

ЛЕКЦИЯ № 3

Раздел VII. Физика твердого тела

1. Энергетические зоны в кристаллах

Твердые тела представляют собой совокупность большого числа частиц (атомов, молекул, ионов и т.п.), которые участвуют в сильном взаимодействии друг с другом, для них потенциальная энергия $W_p \neq 0$ как для идеального газа.

Можно выделить основные виды межатомных связей в кристаллах:

1) ионная – между ионами разных знаков в молекулах (например, поваренная соль NaCl и др.). Удельная энергия такой связи (т.е. энергия, необходимая для разрыва такой связи) $\sim 3-5$ эВ/молекулу.

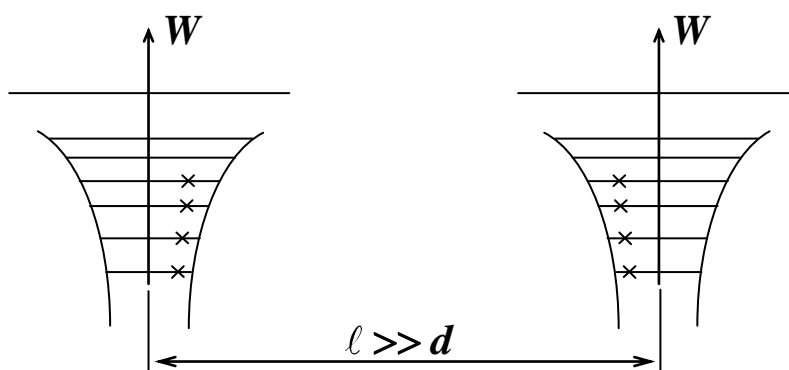
2) атомная (обменная, ковалентная) – между атомами (ионами) одного сорта за счет перекрытия электронных облаков и обобществления свободных электронов (например, графит, кремний, германий и др.). Удельная энергия такой связи ~ 10 эВ/молекулу.

3) металлическая – между свободными электронами, образующими отрицательное электронное облако в твердом теле, и положительными ионами, находящимися в узлах кристаллической решетки (пример, все металлы). Удельная энергия такой связи ~ 1 эВ/молекулу.

Часто взаимодействие осуществляется сразу несколькими видами связей.

Электрон в твердом теле (даже в металлах) – не свободная частица, любое твердое тело для электрона является потенциальной ямой. Энергия такой частицы всегда квантуется, т.е. принимает не любые значения, а строго определенные.

Электроны в отдельных атомах заполняют квантовые состояния в соответствии с принципом минимума энергии, набором квантовых чисел и принципом запрета Паули.



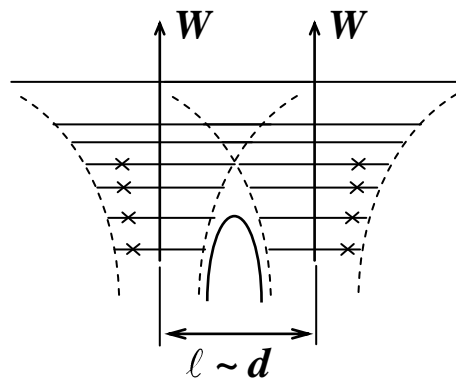
Для отдельных атомов, когда расстояние между ними намного больше размера атома ($l \gg d$), между атомами существует довольно широкий и высокий потенциальный барьер, преодолеть который электроны самостоятельно

не могут (не хватает энергии, а туннельный эффект для такого барьера маловероятен).

Так как время жизни электрона в любом возбужденном состоянии составляет $\sim 10^{-8}$ с, тогда из принципа неопределенностей Гейзенберга можно оценить энергетическую ширину уровня:

$$\Delta W \geq \frac{h}{\Delta t} \sim 10^{-7} \text{ эВ}$$

При сближении атомов до межузельного расстояния ($\sim 10^{-10}$ м) происходит перекрытие электронных облаков, что приводит к существенному уменьшению ширины и высоты потенциального барьера между атомами.



Это приводит к тому, что валентные электроны могут свободно переходить к соседним атомам, а вероятность туннелирования электронов, занимающих более низкие состояния, резко увеличивается.

Но такой переход одинаковых электронов мог бы привести к нарушению запрета Паули. Этого не происходит, т.к. одновременно с уменьшением высоты и ширины потенциального барьера происходит и качественное изменение энергетических уровней – они превращаются в широкие энергетические зоны.

Так как скорость движения валентных электронов составляет величину $\sim 10^5$ м/с, то двигаясь по кристаллу, отдельный электрон в пределах одного атома ($l \sim d \sim 10^{-10}$ м) находится приблизительно время

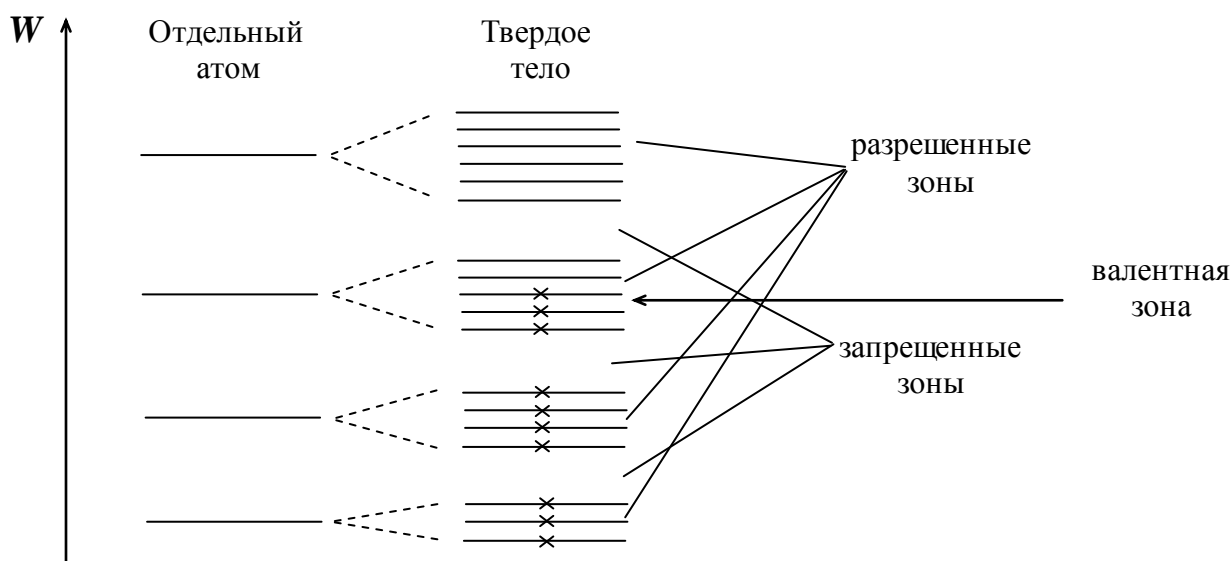
$$\Delta t = \frac{l}{v} \sim 10^{-15} \text{ с.}$$

Тогда, воспользовавшись принципом неопределенностей Гейзенберга, можно оценить неопределенность его энергии:

$$\Delta W = \frac{h}{\Delta t} \sim \text{несколько эВ!}$$

Т. е. это уже не узкий энергетический уровень, а широкая энергетическая зона.

Т. о. при формировании из отдельных атомов твердого тела энергетические уровни электронов трансформируются в широкие энергетические зоны (в которых энергия тоже квантуется).



Как же определяется число возможных электронных состояний в зоне?

И как распределяются электроны в твердом теле по этим квантовым состояниям?

2. Фазовое пространство. Элементарная ячейка. Статистический вес системы частиц

Опыт показывает, что если система, выведенная из состояния равновесия, с течением времени вновь возвращается в исходное состояние и может находиться в нем сколь угодно долго, то такое состояние называется **равновесным**.

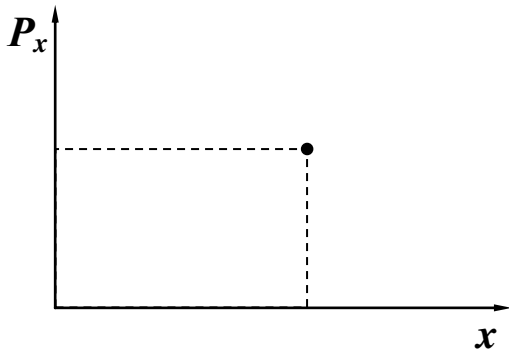
Равновесное состояние можно полностью описать, если задать макроскопические параметры состояния – т. е. усредненные характеристики, описывающие состояние всей совокупности частиц.

Заданное с помощью макроскопических параметров равновесное состояние называется **макросостоянием** (например, задано давление, абсолютная температура газа, средняя энергия электронов в металле и т. п.).

Любое равновесное макросостояние системы может осуществляться различными способами.

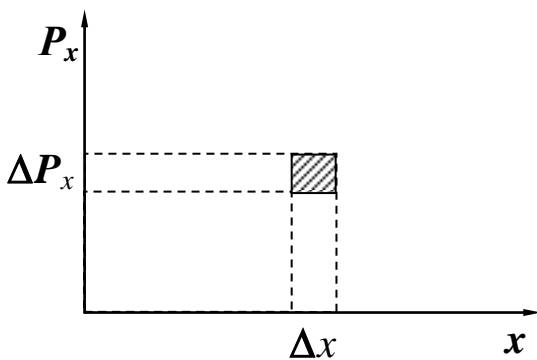
В классической механике положение каждой частицы в пространстве может быть достаточно точно определено (в пределах достаточно малых погрешностей можно одновременно определить и координаты частицы x, y, z и проекции её импульса p_x, p_y, p_z на соответствующие координатные оси).

Графически местоположение любой частицы в таком шестимерном пространстве (**фазовом**) можно изобразить в виде точки с координатами x, y, z, p_x, p_y, p_z (**фазовая точка**).



В квантовой механике из-за наличия у частиц волновых свойств и в соответствии с принципом неопределенностей Гейзенберга одновременно точно измерить и координаты частицы и проекции импульса на соответствующие оси невозможно, $\Delta x \Delta p_x \geq h$.

Тогда все фазовое пространство как бы «разбивается» на ячейки, в одномерном случае площадью $\sim h$.



В общем случае вводят понятия

$d\Gamma_V = dx dy dz$ – элемент объема в пространстве координат,

$d\Gamma_P = dp_x dp_y dp_z$ – элемент объема в пространстве импульсов,

$d\Gamma = d\Gamma_V d\Gamma_P$ – элемент объема в шестимерном фазовом пространстве.

Различить отдельные микросостояния частицы возможно лишь тогда, когда размер элемента объема фазового пространства $d\Gamma$, занимаемого частицей,

$$d\Gamma \sim h^3.$$

Т.о. все фазовое пространство разбивается как бы на ячейки.

Минимальный объем фазового пространства, определяющий одно состояние частицы, называется элементарной ячейкой фазового пространства

$$\Gamma_0 = h^3. \quad (11-1)$$

Процесс деления фазового пространства на элементарные ячейки называется квантованием фазового пространства.

Т.о. для любого равновесного макросостояния системы частиц всегда можно указать координаты и проекции импульсов всех частиц (или другими словами, определить распределение частиц по элементарным ячейкам фазового пространства).

Заданное т.о. состояние называется микросостоянием системы.

При движении частиц в системе их координаты и проекции импульсов изменяются. Однако, если система находится в равновесии, то макроскопические параметры (т. е. усредненные характеристики) остаются неизменными.

Это означает, что одному и тому же макросостоянию соответствует множество микросостояний.

Число микросостояний, соответствующих данному макросостоянию системы, называется термодинамической вероятностью или статистическим весом этого макросостояния G .

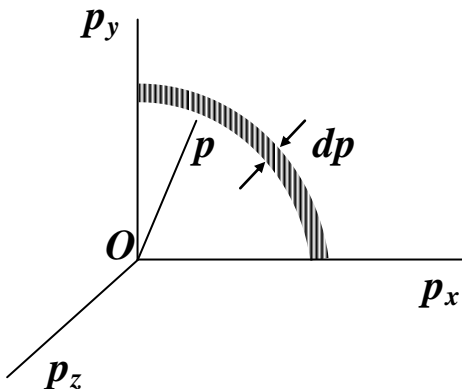
Для всякого элемента объема фазового пространства $d\Gamma$ статистический вес может быть определен:

$$\boxed{dG = \frac{d\Gamma}{\Gamma_0}}. \quad (11-2)$$

Подсчитаем статистический вес (число микросостояний) для свободной частицы с энергией W .

$$W = W_p + W_k, \quad W_p = 0 \quad \rightarrow \quad W = W_k = \frac{p^2}{2m_0}$$

Средняя энергия частиц $\langle W \rangle = \langle \frac{p^2}{2m_0} \rangle = \text{const}$, но p_x, p_y, p_z – могут изменяться.



$$d\Gamma_V = dV$$

$$d\Gamma_p = 4\pi p^2 dp$$

$$dG(p) = \frac{d\Gamma}{\Gamma_0} = \frac{dV \cdot 4\pi p^2 dp}{h^3} \quad (11-3)$$

$$W = \frac{p^2}{2m_0} \rightarrow dW = \frac{p}{m_0} dp; \quad pdp = m_0 dW, \quad p = \sqrt{2m_0 W}.$$

Тогда

$$dG(W) = \frac{2\pi dV}{h^3} (2m_0)^{3/2} W^{1/2} dW \quad (11-4)$$

Если $\int dV = V$, тогда формула (11-4) определяет число возможных микросостояний частицы, находящейся в объеме V и имеющей энергию в интервале от W до $W + dW$.

Количество же микросостояний макросистемы, приходящееся на единственный интервал энергий

$$g(W) = \frac{dG(W)}{dW} = \frac{2\pi V}{h^3} (2m_0)^{3/2} W^{1/2} \quad (11-5)$$

называется плотностью состояний.

Если в некотором объеме фазового пространства имеется N независимых частиц, тогда

$$d\Gamma = d\Gamma_1 d\Gamma_2 \dots d\Gamma_N \geq (h)^{3N},$$

где $d\Gamma_0 \geq (h)^{3N}$ – объем элементарной ячейки

Итак, разбив фазовое пространство, занимаемое системой частиц, на элементарные ячейки и подсчитав количество таких ячеек, мы определим статистический вес данного состояния системы, т. е. число микроспособов, которыми может быть реализовано данное макросостояние.

По характеру поведения частиц в системе все частицы делятся на два класса: фермионы и бозоны.

«Фермионы» – частицы с полуцелым спином, «индивидуалисты» (принцип запрета Паули).

«Бозоны» – частицы с целым спином, «коллективисты» (нет запрета Паули).

Для проявления специфических свойств частиц нужно, чтобы они «встречались» друг с другом как можно чаще. Под «встречей» понимается возможность попадания частиц в одно и то же или близкое состояние (элементарную ячейку).

Пусть на N одинаковых частиц приходится G различных состояний, в которых может находиться отдельно частица (каждому микросостоянию квантовой частицы отвечает одна элементарная ячейка).

Тогда мерой того, как часто частицы будут встречаться между собой, может служить отношение $\frac{N}{G}$.

Если $\frac{N}{G} \ll 1$ ($G \gg N$) – встречи редки, не важны специфические квантовые свойства частиц, это классические частицы \rightarrow (невырожденная система) \rightarrow классические статистики (Максвелла-Больцмана).

Если $\frac{N}{G} \approx 1$ ($N \approx G$) – частицам приходится выяснять специфические свойства – это квантовые частицы \rightarrow вырожденная система \rightarrow квантовые статистики (Ферми-Дирака или Бозе-Эйнштейна).

Т. о. вырожденные системы – только из квантовых частиц, а невырожденные – и из квантовых и из классических (говорят, что вырождение снимается!).

Установим критерий невырожденности для, например, идеального газа и электронного газа в металлах:

Из (11-4) имеем:

$$G(W) = \frac{4\pi V}{3h^3} (2m_0 W)^{3/2}, \quad W = \frac{3}{2} k_B T$$

$$\frac{N}{G} = \frac{3h^3}{4\pi} n (3m_0 k_B T)^{-3/2}$$

Гелий при Н.У.: $n \sim 10^{25} \text{ м}^{-3}$, $m_0 \sim 10^{-26} \text{ кг}$, $T = 300 \text{ К}$.

$$\frac{N}{G} \approx \frac{3}{4\pi} \cdot 10^{25} \left(\frac{(6,63 \cdot 10^{-34})^2}{3 \cdot 10^{-26} \cdot 10^{-23} \cdot 300} \right)^{3/2} \sim 10^{-7} \ll 1.$$

– классическая (невырожденная) система частиц.

Электроны в металле при $T = 300 \text{ К}$

$$n \approx 10^{28} \text{ м}^{-3}, \quad m_0 \approx 10^{-30} \text{ кг}.$$

$$\frac{N}{G} \approx 10^{-7} \cdot 10^3 \left(\frac{1}{10^{-4}} \right)^{3/2} \sim 10^2 > 1$$

– квантовая (вырожденная) система частиц.

При $T \sim 10^4 \div 10^5$ К $\frac{N}{G} \ll 1$ – классический газ, вырождение снимается!

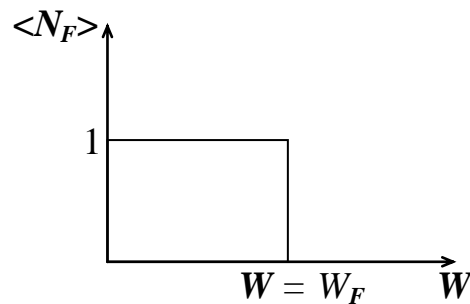
Но при таких температурах металла в твердом состоянии нет!

3. Распределение электронов в твердом теле по квантовым состояниям (распределение Ферми – Дирака)

Распределение электронов в твердом теле по квантовым состояниям описывается функцией Ферми-Дирака, позволяющей вычислить среднее число фермионов (электронов) в одном квантовом состоянии или, помня, что для фермионов действует запрет Паули, позволяющей вычислить вероятность того, что данное квантовое состояние может быть занято электроном.

$$\langle N_F \rangle = \left[\exp\left(\frac{W - W_F}{k_B T}\right) + 1 \right]^{-1} \quad (11-6)$$

Если $T = 0$ К, тогда при $W < W_F$ $\langle N_F \rangle = 1$,
 при $W > W_F$ $\langle N_F \rangle = 0$,
 при $W = W_F$ $\langle N_F \rangle = ?$ не определяется



Среднее число частиц в одном состоянии определяется:

$$\langle N \rangle = \frac{dN}{dG} \quad \rightarrow \quad dN = \langle N \rangle dG$$

Оценим число возможных состояний для электронов в твердых телах (для этого воспользуемся аналогичной величиной для молекул идеального газа (формула (11-4)) и учтем, что для квантовых частиц необходимо учитывать вырождение по спину:

$$dG_{\text{кв}} = (2s + 1) dG_{\text{ид}},$$

где s – спиновое квантовое число.

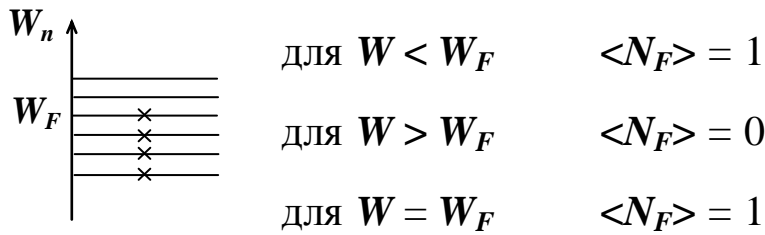
Для электронов $s = 1/2$, тогда с учетом (11-4), запишем:

$$dG_e = 2dG_{\text{ид}} = \frac{4\pi V}{h^3} (2m_0)^{3/2} W^{1/2} dW$$

Энергия электронов в твердом теле квантуется и электроны занимают энергетические состояния в соответствии с принципом минимума энергии, набором квантовых чисел и запретом Паули.

При $T = 0$ К все уровни, начиная с самого нижнего, заполнены вплоть до уровня, энергия которого $W = W_F$. Этот уровень энергии электронов в твердых телах называют уровнем Ферми, а энергию электрона, соответствующую данному состоянию, называют энергией Ферми.

Тогда, если $T = 0$ К



Т. о. уровень Ферми в твердых телах – это энергетический уровень электронов, имеющих при $T = 0$ К максимальную энергию (энергию Ферми).

Т. к. при $T = 0$ К все состояния вплоть до уровня Ферми заняты всеми электронами по одному $\langle N_F \rangle = 1$, тогда можно записать

$$N_e = \int_0^{W_F} dN = \int_0^{W_F} \langle N \rangle dG = \int_0^{W_F} dG = \frac{8\pi V}{3h^3} (2m_0 W_F)^{3/2}$$

Откуда

$$W_F = \frac{h^2}{2m_0} \left(\frac{3n_e}{8\pi} \right)^{2/3} \quad (11-7)$$

– энергия Ферми.

Оценим величину энергии Ферми W_F для электронов в твердых телах:

$$n_e = \alpha \frac{\rho N_A}{M} \sim 10^{29} \text{ м}^{-3}, \quad m_0 \sim 10^{-30} \text{ кг.}$$

$$W_F = \frac{10^{-68}}{10^{-30}} (10^2 \cdot 10^{27})^{2/3} \sim 10^{-38} \cdot 20 \cdot 10^{18} \sim 10^{-19} \sim \text{единицы эВ !}$$

Если условно ввести выражение для кинетической энергии электронов на уровне Ферми:

$$W_F = \frac{m_0 v_F^2}{2} \quad \rightarrow$$

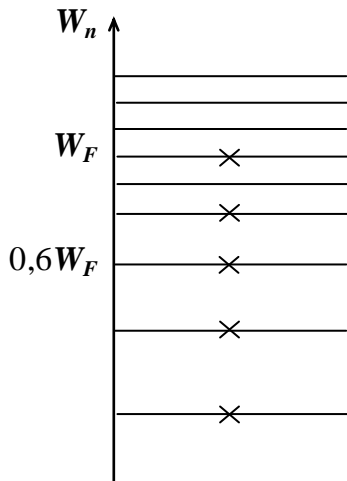
тогда

$$v_F = \sqrt{\frac{2W_F}{m_0}} \sim \sqrt{\frac{2 \cdot 10^{-19}}{10^{-30}}} \sim 10^5 \div 10^6 \text{ м/с.}$$

Средняя энергия электронов в твердом теле при $T = 0 \text{ К}$:

$$\langle W \rangle = \frac{3}{5} W_F = 0,6 W_F \quad (11-8)$$

(это объясняет тот факт, что уровни энергии располагаются не эквидистантно, а сгущаются по мере увеличения энергии),



А если $T \neq 0 \text{ К}$, тогда $\langle N_F \rangle = f(T)$

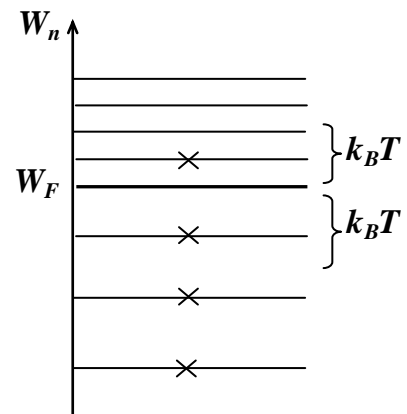
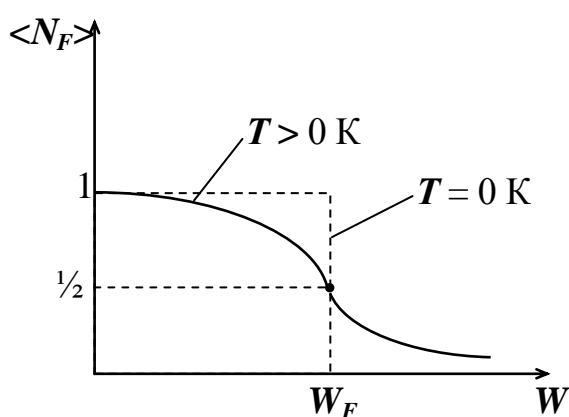
$$\text{при } W \ll W_F \quad \langle N_F \rangle = 1$$

$$W \ll W_F \quad \langle N_F \rangle < 1$$

$$W = W_F \quad \langle N_F \rangle = \frac{1}{2}$$

$$W \gg W_F \quad \langle N_F \rangle < \frac{1}{2}$$

$$W \gg W_F \quad \langle N_F \rangle = 0.$$



Т. к. при $T > 0 \text{ К}$ для $W = W_F \quad \langle N_F \rangle = \frac{1}{2}$, тогда можно дать еще одно определение уровня Ферми – это уровень энергии электронов в твердом теле, вероятность заполнения которого при любой температуре, отличной от 0 К , равна $\frac{1}{2}$.

Тепловому возбуждению подвергаются не все электроны, а лишь небольшое их количество:

$$\frac{\Delta N}{N_0} \approx \frac{k_B T}{W_F} \rightarrow \Delta N = N_0 \frac{k_B T}{W_F} \quad (11-9)$$

Так при $T = 300 \text{ К}$ $k_B T \sim 0,025 \text{ эВ}$ $\frac{\Delta N}{N_0} \sim 2,5\%$

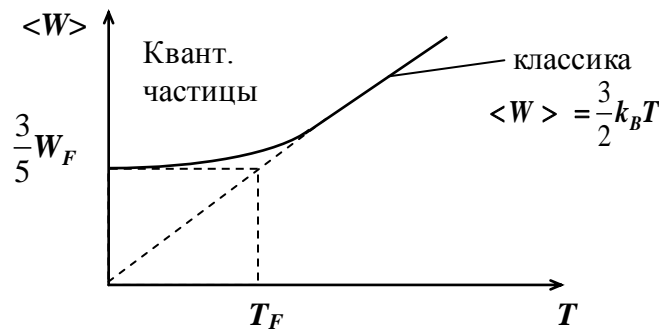
При $k_B T_F = W_F \rightarrow T_F = \frac{W_F}{k_B} - \quad (11-10)$

– температура Ферми $\rightarrow \frac{\Delta N}{N_0} \sim 100\% !$

Но при $T_F \sim 10^4 \div 10^5 \text{ К}$ – твердого тела нет !!! – электроны свободные !

При $T > 0 \text{ К}$ $\langle W \rangle = f(T)$

$$\langle W \rangle = \frac{3}{5} W_F + \alpha T$$



при $W \gg W_F$ $\langle N_F \rangle = \left[\exp\left(\frac{W - W_F}{k_B T}\right) + 1 \right]^{-1} = c \exp\left(-\frac{W}{k_B T}\right)$

$dN = \langle N_F \rangle dG$ – функция распределения Максвелла-Больцмана.

4. Деление твердых тел на проводники, диэлектрики и полупроводники

Электроны в твердых телах имеют дискретные значения энергии, и заполнение квантовых состояний происходит в строгом соответствии с принципом минимума энергии, набором квантовых чисел и принципом запрета Паули.

Следовательно, т. к. в твердых телах спектр энергий электронов представляет собой набор разрешенных и запрещенных энергетических зон с дискретным набором энергетических уровней в зонах, то электроны занимают все уровни в разрешенных зонах, начиная с самого нижнего, и вплоть, до последней зоны, образованной из валентного уровня, – валентной зоны.

Так вот по степени заполнения энергетических уровней этой самой последней зоны все твердые вещества делятся на проводящие, непроводящие (диэлектрики) и полупроводящие.

Если в валентной зоне не все энергетические уровни заняты электронами и при сообщении даже небольшой дополнительной энергии (например, электрическим полем) электронам есть возможность перейти на более высокие уровни в этой зоне, то такое твердое вещество относится к классу проводников (при этом валентная зона является зоной проводимости).

Если в валентной зоне все энергетические уровни заняты электронами, а до ближайшей свободной зоны (зоны проводимости) лежит **широкая запрещенная зона** с энергией $\Delta W > 5$ эВ (**энергия активации**), то такие твердые вещества относятся к классу непроводников (диэлектриков).

Если в валентной зоне все энергетические уровни заняты электронами, а до ближайшей свободной зоны (зоны проводимости) лежит **неширокая** запрещенная зона с энергией $\Delta W \sim 1$ эВ (энергия активации), то такое твердое вещество относится к классу полупроводников.

