einsteina.

W przypadku bardzo niskich temperatur $kT \ll \hbar\omega_D$, czyli $T \ll T_D$, górny przedział całkowania możemy przesunąć do nieskończoności. Wtedy ze wzoru (8.26) otrzymujemy

$$\langle E \rangle \approx \frac{3(kT)^4}{(\hbar\omega_D)^3} \frac{\pi^4}{15} = \frac{\pi^4 k}{5} \frac{T^4}{T_D^3} . \quad (8.28)$$

Tu uwzględniliśmy, że $\int_0^{\infty} x^3 dx / (e^x - 1) = \pi^4 / 15$.

Dla układu $3N_A$ oscylatorów energia średnia wynosi

$$U = 3N_A \langle E \rangle = \frac{3N_A k \pi^4}{5} \frac{T^4}{T_D^3} , \quad (8.29)$$

skąd dla ciepła właściwego otrzymujemy

$$C_v = \frac{dU}{dT} = \frac{12\pi^4}{5} N_A k \cdot \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 . \quad (8.30)$$

Otrzymana proporcjonalność przy niskich temperaturach C_v do T^3 jest zgodna z danymi doświadczalnymi i ten wynik jest jednym z najważniejszych sukcesów wczesnej fizyki ciała stałego.

Zadania do Wykładu 8

8.1. a) Udowodnić, że kryształ złożony z atomów litu jest przewodnikiem. b) Konfiguracja elektronowa amonu berylu jest $1s^2 2s^2$. Jak wytłumaczyć, że kryształ złożony z atomów berylu jest metalem.

8.2. Wyprowadzić wzory na funkcję gęstości stanów dla łańcucha jednoatomowego zakładając, że $\omega = v \cdot k$. Określić częstotliwość Debye'a.

8.3. Korzystając z wyników zadania 8.2 wyprowadzić wzór na molowe ciepło właściwe.