

Vladimír Šíma

Podivuhodný elektronový svět v krystalech

Pokroky matematiky, fyziky a astronomie, Vol. 44 (1999), No. 1, 42--49

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/140980>

Terms of use:

© Jednota českých matematiků a fyziků, 1999

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

Podivuhodný elektronový svět v krystalech

Vladimír Šíma, Praha

Motto: *„I v dobách, kdy jsme se všichni učili tezi o nevyčerpateľnosti elektronu, jsme asi významu této částice pro náš svět zůstali něco dlužni. Dost na tom, že to dlužíme našim dětem...“*

1. Úvod

Nejen pro fyziky, ale i pro žáky základních škol je pojem elektronu zcela běžný a většinou se mu nevěnuje žádná větší pozornost.

Přitom poměřováno rokem udělení Nobelovy ceny za jeho objev (J. J. Thomson 1906), je elektron stejně starý jako Einsteinova speciální teorie relativity (1905) a Einsteinova hypotéza o elektromagnetické vlně jako svazku fotonů (1905). Je jen o několik let starší než supravodivost (1911), která se ve školách na konci 20. století často prezentuje jako jeden z posledních fyzikálních objevů současnosti. Paradoxní je, že ani základní vlastnosti elektronů, které odpovídají za běžně známé vlastnosti látek, dosud dostatečně nezakotvily mezi samozřejmými představami používanými při výuce základů fyziky. Souvisí to s tím, že i v případě elektronu se většinou zůstalo u samotného pojmu a nebyla věnována větší pozornost jeho obsahu, a to ani na úrovni jednoduchých představ.

Tento článek je pokusem o nástin části toho, co „mají na svědomí“ elektrony a jejich fyzikální stavy v krystalech, a vlastně všeobecně v pevných látkách.

2. Výchozí údaje a předpoklady

Kdykoliv se ve fyzice pokusíme o libovolný výklad, nikdy se neobejdeme bez určitého stupně zjednodušení a tím i nepřesnosti. Pro popis základních charakteristik elektronu tak například nebudeme brát v úvahu současně jeho vlnový charakter a důsledky relací neurčitosti. I charakteristiky, které mají význam důležitých fyzikálních konstant, záměrně nebudeme uvádět na více než 1 až 2 platné cifry, aby tím více vynikl jejich řád a konkrétní dopad.

Elektron je stabilní elementární částice s klidovou hmotností $m_0 = 9 \cdot 10^{-31}$ kg a elektrickým nábojem $e = -1,6 \cdot 10^{-19}$ C. Víme, že elektricky nabitě částice, které jsou vzájemně v klidu, na sebe působí elektrostatickou silou, která má přesně stejnou

Doc. RNDr. VLADIMÍR ŠÍMA, CSc. (1952), vedoucí katedry fyziky kovů MFF UK, Ke Karlovu 5, 121 16 Praha 2, e-mail: sima@met.mff.cuni.cz

závislost na vzdálenosti jako síla gravitační. Méně už se ví, že poměr příslušné odpudivé elektrické síly a přitažlivé gravitační síly pro dvojici elektronů má nepředstavitelnou hodnotu 10^{42} . Existují teoretické úvahy, podle kterých má tento poměr spojitost s počtem částic v celém vesmíru. . . , nám však bude stačit si uvědomit, že ve všech případech, kdy je ve hře elektrické působení mezi nabitými částicemi, můžeme jejich vzájemné gravitační působení s klidným svědomím zanedbat.

Jako samozřejmé také bereme to, že velikost náboje elektronu představuje tzv. elementární náboj, který je dále nedělitelný, je tedy základním kvantem a libovolný náboj je jeho celočíselným násobkem. Mimořádnou vlastností elektrického náboje je jeho invariance, tj. naprostá nezávislost na pohybovém stavu, soustavě souřadnic a času. Z toho vlastně vyplývá i jeho nezničitelnost a nemožnost jej vytvořit.

Vraťme se ale k elektronu jako částici. Představme si jej jako kuličku o poloměru R , která je v klidu. Předpokládáme-li, že klidová hmotnost elektronu reprezentuje pouze elektrostatickou energii W homogenního rozložení náboje velikosti e v objemu koule poloměru R , danou vztahem

$$W = \frac{3}{5} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{R}, \quad (1)$$

odvozovaným v klasické elektrostatice (ϵ_0 je permitivita vakua), potom jsme oprávněni současně psát Einsteinův vztah mezi energií a hmotností

$$W = m_0 c^2, \quad (2)$$

c je rychlost světla ve vakuu.

Z rovnic (1) a (2) vidíme, že odtud pochází výraz pro tzv. klasický poloměr elektronu r_e , zavedený vztahem

$$r_e = \frac{5}{3} R = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m_0 c^2} = 2,8 \cdot 10^{-15} \text{ m},$$

kteřý nám poskytuje řádový odhad velikosti elektronu jako hmotného objektu.

Uvědomíme-li si, že „poloměry“ atomů jsou typicky 1 až $3 \cdot 10^{-10}$ m, je zřejmé, že běžně používané grafické znázornění stavby atomu je silně matoucí. Rozměr jádra atomu je srovnatelný s rozměrem elektronu, a ten je o pět řádů menší než rozměr celého atomu. Je to, jako kdyby koule o poloměru 1 km měla ve svém středu kladně nabitě jádro o poloměru 1 cm a pár podobných, ale záporně nabitých kuliček by obíhalo v obrovském, dokonale prázdném prostoru, a tak maličkému jádru tvořilo „elektronový“ obal.

Zaměříme se ale opět na vlastnosti samotného elektronu. Až dosud jsme při jejich výčtu používali představy klasické fyziky. S těmi nevystačíme, pokud bychom studovali už jen jen moment hybnosti, resp. impulsmoment elektronu. Zjistilo se, že i elektron v klidu má nenulový impulsmoment, kterému se říká spin. Jen velmi přibližně si lze tuto skutečnost představit jako projev rotace elektronu, představa rotujícího náboje nám však usnadní i pochopení souvislosti mezi spinem a tzv. spinovým magnetickým momentem elektronu.

Ukazuje se, že spin je charakteristickou a určující vlastností všech elementárních částic. Určujeme-li hodnotu složky spinového impulsmomentu, naměřenou ve směru zvolené osy, v jednotkách $\hbar = 1,05 \cdot 10^{-34}$ Js, naměříme u některých částic výlučně liché násobky jedné poloviny, u jiných nulu nebo jinou celočíselnou hodnotu. Částicím s tzv. poločíselným spinem pak říkáme fermiony (mezi ně patří elektron), částicím s celočíselným spinem říkáme bosony.

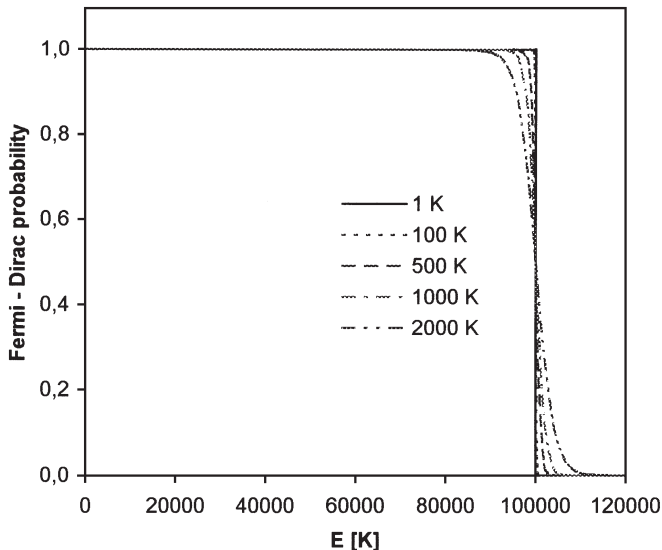
Příslušnost elektronů do rodiny fermionů má zásadní vliv na kolektivní chování libovolného souboru elektronů, a to jak např. v elektronovém obalu atomu, tak v krystalové mřížce pevné látky.

Pouze pro fermiony platí známý Pauliho princip a jeho projevem je i tzv. Fermiho-Diracovo rozdělení (dále jen F-D rozdělení),

$$f_{FD}(E, T) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{k_B T}} + 1},$$

kteří v souboru elektronů určuje pro teplotu T pravděpodobnost obsazení stavu (pokud existuje) s energií E (viz obr. 1), k_B je Boltzmannova konstanta a parametr E_F představuje tzv. Fermiho energii. Ta má význam nejvyšší hodnoty E , pro kterou je

$$\lim_{T \rightarrow 0^+} f_{FD}(E, T) = 1. \quad ^1)$$



Obr. 1. Fermiho-Diracovo rozdělení s Fermiho energií $\simeq 8,6\text{eV}$, odpovídající $E_F/k_B = 10^5$ K, pro různé hodnoty teplot.

¹⁾ Na místě E_F má správně být tzv. chemický potenciál, což je veličina mj. závislá na teplotě. Nevnáší do našeho pojetí však nic podstatně nového, pouze s teplotou poněkud posouvá energii, pro kterou je $f_{FD} = 0,5$. V naší aproximaci tedy platí $f_{FD}(E_F, T) = 0,5$ pro všechny $T > 0$.

Ze slabého vlivu teploty na změnu obsazení stavů pod E_F (obr. 1) již lze usuzovat, že elektronový systém v pevné látce, kde E_F je např. 10 eV, bude se změnou teploty jen nepatrně měnit svoji celkovou energii, tedy elektronová tepelná kapacita bude velmi malá a rovněž rychlosti elektronů v krystalu téměř nebudou záviset na teplotě.

3. Elektrony v krystalech

3.1. Pásový model elektronových stavů

Zabudováním atomu do mřížky krystalu dochází k významným změnám energetických stavů hlavně těch elektronů, kterým v chemii říkáme elektrony valenční. Poměrně názorně se charakter těchto změn dá vysvětlit myšlenkovým experimentem, při kterém „vytváříme“ krystal vzájemným přibližováním příslušných atomů až na vzdálenost odpovídající rovnovážné vzdálenosti těchto atomů v krystalové struktuře.

Je pochopitelné, že k největším změnám energetických stavů dojde u elektronů, které byly v izolovaných atomech nejslaběji vázány, mají tedy největší energii. Při takovém přiblížení sousedních atomů, při kterém již tyto elektrony vzájemně interagují v „dotýkajících se“ elektronových obalech, dochází k tomu, že původně „ostrá“ energetická hladina nejslaběji vázaných elektronů v atomu se rozšíří na jistý interval energií, kterému v krystalu říkáme energetický pás.

Jeho vznik je tedy důsledkem vzájemného elektrostatického působení mezi původně „ekvivalentními“ valenčními elektrony velkého počtu atomů tvořících krystal a skutečností, že elektrony jsou fermiony (Pauliho princip).

Z různých energetických hladin elektronů v atomech vzniknou v této interpretaci při vzniku krystalu pásy, které se mohou i překrývat, anebo mohou být také odděleny intervalem energií, ve kterém neleží žádné elektronové stavy. Šířku takové energetické mezery charakterizujeme veličinou E_g , tzv. šířkou zakázaného pásu. V tomto pohledu²⁾ na energie valenčních elektronů v krystalu je velmi důležité, jak jsou příslušné stavy skutečně obsazeny. Ke klasifikaci možných situací nejlépe poslouží tzv. základní stav, tj. obsazení elektronových stavů v krystalu odpovídající teplotě absolutní nuly. Při této teplotě systém fermionů zcela zaplní všechny stavy od nejnižších energií, přičemž je respektován Pauliho princip. To vede k tomu, že v daném krystalu valenční elektrony obsadí energetické stavy až k hodnotě např. E^* . Mohou nastat v zásadě dva případy. Buď E^* leží uvnitř některého z energetických pásů, nebo E^* je energie vrcholu jednoho z pásů.

V prvním případě je tedy nejvyšší obsazený stav uvnitř částečně zaplněného pásu, $E^* = E_F$, a z hlediska elektrických vlastností se krystal chová jako kov. Příslušný pás se nazývá vodivostní a pod ním leží pás (nebo pásy) valenční.

Ve druhém případě je nad hladinou energie E^* energetická mezera (zakázaný pás) šířky E_g , a teprve nad ní je zcela prázdný vodivostní pás. Fermiho energie se v tomto

²⁾ Nezabýváme se důsledky vyplývajícími z periodicity krystalové mřížky a složitosti její tzv. báze.

případě nachází uprostřed zakázaného pásu a jenom velikost E_g rozhoduje o tom, zda mluvíme o polovodiči ($E_g < 3 \text{ eV}$), nebo o izolantu ($E_g \geq 3 \text{ eV}$).

Je třeba si uvědomit, že všechny elektrony v pásových stavech vlastně putují celým krystalem — ty, co jsou v zaplněném valenčním pásu, představují elektrony, které realizují krystalové vazby. Při zcela zaplněném pásu nemohou přispívat např. k vedení elektrického proudu. Souvisí to přirozeně se stavbou krystalu — např. krystaly Si, Ge a diamantu mají identickou strukturu krystalové mříže — každý atom leží v těžišti pravidelného čtyřřtěnu, v jehož vrcholech leží nejbližší sousední atomy. Přitom každý z těchto atomů dává k dispozici 4 valenční elektrony, které se právě spotřebují na realizaci vazeb se sousedy, a tím dochází k úplnému zaplnění valenčního pásu. Pevnost vazby, která odlišuje diamant od Si a Ge, za těchto podmínek přispívá k zařazení diamantu mezi izolanty ($E_g = 5,4 \text{ eV}$).

3.2. Elektronový plyn

U kovů se často pro popis chování elektronů ve vodivostním pásu zavádí představa tzv. elektronového plynu. Podle mého názoru to není nejšťastnější zjednodušení, a to z několika důvodů.

Předně jde o soubor záporně nabitých částic, které se „nerozprchnou“ proto, že jsou drženy v objemu kovového krystalu elektrostatickým polem kladně nabitých iontů, přičemž stabilita krystalu jako celku je projevem tzv. kovové vazby. Elektrony, jejichž prostorový náboj je kladným nábojem mřížky dokonale vykompenzován, jsou stlačeny pod obrovským tlakem, který je řádu 10^{10} Pa . Znamená to, že i malá změna objemu, ve kterém jsou elektrony uzavřeny, je energeticky velmi „nákladná“ (viz hodnota rychlosti uvedená dále). Má to za následek i výrazné snížení stlačitelnosti kovu jako celku (elektronový příspěvek k hodnotě tzv. modulu pružnosti je řádu desítek procent, zbytek připadá na mřížku)³).

Možná největší omyly vyplývají z pojmu elektronového plynu při použití představ klasické kinetické teorie plynů. U „elektronového plynu“ se díky F-D statistice totiž rychlost elektronů s teplotou mění jen minimálně a i při teplotě absolutní nuly je řádu 10^6 m/s . Také oprávněnost představy o vzájemných srážkách elektronů je daleko od situace v klasickém plynu. To ostatně souvisí i s často zkreslenými názory na proces vedení elektrického proudu a příčiny platnosti Ohmova zákona.

3.3. Ohmův zákon, elektrický odpor

Z dlouholeté zkušenosti se studenty, kteří přicházejí studovat na matematicko-fyzikální fakultu fyziku nebo učitelství fyziky, vím, že značné procento z nich si ze střední a základní školy pamatuje vztah

$$R = \frac{U}{I},$$

³) Stlačitelnost pevných látek je obecně podstatně nižší než stlačitelnost kapalin, které byly na školách prohlášeny za „nestlačitelné“.

ale fyzikální obsah zákona, který by se na školách měl spíše učit ve tvaru

$$I = \frac{1}{R} U, \quad (3)$$

jak vyplyne dále, často ani netuší⁴).

Je to z velké části způsobeno tím, že většina představ o vlastnostech elektronů v pevných látkách jim byla, jak již bylo uvedeno, podána zcela zkráceně.

Přirovnáme-li homogenní vodič k jakémusi potrubí vyplněnému tekutinou a elektrické napětí U k rozdílu tlaků na jeho koncích, potom proud I ve vztahu (3) bude mít analogii v množství tekutiny, která proteče potrubím za jednotku času.

Je třeba si však uvědomit, že u tekutiny v potrubí je předpokladem uvažované úměrnosti vnitřní tření (viskozita), které nastaví stav dynamické rovnováhy — konstantní průtok. V obecném případě vedení elektrického proudu je ustavení stacionárního stavu také předpokladem úměrnosti

$$I \sim U,$$

ale buď k němu nemusí dojít (např. obloukový výboj), nebo je jen podmínkou nutnou, nikoliv však postačující ($I = f(U)$ pro vakuovou diodu).

V pevných látkách, pokud se nemění teplota a struktura homogenního vodiče, Ohmův zákon s velkou přesností platí. Příčinou je velmi rychlé ustavení rovnováhy mezi urychlujícím účinkem elektrického pole ve vodiči na nositele proudu (obecně vodivostní elektrony a tzv. díry) a „třením“ těchto nositelů o nedokonalosti krystalové mřížky (dynamické — kmitající kladné ionty, statické — poruchy). Práce, kterou koná elektrické pole při překonávání těchto sil, je Jouleovo teplo.

Je však třeba stále mít na paměti, že vlastní rychlost nositelů se vložem napětí na vodič prakticky nezmění, neboť proud jako transport náboje, rozpočítaný na jednotlivé nositele, definuje jejich tzv. driftovou rychlost, která je typicky řádu jen 10^{-2} m/s.⁵)

Další problém týkající se elektrického odporu nastane, zajímá-li nás jeho závislost na teplotě. Zde by se měla podle mého názoru použít korektní argumentace, založená na primitivním pojetí pásového modelu (odst. 3.1) a F-D rozdělení, místo bezdouchého odříkání, jak je tomu u polovodičů a u kovů. Stačí totiž položit otázku, jak se u kovů mění s teplotou koncentrace vodivostních elektronů, a u velkého počtu studentů odhalíte zásadní nejasnosti.

Tím, že neznají význam F-D rozdělení ani vodivostního pásu, vůbec si nemohou vysvětlit, proč se u kovů koncentrace vodivostních elektronů s teplotou nemění. Jen to jaksi předpokládají, a pokud nezačnou něco povídat o narůstající četnosti srážek mezi elektrony, přijdou na to, že s rostoucí teplotou se elektrony stále více rozptylují na kmitající mřížce. V případě polovodičů většinou vědí, že s rostoucí teplotou jejich odpor klesá, ale zřejmá nejistota opět svědčí o neznalosti souvislostí. Přitom základní vlastnosti nejenom vlastních, ale i příměsových polovodičů lze jednoduše vysvětlit pomocí F-D rozdělení, objasníme-li, kde a proč které příměsové hladiny v zakázaném pásu leží a jaký to má vliv na hodnotu E_F .

⁴) Zkuste se zeptat, jak závisí odpor R na proudu I ...

⁵) Její analogii ve vzduchu je rychlost větru.

3.4. Supravodivost

Jak byla zmínka již v úvodu, jde o jev stejně starý jako celá moderní fyzika. Kvantitativní popis supravodivosti není záležitost triviální a hlavně ve fyzice tzv. vysokoteplotní supravodivosti, objevené v r. 1986, je stále hodně otázek, které na svoji odpověď teprve čekají.

Přechod krystalu z normálního do supravodivého stavu je spojen s poklesem jeho elektrického odporu na nulu a současně s poklesem magnetické susceptibility příslušného materiálu, svědčícím o schopnosti supravodiče vypuzovat indukci magnetického pole ze svého objemu. Podstatné je, že oba tyto rysy supravodivého stavu jsou stejně významné a dohromady charakteristické. Vznik supravodivého stavu závisí jak na teplotě, tak na intenzitě vnějšího magnetického pole.

Příčinou tohoto zvláštního chování jsou přirozeně opět elektrony; k supravodivosti však nepřispívají jednotlivě, nýbrž ve dvojicích, které nazýváme Cooperovy páry.

Pohyb dvou elektronů, tvořících Cooperův pár, je zkorelován (koordinován) na relativně velkou vzdálenost (typicky 10^{-6} m) a ke korelaci dochází jen mezi elektrony s opačnými spiny.

U nejjednodušších supravodičů, které jsou dobře popsány tzv. BCS teorií, jsou za slabou přitažlivou interakci elektronů v Cooperově páru zodpovědné dynamické vlastnosti mřížky (o tom svědčí tzv. izotopový jev). To, že při vedení proudu „ve dvojicích“ je odpor jim kladený nulový, lze pochopit z představy páru jako silně delokalizovaného „vlnového klubka“, které při svých rozměrech prostě nepocituje diskrétní stavbu krystalu. Destrukční vliv vnějšího magnetického pole na vazbu v Cooperově páru je možno vidět v tendenci srovnat oba spinové magnetické momenty souhlasně paralelně.

Fyzikální podstatou ostré změny chování při přechodu do supravodivého stavu je, že vznikem Cooperových párů se v souboru elektronů objevují částice, které mají charakter bosonů, neplatí pro ně proto F-D rozdělení ani Pauliho princip. Všechny Cooperovy páry „kondenzují“ v nejnižším energetickém stavu a jen kolektivní excitace, způsobená například překročením tzv. kritické proudové hustoty, může vést ke zvýšení energie a tím k zániku supravodivosti.

Koncentrace Cooperových párů je podstatně nižší než koncentrace vodivostních elektronů, a to i v blízkosti absolutní nuly (typicky $1 : 10^6$).

Vzhledem k tomu, že podstatou tzv. supratekutosti kapalného ^4He a ^3He je také vznik bosonového kondenzátu (atom ^4He je jako celek boson, u ^3He dochází v oblasti milikelvinových teplot k párování atomů ^3He , což jsou fermiony), je možno chápat supravodivost jako projev nulové viskozity souboru částic s nábojem $2e$ v krystalovém prostředí.

3.5. Ostatní jevy a vlastnosti krystalů závislé na elektronech

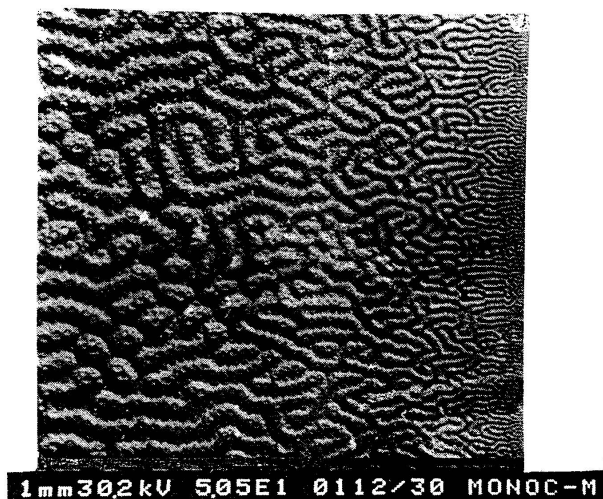
Do tohoto odstavce by patřilo téměř vše, co se týká vlastností látek a nebyla o nich zmínka již dříve. Patří sem přirozeně vlastnosti magnetické, dielektrické, vlastnosti op-

tické i tepelné, vše, co souvisí s vazbami, např. i otázka štěpitelnosti iontových krystalů a tvárnosti kovů, mechanické vlastnosti, polymorfie a třeba i teplotní roztažnost.

Protože není v možnostech autora zabývat se v tomto článku i uvedenými aspekty podivuhodného světa elektronů v krystalech, zůstává nedotčena spojitost vlastností elektronů s obsahem například takových pojmů, jako jsou permanentní magnety, piezoelektrický jev, lasery a fázové přechody.

4. Závěr

Při upřímně míněné kritice zažitého naivního vnímání významu elektronových stavů jsem několikrát zdůraznil užitečnost pochopení důsledků F-D rozdělení a podstaty elektronových pásem. Myslím, že tyto znalosti patří do rejstříku znalostí středoškoláků, stejně jako tam místo nejrůznějších hlubokých vědomostí typu pravidel pravé a levé ruky patří např. skutečná znalost Lorentzovy síly. Pak se např. i pro středoškoláky objeví prostor pro rozumné pochopení zákona elektromagnetické indukce, zachování kinetické energie elektronů v magnetickém poli, s tím související názorné vysvětlení diamagnetismu apod.



Obr. 2. Zobrazení rozptylových magnetických polí nad povrchem monokrystalu $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ scanovacím elektronovým mikroskopem v režimu sekundárních elektronů. Tetragonální osa c , v jejímž směru leží spontánní magnetizace domén, má směr normály k povrchu.

Takto vybavení studenti by pak mohli pochopit i to, proč je na obrázku dokonale hladkého povrchu monokrystalu feromagnetu $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, pořízeném scanovacím elektronovým mikroskopem pomocí detekce sekundárních elektronů, možno zobrazit rozptylová magnetická pole, vznikající mezi sousedními magnetickými doménami s magnetizací kolmou k povrchu (obr. 2). Přitom by je asi ani nenapadlo nazvat onen mikroskop elektronovým. . .