

Основи на зонната теория за строежа на кондензираната материя. Приближение на силно свързаните електрони

Отделителна работа на електроните в метали. Квантов подход за обяснение на електропроводимостта на металите

Отделителна работа A се нарича работата, която трябва да се извърши за отделянето на един електрон от повърхността на даден метал във вакуум. Тази работа се обуславя от два фактора: 1) при отделяне на електрон от метала в него се създава ефективен положителен заряд, т.е. електронът се привлича обратно към метала от индуцирания от самия него положителен заряд; 2) при отделянето от метала електроните не могат да се отдалечат много от повърхността му поради привличането обусловено от първия фактор. Затова те образуват електронен облак на разстояние $\sim 10^{-10}$ m от повърхността. Този облак и положително зареденият слой от повърхността създават поле, което е идентично с полето на плосък кондензатор. Това поле възпрепятства допълнително електроните при движението им извън метала.

Двойният слой около повърхността на метала създава потенциална разлика $\Delta\phi$. Тъй като полето е съсредоточено само в двойния слой, потенциалът на околната среда е нула, а в метала е положителен и е равен на $\Delta\phi$. Следователно повърхността на метала е екипотенциална повърхност, а електронът има потенциалната енергия $-e\Delta\phi$, т.е. намира се в плоска потенциална яма с дълбочина $|U| = A = e\Delta\phi$.

При първите опити за създаване на квантова теория за проводимостта на металите от немския физик А. Зомерфелд бил използван същия подход, както при класическата теория на Друде–Лоренц. Считало се, че валентните електрони са свободни и се движат в метала като електронен газ. Потенциалната енергия на електроните извън метала трябва да е равна на нула, а вътре в метала е отрицателна и равна по големина на отделителната работа A_0 на електроните ($U = -A_0$). В такъв случай движението им може да се представи като движение в правоъгълна потенциална яма с дълбочина U , равна на отделителната работа A_0 (фиг. 1a). Отчитането на квантовите свойства на електроните се изразява в използване на

квантовата статистика (разпределение) на Ферми–Дирак, вместо класическата такава на Максвел–Болцман. Преди всичко това се отразява на дълбочината на потенциалната яма за валентните електрони. Тъй като електроните могат да се намират само на определени енергетични нива в ямата, като се има предвид принципа на Паули, който е отчетен в квантовата статистика на Ферми–Дирак, електронните нива са запълнени до определена енергия с електроните от подолните слоеве. Най-високото запълнено от електрони енергетично ниво в даден метал се нарича ниво на Ферми, а съответната енергия на това ниво – енергия на Ферми E_F . Следователно при този подход (фиг. 1b) отделителната работа за валентните електрони ще бъде по-малка и съответно дълбочината на потенциалната яма ще бъде $U = -A = -(A_0 - E_F)$.

Прилагането на квантовия подход от Зомерфелд води до резултат за специфичната проводимост σ на металите, който има същия вид както в класическата теория:

$$(1) \sigma = \frac{ne^2 l}{mu},$$

където n е концентрацията на електроните на проводимост, l е средният свободен пробег на електроните в метала, а u – средната им скорост на топлинно движение. Съществена разлика има обаче в тълкуването на величините във формула (1), особено на l и u . В квантовата теория се отчита също, че не всички електрони се движат в метала, т.е. не всички имат принос за проводимостта на метала, което води до известна разлика в концентрацията n на носителите.

Средният свободен пробег l на електроните се оказва много по-голям (на 2-3 порядъка). В класическата електронна теория се приема, че електроните се движат свободно между два възела на кристалната решетка, т.е. на едно междуатомно разстояние d и следователно $l \sim d$. В квантовата теория движението на електроните на проводимост в метала се разглежда като разпространение на електронна вълна на дьо Бройл с дължина на вълната $\lambda = h/mv$. Необходимото условие за взаимодействие на електрона с кристалната решетка е константата на решетката $d \geq \lambda$. Електроните в метала се движат със сравнително малки скорости и за тях $\lambda \gg d$. Поради тази причина те не взаимодействат с йоните в идеална кристална решетка, т.е. взаимодействие (съпротивление) има само когато има нарушения на решетката. Такива нарушения могат да възникнат при наличие на дефекти в решетката, както и вследствие топлинното движение на йоните при по-високи температури. Затова и средният свободен пробег на електроните е $\sim 100d$ и зависи обратнопропорционално от температурата, $l \sim 1/T$.

Другото важно различие е, че средната скорост на топлинно движение на електроните почти не зависи от температурата. То е свързано с практическата нечувствителност към температурата на разпределението на Ферми–Дирак при температури, при които телата съществуват в твърдо състояние. Според класическата теория за идеалния газ $u \sim \sqrt{T}$ и за специфичното съпротивление ρ се получава зависимостта $\rho \sim \sqrt{T}$. В квантовата теория, предвид направените по-горе уточнения, от (1) се получава

$$\sigma \sim \frac{l}{u} \sim \frac{1}{T} \Rightarrow \rho \sim T,$$

т.е. получава се правилна зависимост на специфичното съпротивление ρ от температурата, в съгласие с експерименталните данни при високи температури.

Теорията на Зомерфелд постига успех при обяснение на проводимостта на металите, както и при качественото обяснение на други явления в металите, като напр. студената електронна емисия, свръхпроводимостта и др. Въпреки това теорията не дава отговор на редица важни въпроси. Основният от тях е за същността на тези електрони, които по-горе бяха наречени електрони на проводимост. Оказва се, че не винаги валентните електрони са и електрони на проводимост. Напр. алкалните метали имат един валентен електрон, а са добри проводници, докато диамантът е диелектрик, въпреки че има четири валентни електрона, т.е. теорията не може да се прилага за диелектрици. Причината за подобни несъответствия се корени в пренебрегването на електричното поле, създавано от йоните на кристалната решетка. Така вътрешността на проводника се приема за екипотенциална и може да се използва потенциална яма с плоско дъно, което опростява пресмятанията. Освен това теорията на Зомерфелд изобщо не засяга и т.нар. полупроводници – вещества, чиято специфична проводимост се изменя в широк интервал и расте експоненциално с температурата.

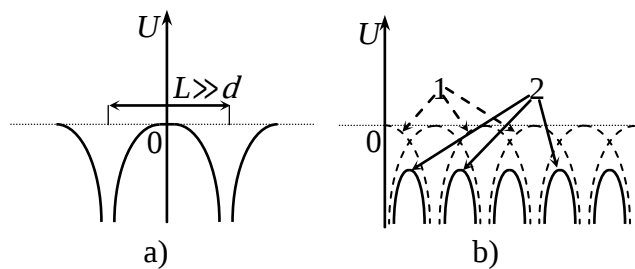
Тези въпроси намерили отговори в т.нар. зонна теория на кристалните вещества. В нея твърдото тяло се разглежда като идеална периодична структура, в която йоните създават стационарно електрично поле. Според квантовата механика, за описанието на поведението на електроните трябва да се реши уравнението на Шрьодингер за системата. Поради големия брой частици не е възможно да се получи точно решение на уравнението, затова се използват различни приближения.

Приближение на силно свързаните електрони

В едно от най-често използваните приближения, т.нар. приближение на силно свързаните електрони, се приема, че твърдото тяло е съвкупност от изолирани атоми, всеки от които има дискретни енергетични нива на електроните. Всеки електрон е силно свързан със „собствения“ атом, като енергията на връзката е много по-голяма от кинетичната енергия на електрона. По този начин само валентните електрони могат да „прескачат“ от един атом към друг, и то при условие, че атомите се сближат на достатъчно малко разстояние (сравнено с размера на атома $d \approx 10^{-10}$ m).

В основното състояние на атома електроните имат точно определени дискретни стойности на енергията $E_{n,l}$, зависеща с достатъчно голяма точност само от главното и орбиталното квантово число. Във възбудените състояния атомът има определено крайно време на живот и поради принципа за неопределеност енергетичните нива на електроните не са дискретни, а имат крайна, ненулева ширина (неопределеност в енергията). При сравнение с енергетичната разлика между отделните нива (тя е от порядъка на няколко електронволта) се вижда, че и в този случай нивата могат да се считат за дискретни (точно определени).

Енергетичните нива във всеки отделен атом са подобни на тези, които бяха получени за водородния атом. Ако два такива изолирани атоми се намират на голямо разстояние L един от друг, $L \gg d$ (фиг. 2a), потенциалната бариера, която се създава между тях е достатъчно висока и широка и електроните не могат да преминат от единия атом към другия (коефициентът на прозрачност на бариерата е много малък, $D \rightarrow 0$). Всички електрони в такъв кристал са здраво свързани към „своите“ атоми и в него няма свободни електрони. Такъв кристал е диелектрик.

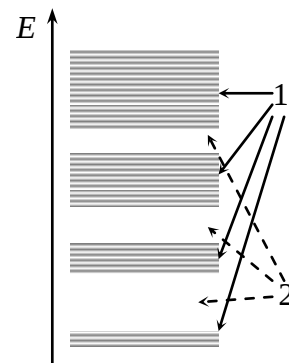


фиг. 2

Ако разстоянието между атомите в кристала е от порядъка на размера на атомите, $L \sim d$ (фиг. 2b), потенциалните криви 1 на отделните атоми ще се припокриват. Това ефективно води до понижаване и стесняване на потенциалната бариера между атомите (плътните линии 2 на фиг. 2b). В този случай коефициентът на прозрачност на бариерата е значително по-голям, $D \approx 0,05$. Така валентният електрон в атома се намира в потенциална яма с широчина $\sim d$, между две потенциални бариери с широчина от

същия порядък ($\sim d$). Може да се пресметне средният брой на „ударите“ на електрона в стените на ямата за единица време, а оттам и честотата на преминаване „под“ бариерата и средното време на живот на електрона в конкретната потенциална яма (атом), което е $\sim 10^{-15}$ s. Тази стойност е на 7 порядъка по-малка от времето на живот на електроните във възбудено състояние на изолиран атом. Следователно не може да се говори за принадлежност на валентния електрон към дадения атом – в този случай всички валентни електрони са обобществени за целия кристал и образуват квантов електронен газ.

Широчината на енергетичното ниво в този случай е ~ 2 eV. Дискретното енергетично ниво в изолирания атом при сближаване на атомите се е трансформирало в широка енергетична зона – това е зона с разрешени стойности на енергията на електрона с широчина няколко електронволта. Разликите в енергиите на различните нива също са от такъв порядък. Следователно картината на разположението на валентните електрони в кристала може да се представи схематично (фиг. 3) като разрешени зони **1** (зони с краен брой отделни дискретни нива, на които могат да се разполагат валентните електрони), отделени една от друга с т.нар. забранени зони **2** (зони, в които няма енергетични нива и не могат да се разполагат електрони). Броят на дискретните нива във всяка зона се определя от общия брой атоми в кристала, а според принципа на Паули на всяко дискретно ниво в разрешените зони могат да се разположат по два електрона. За електроните от вътрешните слоеве вероятността за тунелен ефект е пренебрежимо малка, защото за тях потенциалната бариера е по-висока и по-широка, а това намалява коефициента на прозрачност D на бариерата. Затова те са здраво свързани към „своя“ атом.



фиг. 3