

Державний вищий навчальний заклад
“Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника”
Фізико-технічний факультет
Кафедра теоретичної і експериментальної фізики

**Методичний посібник
з курсу «Електронна теорія речовини»**

«Електронний газ в металах»

Розробник: Кланічка Ю.В, кандидат фізико-математичних наук

Методичний посібник з курсу «Електронна теорія речовини» *«Електронний газ в металах»* затверджений на засіданні кафедри теоретичної та експериментальної фізики, протокол від “__” _____ 20__ р. № ____

Завідувач кафедри _____ (доц. Ліщинський І.М.)

“__” _____ 20__ р.

Івано-Франківськ – 2017 р.

ЕЛЕКТРОННИЙ ГАЗ В МЕТАЛАХ

1. ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕЛЕКТРОННОГО ГАЗУ В МЕТАЛАХ.
2. РОЗПОДІЛ ФЕРМІ-ДІРАКА.
3. ТЕОРІЯ ПРОВІДНОСТІ МЕТАЛІВ.
4. ВПЛИВ ПОВЕРХНІ НА ЕНЕРГІЮ ЗВ'ЯЗКУ ЕЛЕКТРОНА.
5. РОБОТА ВИХОДУ.
6. КОНТАКТНА РІЗНИЦЯ ПОТЕНЦІАЛІВ.

1. Термодинамічні властивості електронного газу в металах

1.1. Зв'язані і вільні електрони.

Як ведуть себе електрони в речовині?

Відомо: В будь-якій речовині електронів дуже багато, так як вона складається з атомів (молекул), а в склад кожного атома входять електрони, які знаходяться поблизу ядра і взаємодіють з його електростатичним полем.

В речовині атоми взаємодіють один з одним, відповідно, кожен атом відчуває вплив і може змінюватись.

В деяких випадках, наприклад, в металах, взаємодія атомів настільки сильна, що вона приводить до усупільнення зовнішніх електронів – приблизно по одному на кожний атом.

Усупільнення або “колективізація” – це явище, коли деякі електрони стають спільними і можуть переміщатись по всій речовині.

За електричний стум в металі відповідають вільні електрони. Сукупність вільних електронів створює **електронний газ**. По своїм властивостям він дуже схожий на ідеальний газ.

Властивості електронного газу:

- 1) вільні електрони здійснюють хаотичний (тепловий) рух, часто зіштовхуються один з одним та з іонами ґратки;
- 2) вільні електрони володіють тільки кінетичною енергією;
- 3) швидкості вільних електронів розподілені відповідно з законом розподілення Максвелла:

$$\frac{dn}{n} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m_0}{2kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}} dv$$

- 4) $i=3$ – число ступенів вільності електрона;

$$\epsilon_0 = \frac{1}{2} kT$$

- енергія, яка припадає на одну ступінь вільності;

$\langle v_{\text{кв}} \rangle = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}}$ - середньоквадратична швидкість вільного електрона.

1.2. Енергетичні рівні вільних електронів в одновимірному випадку

Розглянемо поведінку газу вільних електронів, який знаходиться в гіпотетично одновимірному “кристалі”, враховуючи принципи квантової механіки. Рух електрона з масою m_0 обмежений в цьому випадку прямою з довжиною L , на початку і в кінці якої знаходяться потенціальні бар’єри нескінченної висоти. Хвильова функція і енергетичні рівні електрона можна отримати розв’язавши рівняння Шредінгера:

$$\hat{H}\psi = \varepsilon\psi$$

Нехай потенціальна енергія електрона рівна 0, тоді оператор енергії (гамільтоніан):

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m_0} \quad (2), \quad \hat{p} = -i\hbar \frac{d}{dx} \quad (3), \quad \hat{H}\psi_n = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{d^2\psi_n(x)}{dx^2} = \varepsilon_n \psi_n \quad (4)$$

де ε_n – енергія електрона в n стані, якому відповідає хвильова функція ψ_n . Граничні умови мають вигляд: $\psi_n(0)=0, \psi_n(L)=0$ (5). Хвильова функція ψ_n буде задовольняти рівняння Шредінгера (4) і граничним умовам (5), якщо вона має вигляд гармонічної (синусоїдальної) функції:

$$\psi_n(x) \sim \sin(kx) |_{x=L} = \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda} x\right) |_{x=L} = \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda} L\right) = 0 \implies$$

$$\frac{2\pi}{\lambda} L = \pi n, \quad L = \frac{1}{2} n \lambda_n \quad (6)$$

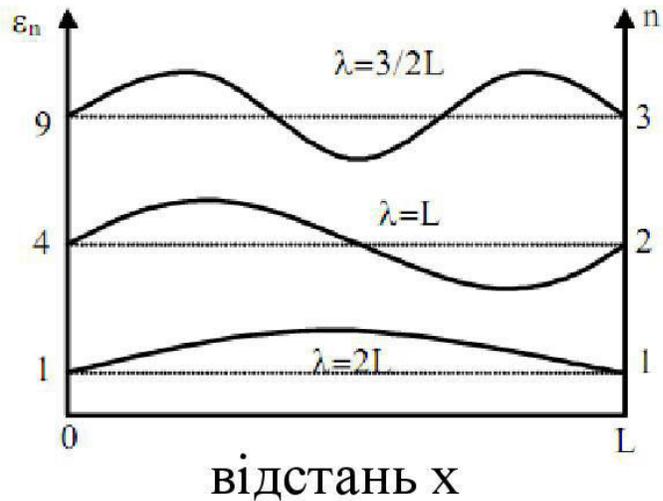


Рис.1. Перших три енергетичних рівні (штрихові лінії) та відповідні хвильові функції (суцільні лінії) вільного електрона, рух якого обмежений лінією довжини L . Енергія відкладена в одиницях

$$\epsilon_n = \frac{\hbar^2}{2m_0} \left(\frac{\pi}{L} \right)^2$$

Остаточно хвильова функція буде мати вигляд:

$$\psi_n(x) = A \sin\left(\frac{\pi n}{L} x\right) \quad (7)$$

де A - постійна амплітуда. Підставляючи (7) в (4):

$$\frac{d\psi_n}{dx} = A \frac{\pi n}{L} \cos\left(\frac{\pi n}{L} x\right), \frac{d^2\psi_n(x)}{dx^2} = -A \left(\frac{\pi n}{L}\right)^2 \sin\left(\frac{\pi n}{L} x\right) \quad (8)$$

відповідно

$$\varepsilon_n = \frac{\hbar^2}{2m_0} \left(\frac{\pi n}{L} \right)^2 \quad (10) \quad \text{- спектр власних значень електрона в одномірному твердому тілі}$$

Як розподілені N електронів по рівням енергії одномірного кристала?

Із принципу Паулі слідує, що ніякі два електрони не можуть мати в цій системі однакові квантові числа. В одномірному твердому тілі вільний електрон (електрон провідності) має квантові числа n і $m_s = \pm 1/2$ (n – ціле позитивне число). Позначимо через n_F квантове число найвищого зайнятого енергетичного рівня. Будемо послідовно заповнювати електронами енергетичні рівні, починаючи з найнижчого, якому відповідає $n=1$, до тих пір, поки не розмістяться всі N електронів. Нехай N – парне число. Тоді виконується: $N = n_F$.

Введемо визначення енергії електронів, яке відповідає найвищому заповненому рівню – **енергії Фермі**, яка для одновимірної моделі вільних електронів, з врахуванням (5) буде:

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m_0} \left(\frac{\pi n_F}{L} \right)^2 = \frac{\hbar^2}{2m_0} \left(\frac{\pi N}{2L} \right)^2 \quad (10)$$

1.3. Газ вільних електронів в трьохвимірному випадку.

Для трьохвимірного випадку рівняння Шредінгера та хвильова функція:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \left(\frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2} \right) \psi_k(\vec{r}) = \varepsilon_k \psi_k(\vec{r}) \quad (11) \quad \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i(\vec{k}, \vec{r})} \quad (12)$$

$$|k| = \frac{2\pi}{\lambda} \quad - \text{хвильовий вектор.}$$

Квантовий стан системи із N вільних електронів зручно представити в трьохмірному просторі хвильових векторів (k – просторі). Поверхня цієї сфери буде відповідати енергії Фермі ε_F . Поверхня, проведена через кінці хвильових векторів максимальної довжини k_F , називається поверхнею Фермі.

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m_0} k_F^2 \quad (13) \quad k_F = \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{1/3} = \sqrt[3]{3\pi^2 n_e} \quad (14)$$

Підставивши (14) в (13), отримаємо:

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m_0} (3\pi^2 n_e)^{2/3} \quad (15)$$

де n_e – концентрація електронів.

2. Розподіл Фермі-Дірака

Для електронів в металів класична статистика не являється правильним наближенням. В застосуванні до електронів квантова статистика вимагає включення таких положень:

- *нерозрізненість електронів;*
- *єдиність квантового стану електрона.*

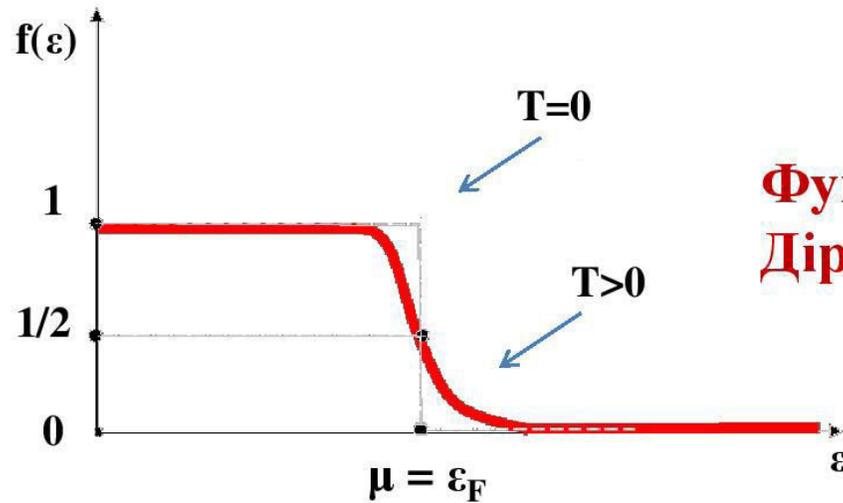
Оскільки в даному стані може знаходитися тільки один електрон, звідси випливає, що якщо існує велике число електронів, то виявляться зайнятими стани з великими квантовими числами. У цьому полягає істотна відмінність статистики електронів в твердому тілі (**статистики Фермі-Дірака**) від класичної статистики, для якої будь-яке число частинок може мати однакові енергію і імпульс.

Як зміниться стан електронів при підвищенні температури?

Внаслідок збільшення кінетичної енергії електронного газу відбувається процес переходу електронів на енергетичні рівні, які були вакантними при абсолютному нулі. Але звільняється частина рівнів, зайнятих при абсолютному нулі. Встановлення термодинамічної рівноваги в такій системі визначаються функцією (розподілом) Фермі-Дірака $f(\epsilon)$, яка являє собою ймовірність того, що стан з енергією ϵ зайнято, коли система часток знаходиться в тепловій рівновазі при температурі T :

$$f(\epsilon) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\epsilon - \mu}{k_B T}\right)} \quad (16)$$

μ – хімічний потенціал



Функція розподілу Фермі - Дірака

1. Представимо $\varepsilon < \mu$, тоді показник степені “e” – від’ємний, так як $\varepsilon - \mu < 0$. Нехай $T \rightarrow 0$, тоді $e^{-\infty} = 0$, при цьому $f(\varepsilon) = 1$ і стани заповнені повністю.

2. Представимо $\varepsilon > \mu$, тоді показник степені “e” – додатній, так як $\varepsilon - \mu > 0$. Нехай $T \rightarrow 0$, тоді $e^{\infty} = \infty$, при цьому $f(\varepsilon) = 0$ і стани незаповнені (пусті).

3. При $T > 0$ сходинка розмивається.

3. Теорія провідності металів

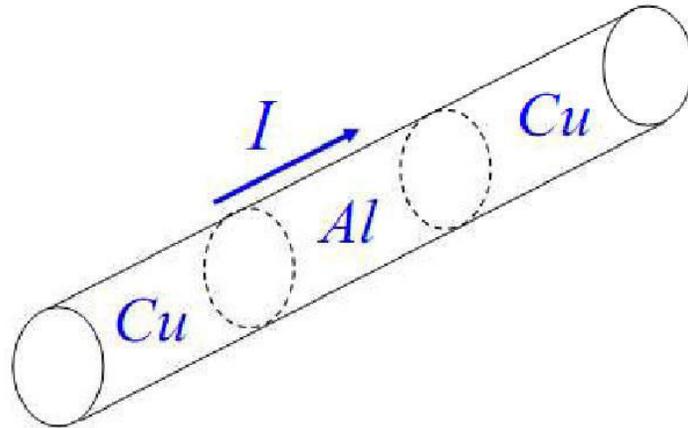
3.1. Класична теорія провідності металів.

Кристалічна решітка металів складається з остовів позитивно заряджених іонів, розташованих у вузлах ґратки, і «вільних» електронів, які безладно рухаються в проміжках між іонами, утворюючи особливого роду **електронний газ**.

При відсутності зовнішнього електричного поля електрони рухаються хаотично. Поява поля викликає спрямований рух електронів уздовж силових ліній поля. З'являється електричний струм. Іони в металах не беруть участь в перенесенні електричного струму. Розглянемо два досліди, які ілюструють дане явище: дослід Рікке та дослід Стюарта і Толмена.

Дослід Рікке

Рікке (1845-1915) протягом року пропускав струм через три поставлених один на одного циліндра: мідний, алюмінієвий і мідний (рис.). За рік через циліндри пройшло $3,5 \cdot 10^6$ Кл, але проникнення металів один в одний і зміни їх маси з точністю до $\pm 0,03$ мг не було виявлено.



Отже, з цього дослідів випливає, що за електричний струм відповідають вільні електрони металу, які мають однакові характеристики як в алюмінію так і в міді.

Дослід Стюарта і Толмена

Пряму вказівку на природу «вільних» носіїв заряду в металах дали досліди Мандельштама і Папалексі в 1913 р. Котушка, яка містила велику кількість витків дроту, розкручувалася і швидко гальмувалася, а електрони після гальмування продовжували рухатися, що призводило до появи струму в замкнутому колі. По відхиленню балістичного гальванометра вимірювався повний заряд, що пройшов через гальванометр. Кількісний результат був отриманий Толменом і Стюартом в 1916 р. Вони брали котушку, на яку намотували дріт довжиною $l=500\text{м}$. Кінці котушки замикались на балістичний гальванометр. Потім котушку приводили в рух так, що лінійна швидкість точки, яка лежала на середині радіуса становила 300 м/с. Після надання цієї швидкості, котушка миттєво тормозилась. При цьому тормозилась іонна гратка, а електрони по інерції продовжували рухатись і балістичний гальванометр реєстрував заряд.

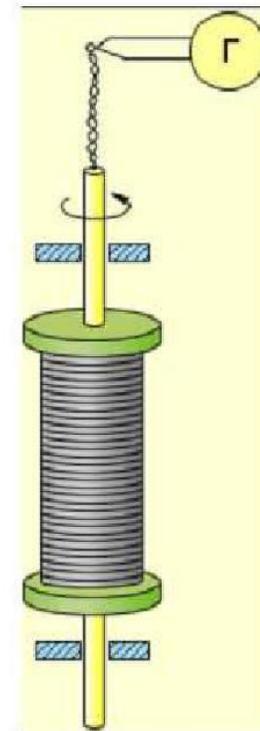
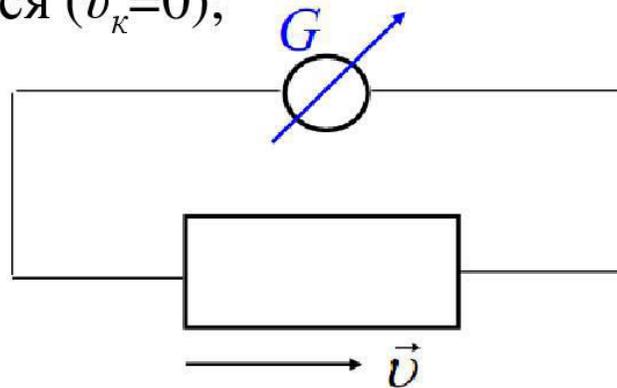
В даному досліді Стюарт і Толмен вимірювали питомий заряд частинок, які реєстрував балістичний гальванометр.

Величина сили інерції електронів при гальмуванні дорівнює та, вона врівноважується полем кулонівських сил eE при інерційному зміщенні електронів:

$$F = m \frac{v_n - v_k}{\Delta t} = eE = e \frac{\varphi_1 - \varphi_2}{l} \quad (17)$$

Тут m , e – маса і заряд частинки; l – довжина провідника; v_n і v_k – початкова і кінцева швидкості ободу котушки, яка обертається ($v_k=0$);

Δt – час тормозіння.



Згідно закону Ома: $\varphi_1 - \varphi_2 = IR = \frac{v l}{\Delta t} R$ (18)

Підставляючи (18) в (17), отримаємо:

$$m \frac{v_n}{\Delta t} = e \frac{\Delta q R}{l \Delta t} \quad (19)$$

$$\frac{e}{m} = \frac{v l}{\Delta q R} \quad (20) \quad \text{- питомий заряд}$$

Стюарт і Толмен проводили дослід для декількох металів:

метал	$e/m,$ Кл/кг
мідь	$1,60 \cdot 10^{11}$
алюміній	$1,54 \cdot 10^{11}$
срібло	$1,49 \cdot 10^{11}$

$$\frac{e}{m} = 1,758 \cdot 10^{11} \frac{\text{Кл}}{\text{кг}}$$

Отже, з точністю до експериментальної похибки можна стверджувати, що отриманий результат свідчить про електронну провідність металів

3.2. Виведення законів Ома в класичній теорії електронної провідності металів.

Виходячи з того, що електрони в металах представляють ідеальний газ, спробуємо отримати закон Ома і вираз для електропровідності металу. Скористаємося визначенням величини густини струму:

$$\mathbf{j} = en\mathbf{v} \quad (21)$$

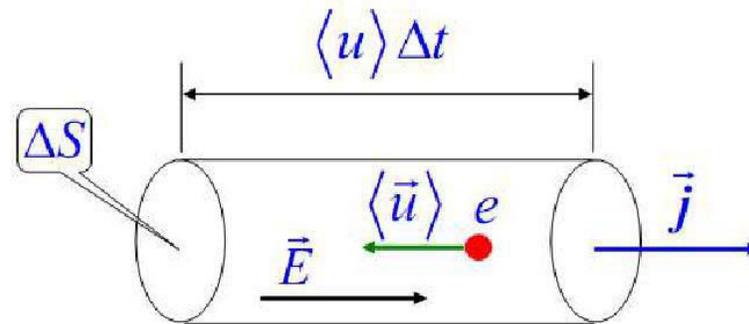
Відповідно до класичної теорії провідності електрони є точками, що рухаються під дією зовнішнього поля E . При відсутності поля середня швидкість направленої руху електронів \mathbf{v} дорівнює нулю, а середня швидкість хаотичного руху v визначається згідно молекулярно-кінетичної теорії наступним виразом:

$$v = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_e}} \approx 10^5 \frac{m}{c}$$

Під дією поля E електрони набувають додаткової швидкості u (рис.). Величина цієї швидкості набагато менша середньої швидкості хаотичного руху практично для всіх реально досяжних струмів

$$u = \frac{j}{en} = \frac{(I/S)}{en} = \frac{10^7 \text{ (А/м)}}{1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл} \cdot 8,5 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}} \approx 10^{-3} \frac{\text{м}}{\text{с}}$$

Тут концентрація електронів підрахована для міді, $n = NA \cdot \rho / A \approx 8,5 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$. Тому зіткнення електронів з дефектами, домішками та іонами решітки пов'язані головним чином з тепловим рухом електронів і відбуваються в середньому через проміжок часу:



$$\tau = \frac{l}{v}$$

де l – довжина вільного пробігу молекули.

За час τ електрон може набути середню швидкість напрямленого руху:

$$u = a\tau = \frac{F}{m}\tau = \frac{eE}{m}\tau \quad (22)$$

де a – прискорення. Середнє значення швидкості u :

$$u_{\text{cp}} = \frac{0+u}{2} = \frac{1}{2} \frac{eE}{m}\tau \quad (23)$$

Підставивши (23) в (21):

$$j = \frac{e^2nl}{2m\nu}E \quad (24)$$

Густина струму прямо пропорційна напруженості поля, що відповідає закону Ома:

$$j = \sigma E$$

σ – величина електропровідності, яка рівна: $\sigma = \frac{e^2nl}{2m\nu} \quad (25)$