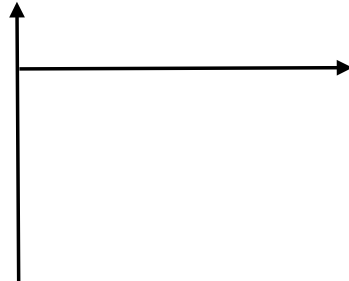


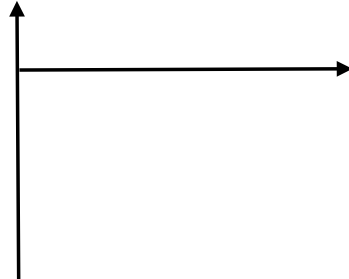
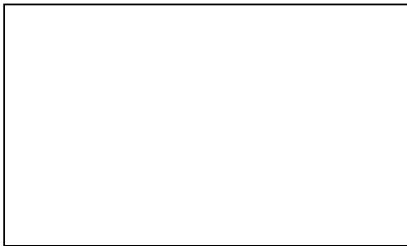
6. Vapaaelektronikaasu

Vapaaelektronikaasu on yksinkertaisin malli metallien *elektronirakenteelle* (engl. electronic structure). Se selittää kuitenkin jo monia metallien ominaisuuksia.

Kaaviokuva:



Vapaaelektronimalli:



6.1. Vapaaelektronikaasun perusominaisuudet

Elektronirakenteen kuvaamisen tulee aina perustua kvanttimekaniikkaan. Vapaaelektronikaasun elektronien Schrödingerin aaltoyhtälö on

$$(-\hbar^2/2m \nabla^2 + U) \psi = i\hbar d\psi/dt, \quad (6.1)$$

missä U on vakiopotentiali.

Edellisen yksielektroniyhtälön ratkaisut ovat muotoa

$$\psi = A e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)} \pm B e^{-i(\mathbf{k}\mathbf{r} + \omega t)} \quad (6.2)$$

olevia *seisovia aaltoja* tai *eteneviä aaltoja*

$$A e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)}. \quad (6.3)$$

Todetaan tämä:

Aaltovektorin itseisarvo on

$$|\mathbf{k}| = (2mE / \hbar^2)^{1/2} \quad (6.5)$$

ja **aaltovektori on** itse tavallaan **elektronin kvanttiluku**.

Huomaa, että vapaan elektronin energia

$$E = \text{vakio} \times k^2.$$

Elektronin aaltofunktio voidaan normittaa tilavuuteen V,

$$\int \psi^* \psi dV = A^2 V = 1,$$

josta seuraa, että $A = V^{-1/2}$ ja

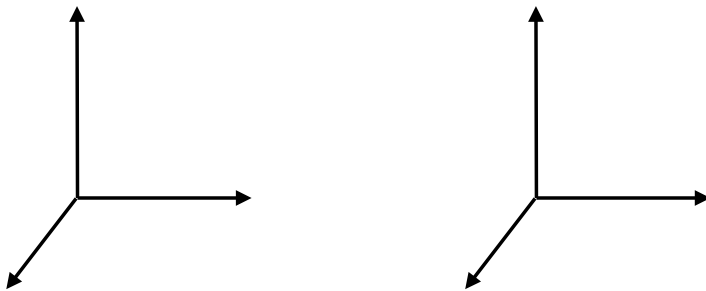
$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = V^{-1/2} e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}. \quad (6.6)$$

Jokaisen elektronin todennäköisyystiheys on siten

$$\rho_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = V^{-1} = \text{vakio}.$$

Jos metallikide on suorasärmiö (sivut L_i), on käänteisavaruuden (ortorombisen) alkeiskopin särmien pituudet $2\pi/L_i$. Koska jokaiseen koppiin kuuluu yksi tilapiste, on käänteisavaruuden tilapisteistön tasainen pistetiheys

$$\begin{aligned} n_{\mathbf{k}} &= 1 / V_{\mathbf{k}} = 1 / (2\pi/L_x 2\pi/L_y 2\pi/L_z) \\ &= L_x L_y L_z / 8\pi^3 = V / 8\pi^3. \end{aligned} \quad (6.7)$$



6.1.1. Fermi-aaltovektori

Tarkastellaan N elektronin joukon miehittämien tilapisteiden muodostamaa palloa, jonka sädettä merkitään k_F ja sanotaan **Fermi-aaltoluvuksi** tai **Fermi-aaltovektoriksi**. Tällöin

$$N / 2 = 4/3 \pi k_F^3 \cdot V / 8\pi^3,$$

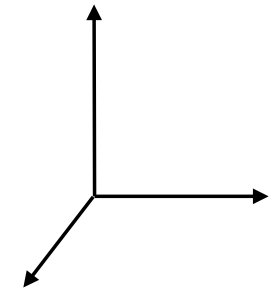
josta

$$k_F = (3\pi^2 N/V)^{1/3} = (3\pi^2 n)^{1/3}, \quad (6.8)$$

missä **elektronitiheys** $n = N/V$.

Fermi-aaltovektoria vastaava suurin energia ns. **Fermi-energia** on yht. (6.4) tai (6.5) mukaan

$$E_F = \hbar^2 k_F^2 / 2m. \quad (6.9)$$



6.1.2. Vapaaelektronikaista (eli -vyö)

Käänteisavaruudessa k-säteisen pallon sisällä

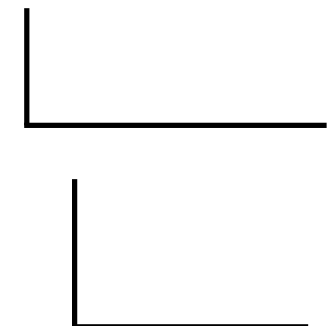
$$N = 2 \cdot 4/3 \pi k^3 \cdot V / 8\pi^3 = V / 3\pi^2 \cdot k^3 = V / 3\pi^2 (2mE / \hbar^2)^{3/2},$$

josta saadaan ns. **tilatiheys** (engl. density-of-states, DOS)

$$\begin{aligned} N(E) &= dN/dE = \\ &= V / \pi^2 \hbar^3 \cdot (2m^3 E)^{1/2}. \end{aligned} \quad (6.12)$$

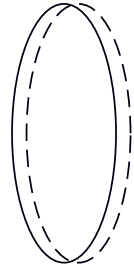
Atomaarista tilavuutta Ω kohti

$$\begin{aligned} N(E) &= \Omega / \pi^2 \hbar^3 \cdot (2m^3 E)^{1/2} \\ &= \text{vakio} \times E^{1/2}. \end{aligned} \quad (6.13)$$



6.1.3. Elektronikaasun plasmavärähtelyt

Tarkastellaan elektronikaasussa kiekon muotoista tilavuutta, joka poikkeutetaan tasapainostaan akselin suuntaan Δ :n verran. Jokaiseen poikkeutettuun elektroniin kohdistuva tasapainoa kohti palauttava voima on harmoninen



$$F(\Delta) = -eE = -e ne/\epsilon_0 \Delta,$$

joten m -massaisten elektronien liikeyhtälöksi tulee

$$m d^2\Delta/dt^2 = - ne^2/\epsilon_0 \Delta$$

ja vastaavan harmonisen värähtelyn kulmataajuus ω_p saadaan relaatiosta

$$\omega_p^2 = ne^2 / \epsilon_0 m. \quad (6.14)$$

Tämä on elektronikaasun *plasmavärähtelyjen* kulmataajuus. Plasmavärähtelyjen kvantti on nimeltään *plasmoni* (engl. plasmon).

6.2. Fermi-parametrien numeerisia arvoja

Elektronitiheys on tapana ilmoittaa parametrillä r_s , joka määritellään yhtälöllä

$$4/3 \pi r_0^3 n = 1 \quad (6.15)$$

ja

$$r_s = r_0 / a_0, \quad (6.16)$$

missä a_0 on vetyatomin Bohrin radan säde ($\approx 0.52 \text{ \AA} = 1 \text{ B} =$ yksi Bohr).

Ns. *Fermi-lämpötila* T_F määritellään relaatiolla

$$k_B T_F = E_F. \quad (6.17)$$

Fermi-lämpötila vaihtelee tyypillisesti rajoissa $10^4 - 10^5 \text{ K}$.

Vapaaelektronikaasun elektronien keskimääräinen energia on

$$\langle E \rangle = \int_0^{E_F} N(E) E dE / \int_0^{E_F} N(E) dE = \dots = 3/5 E_F. \quad (6.18)$$

Jos tilatiheys on annettu atomaariselle tilavuudelle Ω , niin

$$\int_0^{E_F} N(E) dE = n_0,$$

missä $n_0 = 1, 2, 3, \dots$ = valenssielektronien lukumäärä atomia kohti. Tästä seuraa, että

$$N(E) = 3/2 n_0 / E_F^{3/2} \cdot E^{1/2} \quad (6.19)$$

ja

$$N(E_F) = 3/2 n_0 / E_F. \quad (6.20)$$

6.3. Vertailua kokeellisiin havaintoihin

Elektronit ovat *fermioneja* ja siksi elektronien kvanttitilat on miehitetty *Fermi-Dirac-jakautuman*

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-E')/k_B T} + 1}, \quad (6.21)$$

mukaisesti, missä E' on ns. *kemiallinen potentiaali* (engl. chemical potential).

Jos tilatiheys ei ole vakio Fermi-energian läheisyydessä, niin $E' = E'(T)$. Esim. vapaaelektronisysteemille

$$E' = E_F [1 - \pi^2/12 (T/T_F)^2]. \quad (6.22)$$

Koska T_F on hyvin suuri, niin käytännössä $E' \approx E_F$, joten "tavallisissa" lämpötiloissa voidaan jakautumafunktio kirjoittaa muotoon

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/k_B T} + 1}. \quad (6.23)$$

Käänteisavaruuden miehitettyjen ja miehittämättömien k -pisteiden välistä rajapintaa sanotaan *Fermi-pinnaksi* (engl. Fermi surface) ja vapailla elektroneilla *Fermi-palloksi* (engl. sphere).

6.3.1. Plasmonit

Plasmoneja voidaan virittää esim. energeettisillä elektroneilla. Kokeita voidaan tehdä mm. ohuilla metallikalvoilla, jotka läpäisevät suurienergisiä elektroneja.

6.3.2. Röntgenspektroskopia

Röntgenspektroskopiaa voidaan käyttää elektronien energiatilojen tutkimiseen synnyttämällä aukko atomin sisäkuorelle ja tutkimalla virityksen purkautuessa emittoituvien fotonien energijakautumaa. Tuloksena saadaan transiitodennäköisyyksillä modifioitu $N(E)$.

Fotoelektronispektroskopiaa käyttäen saadaan myös tilatiheyden "kuva" mittaamalla suoraan monokromaattisen pehmeän röntgensäteilyn tai UV-valon irrottamien *fotoelektronien* energijakautuma.

6.3.3. Elektroniominaislämpö

Johde-elektronien osuus metallin ominaislämpöön on pienempi kuin voisi olettaa "elektronikaasu"mallin perusteella. Metalleissakin se peittyy fononien ominaislämmön alle paitsi hyvin alhaisissa lämpötiloissa. **Tämä johtuu elektronien fermioniluonteesta, jonka vuoksi vain termisen energian $k_B T$ verran Fermi-energiasta poikkeavat elektronit voivat osallistua "lämmönvaihtoon" ympäristön kanssa.**

Vapaaelektronimallin tarkkaa elektronien ominaislämpöä

$$C_e = 1/3 \pi^2 k_B^2 N(E_F) T \quad (6.25)$$

voidaankin approksimoida tarkastelemalla lämmönvaihtoon kykenevien elektronien

$$N(E_F) \times 2 k_B T \times 1/2$$

kokonaisenergiaa

$$\Sigma = 3/2 k_B T \times N(E_F) \times 2 k_B T \times 1/2$$

Tästä saadaan

$$C_e = d\Sigma/dT = 3 N(E_F) k_B^2 T \quad (6.26)$$

$$= \gamma T. \quad (6.27)$$

Kun yhdistetään edellinen elektronien osuus (γ) ja fononien osuus (α , yht. (5.9)), niin metallien ominaislämpö noudattaa alhaisissa lämpötiloissa lämpötilariippuvuutta

$$C = \gamma T + \alpha T^3$$

tai

$$C/T = \gamma + \alpha T^2. \quad (6.28)$$

Yhtälöstä (6.26) voidaan laskea vapaaelektronimallin

$$\gamma_0 = 2.36 \text{ mJ mol}^{-1} \text{ K}^{-2} \times N(E_F)/(\text{atom} \times \text{eV}) \quad (6.29)$$

ja selittää todellisten metallien poikkeamat tästä elektronien efektiivisen massan m^* avulla

$$m^*/m_0 = \gamma_{\text{exp}}/\gamma_0, \quad (6.30)$$

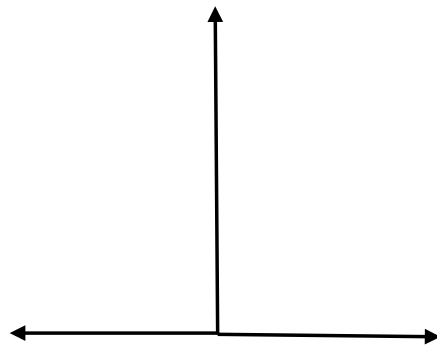
missä m_0 on vapaan elektronin massa. Ks. kirjan kuva 6.10.

Toisaalta yhtälöstä (6.29) seuraa, että

$$\gamma_{\text{exp}}/\gamma_0 = N(E_F)/N_0(E_F). \quad (6.31)$$

6.3.4. Magneettinen susceptiivisuus

Tarkastellaan seuraavassa johde-elektronien (lämpötilasta lähes riippumatonta) ns. *Pauli-paramagnetismia*. Se aiheutuu ulkoisen magneettikentän B_0 aiheuttamasta populaatioerosta spin-ylös- ja spin-alas-elektronien tilatiheydessä.



Magnetoituma on nyt

$$M = \mu_B (N_{\uparrow} - N_{\downarrow}),$$

missä μ_B on *elektronin sisäinen magneettinen momentti*, ns. *Bohrin magnetoni*, ja N_{\uparrow} ja N_{\downarrow} ovat spin-ylös- ja spin-alas-elektronien kokonaismäärät. Koska

$$N_{\uparrow} - N_{\downarrow} \approx 2 \mu_B B_0 \times N(E_F) / 2,$$

niin

$$M = \mu_B^2 N(E_F) B_0 \quad (6.32)$$

ja tästä aiheutuva *magneettinen susceptiivisuus* on

$$\kappa = M/H_0 = \mu_0 M/B_0 = \mu_0 \mu_B^2 N(E_F). \quad (6.33)$$

Elektronien ns. *Landau-diamagnetismi* kumoaa osan Pauli-paramagnetismista. Vapaaelektronikaasulle edellinen on kolmannes jälkimmäisestä ja vastakkaismerkkinen.

6.4. Sähköisiä ominaisuuksia

Sähkökentän vaikutuksesta metallin johde-elektronit liikkuvat ja toimivat virrankuljettajina. Elektronien liikeyhtälö on

$$m \, dv/dt + m\mathbf{v}/\tau = -e\mathbf{E}, \quad (6.34)$$

missä $m\mathbf{v}/\tau$ on liikettä hidastava "kitkatermi". Sen voidaan ajatella aiheutuvan elektronien sironnasta metallin atomeista ja epäpuhtauksista. Ns. *relaksaatioaika* τ kuvaa sironnan keskimääräistä törmäysväliä tai on ainakin siihen verrannollinen.

Virtaa kuljettavien johde-elektronien hetkelliset nopeudet ovat Fermi-nopeuden luokkaa (10^8 cm/s), mutta virtaa kuljettava kollektiivinen "drift"-nopeus on tyypillisesti vain luokkaa cm/s.

Jos sähkökenttä häviää hetkellä t_0 , niin sironta pysäyttää elektronien drift-liikkeen aikavakiolla τ ,

$$v(t) = v(t_0) e^{-(t-t_0)/\tau}. \quad (6.35)$$

Jos taas tilanne on stationäärinen sähkökentän vaikuttaessa, niin $dv/dt = 0$ ja yht. (6.34) mukaan

$$v = -e\tau/m \mathbf{E} \quad (6.36)$$

ja virrantiheys

$$\mathbf{J} = -nev = ne^2\tau/m \mathbf{E}$$

sekä vielä Ohmin lain $\mathbf{J} = \sigma\mathbf{E}$ mukaan johtavuus

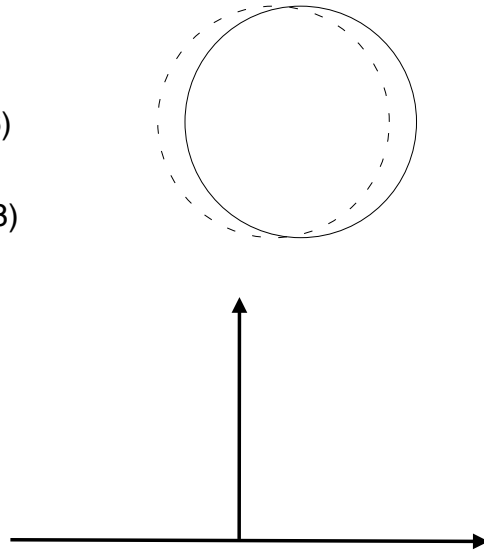
$$\sigma_0 = ne^2\tau/m, \quad (6.37)$$

missä σ_0 -merkintä tarkoittaa tasavirtajohtavuutta.

Käänteisavaruudessa stationäärisen tilan liike (6.36) voidaan kirjoittaa muotoon

$$\hbar \Delta \mathbf{k} = -e\tau \mathbf{E}, \quad (6.38)$$

koska $m\mathbf{v} = \hbar\mathbf{k}$.



Tarkastellaan seuraavaksi hitaasti oskilloivan sähkökentän

$$\mathbf{E}(\omega, t) = \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}$$

aiheuttamaa oskilloivaa johde-elektronien drift-nopeutta

$$\mathbf{v} = \mathbf{v}_0 e^{-i\omega t}$$

ja liikkeeseen liittyvää johtavuutta. Sijoittamalla nämä elektronien liikeyhtälöön $m dv/dt + m\mathbf{v}/\tau = -e\mathbf{E}$ (6.34), saadaan

$$\sigma = \sigma_0 / (1 - i\omega\tau), \quad (6.39)$$

missä σ_0 on yhtälössä (6.37) määritelty tasavirtajohtavuus.

6.5. Optisia ominaisuuksia

Tarkastellaan vapaaelektronimallin optisia ominaisuuksia eli vuorovaikutusta sähkömagneettisen aallon

$$\mathbf{E}(\omega, t) = \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}$$

kanssa. Tarkastelun lähtökohtana voidaan käyttää Ampere–Maxwellin lakia (IV Maxwellin yhtälö)

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}, \quad (6.40)$$

missä sähkövuon tiheys $\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E}$ ja virrantiheys $\mathbf{J} = \sigma\mathbf{E}$.

Ampere–Maxwellin laki voidaan siis kirjoittaa muotoon

$$\nabla \times \mathbf{H} = \varepsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + \sigma \mathbf{E}.$$

Nyt $\partial \mathbf{E} / \partial t = -i\omega \mathbf{E}$, joten

$$\nabla \times \mathbf{H} = (\sigma - i\omega \varepsilon_0) \mathbf{E} = \hat{\sigma} \mathbf{E} \quad (6.41b)$$

tai

$$\begin{aligned} \nabla \times \mathbf{H} &= (\varepsilon_0 - \sigma/i\omega) \partial \mathbf{E} / \partial t \\ &= (\varepsilon_0 + i\sigma/\omega) \partial \mathbf{E} / \partial t = \varepsilon \partial \mathbf{E} / \partial t. \end{aligned} \quad (6.41a)$$

Siten eristeen tyyppiselle väliaineelle

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + i\sigma/\omega = \varepsilon_0 + i(ne^2\tau) / \omega m(1-i\omega\tau)$$

ja edelleen suhteellinen permittiivisyys

$$\varepsilon/\varepsilon_0 = 1 + (ne^2) / \varepsilon_0 m \times i\tau / \omega(1-i\omega\tau)$$

Vastaavasti

$$\hat{\sigma} = \sigma - i\omega \varepsilon_0 = (ne^2\tau) / m(1-i\omega\tau) - i\omega \varepsilon_0$$

sekä

$$\hat{\sigma} / \varepsilon_0 =$$

Vertaamalla nyt edellä saatuja lausekkeitä voidaan kirjoittaa

$$\sigma_1 = \omega \varepsilon_2$$

ja

$$\sigma_2 = \omega \varepsilon_1.$$

Merkitään

$$\varepsilon(0) = \varepsilon_0 \varepsilon_1 \quad (6.44a)$$

ja

$$\sigma(0) = \varepsilon_0 \sigma_1 = \omega \varepsilon_0 \varepsilon_2, \quad (6.44b)$$

joka on ns. *optinen johtavuus* (engl. optical conductivity).

Aalto $E_0 e^{-i\omega t}$ aiheuttaa optisen johtavuuden kautta virtoja, joiden ohmisina häviöinä voidaan kuvata sm-aallosta aineeseen absorboituva energia (tai teho). Siten siis σ_1 eli $\omega\varepsilon_2$ kuvaa absorptiota.

Kompleksisen taitekertoimen \mathcal{N} neliö on

$$\mathcal{N}^2 = \varepsilon_r = 1 - \omega_p^2 / (\omega^2 + i\omega\tau^{-1}), \quad (6.45)$$

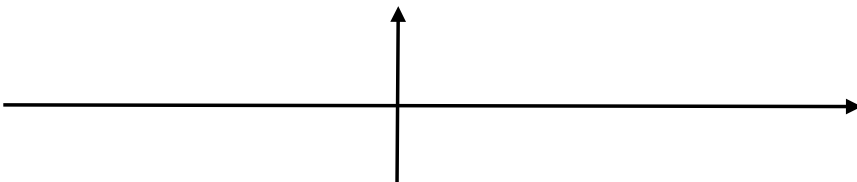
ja jos $\tau \rightarrow \infty$ (täydellinen johde, ei häviöitä), niin

$$\mathcal{N}^2 = \varepsilon_r \rightarrow 1 - \omega_p^2/\omega^2. \quad (6.46)$$

Tällöin

- (a) jos $\omega > \omega_p$, niin $\varepsilon_r > 0$ ja \mathcal{N} on puhtaasti reaalinen, mutta
 (b) jos $\omega < \omega_p$, niin $\varepsilon_r < 0$ ja \mathcal{N} on puhtaasti imaginäärinen.

Edellisessä tapauksessa väliaine on läpinäkyvää ja jälkimmäisessä tapauksessa taas aalto vaimenee väliaineeseen tunkeutuessaan.



Tyhjiöstä väliaineen pintaan tullessaan sm-aallon heijastuskertoimelle $\mathcal{R} = |r|^2$ ja väliaineen taitekertoimelle \mathcal{N} on voimassa relaatio

$$|r|^2 = \left| \frac{1 - \mathcal{N}}{1 + \mathcal{N}} \right|^2. \quad (6.47)$$

Jos taitekerroin on reaalinen ja $\mathcal{N} > 1$, niin $|r| < 1$. Jos taas $\mathcal{N} = i\kappa$, niin

$$|r|^2 = |(1 - i\kappa)/(1 + i\kappa)|^2 = \dots = 1.$$

Siten pinta toimii "peilinä", kun $\omega < \omega_p$, ja aine on aallolle läpinäkyvä, kun $\omega > \omega_p$.

Myöhempää käyttöä varten kirjoitetaan vielä yhtälöstä (6.42)

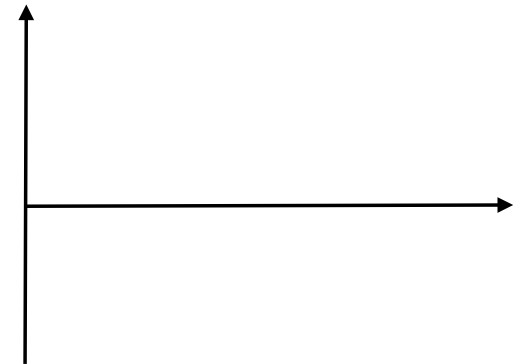
$$\text{Re } \varepsilon_r = 1 - \omega_p^2 / (\omega^2 + \tau^{-2}) = \varepsilon_1 \quad (6.48)$$

ja

$$\text{Im } \varepsilon_r = \omega_p^2 / (\omega^2 + \tau^{-2}) \times 1 / \omega\tau = \varepsilon_2. \quad (6.49)$$

Kun näitä lausekkeita verrataan/sovitetaan metallien optisten ominaisuuksien kokeellisiin ω -riippuvuuksiin, voidaan parametrejä ω_p , τ jne. määrittää. Tarvittaessa voidaan myös käyttää elektronien optista efektiivistä massaa sovitettavana parametrinä.

Nestemäisten metallien elektronit noudattavat vapaaelektronimallia paremmin kuin kiteisen olomuodon aineen elektronit.



6.6. Hall-ilmiö

Kun magneettikenttä vaikuttaa sähkövirran varauksenkuljettajien liikkeeseen, niin johtimeen muodostuu kenttää ja virtaa vastaan kohtisuoraan suuntaan jännite, ns. *Hall-jännite* V_H . Hall-jännitteen syntyminen perustuu varauksenkuljettajiin kohdistuvaan Lorentz-voimaan

$$\mathbf{F} = q (\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}).$$

Tasapainossa, jos $\mathbf{v} \perp \mathbf{B}$,

$$F = qE_H + qvB = 0,$$

josta saadaan

$$|E_H| = vB = J/nq B = R_H JB,$$

missä

$$R_H = 1 / nq \quad (6.50)$$

on ns. *Hall-vakio*.

6.7. Lämmönjohtavuus

Lämmönjohtokyky eli *lämmönjohtavuus* K määritellään relaatiolla

$$\frac{dQ}{dt} = K \frac{A \Delta T}{L}.$$

Kineettisen kaasuteorian mukaan kaasun lämmönjohtavuus on

$$K = 1/3 C_e \langle v \rangle \Lambda, \quad (5.42)$$

kun kaasun ominaislämpö on C_e , kaasun hiukkasten *keskinopeus* on $\langle v \rangle$ ja Λ on hiukkasten *keskimääräinen vapaa matka*.

Vapaaelektronikaasun tapauksessa

$$C_e = 1/3 \pi^2 k_B^2 N(E_F) T. \quad (6.25)$$

Yhtälön (6.20) mukaan $N(E_F) = 3/2 n_0/E_F$ atomia kohti, joten $N(E_F) = 3/2 n/E_F$ tilavuusyksikköä kohti. Vapaaelektronikaasun elektroneista ainoastaan Fermi-energian läheisyydessä olevat kykenevät osallistumaan lämmönjohtavuuteen. Niiden $\langle v \rangle = v_F$ ja $\Lambda = v_F \tau$, kun $1/2 m v_F^2 = E_F$.

Sijoitetaan nämä yhtälöön (5.42),

$$K = 1/3 C_e \langle v \rangle \Lambda$$

=

Siten siis

$$K = 1/3 \pi^2 k_B^2 n \tau / m T. \quad (6.51)$$

Lämmön- ja sähkönjohtavuuden $\sigma_0 = ne^2 \tau / m$ suhde on

$$K / \sigma_0 = (\pi^2 k_B^2) / (3e^2) T, \quad (6.52)$$

mikä on ns. "*Wiedemann–Franzin laki*".

Lämpötilasta riippumaton ja aineelle ominainen suure

$$K / \sigma_0 T$$

on taas nimeltään *Lorenzin luku* (engl. Lorenz number).

6.8. Elektronien välisistä vuorovaikutuksista

6.8.1. Vaihto- ja korrelaatiovuorovaikutus

Vapaaelektronimallin jokainen elektroni kokee taustavarauksen ja muiden elektronien Coulombin potentiaalin **keskimääräistettynä** vakio potentiaalina U . Tällaista mallia voitaisiin kutsua myös *riippumattomien elektronien malliksi*. Tästä syystä jokaisen elektronin aaltofunktio ψ_i voidaan ratkaista samasta yhden elektronin Schrödingerin yhtälöstä (6.1)

$$(-\hbar^2/2m \nabla^2 + U) \psi_i = \varepsilon_i \psi_i,$$

eli yksielektroniyhtälöstä. Paulin kielto säännöstä seuraa *Aufbau principle* (rakentumisperiaate), jonka vuoksi yksielektroniyhtälö on ratkaistava ainakin energioille $0 < \varepsilon_i < \varepsilon_F$.

Koska elektronien keskimääräistetty potentiaali kuitenkin riippuu elektronien aaltofunktioiden määräämästä varausjakautumasta, on kaikki yksielektroni-aaltofunktiot ratkaistava *itsestään* (engl. self-consistent). (Jellium on jo itsestään)

Riippumattomien elektronien muodostaman joukon kokonaisaaltofunktio voidaan kirjoittaa yksielektronifunktioiden tulona

$$\begin{aligned} \Psi_N(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) &= C \psi_1(\mathbf{r}_1) \psi_2(\mathbf{r}_2) \dots \psi_N(\mathbf{r}_N) \\ &= C \prod_{i=1}^N \psi_i(\mathbf{r}_i). \end{aligned} \quad (6.53)$$

Tässä normitustekijä $C = 1$, jos kaikki yksielektronifunktiot on erikseen normitettu.

Elektronisysteemin (tai yleisemmin fermionijoukon) ns. *Paulin kielto sääntö* (Kahden elektronin kaikki kvanttiluvut eivät voi olla samat) on seurausta siitä, että **fermionijoukon kokonaisaaltofunktion on oltava antisymmetrinen** (*Paulin periaate*). Tällöin ei enää olekaan kyse riippumattomista elektroneista.

Elektronijoukon kokonaisaaltofunktio voidaan antisymmetrisoida kirjoittamalla se ns. *Slaterin determinantiksi*

$$\begin{aligned} \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) &= C \begin{vmatrix} \psi_a(\mathbf{r}_1) & \psi_a(\mathbf{r}_2) & \dots & \psi_a(\mathbf{r}_N) \\ \psi_b(\mathbf{r}_1) & \psi_b(\mathbf{r}_2) & \dots & \psi_b(\mathbf{r}_N) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_N(\mathbf{r}_1) & \psi_N(\mathbf{r}_2) & \dots & \psi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \\ &= C \det | \psi_a(\mathbf{r}_1) \psi_b(\mathbf{r}_2) \dots \psi_N(\mathbf{r}_N) |, \end{aligned} \quad (6.54)$$

missä jälkimmäisessä lyhennyksessä muodossa luetellaan ainoastaan determinantin diagonaalelementit. Normitustekijä on nyt $C = (1 / N!)^{1/2}$.

Determinanttiesitys sisältää mukavalla tavalla antisymmetrisen aaltofunktion ominaisuudet ja em. kielto säännön. Kahden elektronin vaihto vastaa determinantin kahden sarakkeen vaihtoa, josta seuraa determinantin merkin vaihtuminen. Jos kahden elektronin kvanttiluvut ovat samat, on determinantissa kaksi samanlaista riviä ja se häviää identtisesti.

Tällaista mallia, jossa elektronien keskinäiset vuorovaikutukset on keskimääräistetty siten, että **kunkin elektronin tila on määritelty omilla kvanttiluvuillaan** ja voidaan siten ratkaista erikseen sanotaan *yksielektronimalliksi* (engl. one-electron model). Vapaaelektronikaasussa kvanttiluku $i \rightarrow \mathbf{k}$.

Kahden elektronin $\psi_a(\mathbf{r})$ ja $\psi_b(\mathbf{r})$ välinen Coulombin repulsioenergia on (atomiyksiköissä $1/4\pi\epsilon_0 = 1$)

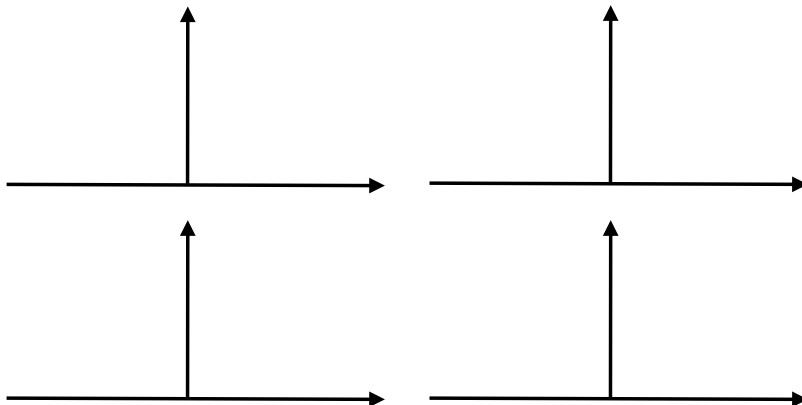
$$C = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \psi_a(\mathbf{r}_1) \psi_a^*(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_b(\mathbf{r}_2) \psi_b^*(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (6.55)$$

jonka tavanomainen merkintä on $J(ab)$. Kun elektronien spin-funktiokin otetaan vielä huomioon, niin aaltofunktion antisymmetrisyydestä seuraa vielä samanspinisten elektronien välille ns. *vaihtovuorovaikutus* (engl. exchange interaction)

$$J = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \psi_a^*(\mathbf{r}_1) \psi_b^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_b(\mathbf{r}_1) \psi_a(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (6.56)$$

jonka eräs tavanomainen merkintä taas on $K(ab)$.

Atomien ja molekyylien tapauksessa pelkkä vaihtovuorovaikutuksenkin huomioonottaminen parantaa yhteensopivuutta havaintojen kanssa, mutta elektronikaasun tapauksessa myös elektronien ns. *korrelaatio* (engl. correlation) on myös otettava huomioon. Korrelaatiota sanotaan myös *monen kappaleen ilmiöksi* (engl. many-body effect). Korrelaatioilmiö "häivyttää" yksielektronikuvan.



6.8.2. Elektronikaasun varjostus

Tarkastellaan seuraavaksi, millaisen vasteen eli varjostuksen (engl. screening) elektronikaasu aiheuttaa ulkoiseen häiriöön. Olkoon ulkoinen häiriö varauksen Q aiheuttama pallosymmetrinen Coulombin potentiaali $V(r)$. Tällöin Maxwellin I yhtälöstä $\nabla \cdot \mathbf{E} = \Delta\rho / \epsilon_0$ saadaan Poissonin yhtälö

$$\nabla^2 V(r) = -\Delta\rho(r) / \epsilon_0, \quad (6.57)$$

missä $\Delta\rho(r)$ on häiriön $V(r)$ aiheuttama muutos varustiheyteen. Jos häiriö on pieni, niin

$\Delta\rho(r) \approx -e^2 V(r) \times N(E_F)$ ja

$$\begin{aligned} \nabla^2 V(r) &= e^2 V(r) N(E_F) / \epsilon_0 \\ &= \lambda_0^2 V(r), \end{aligned}$$

missä

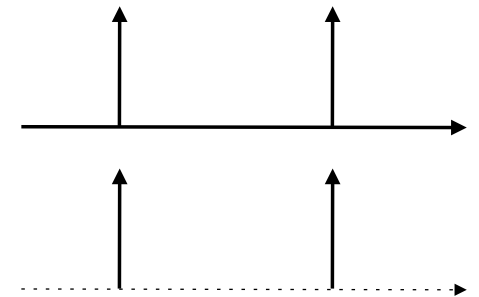
$$\lambda_0^2 = e^2 N(E_F) / \epsilon_0, \quad (6.58)$$

ja λ_0 on ns. *Thomas–Fermi-parametri*.

Poissonin yhtälön ratkaisu on

$$V(r) = (Q/4\pi\epsilon_0 r) \times \exp(-\lambda_0 r), \quad (6.59)$$

ja sillä on oikea asympotoottinen käyttäytyminen:



Tiheysfunktionaaliteoria (DFT)

Peruslähtökohtana DFT:ssä (Density Functional Theory) on se, että elektronisysteemin perustilan energia ja **kaikki ominaisuudet tietyssä ulkoisessa** (esim. ytimien muodostamassa) **potentiaalissa riippuvat** yksikäsitteisesti elektronisysteemin **elektronitiheydestä** $\rho(\mathbf{r})$.

Kun otetaan käyttöön yksi-elektroniaaltofunktiot eli ns.

Kohn–Sham-orbitaalit ψ_i (yksi-elektronikuva), voidaan **perustilan kokonaisenergia** kirjoittaa muotoon

$$E[\rho] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^n \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \nabla_i^2 \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \sum_I^N \int \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{Ii}} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{e^2 \rho(\mathbf{r}_i) \rho(\mathbf{r}_j)}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j + E_{xc}[\rho],$$

missä

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2.$$

Tämän energialausekkeen 1. termi on kineettinen energia, 2. on elektronien energia ytimien potentiaalissa (ja/tai jossakin ulkoisessa potentiaalissa), 3. on **Hartree-energia** ja viimeinen ns. **vaihto- ja korrelaatioenergia**. Energia riippuu siis elektronitiheysfunktioista ja on siten ns. funktionaali $E[\rho]$.

Yo. **energiafunktionaali on tarkka energian lauseke sisältäen myös kaikki korrelaatioeffektit**, mutta ongelma on siinä, ettei viimeisen termin $E_{xc}[\rho]$ funktionaalista muotoa tunneta. Toinen ongelma on tietysti Kohn–Sham-orbitaalien löytäminen.

Kun sovelletaan tavalliseen tapaan variaatioperiaatetta energialausekkeeseen (9.48), saadaan Kohn–Sham-yksielektroniorbitaaleille samoin kuin HF-teoriassakin yksi-elektroniyhtälöt

$$f \psi_i = \epsilon_i \psi_i,$$

missä

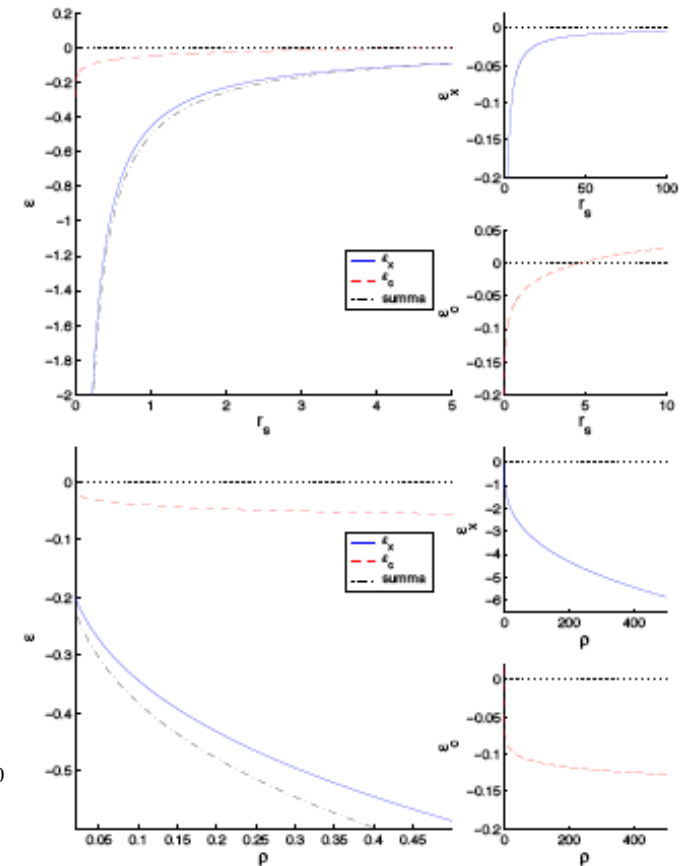
$$f = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_I^N \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{Ii}} + \frac{1}{2} \int \frac{e^2 \rho(\mathbf{r}_j)}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} d\mathbf{r}_j + V_{xc}[\rho]$$

ja

$$V_{xc}[\rho] = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho}.$$

LDA

Jotta DFT:tä voitaisiin soveltaa käytäntöön, on vaihto- ja korrelaatioenergiafunktionaali $E_{xc}[\rho]$ approksimoitava tarkasteltavalle elektronitiheysfunktioille $\rho(\mathbf{r})$. Tämä funktionaali tunnetaan tarkasti homogeeniselle elektronikaasulle, jota voidaan kuvata yhdellä parametrilla ρ_0 tai r_s .



Kuva 5.1: Vaihto- ja korrelaatioenergiatiheydet LDAssa

7. Elektronit jaksollisessa potentiaalissa

7.1. Vapaista atomeista kiteisiin

Atomien sisäkuorten elektronien tilat ovat hyvin samanlaiset vapaissa atomeissa ja kiinteässä aineessa. Energiaero, joka on luokkaa eV, on ns. *kemiallinen siirtymä* (engl. chemical shift). Valenssielektronien tilat sen sijaan muuttuvat ratkaisevasti niiden sitoessa vapaat atomit toisiinsa kiinteäksi aineeksi.

7.2. Energiarako eli kielletty energia-alue

Kiteen johde-elektronien kokema potentiaali on jaksollinen. Tarkastellaan yksidimensioisena mallina sille potentiaalia

$$U(x) = U_0 + U_1 \cos(2\pi x/a), \quad (7.1)$$

kun kiteen pituus L on hyvin suuri. Rajalla $U_1 \rightarrow 0$ saadaan vapaaelektronimalli.

Samoin, jos $a \rightarrow \infty$ tai vastaavasti $k \rightarrow 0$ (tai $k \ll \pi/a$), ovat elektronitilat vapaiden elektronien kaltaisia. Tällöin

$$\psi(k,x) = A e^{ikx}; \quad k \ll \pi/a$$

ja

$$E = \hbar^2 k^2 / 2m.$$

Tarkastellaan stationääristen tilojen yksielektroniyhtälön

$$(-\hbar^2/2m \nabla^2 + U) \psi_i = \varepsilon_i \psi_i,$$

ratkaisuja yhdessä dimensiossa

$$\psi_{\pm}(k,x) = A e^{ikx} \pm B e^{-ikx}. \quad (7.2)$$

Nämä kuvaavat eteneviä tai seisovia aaltoja riippuen vakioista A ja B , jotka taas riippuvat aaltovektorista k . Jos $k = \pi/a$, saadaan $A = B = \sqrt{2} C$ ja seisovat aallot

$$\psi_+(k,x) = C (e^{ikx} + e^{-ikx}) = 2C \cos kx$$

ja (7.3)

$$\psi_-(k,x) = C (e^{ikx} - e^{-ikx}) = 2iC \sin kx,$$

joiden todennäköisyystiheydet ovat

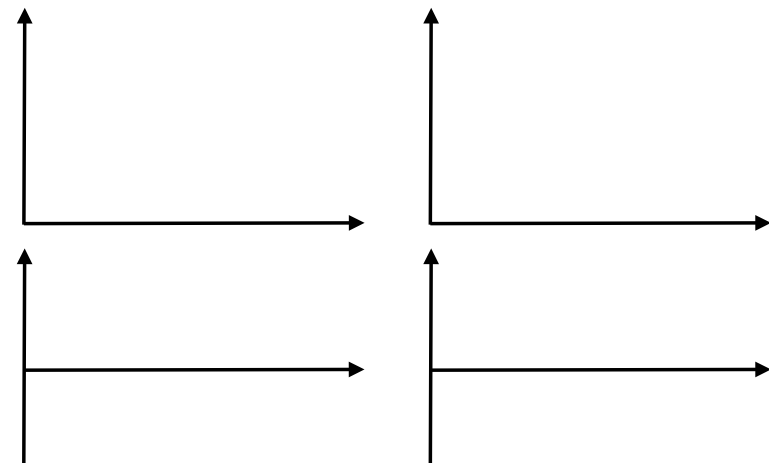
$$\psi_+ \psi_+^* = 4C^2 \cos^2 kx = 2A^2 \cos^2(\pi x/a) \quad (7.4)$$

ja

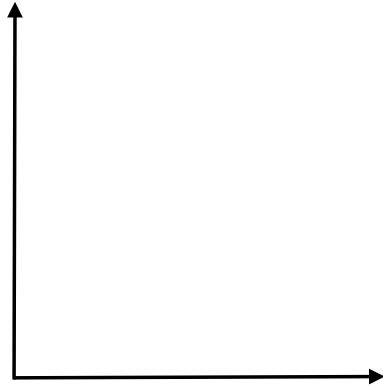
$$\psi_- \psi_-^* = 4C^2 \sin^2 kx = 2A^2 \sin^2(\pi x/a). \quad (7.5)$$

Huom! Vapaiden elektronien todennäköisyystiheydet ovat

$$|A e^{ikx}|^2 = A^2. \quad (7.6)$$



Aaltofunktioiden ψ_+ ja ψ_- kineettiset energiat ovat samat, mutta potentiaali-energiat erilaiset. Näiden ominaistilojen energiaero muodostaa kaistaraon (tai energia-aukon) (engl. band gap) kohtaan $k = \pi/a$ korjauksena vapaaelektronimallin energiaan $E = \hbar^2 k^2 / 2m$.



7.3. Brillouin-vyöhykkeet ja johtavuus

Seisovat elektroniaallot syntyvät jaksollisuuden seurauksena jokaiseen suuntaan, johon jaksollisuutta esiintyy. Tällaiset aaltovektorin \mathbf{k} arvot toteuttavat Braggin heijastusehdon

$$2 \mathbf{k} \cdot \mathbf{G} - G^2 = 0, \quad (5.41)$$

missä \mathbf{G} on jokin käänteishilavektori, ja määräävät Brillouin-vyöhykkeen rajat.

Koska käänteishila on jaksollinen käänteishilavektorin määräämällä pituudella, toistuu "heijastusehdon muokkaama" vapaaelektroni paraabeli jaksollisesti $2\pi/a$ välein. Tällä tavalla saadaan erilaisia "vyöhykekuvauksia".

Täyttämällä em. tavalla jaksollisuusehto tullaan *sisäkkäisvyöhykekuvauksesta* (engl. extended zone scheme) *rinnakkaisvyöhykekuvaukseen* (engl. repeated or periodic zone scheme), jossa jo yksi vyöhyke sisältää kaikki kaistat. Siksi *yksivyöhykekuvaukseen* (engl. reduced zone scheme) riittääkin 1. Brillouin-vyöhyke. Tällöin p :n vyöhykkeen \mathbf{k} -piste kuvataan 1. vyöhykkeeseen translaatiolla

$$\mathbf{k}_{ip} = \mathbf{k}_i + (p-1) \mathbf{G}, \quad (7.7)$$

missä p ns. "band index", eräänlainen pääkvanttiluku.

Samoin kuin fononienkin tapauksessa, kappale 5.5 ja yhtälö (5.31), elektronienkin tilatiheys saadaan muotoon

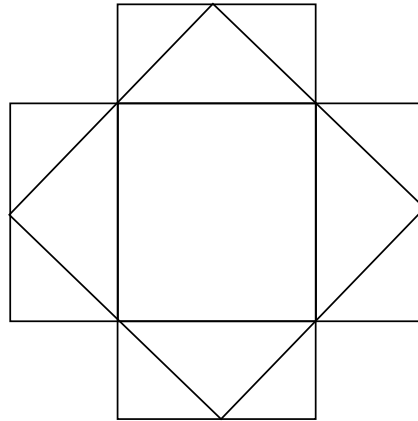
$$N(E) = 2V/8\pi^3 \int_{S(E)} dS / |\nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k})|, \quad (7.8)$$

missä integrointi suoritetaan suljetun tasaenergiapinnan $S(E)$ yli ja tekijä 2 tulee elektronien spindegeneraatiosta. Yksiulotteisessa tapauksessa integrointi supistuu summaukseksi.

Brillouin-vyöhykkeen \mathbf{k} -pisteiden lukumäärä on sama kuin kiteen primitiivikoppien lukumäärä. Tästä, atomaarisesta kannasta ja kiteen atomien valenssi-/ johde-elektronien lukumäärästä voidaan yksiulotteisessa tapauksessa päätellä kaistojen miehitys ja siitä edelleen, onko (epärealistinen) yksiulotteinen kide eristeen vai metallin luonteinen. Jos kannassa on yksi atomi ja atomin valenssi on pariton, niin siitä muodostuva yksiulotteinen kide on metalli.

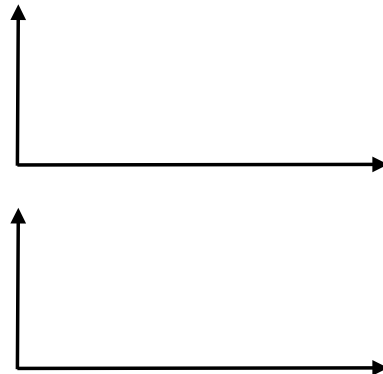
7.4. Kaksidimensioiset hilat

Kun 2-dimensioisen neliöhilan hilavektori on a , niin vastaava käänteishila on myös neliöhila, jonka käänteishilavektori on $2\pi/a$. Käänteishilan "Wigner-Seitz-koppi" on sen 1. Brillouin-vyöhyke ja muut vyöhykkeet saadaan samanlaisella periaatteella. Kaikkien Brillouin-vyöhykkeiden tilavuus (tässä siis pinta-ala) on yhtä suuri.



Yksiulotteisen metallikiteen "Fermi-pinnan" muodostavat pisteet \mathbf{k}_F ja $-\mathbf{k}_F$. Kaksiulotteisessa tapauksessa tasaenergiakäyrät ovat kohtisuorassa Brillouin-vyöhykkeiden reunaviivoja vastaan ja samoin siis Fermi-pinta, jos kaistojen miehitys ulottuu vyöhykerajalle. Ks. kirjan kuvat 7.9. – 7.12. Siten divalenttisen atomin muodostama kanta ei muodostakaan "kaksidimensioista eristettä".

Tilatiheyden määrittämiseksi kaksiulotteisessa tapauksessa lausekkeen (7.8) integrointi suoritetaan pitkin tasaenergiaviivaa, ks. kuvat 7.12 – 7.14.



7.5. Kolmidimensioiset hilat

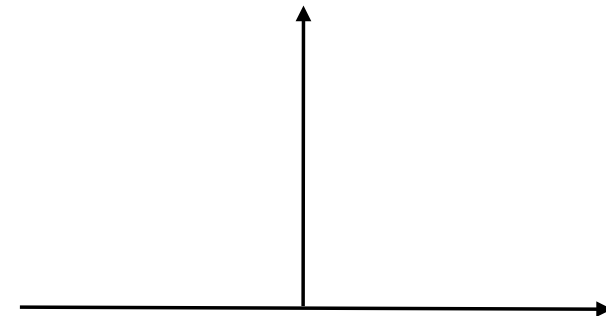
Kolmiulotteisten hilojen tapauksessa on syytä huomata, että Brillouin-vyöhykkeet "vastaavat" reaalihilan koordinaatiokoppia (esim. bcc: 1 atomi/kanta ja fcc: 1 atomi/kanta) eikä yksikkökoppia (esim. bcc: 2 atomi/koppi ja fcc: 4 atomi/koppi). Brillouin-vyöhykkeen tilavuus on siten

$$8\pi^3/\Omega,$$

missä Ω on primitiivikopin tilavuus. Jokaisessa Brillouin-vyöhykkeessä on tilaa spin-degeneraation vuoksi kahdelle elektronille primitiivikoppia kohti.

Koska Brillouin-vyöhykkeet ovat kolmiulotteisia monitahokkaita eli särmiöitä, liittyvät tasaenergiapinnat nyt eräänlaisten kaulojen kautta vyöhykerajojen eli -seinämien läpi. Tämä johtuu siitä, että tasaenergiapinnat ovat kohtisuorassa seinämiä vastaan.

Fermi-pinta on Fermi-energiaa vastaava tasaenergiapinta.



7.6. Blochin teoreema

Tarkastellaan kidehilan jaksollista potentiaalia $U(x)$ yhdessä dimensiossa. Tällöin se voidaan kirjoittaa muotoon

$$U(x) = \sum_q U(q) e^{iqx}. \quad (7.9)$$

Jos jakso on a , niin $U(x) = U(x+pa)$, missä p on kokonaisluku, ja

$$\sum_q U(q) e^{iqx} = \sum_q U(q) e^{iq(x+pa)}, \quad (7.10)$$

josta seuraa, että

$$e^{iqpa} = 1. \quad (7.11)$$

Tällöin täytyy olla: $q = G$ (= käänteishilavektori), koska $Ga = 2\pi n$, josta edelleen seuraa, että

$$U(x) = \sum_G U(G) e^{iGx}. \quad (7.12)$$

Potentiaali $U(x)$ on siis Fourierin sarja komponentteina $U(G)$.

Valitaan elektronin aaltofunktiolle yritteeksi Fourierin sarja

$$\psi(x) = \sum_k c(k) e^{ikx} \quad (7.13)$$

sekä sijoitetaan (7.12) ja (7.13) yksielektroniyhtälöön

$$[-\hbar^2/2m d^2/dx^2 + U(x)] \psi(x) = E \psi(x).$$

Siten olemme todistaneet *Blochin teoreeman* (Felix Bloch, Z.Physik **52**, 555 (1928)):

Ideaalikiteen yksielektronifunktiot ovat muotoa

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = U_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \quad (7.18)$$

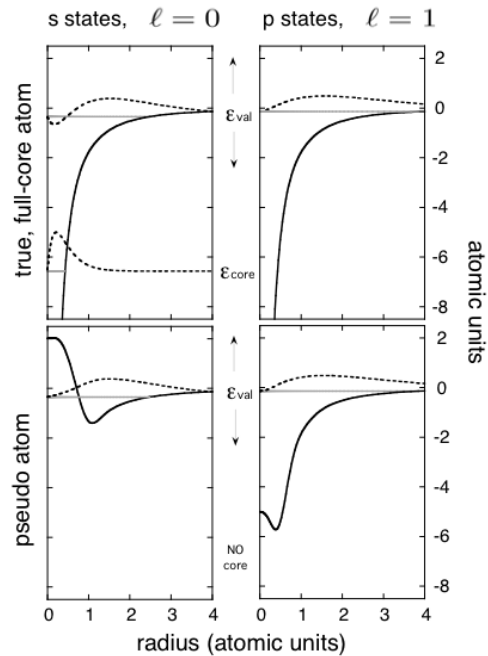
joka on jaksollisella funktiolla $U_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}+\mathbf{R}) = U_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ moduloitu taasoalto $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$, missä \mathbf{R} on hilavektori ($2\pi/a$ yhdessä dim.).



Atomisydämen eli sisäkuorten elektronien (engl. core electrons) kuvaamiseen tasoaalot eivät ole sopivia edellä esitetyllä tavalla. Tällöin tulisi potentiaalin ja aaltofunktioiden Fourier-kehitelmiin hyvin paljon termejä. Jos atomisydämet sen sijaan kuvataan vapaiden atomien orbitaaleilla ja valenssi-/johde-elektronien kuvaamista varten tarvittavat tasoaalot ortogonalsoidaan näiden kanssa, niin tällaisia *ortogonalisoituja tasoaaltoja* tarvitaan hyväänkin kuvaukseen varsin vähän (Orthogonalized Plane Wave Method, OPW).

Seuraavassa vaiheessa voidaan atomisydämet kuvata ns. *pseudopotentiaaleilla*, jotka tavallaan ortogonalsioivat valenssi-/johde-elektronit atomisydämen orbitaalien kanssa. Itse asiassa riittää, että pseudopotentiaalin aiheuttama johde-elektronien sironta on samanlainen kuin "oikean" atomisydämen aiheuttama.

Pseudopotentiaaleja ja tasoaaltoja (Plane Wave Pseudopotential Method, PWPP) käytetään nykyisin eniten kiteisten aineiden elektronirakenteiden numeeriseen laskemiseen.



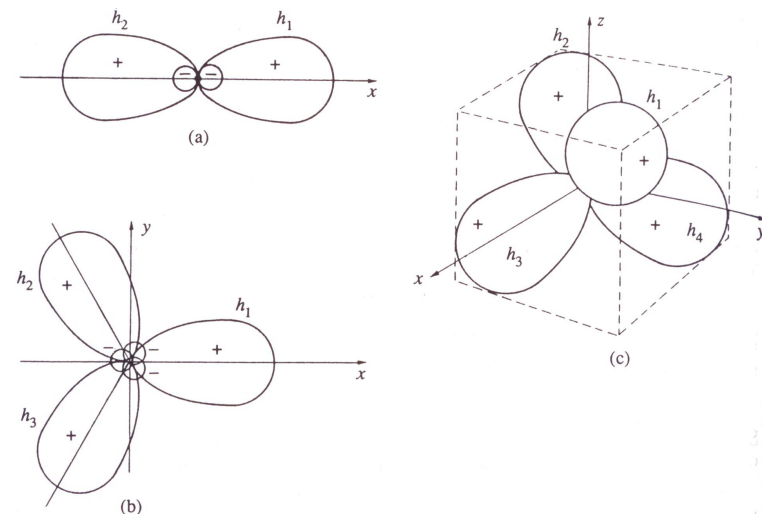
7.7. Yksinkertaisten metallien kaistarakenne

Metalleja, joiden johde-elektronit ovat lähes vapaaelektronimallin mukaisia, sanotaan yksinkertaisiksi metalleiksi (engl. simple metals). Tällainen on mm. alumiini. Tällaisten metallien johde-elektronien kaistat saadaan olettamalla vapaaelektronikaasuun kidehilan jaksollisuuden mukainen kidepotentiaali, jonka voimakkuus on kuitenkin häviävän pieni (=nolla). Tämä on ns. tyhjän hilan malli (engl. empty lattice).

Oppikirjan kuvassa 7.20 on verrattu tällaisen fcc-rakenteisen vapaaelektronimetallin ja alumiinin kaistoja, joiden samankaltaisuus onkin ilmeinen.

7.8. Atomiorbitaalien hybridisaatio

Oppikirjan kuvassa 7.21 on esitetty kaavamaisesti metallien Na, Mg ja Al sekä piin (Si) kaistojen tilatiheydet ja niiden atomaarinen alkuperä.



7.9. Transitiometallien d-kaistat

Transitiometallien d-orbitaalien lokalisaatio riippuu voimakkaasti niiden miehityksestä. **Delokalisaation myötä myös d-kaistojen dispersio voi lisääntyä.**

Riipuen s- ja d-tilojen symmetriaominaisuuksista, energioista ja peitosta (engl. overlap) nekin voivat hybridisoitua. Muodostuvia kaistoja tai tilatiheyttä sanotaan **s-d-resonanssiksi**.

7.10. Kolikkometallit Cu, Ag ja Au

Ns. kolikkometallien d-kaistat ovat täysin miehittyjä ja siten selvästi Fermi-energian alapuolella. Siksi kolikkometallit eivät ole kovin reaktiivisia, vaan "jaloja". Muilta osin näiden metallien **elektronirakenne on vapaaelektroniluonteinen** ja siksi ne ovat tyypillisesti hyviä johteita. Jos kolikkometallien d-orbitaalit luetaan atomisydämiin kuuluviksi, ovat ne kuitenkin selvästi kookkaammat kuin esim alkalimetallien atomisydämet. Tällä on vaikutusta metallien ominaisuuksiin, mm. kimmoisuuteen.

7.11. Harvinaiset maametallit

Harvinaisten maametallien sarjassa täyttyy atomien 4f-orbitaali. Vaikka 4f-orbitaali on siksi korkealla energia-asteikolla, se on varsin lokalisoitunut 5s- – 6p-orbitaalien "sisään".

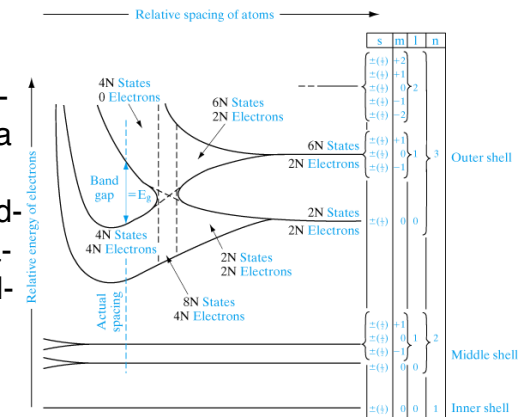
Harvinaiset maametallit ovat varsin **reaktiivisia ja hapettuvat nopeasti**.

8. Metallien koheesio

Kiinteän aineen koheesio on **seurausta kokonaisenergian minimoimisesta** vapaiden atomien kondensoitua kiinteäksi aineeksi (tai nesteeksi). Merkittävin tekijä tässä on **elektronien energia**, joskin ytimien välisellä repulsiolla on merkitystä atomin lähietäisyydellä.

8.1. Yksinkertaisimmat metallit

Atomien kondensoituessa niiden diskreetit yksielektronitasot muodostavat kaistoja, joista alimmat ovat luonteeltaan sitovia (engl. bonding) ja ylimmät taas hajottavia (engl. antibonding). Kaistojen energioissa on kaksi merkittävää tekijää:



(a) niiden leveys, joka kuvaa sitovien ja hajottavien energioiden eroa, ja

(b) niiden painopisteen energian muutos kondensaatioissa.

Vahvasti yksinkertaistaen voidaan sanoa, että tekijät (a) ja (b) ovat merkittäviä yksinkertaisimpien alkuainemetallin koheesiossa, kun atomien valenssi on pariton ja parillinen, tässä järjestyksessä.

Nelivalenttiset alkuaineet voivat usein muodostaa hybridisaation kautta helpommin eristeitä tai puolijohteita.

8.2. Transitiometallit

Transitiometallien sarjassa koheesioenergian muuttuminen on ymmärrettävissä kappaleen 8.1. tekijän (a) avulla: aluksi täyttyvät sitovan luonteiset tilat, jonka jälkeen puolesta välistä alkaen taas hajottavat.

8.3. Muut metallit

Jos d-kaistat ovat täysin miehitettyjä, voivat ne avustaa koheesioenergian kasvamisessa (=kokonaisenergian minimoimisessa) jakamalla sp-kaistat sitoviin ja hajottaviin sekä tekemällä näiden energiaeron vielä suuremmaksi.

9. Metallien ominaisuuksia

9.1. De Haas–van Alphen-ilmio

Jos kide on virheetön ja lämpötila hyvin matala, voidaan elektronien relaksaatioaikaa τ pitää hyvin pitkänä. Elektronin liikeyhtälö käänteisavaruudessa on tällöin

$$\hbar \, d\mathbf{k}/dt = -e \, \mathbf{v} \times \mathbf{B}$$

magneettikentän \mathbf{B} vaikuttaessa. Koska

$$\mathbf{v} = \nabla_{\mathbf{k}} E / \hbar,$$

on $d\mathbf{k}/dt$ tasaenergiapinnan tangentin suuntainen ja elektronin energia E pysyy vakiona. Elektronin \mathbf{k} -piste liikkuu siis jatkuvasti \mathbf{B} :tä vastaan kohtisuoran tason ja tasaenergiapinnan leikkausviivalla.

Koska myös $\hbar \mathbf{k} = m\mathbf{v}$, niin $\mathbf{v} = \hbar \mathbf{k}/m$, ja

$$d\mathbf{k}/dt = e/m \, \mathbf{B} \times \mathbf{k}.$$

Olkoon nyt \mathbf{B} z-akselin suuntainen, jolloin edellinen yhtälö voidaan jakaa komponentteihin

Siten xy -tasossa tapahtuvalle kiertoliikkeelle tulee taajuudeksi ns. *syklotronitaajuus*

$$\omega_c = eB/m.$$

Syklotroniliike on harmonista oskillointia sekä x - että y -suunnassa. Se on kvantittunut siten, että

$$E_{xy} = \hbar\omega_c (L + 1/2), \quad (9.1)$$

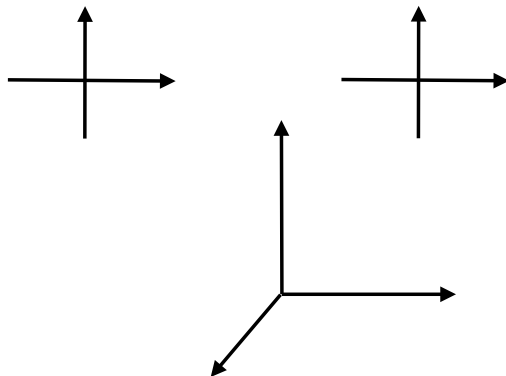
missä $L = 0, 1, 2, \dots$. Liike z -suunnassa ei ole kvantittunut, vaan

$$E_z = \hbar^2 k_z^2 / 2m.$$

Kvantittumisen seurauksena muodostuu elektronien k -pisteistä sisäkkäisiä sylinteripintoja Γ -pisteen kautta kulkevan ja magneettikentän suuntaisen akselin ympärille. Näiden sylinteripintojen k -pisteiden energiat ovat $E_{xy} + E_z$. Kvanttiluvun L mukaan näitä sanotaan *Landau-tasoiksi*.

Landau-tasojen energiakvantti $\hbar\omega_c = \hbar eB/m$ kasvaa magneettikentän mukana ja sen mukana vaihtelee myös Fermi-pallon määräämä k -pisteiden miehitys. Magneettikentän kasvaessa ylimpien miehitettyjen Landau-tasojen miehitys vähenee nollaan Fermi-pallon jäädessä kokonaan vastaavan sylinterin sisään. Landau-tason

tyhjeneminen on voimakkainta silloin, kun sitä vastaava sylinteripinta sivuaa Fermi-palloa.



Miehitetty Landau-taso muodostaa $k_x k_y$ -tasoon ympyrän, jonka säde on k_L ja pinta-ala πk_L^2 . Koska $E_{xy} = E_L = \hbar^2 k_L^2 / 2m$, niin $k_L^2 = 2m E_L / \hbar^2$ ja peräkkäisten Landau-tasojen energiaan ja magneettikenttään verrannollinen pinta-alaero on

$$\Delta A_L = \pi \Delta(k_L^2) = 2\pi m \hbar \omega_c / \hbar^2,$$

ja koska $\omega_c = eB/m$, saadaan lopulta

$$\Delta A_L = 2\pi e B / \hbar. \quad (9.2)$$

Magneettikentän indusoima Landau-tasoon liittyvä elektronien syklotroniliike muodostaa magneettisen momentin, joka (Lenzin lain mukaan) on vastakkaisuuntainen kentän kanssa. Kyse on siten diamagnetismista. Koska nyt magneettikentän muuttuessa ja Landau-tasojen miehitysten muuttuessa sen seurauksena, **elektronijoukon magnetoituma muuttuu** (ja monet muut magneettiset ominaisuudet sen mukana). Muutos **oskilloi magneettikentän muuttuessa** jakson määräytyessä peräkkäisten Landau-tasojen tyhjenemisestä. Tätä kutsutaan *de Haas–van Alphen-ilmiöksi*.

De Haas–van Alphen-oskillointi voidaan siis liittää em. pinta-alaeroon ΔA_L siten, että kvanttiluvun L muutos yhdellä vastaa yhtä jaksoa, eli kun

$$A_0 / \Delta A_L \text{ muuttuu yhdellä,} \quad (9.3)$$

missä $A_0 = (L + 1) \Delta A_L$. Siten jakson pituutta vastaa muutos

$$\Delta(1/B) = 2\pi e / \hbar A_0. \quad (9.4)$$

Mikäli Landau-kiertopiirejä on useampia eri kokoja ("belly" ja "neck"), saadaan mittauksista useampia jaksonpituuksia ja nähdään mahdollisesti niiden interferenssi-ilmiöitä.

De Haas–van Alphen-ilmion kautta päästään em. tavalla mittaamaan Landau-tasojen pinta-aloja ja siten Fermi-pallon kokoa ja rakennetta. Orientoimalla kidettä eri suuntiin magneettikentän suhteen saadaan riittävästi tietoa koko Fermi-pinnan konstruoinniseksi.

Metallien Fermi-pinnat eivät tietenkään ole kovin tarkasti Fermi-palloja, mikä aiheuttaa mittausten tulkintaan vielä monimutkaisuutta.

Oppikirjassa on kerrottu yksityiskohtaisesti kuinka metallin erilliskiteestä (engl. single crystal) mitataan de Haas–van Alphen-signaali.

9.2. Termisiä ominaisuuksia

Vajaasti täyttynyt d-kaista vaikuttaa merkittävästi transitiometallien useisiin ominaisuuksiin: ominaislämpö, magneettinen susceptiivisuus, höyrystymislämpö, koheesioenergia, jne.

Ottaen huomioon sekä elektronien että fononien kontribuutiot metallin ominaislämpö on vapaaelektronimallin mukaan matalissa lämpötiloissa

$$C = \gamma T + \alpha T^3, \quad (6.28)$$

missä elektronien osuus sisältyy vakioon

$$\gamma = 2.36 N(E_F), \quad (6.29)$$

kun $[\gamma] = \text{mJ mol}^{-1} \text{K}^{-2}$ ja $[N(E_F)] = \text{eV}^{-1}/\text{atomi}$.



Metallilejeerinkien (engl. alloy) seossuhteilla voidaan säätää d-kaistan miehitystä ja siten tavallaan "virittää" metallien ominaisuuksia.

9.3. Magneettinen susceptiivisuus

Yksinkertaiset metallit ovat tyypillisesti diamagneettisia, koska niiden tapauksessa johde-elektronien Pauli-paramagnetismi peittyy atomisydämien diamagneettiseen kontribuutioon.

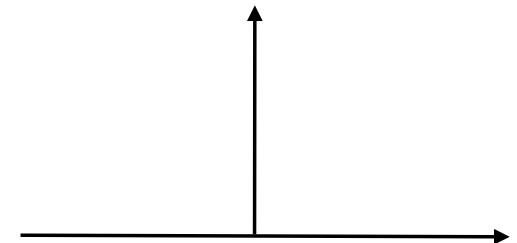
Transitiometallit ovat taas tyypillisesti (Pauli-)paramagneettisia niiden suuren $N(E_F)$:n vuoksi. Johtuen d-kaistan tilatiheyden muodosta niiden paramagneettisuus on usein ainakin heikosti lämpötilasta riippuvaa.

Metallien Fe, Co ja Ni ferromagneettisuus johtuu siitä, että niillä on lokalisoituneet (atomaariset) vajaasti täyttyneet d-orbitaalit, joilla on spontaaniin järjestykseen pyrkivä magneettinen momentti.

9.4. Spektroskopiaa

Vapaaelektronimallin puitteissa tarkastellut metallien optiset ominaisuudet, mm. absorptio, eivät perustuneet elektronien kaistarakenteeseen. Elektronien transiitot tapahtuivat siten samassa kaistassa eli kaistan sisäisinä (engl. intraband transition).

Elektronisia transiitioita voi kuitenkin tapahtua myös kaistojen välisinä (engl. interband transition).



Kaikissa transiioissa täytyy sekä energian että liikemäärän säilyä, joten

$$\mathbf{k}_f = \mathbf{k}_i + \Delta\mathbf{k}$$

ja

$$E_f = E_i + \Delta E.$$

Näkyvän valon fotonille, esim. $\lambda = 600 \text{ nm}$

$$\Delta\mathbf{k} =$$

mutta fononeille tyypillisesti

$$\Delta\mathbf{k} =$$

Siten fononien osallistuminen liikemäärän ja energian vaihtoon mahdollistaa "intragand"-transiitot. "Interband"-transiitot taas vaativat tyypillisesti näkyvän valon fotonien energioita, mutta tällöin taas $\Delta\mathbf{k}$ jää pieneksi ja transiitot ovat yleensä suoria (engl. direct), jolloin

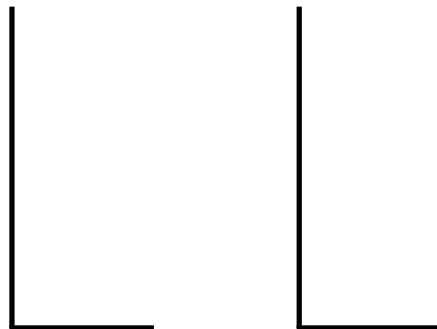
$$\mathbf{k}_f = \mathbf{k}_i \pm \mathbf{G}.$$

Interband-transiitoiden aiheuttama ns. optinen johtavuus eli fotojohtavuus (engl. optical conductivity) on

$$\sigma = c/\omega^2 M^2 N_{j\text{DOS}}(\hbar\omega), \quad (9.10)$$

missä M on transition matriisielementti ja $\hbar\omega$ on fotonin energia.

Röntgen-fotoelektronispektroskopiolla (engl. x-ray photoemission) saadaan suoraa tietoa metallien elektronien tilatiheyksistä.



9.5. Lejeerinkien elektronirakenteesta

Metalliseosten eli -lejeerinkien (engl. alloy) muostumiselle olennainen tekijä on metallien liukoisuus toisiinsa. Mikäli seoksen aineet eivät ole liukoisia toisiinsa tai muodosta kemiallista yhdistettä, on niillä tavallisesti taipumus muodostaa *erkaumia* eli saman alkuaineen atomit klusteroituvat seoksessa yhteen, erilleen toisista alkuaineista.

Lejeerinkien muodostumisessa voidaan katsoa vaikuttavan mm. seuraavien oleellisten tekijöiden:

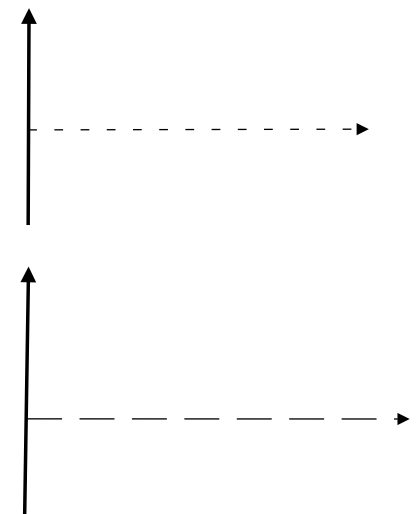
(i) *Atomien koko*: Mikäli atomien kokoero on enemmän kuin 15% ei liukenemista yleensä tapahdu

(ii) *Sähkökemiallinen tekijä*: Mitä suurempi on atomien elektrongatiivisuusero, sitä suurempi on niiden taipumus muodostaa kemiallinen yhdiste "liuoksen" sijaan.

(iii) *Valenssitekijä*: Matalan valenssin metallit liuottavat helposti suuren valenssin metalleja.

Metallilejeeringin elektronirakkeen ymmärtämiseksi voidaan ensimmäisenä approksimaationa olettaa, että jokaisella metalliatomilla on sen oma, sille tyypillinen, potentiaalinsa sen välittömässä ympäristössä. Keskimääräinen potentiaali määräytyy esim. metallien A ja B seoksessa seosuhteen mukaan seuraavasti,

$$V_{AB} = c V_A + (1-c) V_B. \quad (9.10)$$



9.6. Resistanssi

Tarkastellaan Blochin funktiolla

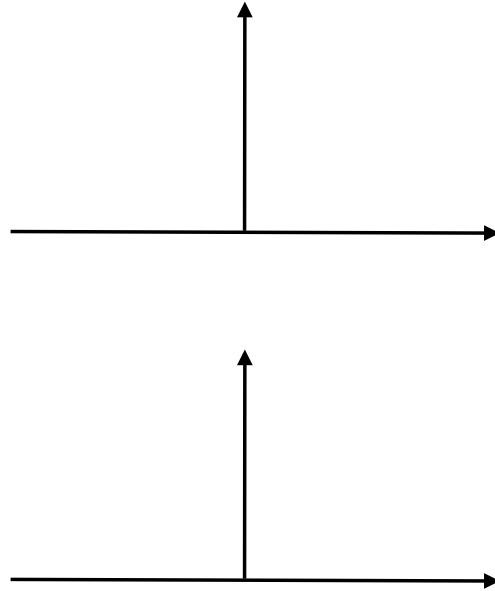
$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = U_{\mathbf{kG}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \quad (9.12)$$

kuvattuja elektroniaaltoja ideaalisessa kiteessä sähkökentän vaikuttaessa. Jos sähkökenttä antaa elektroneille kiihtyvyyden esim. positiivisen x-akselin suuntaan, lyhenee Γ -pisteestä lähtevän elektronin aallonpituus liikemäärän kasvaessa, kunnes Brillouin-vyöhykkeen reunalla se interferenssin vuoksi heijastuu takaisin päin ja liikemäärän merkki vaihtuu.

Jos kaista on täysi, ei varauksen nettoliikettä tapahdu, vaikka jokainen yksittäinen elektroni tavallaan oskilloi edestakaisin. Tällainen aine on eriste.

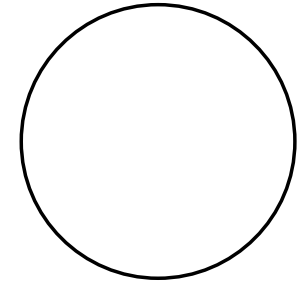
Jos taas kaista on vajaasti miehitetty, tapahtuu siron-
taa Fermi-energian läheisyydessä olevilla elektroneilla. Tällöin syntyy kentän aiheuttaman \mathbf{k} -miehitysepätasapainon (Fermi-pallon siirtymisen), ks. kappale 6.4, ja sironnan välille tasapaino.

Miehitysepätasapainon vuoksi kulkee sähkövirta ja aine on metalli.



Elektronien siron-
ta tapahtuu pääasiassa jaksollisuuden rikko-
vista fononeista, mutta myös epäpuhtauksista, kidevirheistä
tms. sironakeskuksista. Sironnassa elektronit menettävät
energiaansa fononeille, mikä ilmenee makroskooppisesti
sähkövirran tehohäviöinä, ns. *Joulen lämpöä*.

Energian ja liikemäärän
säilymlakien mukaisesti
elektronien fononeille
menettämät energiat ovat
pieniä verrattuna elektronien
energioihin, jotka ovat Fermi-
energian E_F luokkaa. Liike-
määrien muutokset sen sijaan
ovat suuria, usein liikemäärävektori muuttuu likimain vastak-
kaissuuntaiseksi sen itseisarvon muuttuessa vain vähän.



Tarkastellaan seuraavaksi elektronien ja fononien vuorovaiku-
tusta. Elektronien fononisironnan vaikutusala on verrannol-
linen hilassa olevien atomien neliölliseen keskipoikkeamaan
tasapainoasemastaan $\langle s^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle + \langle z^2 \rangle = 3 \langle x^2 \rangle$. Tarkastel-
laan poikkeaman x -komponenttia lähtien liikeyhtälöstä

$$M\ddot{x} = -c x,$$

missä c on voimavakio tasapainoasemastaan poikkeutettuun
 M -massaiseen atomiin kohdistuvassa harmonisessa voimas-
sa.

Tästä saadaan

(9.13)

Metallin fononeista aiheutuva resistanssi on siis lämpötilaan verrannollinen, mikä pitää hyvin paikkansa ainakin Debye-lämpötilan ($\theta_D \approx \theta_E$) yläpuolella.

Kun metallien havaitut resistiivisuudet normalisoidaan niiden Debye-lämpötilojen, ionimassojen ja atomaaristen tilavuuksien suhteen, ks. kuva 9.33, niin nähdään, että

- (a) monovalenttisilla metalleilla on alhaisin resistiivisyys ja
- (b) viereisillä divalenttisilla metalleilla se on suurempi.
- (c) Transitiometallien ja harvinaisten maametallien resistiivisyys on taas merkittävästi suurempi.

Pyritään selittämään seuraavassa edellisiä havaintoja vapaaelektronimallin, elektronien kaistarakenteen ja eräiden semiklassisten oletusten avulla.

Vapaaelektronimallin johtavuuden lausekkeesta

$$\sigma = ne^2\tau / m \quad (6.37)$$

saadaan resistiivisyys

$$\rho = m / ne^2\tau. \quad (9.14)$$

Siten siis $\rho \propto m/n\tau$.

Edelliseen perustuen päätellään, että resistiivisyyteen vaikuttavia tekijöitä (n , τ , m) ja vaikutusmekanismeja voidaan luonnehtia seuraavalla tavalla:

- (i) Koska vain Fermi-energian läheisyydessä olevat elektronit voivat osallistua virran kuljettamiseen, **on suuri tilatiheys $N(E_F)$ yhteydessä pieneen resistiivisyyteen.**
- (ii) **Elektroni-fononisironnan todennäköisyys on verrannollinen resistiivisyyteen** ja klassinen relaksaatioaika tai törmäystaajuus τ^{-1} voidaan rinnastaa sironnan todennäköisyyteen

$$\langle \tau^{-1} \rangle \propto \int_{E_F} P(\mathbf{k}_F, \mathbf{k}_F') dS.$$

- (iii) **Elektronien efektiivinen massa riippuu niiden kaistarakenteesta.**

Kohta (i) selittää monovalenttisten ja divalenttisten metallien resistiivisyserot. Jälkimmäisten "effektiivinen" tilatiheys Fermi-energialla $N(E_F)$ on pienempi, koska 1. Brillouin-vyöhykkeen reunailmiöt pienentävät sitä.

Kohta (ii) selittää epäpuhtauksien, kidevirheiden ja lämpötilan vaikutusta resistiivisyyteen sekä osan transitiometallien huonosta johtavuudesta. Toisen osan transitiometallien huonosta sähkönjohtavuudesta selittää taas kohta (iii). **Osoittautuu nimittäin, että johde-elektronien efektiivinen massa transitiometalleissa on suuri, mikä ylikompensoi niiden suuren tilatiheyden $N(E_F)$ johtavuutta parantavan vaikutuksen.**

Tarkastellaan seuraavaksi elektronien kaistarakenteesta johtuvan efektiivisen massan käsitettä.

9.6.1. Elektronien efektiivinen massa

Luvussa 6 käytettiin käsitteitä elektronien optinen efektiivinen massa ja terminen efektiivinen massa empiirisinä parametreinä sovittamaan yksinkertaisia malleja havaintoihin. Seuraavassa määritellään **elektronien** kaistarakenteen vaikutukset huomioonottava **dynamiikkaan liittyvä efektiivinen massa soveltamalla elektroniaallon liiketilojen muutokset noudattamaan massapisteiden Newtonin liikeyhtälöä.**

Elektroniaallon ryhmänopeus on (1-dimensioisena)

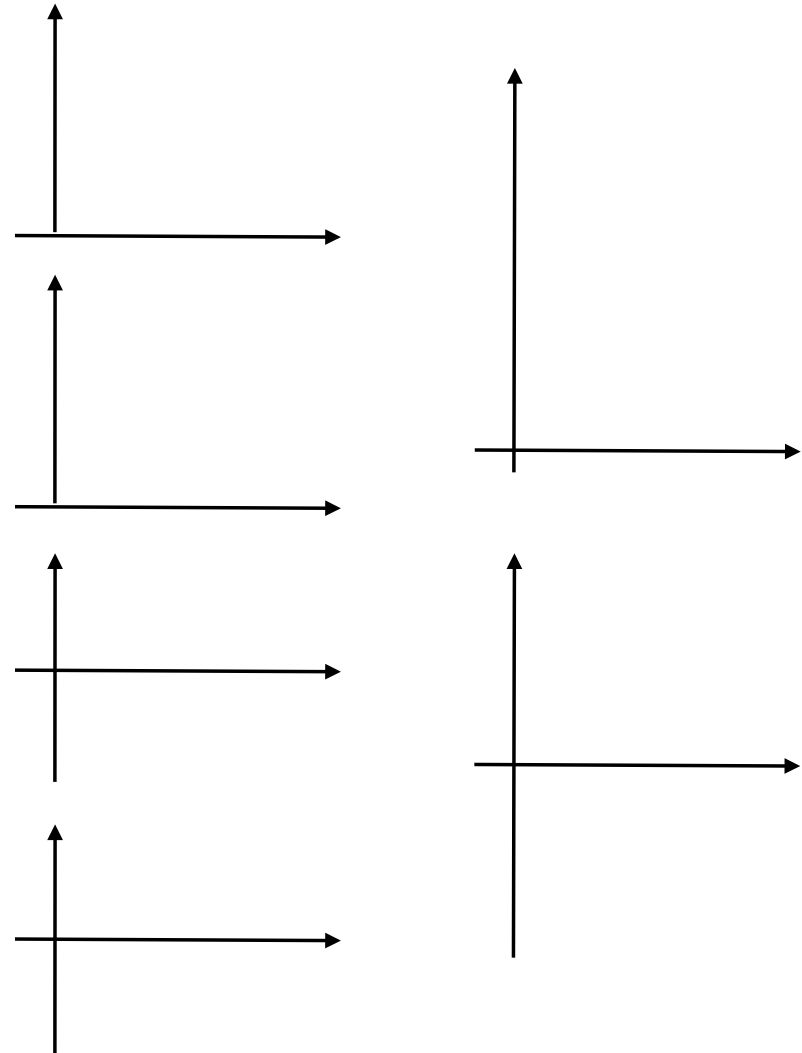
$$v_g = 1/\hbar dE(k)/dk \quad (9.15)$$

ja toisaalta liikemäärä on

$$p = \hbar k.$$

Tarkastellaan nyt sähkökentän aiheuttaman voiman \mathbf{F} vaikutusta elektronin liikkeeseen

Elektronin efektiiviseen massa m^* on siis sisällytetty jaksollisen hilan ja elektroniaallon välinen vuorovaikutus. Siksi se riippuu aaltovektorista, $m^* = m^*(k)$, kaistan dispersion kautta.



Kolmiulotteisessa tapauksessa, jossa elektronien energiakaislat ovat erilaiset eri suuntiin, efektiivinen massa on tensorisuure.

Transitiometallien suuri resistiivisyys huolimatta suuresta d-tilatiheydestä $N_d(E_F)$ voidaan osaksi selittää d-kaistojen kapeudella. Kapeista kaistoista seuraa suuri efektiivinen massa m^* .

Transitiometallien s- ja p-elektronienkin osuus johtavuuteen on vähäisempi kuin yksinkertaisissa metalleissa, koska sirotesaan ne voivat muuttua d-elektroneiksi eli sirota d-tiloille. Tämä, ns. s–d-sironna lisää sironnan kokonaistodennäköisyyttä. Esim. jos s–s- ja s–d-sironnat ovat dominoivia, niin sironnan kokonaistaajuus on

$$\tau^{-1} = \tau_{ss}^{-1} + \tau_{sd}^{-1}. \quad (9.21)$$

Erilaisia resistiivisyyteen vaikuttavia sironnaprosesseja ovat

- | | |
|---|--------------------|
| (a) terminen fononisironna ($T > \theta_D$) | $\rho \propto T$ |
| (b) $\mathbf{k}_F' \approx \mathbf{k}_F$ fononisironna ($T \ll \theta_D$) | $\rho \propto T^5$ |
| (c) elektroni–elektroni-sironna | $\rho \propto T^2$ |
| (d) epäpuhtaussironna | $\Delta\rho$ |
| (e) muut, esim. magneettiset sironnaprosessit | |

9.6.2. Lejeerinkien resistiivisyys

Metalliseosten resistiivisyys on aina suurempi kuin seostettujen aineiden resistiivisyydet puhtaina alkuaineina.

Syynä on se, että seosten atomien järjestys (jaksollisuus) on puhtaita metalleja pienempi ja elektronien sironnaksi vastavasti suurempi.



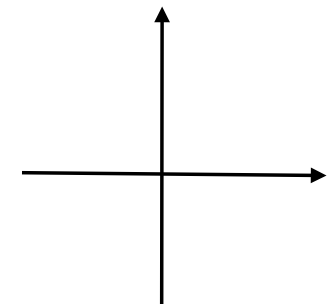
Kokonaislukusuhteisissa seoksissa voidaan nähdä mahdollisen superhila-rakenteen tuoman järjestyksen aiheuttama resistiivisyyden pieneneminen.

9.7. Aukot varauksenkuljettajina

Hall-kokeet osoittavat, että metallien varauksenkuljettajat ovat varaukseltaan negatiivisia, siis elektroneja. Eräiden divalenttien metallien, kuten Zn ja Cd, tapauksessa saadaan mittaus tulokseksi kuitenkin positiivinen Hall-vakio, mikä viittaa positiivisesti varattuihin virrankuljettajiin. Tämä voidaan ymmärtää melkein täysien kaistojen miehittämättömien elektronitilojen, ns. aukkojen (engl. hole) kuljettamaan virtaan perustuen.

Täyden kaistan kokonaisliikemäärä häviää symmetriasyistä,

$$\sum_i \mathbf{k}_i = 0. \quad (9.22)$$



Jos kaistan tiloista vain yksi, k_j , on miehittämättä, on kaistan kokonaisliikemäärä $-\hbar k_j$, jonka voidaan nyt sanoa olevan kaistalla olevan aukon liikemäärä. Siten siis

$$\mathbf{k}_h = -\mathbf{k}_e. \quad (9.23)$$

Sähkökentän vaikuttaessa siroavat elektronit aukkoon, vertaa elektroniin miltei tyhjällä johdekaistalla. Siten aukko liikkuu ja kuljettaa varausta kuten tilalla \mathbf{k} oleva positiivisesti varattu hiukkanen, ja voidaan kirjoittaa

$$\mathbf{v}_h(\mathbf{k}) = \mathbf{v}_e(\mathbf{k}). \quad (9.25)$$

Määritellään aukon energia seuraavasti:

$$E_h(\mathbf{k}) = -E_e(\mathbf{k}),$$

josta seuraa efektiivisille massoille

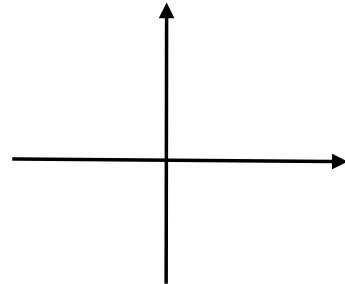
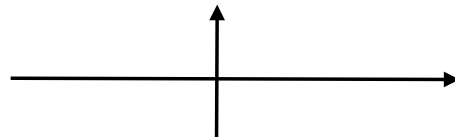
$$m^* = \hbar^2 / (\nabla_{\mathbf{k}}^2 E), \text{ relaatio}$$

$$m_h(\mathbf{k}) = -m_e(\mathbf{k}). \quad (9.27)$$

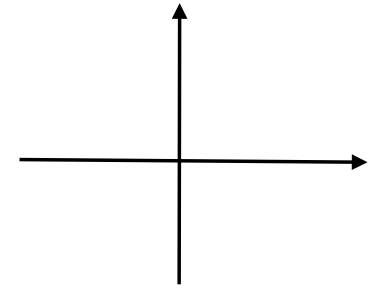
Huomaa, että tällöin myös relaatio $\hbar \mathbf{v} = \nabla_{\mathbf{k}} E$ antaa tuloksen (9.25)

Sähkökentän vaikuttaessa ja varauksien liikuessa aukkojen ominaisuudet verrattuna elektronien ominaisuuksiin ovat siis

- \mathbf{k}_h -vektori on vastakkainen vastaavan tilan elektronin aaltovektorille, yht. (9.23).
- nopeus on sama kuin vastaavan tilan elektronin nopeus, yht. (9.25).
- varaus on positiivinen, $q_h = +e$.
- massa on vastakkaismerkkinen vastaavan tilan elektronin massalle, yht. (9.27).



Tarkastellaan elektronia ja aukkoa samassa kaistassa k -avaruudessa. Sähkökentän \mathbf{E} vaikuttaessa niiden liiketilat muuttuvat "yhtä matkaa helminauhana" kaistaa pitkin Brillouin-vyöhykkeen reunalle, jossa ne sitten heijastuvat (ks. kappaleet 6.4 ja 9.6).



Sähkö- ja magneettikenttien vaikuttaessa aukon liikeyhtälö on

$$m\mathbf{a} = \hbar d\mathbf{k}_h/dt = \mathbf{F} = e(\mathbf{E} + \mathbf{v}_h \times \mathbf{B}). \quad (9.28)$$

Reaaliavaruudessa erimerkkiset varauksenkuljettajat liikkuvat sähkökentän vaikuttaessa vastakkaisiin suuntiin,

mutta tällä on merkitystä vain silloin kun ne ovat eri kaistoissa ja niiden elinajat ovat pitkiä. Tällöin esim. puolijohteissa elektronit ja aukot voivat lokalisoitua ja jopa muodostaa vetyatomin kaltaisia sidottuja pareja, ns. eksitoneja.

On syytä huomata, että varauksenkuljettajien liikettä voidaan aina kuvata yhtä täsmällisesti joko käyttäen aukko-käsitettä tai tarkastelemalla pelkästään elektronien liiketiloja. Tasapaino-ilmioita tarkasteltaessa ei aukko-käsitettä tavallisesti tarvita ollenkaan.

