

При передачи достаточного числа энергии молекулам, они разбиваются на атомы, а атомы на ядра и электроны

Введем величину плотности квантовых состояний $g(E) = \frac{dv(E)}{dE}$, где dv – число квантовых состояний в диапазоне от E до dE

Для твердых тел экспериментально получено, что $g(E) = 2 \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E}$

Отсюда число электронов определяется как произведение $dN(E) = f(E) \cdot g(E) \cdot dE = \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{kT}} + 1} \cdot \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E} \cdot dE$

Это означает, что число электронов возрастает пропорционально корню, то есть $\frac{dN}{dE} \sim \sqrt{E}$ при $E < \mu$ и $T \rightarrow 0$

Статистике Бозе-Эйнштейна подчиняются частицы с целым спином – бозоны. Помимо фотона, примером бозона является фонон. Фонон – это квант колебаний кристаллической решетки, которым описывают распространение упругих волн в кристалле

Статистика Бозе-Эйнштейна равна $f(E_i) = \frac{1}{e^{\frac{E_i-\mu}{kT}} - 1}$, где $f(E_i)$ – среднее число бозонов, имеющих состояние E_i . Для бозонов химический потенциал $\mu \leq 0$, а для фотонов и фононов конкретно $\mu = 0$, потому что фотоны и фононы могут свободно рождаться и поглощаться

Эффект сверхпроводимости основан на том, что при низких температурах электроны образуются в так называемые куперовские пары, которые имеют целый спин и ведут себя как бозоны

Газ называется вырожденным, если его свойства отличаются от свойств классического газа – в этом случае вместо классической статистики Больцмана нужно использовать квантовую статистику

Если $e^{\frac{E_i-\mu}{kT}} \gg 1$, то обе статистики можно записать как $f(E_i) = \frac{1}{e^{\frac{E_i-\mu}{kT}} \pm 1} \approx \frac{1}{e^{\frac{E_i-\mu}{kT}}} = e^{\frac{\mu}{kT}} e^{-\frac{E_i}{kT}} = A e^{-\frac{E_i}{kT}}$
– классическая статистика Больцмана

Газ становится вырожденный при температуре ниже температуры вырождения $T_B \approx \frac{\hbar^2 n^{\frac{2}{3}}}{3mk}$

Температура вырождения зависит от концентрации газа. Если рассмотреть электроны в полупроводниках и металле как газ, то в полупроводнике концентрация свободных электронов равна $n = 10^{18} \text{ м}^{-3}$, температура вырождения приблизительно равна $T_B \approx 10^{-4} \text{ K}$, поэтому электронный газ считается классическим

В металлах $n = 10^29 \text{ м}^{-3}$, $T_B \approx 10^4 \text{ K}$, то есть в комнатных условиях газ вырожденный

Рассмотрим газ из фотонов. Так как массы у фотона нет, то температура вырождения стремится к бесконечности, то есть фотонный газ всегда вырожденный и поддается статистике Бозе-Эйнштейна

Также, так как $\mu = 0$ для фотонов, фотонный газ имеет плотность $f = \frac{1}{e^{\frac{hv}{kT}} - 1}$ – формула, очень похожая на формулу Планка для абсолютно черного тела

Позднее статистику Ферми–Дирака применили для обоснования электропроводимости металлов

По классической теории (модели Друде–Лоренца) рассматривалось воздействие силы ионов кристаллической решетки $\vec{F} = e\vec{E}$ на свободный электрон. Во время пробега электрон движется равноускоренно, приобретая к концу пробега максимальную скорость скорость $\langle u_{\max} \rangle = at = \frac{eE}{m}t$, где t – время между двумя соударениями электрона с ионами

Так как после столкновения направление скорости электрона считается случайным, то усреднённая по времени дрейфовая скорость электрона равна половине максимальной: $\langle u \rangle = \frac{1}{2}\langle u_{\max} \rangle = \frac{eE}{2m}t$

Среднее время между столкновениями можно выразить через среднюю длину пробега λ и средней тепловой скорости электронов v , получаем $t = \frac{\lambda}{v}$. Отсюда $\langle u \rangle = \frac{1}{2}\langle u_{\max} \rangle = \frac{eE}{2m} \frac{\lambda}{v}$ – средняя скорость тока

Тогда плотность тока равна $j = ne\langle u \rangle = \frac{ne^2 E \lambda}{2m v}$, где n – концентрация электронов

Используя закон Ома в дифференциальной форме ($\vec{j} = \sigma \vec{E}$) находим электропроводность $\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{ne^2 \lambda}{2m v}$

В классической статистике средняя тепловая скорость электронов определяется как $\frac{1}{2}mv^2 \sim k_B T$ (k_B – постоянная Больцмана), то есть $\rho \sim v \sim \sqrt{T}$ – удельное сопротивление зависит от корня температуры

Однако экспериментально для большинства металлов при не слишком низких температурах была получена такая зависимость удельного сопротивления: $\rho = \rho_0(1 + \alpha t^\circ) = \rho_0\alpha T$, где α – коэффициент, зависящий от вещества, t° – температура в градусах Цельсия, T – температура в Кельвинах

На самом деле электрон в металле движется не в пустоте, а в периодическом поле ионов решётки. Полная сила, действующая на электрон, определяется как $\vec{F} = m\vec{a} = -e(\vec{E} + \vec{E}_{\text{реш}})$, где $\vec{E}_{\text{реш}}$ – внутреннее электрическое поле решётки, E – внешнее электрическое поле

Пусть $m^*\vec{a} = (-e)\vec{E}$, тогда $m^*\vec{a} = m\vec{a}(-e)\vec{E}_{\text{реш}}$. Здесь m^* называется эффективной массой. В классической теории рассматривалось только действие внешнего поля

Движение электрона в металле описывается волной де Броиля. Такое движение в кристалле отлично описывается волной и дифракционной решёткой. Статистическое распределение электронов по энергиям подчиняется статистике Ферми–Дирака. При температурах, характерных для обычных экспериментов, $k_B T \ll E_F$, где E_F – энергия Ферми. Поэтому почти все электроны находятся глубоко под уровнем Ферми и не участвуют в переносе тока. В проводимости участвуют только электроны в узком энергетическом слое порядка $k_B T$ около уровня Ферми. В классической теории скорость электронов зависит от температуры, а в квантовой – от длины свободного пробега λ_F . С увеличением температуры возрастает рассеяние электронных волн на фононах, уменьшается средняя длина свободного пробега электронов, то есть $\sigma \sim \langle \lambda \rangle \sim \frac{1}{T}$

Получаем, что $\rho \sim \frac{1}{\sigma} \sim T$, а из этого $\rho = \rho_0 \alpha T$

При уменьшении температуры сопротивление металлов уменьшается, так как уменьшается рассеяние электронных волн на тепловых колебаниях ионов, и при $T \rightarrow 0$ стремится к некоторому значению – остаточному сопротивлению, связанному с примесями и дефектами кристаллической решётки

10. Устройство полупроводников

Рассмотрим модель твердого тела

Атомы считаем неподвижными (иначе это будет жидкость, а не твердое тело), также можно упростить модель тем, что рассматривать уравнение Шрёдингера для одного электрона в суммарном электрическом поле

Структуру кристалла тела можно описать как сумму потенциалов от полей ионов. Тогда уравнение Шрёдингера записывается так:

$$\hat{H}\Psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi + U(\vec{r})\Psi = E\Psi,$$

где $U(\vec{r})$ – периодический потенциал, создаваемый ионами кристалла

Для решетки натрия расстояние между ядрами равно 0.43 нм. По статистике Ферми-Дирака при пересечении электронных облаков действует принцип запрета Паули – в объединенном облаке не может быть электронов с одинаковыми квантовыми числами

Энергетической зоной называют непрерывный интервал разрешённых энергий электронов в кристалле. Между такими зонами могут существовать интервалы энергий, в которых стационарные состояния отсутствуют, – эти интервалы называются запрещёнными зонами

Среди энергетических зон выделяют **валентную зону** и **зону проводимости**. Электроны с энергией, находящийся в валентной зоне, привязаны к атомам вещества, а электроны в зоне проводимости свободны от связи с атомами и могут переносить ток

У металлов зона проводимости пересекается с валентной зоной, поэтому, чтобы получить свободные электроны в металле, нужно сообщить малое количество энергии, из-за этого металлы хорошо проводят ток

В полупроводниках при температуре $T = 0$ валентная зона полностью заполнена электронами, а зона проводимости пуста. Между ними существует запрещённая зона конечной ширины. Чтобы электрон перешёл в зону проводимости и стал свободным носителем заряда, ему необходимо сообщить энергию не меньшую ширины запрещённой зоны

Периодичность кристаллической решётки приводит к тому, что потенциал удовлетворяет условию $U(\vec{r}) = U(\vec{r} + \vec{R})$, поэтому работает теорема Блоха: для стационарного уравнения Шрёдингера $\hat{H}\Psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + U(r)\Psi$ справедливо равенство $\Psi_k(r) = u_k(r)e^{-ik \cdot \vec{r}}$, где функция $u_k(r)$

исходники найдутся тут:

https://github.com/pelmesh619/itmo_conspects 

обладает периодичностью решётки, а k – волновой вектор электрона

Из этой теоремы возникла модель Кронига-Пенни. В ней для моделирования решетки вместо суммы гипербол используются прямоугольные периодические барьеры. Несмотря на упрощённость, эта модель наглядно демонстрирует возникновение разрешённых и запрещённых энергетических зон.

Функция потенциала будет иметь вид $V = \begin{cases} 0, & 0 \leq x \leq b \\ V_0, & -c \leq x \leq 0 \end{cases}$, где b – ширина ямы, а c – ширина

барьера. Обозначим $\alpha^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$ и $\delta^2 = \frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}$

Будем искать решения в виде $\Psi(x) = u(x)e^{ikx}$, где функция $\psi(x)$ имеет период решётки

Тогда получаем два уравнения:

$$\begin{cases} \frac{d^2u_1}{dx^2} + 2ik\frac{du_1}{dx} + (\alpha^2 - k^2)u_1 = 0, & 0 \leq x \leq b \\ \frac{d^2u_2}{dx^2} + 2ik\frac{du_2}{dx} + (\delta^2 + k^2)u_2 = 0, & -c \leq x \leq 0 \end{cases}$$

И два решения:

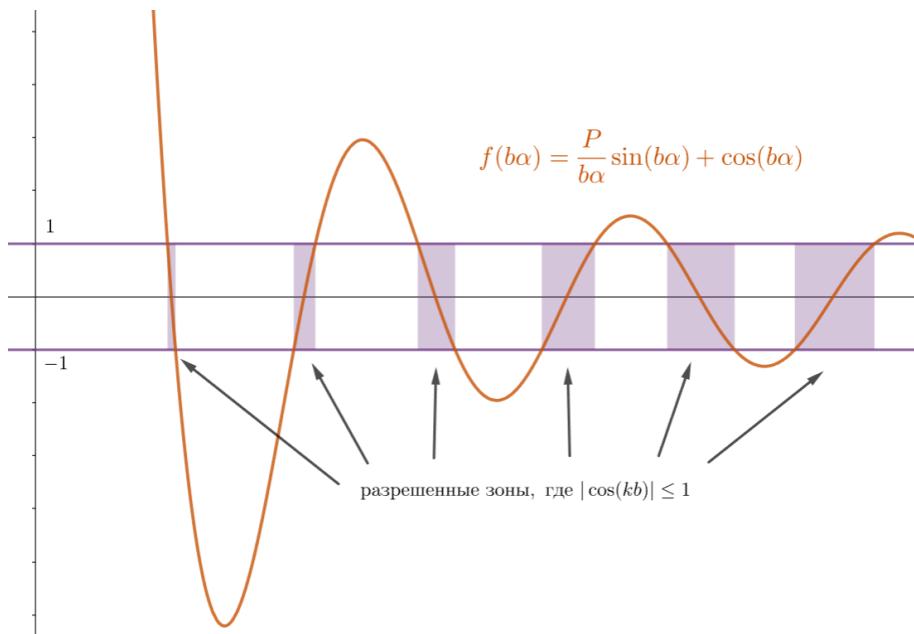
$$\begin{cases} u_1(x) = Ae^{i\alpha x} + Be^{-i\alpha x}, & 0 \leq x \leq b \\ u_2(x) = Ce^{\delta x} + De^{-\delta x}, & -c \leq x \leq 0 \end{cases}$$

Итоговая кусочная функция должна быть гладкой, то есть $\psi_1(0) = \psi_2(0)$ и $\psi'_1(0) = \psi'_2(0)$, получаем:

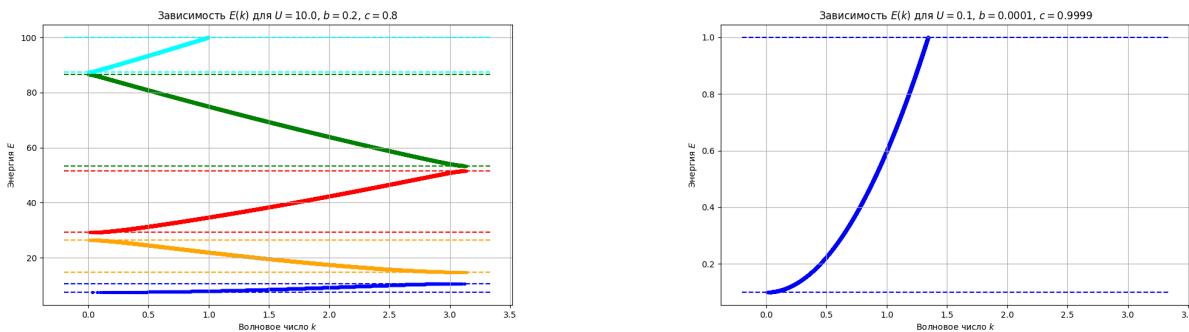
$$\begin{cases} A + B - C - D = 0 \\ i\alpha A - i\alpha B - \delta C + \delta D \\ Ae^{i\alpha b} + Be^{-i\alpha b} - Ce^{i\delta c} - De^{\delta c} = 0 \\ i\alpha A e^{i\alpha b} - i\alpha B e^{-i\alpha b} - \delta C e^{i\delta c} + \delta D e^{\delta c} = 0 \end{cases}$$

Решаем СЛАУ, получаем $\cos(ka) = \frac{\delta^2 - \alpha^2}{2\alpha\delta} \operatorname{sh}(\delta c) \sin(\alpha b) + \delta c \cos(\alpha b)$

При $c \rightarrow 0$, $V_0 \rightarrow \infty$, а $cV_0 = \text{const}$ получаем $\cos kb = \frac{P}{b\alpha} \sin b\alpha + \cos b\alpha$, где $P = \frac{mcV_0b}{\alpha\hbar^2}$, $\alpha = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$
Это уравнение связывает энергию E с волновым числом k и имеет решение не всегда, поэтому мы можем найти области, где решения есть



Если функция $f(b\alpha) = \frac{P}{b\alpha} \sin b\alpha + \cos b\alpha$ ($\alpha = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$) по модулю меньше 1, то $k = \frac{p}{\hbar}$ представляет из себя вещественное число. Фиолетовые зоны - это интервалы, где $k \in \mathbb{R}$, то есть электрон может иметь такую энергию под этим волновым числом. Для мнимого k волновая функция Ψ экспоненциально затухает, поэтому электрона с такой энергией не может быть. Обычно этот график представляют в виде как $E(k)$:



Если ширина барьера стремится к 0 (или ширина ямы к периоду решетки) при фиксированном V_0 , то мы получаем зависимость $E \sim k^2$, что подтверждает формулу $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ для свободного электрона, поэтому справа на картинке вырождается парабола

Аналогичные идеи используются и в оптике. В фотонных кристаллах периодически изменяется показатель преломления, и для фотонов также возникают разрешённые и запрещённые зоны. Запрещённая зона для фотонного кристалла означает, что электромагнитные волны с длинами волн из этого диапазона не могут распространяться в кристалле.