

1. Johdantoa

Kiinteiden aineiden jaottelu atomirakenteen mukaan:

Jaottelu makroskooppisten ominaisuuksien mukaan:

- koheesioenergian
- kemiallisten ominaisuuksien
- "fysikaalisten" ominaisuuksien (kimmo, lämpö, sähkö)

- sähkönjohtavuus

Kiteen atomein välistä sidosta voidaan kuvata niiden etäisyydestä riippuvalla potentiaalifunktiolla. Potentiaalifunktiosta on erotettavissa pitkän kantaman attraktiivinen ja lyhyen kantaman repulsiivinen osa, joiden alkuperä riippuu sidoksen luonteesta. Kaksi tavalisinta tämän tyyppin mallipotentialiaa ovat *Morse-potentiaali* ja *Lennad–Jones-potentiaali*.

Tällaisia ns. paripotentialiaaleja ei kuitenkaan voi käyttää esim. metallisidoksen kuvaamiseen.

Ionikiteissä sidoksen muodostavat elektronit ovat siirtyneet miltei kokonaan atomilta toiselle ja sitoutuminen on peräisin sähköstaattisesta Coulombin attraktiosta. Esim. alkalimetallien suolat NaCl, KCl, NaBr (I–VII-yhdisteet). Myös joissakin II–VI-yhdisteissä (CdS, XnSe, CdTe, ...) ja III–V-yhdisteissä (GaAs, InP, InSb, ...) on ionisidoksen luonnetta.

Ionikiteen koheesioenergia on yleensä suuri ja ne ovat tavallisimmin eristeitä. Korkeissa lämpötiloissa esiintyy ionien diffuusion seurauksena ionijohtavuutta. Eristeinä ionikiteet ovat tyypillisesti läpinäkyviä.

Kovalenttisen sidoksen elektronit ovat naapuriatomien yhteisiä, esim. Si, Ge ja C (timantti). Atomit ovat tällöin tyypillisesti sp_3 -hybridisoituneita ja sidokset ovat suuntautuneet tetraedrin kärkiä kohti. Kovalenttiset kiteet ovat tyypillisesti eristeitä tai puolijohteita.

Metallisidoksen elektronit ovat delokalisoituneet koko kiteeseen johde-elektroneiksi. Ne muodostavat negatiivisen "taustatarauksen", johon positiiviset ionit asettuvat kiteeksi.

2. Kidehila ja käänteishila

Kiteen atomien etäisyydet ovat jaksollisia kaikissa suunnissa. Tällainen rakenne voidaan muodostaa ns. *kidehilan* (engl. crystal lattice) avulla. Sen *hilapisteistö* (engl. lattice points) voidaan kirjoittaa muotoon

$$\mathbf{r}_{123} = n_1 \mathbf{a} + n_2 \mathbf{b} + n_3 \mathbf{c}, \quad (2.1)$$

missä n_1 , n_2 ja n_3 ovat kokonaislukuja, ja \mathbf{a} , \mathbf{b} ja \mathbf{c} ovat hilan *kantavektorit* (engl. basis vectors). Kantavektorien virittämää 6-tahokasta sanotaan hilan *yksikkökopiksi* (engl. unit cell). Yksikkökoppi on suuntaissärmiö, jollaisiin osiin koko avaruus voidaan jakaa. Yksikkökopiksi valitaan tavallisesti korkean symmetrian suuntaissärmiö.

Kide muodostuu, kun jokaiseen hilapisteeseen asetetaan samaan asentoon samanlainen, yhden tai useamman atomin muodostama, *kanta* (engl. basis). Siten

kiteen rakenne = hila + kanta.

Huomaa, että kidehila on matemaattinen käsite, josta saadaan fyysikaalinen kide atomi(e)n muodostaman kannan avulla.

Tilavuudeltaan pienin mahdollinen särmiö on *alkeiskoppi* (engl. primitive cell) Alkeiskopin valintakaan ei ole yksikäsitteinen. Alkeiskopin virittäviä vektoreita sanotaan *alkeis-* tai *perusvektoreiksi*.

Kolmiulotteisia kiteen rakenteita on 14 erilaista ns. *Bravais-hilaa*. Niistä

- **kolmen** yksikkökoppi on *kuutiollinen* (engl. cubic) [$\mathbf{a} = \mathbf{b} = \mathbf{c}$ ja $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$] (P, I ja F)
- **kahden** *tetragonaalinen* [$\mathbf{a} = \mathbf{b} \neq \mathbf{c}$ ja $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$] (P ja I),
- **neljän** *ortorombinen* [$\mathbf{a} \neq \mathbf{b} \neq \mathbf{c} \neq \mathbf{a}$ ja $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$] (P, C, I ja F) ja
- **kahden** *monokliininen* [$\mathbf{a} \neq \mathbf{b} \neq \mathbf{c} \neq \mathbf{a}$ ja $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$] (P ja I).
- Lisäksi on *heksagonaalinen* [$\mathbf{a} = \mathbf{b} \neq \mathbf{c}$ ja $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$],
- *trigonaalinen* [$\mathbf{a} = \mathbf{b} = \mathbf{c}$ ja $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$] ja
- *trikliininen* [$\mathbf{a} \neq \mathbf{b} \neq \mathbf{c} \neq \mathbf{a}$ ja $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq \alpha$] Bravais-hila.

Nämä 7 ovat ns. *kidejärjestelmiä*, jotka ovat kiderakenteiden tärkein jaottelu. Bravais-hilat jakautuvat vielä yhteensä 32 erilaiseen kristallografiseen pisteryhmään ja ne vielä 230 erilaiseen avaruusryhmään.

Kuutiollisen rakenteen yksikkövektorin pituutta $a = |a| = |b| = |c|$ sanotaan *hilavakioksi* (engl. lattice constant).

Metallien tavallisin kiderakenne on FCC (Al, Cu, Au, Ag, ...), mutta myös BCC- (K, Cs, Ba, ...) ja HCP-rakenteita (Be, Mg, Cd, Ti, ...) on runsaasti. Eräiden metallien stabiilit rakenteet riippuvat lämpötilasta (Li, Na, Cu, Ni, Fe, ...). FCC ja HCP ovat ns. *tiivispakkausrakenteita* (engl. close packed), jotka täyttävät tilan tehokkaimmin, pakkaussuhteella 0.74.

Puolijohteiden tavallisimmat kiderakenteet ovat

Timanttirakenne: FCC + 2-atominen kanta, samaa alkuainetta. Esim. Si ja Ge.

Sinkkivälke (engl. zinc blende): FCC + 2-atominen kanta, eri alkuaineita. Esim. GaAs, InP, InSb ja ZnS.

Wurtsiittirakenne: HCP + 2-atominen kanta, eri alkuaineita. Esim. CdS, CdTe, ZnS ja ZnSe.

Eräät yhdisteet, kuten GaP, ZnS ja CdSe esiintyvät sekä sinkkivälke- että wurtsiittirakenteisina. Timanttirakenteen ja sinkkivälkkeen sidokset ovat tetrahedraalisissa kulmissa.

Erilliskiteeksi (engl. single crystal) sanotaan makroskooppisen kokoista kidettä. Esim. puolijohdetekniikassa käytetyt Si- ja GaAs-kiekot ovat suuria erilliskiteitä.

Hilan *Wigner–Seitz-koppi* saadaan puolittamalla hilapisteestä lähinaapureihin piirretyt janat kohtisuorilla tasolla. Tällöin tasojen rajaama alue/tila hilapisteen ympärillä on Wigner–Seitz-koppi.

Kiteen atomisijat muodostavat tasoja, joiden suunnat määritellään merkinnöillä $(h\ k\ \ell)$, missä kokonaisluvut h , k ja ℓ ovat ns. *Millerin indeksejä*. Ne ovat pienimmät kokonaisluvut, jotka toteuttavat ehdon

$$h' h = k' k = \ell' \ell,$$

missä h' a , k' b ja ℓ' c ovat kyseisen tason ja kideakselien leikkauspisteet.

Negatiivisen indeksin päälle merkitään viiva miinusmerkin sijaan.

Kaikkien samansuuntaisten tasojen ryhmää merkitään $\{h\ k\ \ell\}$. Tasoja vastaan kohtisuoria suuntia merkitään $[h\ k\ \ell]$ ja "ekvivalentteja" kidesuuntia $\langle h\ k\ \ell \rangle$.

Käänteishilaksi (engl. reciprocal lattice) sanotaan avaruutta, jonka virittävät vektorit

$$\begin{aligned} \mathbf{A} &= 2\pi (\mathbf{b} \times \mathbf{c}) / |\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}|, \\ \mathbf{B} &= 2\pi (\mathbf{c} \times \mathbf{a}) / |\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}| \end{aligned} \quad (2.5)$$

ja
$$\mathbf{C} = 2\pi (\mathbf{a} \times \mathbf{b}) / |\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}|.$$

Näiden vektoreiden määrittelemä käänteishilan yksikkökoppi on *Brillouin-vyöhyke*.

Käänteishilavektori määritellään Millerin indeksien avulla

$$\mathbf{G} = h \mathbf{A} + k \mathbf{B} + \ell \mathbf{C}. \quad (2.4)$$

Reaalihila (eli "suora hila") ja käänteishila ovat toistensa Fourier-avaruuksissa. Suoran hilan radiusvektoria \mathbf{r} vastaa käänteishilan ns. aaltovektori \mathbf{k} .

Käänteishilalla on seuraavat ominaisuudet:

1. Taso $(h\ k\ \ell) \perp \mathbf{G}$. Yhtälöistä () ja () saadaan

$$\mathbf{r}_{123} \cdot \mathbf{G}_{hkl} = 2\pi (n_1 h + n_2 k + n_3 \ell) = 2\pi N \quad (2.6)$$

ja

$$\exp[i \mathbf{r}_{123} \cdot \mathbf{G}_{hkl}] = 1, \quad (2.7)$$

missä n_1, n_2, n_3 ja N ovat kokonaislukuja.

Translaatiovektorin \mathbf{r} projektio \mathbf{G} -vektorin suuntaan eli tasojen $\{h\ k\ \ell\}$ etäisyydet ovat (1.6) mukaan

$$d_{hkl} = 2\pi N / |\mathbf{G}|.$$

2. Reaali- ja käänteishilojen yksikkökoppien koot ovat kääntäen verrannolliset. Suoran hilan yksikkökopin tilavuus on

$$V_d = |\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}|$$

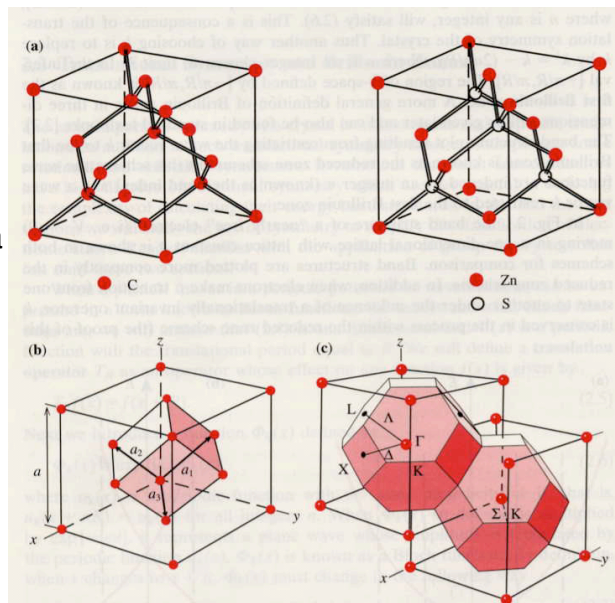
ja Brillouin-vyöhykkeen tilavuus on

$$V_r = |\mathbf{A} \cdot \mathbf{B} \times \mathbf{C}| \\ = 8\pi^3 / V_d.$$

3. Käänteishilan käänteishila on suora hila.

4. Käänteishilan Wigner–Seitz-koppia sanotaan

ensimmäiseksi Brillouin vyöhykkeeksi.



3. Diffraktio

Röntgendiffraktiolla (engl. x-ray diffraction) voidaan tutkia kiteen jaksollisuutta. Kiteen pintojen vastaavanlaiseen tutkimukseen voidaan käyttää myös hiukkassirontaa, esim. elektroneja. Tällainen on LEED-spektroskopia (Low Energy Electron Diffraction).

4. Kideviat eli defektit

Materiaalin kiderakenne ei todellisuudessa ole koskaan ideaalinen ja virheetön, vaan äärellisessä lämpötilassa osa atomeista on aina pois ideaalisista atomisijoistaan. Lisäksi fysikaalinen kide on aina äärellinen. Tietynlaisilla rakennevioloilla (kidevioloilla) on ratkaiseva merkitys esim. kiinteän aineen sähkönjohtavuuteen ja mekaanisiin ominaisuuksiin.

Eräänlaisina dynaamisina kidevikoina voidaan pitää kiteessä liikkuvia elektroneja, aukkoja ja fononeita eli hilavärähtelyitä. Varsinaiset rakenneviat ovat pistemäisiä (0-ulotteisia) *pistevioloja* (engl. point defect), yksiulotteisia *viivavioloja* (engl. line defect), kaksiulotteisia *seinämävioloja* (engl. surface defect) ja erilaisia kolmiulotteisia rakennevioloja.

Vakanssit ja välisija-atomit (välikköatomit) ovat tavallisimmat pisteviolat. Muita ovat epäpuhtausatomi korvausatomina tai välikköatomina ja yhdisteiden antisija-atomit. Vakanssi syntyy, kun atomi siirtyy pois sijaltaan välikköatomiksi tai kiteen pinnalle. Edellistä sanotaan Frenkel-viaksi ja jälkimmäistä Schottky-viaksi.

Tärkein viivavika on dislokaatio. *Särmädislokaatio* (engl. edge dislocation).

5. Hilavärähtelyt

Materiaalin kiderakenne ei todellisuudessa ole koskaan ideaalinen ja iteen termiset ominaisuudet riippuvat atomihilan värähtelyistä. Eristeen ominaislämpökapasiteetti esimerkiksi seuraa siitä, että hilavärähtelyiden energia on lämpötasapainossa ympäristön kanssa. Metallien ominaislämpöön vaikuttaa alhaisissa lämpötiloissa merkittävästi elektronien osuus.

Metalleissa ja puolijohdeissa **lämpövärähtelyiden merkittävin vaikutus on se, että ne vaikuttavat varauksenkuljettajien sironnaan** ja siten niiden liikkuvuuteen ja materiaalin johtavuuteen.

Kun tarkastellaan N atomin muodostamaa kidettä, jolla on $3N$ vapausastetta ja siten myös värähdysmuotoa eli -moodia, voidaan sen kokonaisenergia kirjoittaa

$$U = 3N k_B T,$$

kun jokaisen moodin keskimääräinen energia lämpötilassa T on $k_B T$. Siten ominaislämmöksi tulee

$$C_v = dU/dT = 3N k_B = 3R,$$

missä R on yleinen kaasuvakio. Tämä on ns. Dulong–Petit-laki, joka pätee varsin hyvin korkeissa lämpötiloissa,

$$C_v = 3R = 24.9 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

Jos yksikkökopissa on vain yksi atomi (esim. Al), on eteneväillä hila-aallolla kolme polarisaatiota: yksi pitkittäinen (L) ja kaksi poikittaista (T), kaikki akustisia. Jos yksikkökopissa on N atomia, on polarisaatioita $3N$ kappaletta. Si:n ja GaAs:n tapauksessa $N = 2$, jonka vuoksi moodeja on 6, 3 akustista ja 3 optista, molemmissa ryhmissä 1 pitkittäinen (LA, LO) ja 2 poikittaista (TA_{\perp} , TO_{\perp} , TA_{\parallel} , TO_{\parallel}).

Fononit

Edellä tarkasteltiin kiteen atomien värähtelyitä klassillisina etenevinä (ja seisovina) aaltoina. Kun tarkastellaan näiden hila-aaltojen ja elektronien vuorovaikutusta eli sirontaa, on **hila-aaltojen kvantittuminen** otettava huomioon.

Jokaisen hila-aallon moodin, taajuus ω , aaltovektori \mathbf{q} ja polarisaatio s , energia on kvantittunut samoin kuin harmonisen oskillaattorin energia,

$$E_n = (n + 1/2) \hbar \omega.$$

Kvantittuneita hila-aaltoja sanotaan **fononeiksi** (engl. phonon) ja niiden energia on siten

$$E_n(\mathbf{q}, s) = (n_{\mathbf{q}, s} + 1/2) \hbar \omega(\mathbf{q}, s),$$

missä kunkin moodin miehityslukua $n_{\mathbf{q}, s}$ voidaan kutsua sen fononien lukumääräksi. Vaihtoehtoisesti voidaan ajatella, että tiettyä moodia $\omega(\mathbf{q}, s)$ vastaavan fononin energia on kvantittunut kvanttiluvulla $n_{\mathbf{q}, s}$. Huomaa fononimoodin nollapiste-energia.

Fononit noudattavat Bose–Einstein-statistiikkaa ja ovat siten bosoneja. Fononit vastaavat pääosin eristeaineiden ominaislämmöstä ja lämmönjohtumisesta.

Metalleissa myös elektronien kontribuutio ominaislämpöön tulee merkittäväksi alhaisissa lämpötiloissa, jolloin

$$C_v = C_{\ell} + C_e = \alpha T^3 + \beta T,$$

missä $C_{\ell} = \alpha T^3$ on fononien ja $C_e = \beta T$ on elektronien osuus.

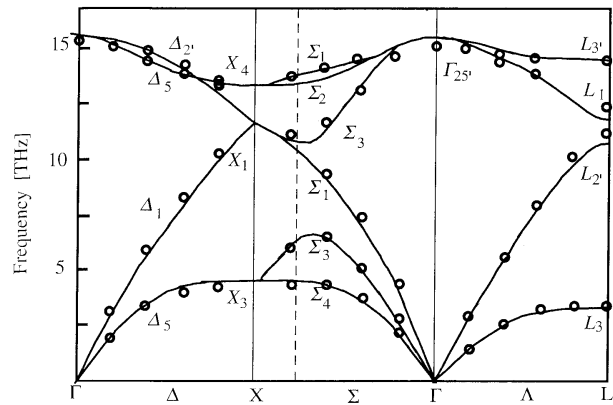
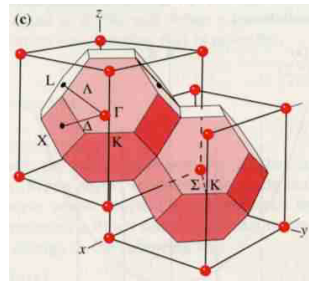


Fig. 3.1. Phonon dispersion curves in Si along high-symmetry axes. The circles are data points from [3.4]. The continuous curves are calculated with the adiabatic bond charge model of Weber [3.5]

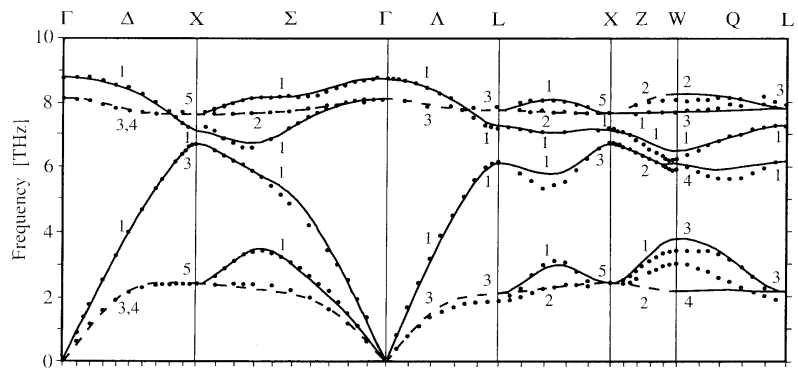


Fig. 3.2. Phonon dispersion curves in GaAs along high-symmetry axes [3.6]. The experimental data points were measured at 12 K. The continuous lines were calculated with an 11-parameter rigid-ion model. The numbers next to the phonon branches label the corresponding irreducible representations

6. Vapaaelektronikaasu

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

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:

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.

(6.4)

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

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

6.1.1. Fermi-aaltovektori

Tarkastellaan N elektronin miehitettyjen tilapisteiden muodostamaa palloa, jonka sädettä merkitään k_F ja sanotaan *Fermi-aaltoluvuksi* tai *Fermi-aaltovektori*. 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. Jo-kaiseen poikkeutettuun elektro-niin 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 yhtälöillä

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

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 kirjoittaa jakautumafunktio 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. energgeettisillä 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 energijajakautumaa. Tuloksena saadaan transiitodennäköisyyksillä modifioitu $N(E)$.

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

6.3.3. Elektroniominaislämpö

Johde-elektronien osuus metallin ominaislämpöön on pienempi kuin voisi olettaa "elektronikaasu"mallin perusteella. Metalleissakin se peittyi 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

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

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.

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 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

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

ja virtatiheys

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

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 virtatiheys $\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E}$.

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 aineelle

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

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 $\omega\epsilon_2$ kuvaa absorptiota.

Kompleksisen taitekertoimen \mathcal{N} neliö on

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

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

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

Tällöin

(a) jos $\omega > \omega_p$, niin $\epsilon_r > 0$ ja \mathcal{N} on puhtaasti reaalinen, mutta

(b) jos $\omega < \omega_p$, niin $\epsilon_r < 0$ 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} ja väliaineen taitekertoimelle \mathcal{N} on voimassa relaatio

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

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

$$|\mathcal{R}|^2 = |(1 - i\kappa)/(1 + i\kappa)|^2 = \dots = 1.$$

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)

$$\text{Re } \epsilon_r = 1 - \omega_p^2 / (\omega^2 + \tau^{-2}) = \epsilon_1 \quad (6.48)$$

ja

$$\text{Im } \epsilon_r = \omega_p^2 / (\omega^2 + \tau^{-2}) \times 1 / \omega\tau = \epsilon_2. \quad (6.49)$$

Kun näitä lausekkeitä 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).