

KIINTEÄN AINEEN FYSIIKKA  
763343a  
766330a-01  
763333a

Erkki Thuneberg

Fysiikan laitos  
Oulun yliopisto  
2018

## Järjestelyjä

Kurssin verkkosivu on

<https://www.oulu.fi/tf/kaf/index.html>

Verkkosivulta löytyy luentomateriaali (tämä moniste), harjoitustehtävät ja myöhemmin myös harjoitustehtävien ratkaisut. Katso sieltä myös mahdolliset muutokset luento- ja harjoitusaikoihin.

## Aikataulut 2018

Luennot: ti 10-12 ja ke 10-12, 9.1.-14.2., lisäksi to 10-12 8.2 ja 15.2., sali L8.

Harjoitukset: to 8-10 ja pe 10-12, 11.1.-2.3., sali IT112

Päätetkoe: 26.03.2018

Harjoitusassistentit: Matti Ulkuniemi, Niina Mäkinen

Kurssiin kuuluvat oleellisena osana laskuharjoitukset, joiden tehtävät laitetaan kurssin verkkosivulle pian vastaavan luennon jälkeen. Määräaikaan mennessä näytetyistä tehdyistä harjoituksista saa yhden arvosanapykälän korotuksen loppuarvosanaan. (Ei pisterajoja, jokainen tehtävä vaikuttaa paitsi että loppuarvosana pyöristetään kokonaisluvuksi.)

Korostettakoon että nämä lisäpisteet ovat vain pieni lisä siihen hyötyyn, joka laskuharjoitusten tekemisestä on kurssin asian ymmärtämiselle ja siten tenttimenestykselle.

## 1. Johdanto

Tämän kurssin tarkoituksena on antaa perustiedot kiinteän aineen fysiikasta (solid state physics). Jotkut tutkittavat asiat ovat varsin samanlaisia myös nesteissä. Tämän takia on alettu käyttää termiä “condensed matter physics”. Tämä sisältää sekä kiinteät aineet että nesteet, joissa molemmissa atomit jatkuvasti vuorovaikuttavat toistensa kanssa. Termistä käytetään suomennoksia “tiivin aineen fysiikka” tai “kondensoidun materian fysiikka”.

Tiiviin aineen fysiikka on fysiikan suurin osa-alue. Sillä on tavaton merkitys yhteiskunnallemme, sillä tekniikan edelleen jatkuva nopea kehitys perustuu olennaisesti tiiviin aineen ominaisuuksien ymmärtämiseen. Tämä ei kuitenkaan ole ainoa syy tiiviin aineen fysiikan opiskeluun. Nähdäkseni yhtä tärkeää on se, että tiiviissä aineessa esiintyy monia fysikaalisesti mielenkiintoisia ilmiöitä.

Tiiviin aineen ominaisuudet ovat seurausta suuresta määrästä ( $\sim 10^{23}$ ) hiukkasia ja niiden välisistä vuorovaikutuksista. Tällaiseen “monen kappaleen ongelmaan” ei ole mitään yleistä ratkaisumenetelmää. Sen sijaan on olemassa suuri joukko erilaisia likimääräismenetelmiä ja malleja. On aina helpoin lähteä liikkeelle mahdollisimman yksinkertaisesta mallista. Jos tämä ei auta ymmärtämään tutkittavaa ilmiötä, pyritään vähän korjaamalla saamaan aikaan parempi malli, ja sitten taas parempi, kunnes saavutetaan riittävä tarkkuus. Tätä menetelmää soveltamalla voidaan hyvin monet tiiviin aineen ominaisuudet ymmärtää. Aina kuitenkin jää jäljelle ongelmia, jotka ovat aivan liian vaikeita ratkaistavaksi.

Kurssit “Atomifysiikka 1”, “Kiinteän aineen fysiikka” ja “Ydin- ja hiukkasfysiikka” tutustuttavat eri aihepiireihin, jossa kvanttimekaniikalla on olennainen asema. Kvanttimekaniikka on erityisen olennainen monissa tiiviin aineen fysiikan ilmiöissä. Ongelmana on se, että kvanttimekaniikkaa ei ole opittu tässä vaiheessa kunnolla. Siksi monien asioiden kovin syvälinen ymmärtäminen ei juuri ole mahdollista. Lisäksi on vältettävä monimutkaista matematiikkaa. Koska kiinteän aineen fysiikalla on kuitenkin suuri merkitys, on tästä huolimatta tärkeä antaa jonkinlainen perustieto tästä tavattoman laajasta alasta. Tiiviin aineen fysiikasta syvemmin kiinnostuneille suositellaan kvanttimekaniikan opiskelun jälkeen syventävää kurssia “Kondensoidun materian fysiikka”.

## Esitiedot

Kurssilla oletetaan tunnetuksi perustiedot kvanttimekaniikasta siinä laajuudessa, kun on saatu kurssilla “Atomifysiikka 1”. Myös sähkömagnetismin ja “Aaltoliike ja optiikka” kurssit ovat hyödyllisiä joissain kohdissa. Lämpöoppi on tärkeää monissa tiiviin aineen ilmiöissä. Jotta nämä kohdat tulisivat ymmärrettyä

paremmin suositellaan jatkokurssiksi “Termofysiikkaa”.

## Sisällysluettelo

- 1. johdanto
- 2. kiderakenne
- 3. hilavärähtelyt
- 4. elektronirakenne
  - 4.1 vapaaelektronimalli
  - 4.2 elektroni jaksollisessa potentiaalissa
  - 4.3 johteet ja eristeet
  - 4.4 metallit
  - 4.5 puolijohteet
  - 4.6 sähkömagneettisen säteilyn ja kiinteän aineen vuorovaikutus
  - 4.7 elektroni-elektroni-vuorovaikutus
- 5. kokeellisia menetelmiä
- 6. magnetismi
- 7. suprajohtavuus
- 8. lopuksi

## Kirjoja

- Monisteet.
  - tämä moniste. Suppea, mutta kattaa tässä kurssissa vaaditut asiat.
  - V. Lantto, Materiaalifysiikan perusteet, luentomoniste (1997). Teknillisen tiedekunnan materiaalifysiikan kurssin moniste.
- Yleiskirjat. Tässä kurssissa käsitellään kiinteää olomuotoa hieman laajemmin kuin näissä.
  - R. Eisberg and R. Resnick, Quantum Physics of Atoms, Molecules, Solids, Nuclei and Particles.
  - J. Brehm and J. Mullin, Introduction to the Structure of Matter.
  - M. Alonso and E. Finn, Fundamental University Physics III. Kurssi käsittää myös joitain pätkiä osasta II.
- Kiinteän olomuodon kirjat. Paljon laajempia kuin tarvitaan tässä kurssissa.
  - C. Kittel, Introduction to Solid State Physics. Perinteinen kokeellispainotteinen oppikirja, tämän kurssin olennaisin osa löytyy, mutta paljon muutakin.

- H.M. Rosenberg, The Solid State. Teknillisessä tiedekunnassa käytetty kirja, vaikuttaa sopivalla tasolla olevalta.
- M. Marder, Condensed matter physics. Moderni teoreettispainotteinen, oppikirjana kondensoidun materian fysiikan kurssilla (763628S), ylittää selvästi tämän kurssin vaatimukset.
- N. Ashcroft ja D. Mermin, Solid state physics (AM). Selkeä teoreettispainotteinen vanhempi oppikirja, ylittää selvästi tämän kurssin vaatimukset.

## Kiitokset

Kiitän Jani Halista monista korjauksista tähän monisteeseen.

## Merkintöjä ja vakioita

$a/bc = \frac{a}{bc}$  laskujärjestyssääntö tässä monisteessa

$h$ , Planckin vakio, useammin esiintyy

$$\hbar = h/2\pi = 1.054 \times 10^{-34} \text{ Js}$$

$e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$ , alkeisvaraus, elektronin varauksen itseisarvo

$k_B = 1.380 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ , Boltzmannin vakio

$N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ 1/mol}$ , Avogadron vakio

$u = (0.001 \text{ kg/mol})/N_A = 1.660 \times 10^{-27} \text{ kg}$ , atomimassayksikkö

$\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ C}^2/\text{Nm}^2$ , sähkövakio (tyhjiön permittiivisyys)

$\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ N/A}^2 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ T}^2\text{m}^3/\text{J}$ , magneettivakio (tyhjiön permeabiliteetti)

$m_e = 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$ , elektronin massa, useimmiten merkitty vain  $m$ :llä

$$1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$\mathcal{E}, \mathcal{E}$ , sähkökenttä

$E$ , energia

$\mathbf{B}$ , magneettikenttä (virallinen nimi “magneettivuon tiheys”)

$\mathbf{H}$ , magnetoiva kenttä (virallinen nimi “magneettikentän voimakkuus”)

$U$ , 1) elektronin potentiaalienergia  $U = -eV$ , 2) kiteen muodostumislämpö

$\mu$ , 1) Fermi-taso (103), 2) magneettisen momentin (109) itseisarvo,  $\mu = |\boldsymbol{\mu}|$ .

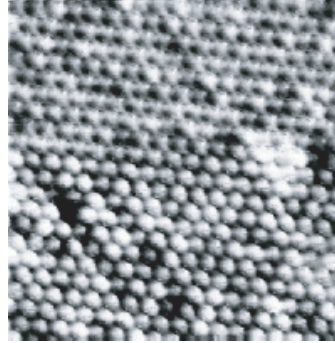
$Z$ , 1) todennäköisyyden normalisointivakio (32), 2) alkuaineen valenssi, sivu 18.

$\exp(x) = e^x$ ,  $\cosh x = \frac{1}{2}(e^x + e^{-x})$ ,  $\sinh x = \frac{1}{2}(e^x - e^{-x})$ ,  $\tanh x = 1/\coth x = \sinh x/\cosh x$ .

$a^*$ ,  $a$ :n kompleksikonjugaatti

## 2. Kiderakenne

Kiinteät aineet muodostuvat atomeista. Atomien välillä on vuorovaikutuksia, joiden seurauksena on tietyissä oloissa kiinteä aine. Kiinteässä aineessa atomit ovat usein järjestyneet säännölliseen järjestykseen. Tällaista ainetta kutsutaan *kiteiseksi* (crystalline).

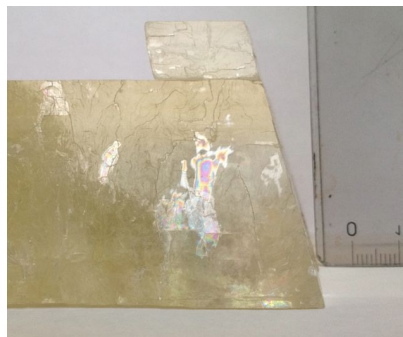


Tunnelointimikroskoopilla (scanning tunneling microscope, sivu 31) saatu atomiresoluution kuva NbSe<sub>2</sub>-pinnasta. Lähinaapuriatomien välimatka on 0.35 nm. (<http://www.pma.caltech.edu/GSR/condmat.html>)



Kuvassa kaksi kvartsikidettä (SiO<sub>2</sub>).

Useat kiteiset aineet esiintyvät tietyissä muodoissa, joissa tasaiset pinnat kohtaavat toisensa tietyillä vakiokulmilla. Tällaiset muodot voidaan ymmärtää atomien järjestäytymisen pohjalta.



Kuvassa kaksi kalsiittikidettä (CaCO<sub>3</sub>), joilla pinnat ovat samoissa kulmissa.

Kiinteät kappaleet ovat useimmiten monikiteisiä. Tämä tarkoittaa että ne koostuvat useista eri suuntiin olevista

yhteenliittyneistä kiteistä. Yksittäisessä kiteessä voi olla esim.  $\sim 10^{18}$  atomia, kun koko makroskooppisessa kappaleessa on  $\sim 10^{23}$  atomia.



Kuvassa näytteitä joissa erikokoisia rikkikiisukiteitä ( $\text{FeS}_2$ ).

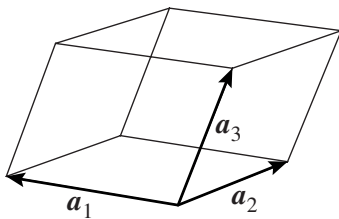
Yleisesti kiinteän aineen rakenne voi olla tavattoman monimutkainen. Vaikka se olisikin muodostunut rakenneyksiköistä, joissa on samat atomit, siinä ei välttämättä ole säännöllisesti toistuvaa rakennetta. Esimerkki tällaisesta aineesta on lasi, joka muodostuu  $\text{SiO}_2$ -yksiköistä. Tällaista ainetta kutsutaan *amorfiseksi*.

Tutkitaan ideaalista tapausta, jossa jätetään kaikki kiteen epätäydellisyydet huomiotta. Tällaisen kiteen kuvaus voidaan jakaa kahteen osaan.

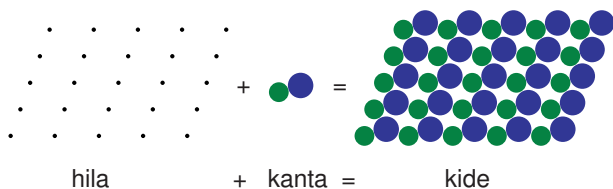
- 1) joukkoon atomeja (tai mitä tahansa kuvia), joka muodostaa kiteessä toistuvan objektin. Tätä sanotaan kannaksi (basis).
- 2) avaruuden pistejoukko, joihin kaikkiin paikkoihin kanta on asetettava (vain siirtämällä, ei kääntämällä), jotta saataisiin koko kide muodostettua. Tällainen pistejoukko esitetään muodossa

$$\mathbf{r} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3. \quad (1)$$

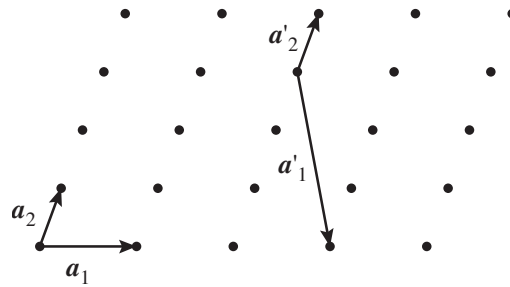
Tässä  $n_1$ ,  $n_2$  ja  $n_3$  ovat kokonaislukuja. Vektoreita  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  ja  $\mathbf{a}_3$  kutsutaan alkeisvektoreiksi. (Niiden täytyy olla lineaarisesti riippumattomia.) Pistejoukkoa (1) kutsutaan Bravais-hilaksi ja sen pisteitä hilapisteiksi.



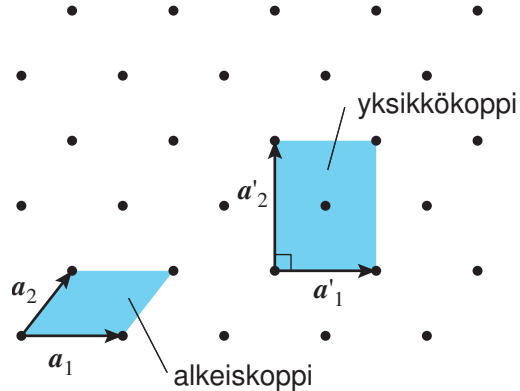
Kuvan mukaista alkeisvektorien määräämää koppia kutsutaan alkeiskopiksi.



Kuvassa esimerkki kahdessa ulottuvuudessa.



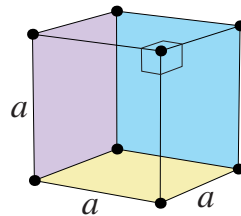
Alkeisvektorien valinta ei ole yksikäsitteistä. Oheisessa kuvassa alkeisvektoreina voidaan käyttää myös  $\mathbf{a}'_1$  ja  $\mathbf{a}'_2$ . Myös niiden avulla saadaan lausuttua kaikki hilapisteet.



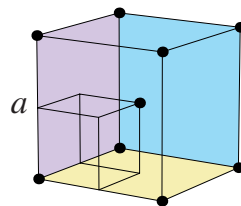
Tietyissä symmetrisissä hiloissa on alkeisvektorien sijasta käytännöllisempää käyttää suorakulmaisesti valittuja vektoreita (vaikka ne eivät virittäisikään koko hilaa). Niiden määräämää koppia kutsutaan yksikkökopiksi. Yksikkökopin sivujen pituuksia kutsutaan hilavakioiksi.

## 2.1 Esimerkkejä kiderakenteista

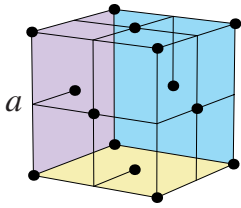
Näissä kuvissa pallot kuvaavat atomiytimien paikkoja. Koko kide saadaan toistamalla kuvattua yksikköä.



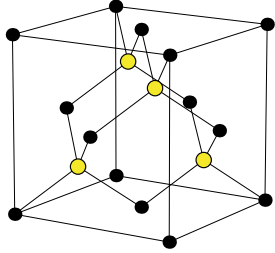
Yksinkertaisessa kuutiollisessa (simple cubic) rakenteessa kaikki sivut ovat yhtä pitkiä ja kulmat suoria.



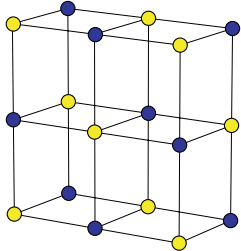
Tilakeskeisessä kuutiossa (tkk, engl. body centered cubic, bcc) on lisäksi yksi piste kuution keskellä.



Pintakeskeisessä kuutiossa (pkk, engl. face centered cubic, fcc) on yksinkertaiseen kuutiolliseen rakenteeseen lisätty pisteet tahkojen keskelle.

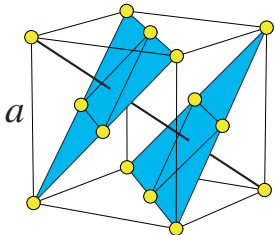


Timanttirakenteessa on lisätty pisteitä pintakeskeiseen kuutiolliseen rakenteeseen siten, että ne ovat neljän lähinaapuripisteen muodostaman tetraedrin keskellä. Tämä rakenne esiintyy mm. piillä (kaikki atomit Si). Lähisukuinen rakenne on sinkkivälkkeellä ZnS, jossa joka toinen atomi on Zn (esim. keltaiset yllä olevassa kuvassa).

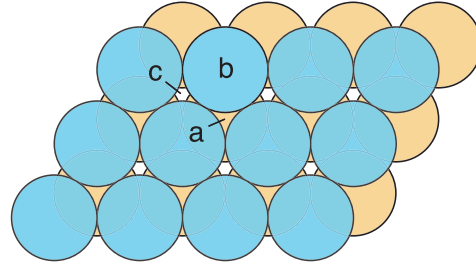
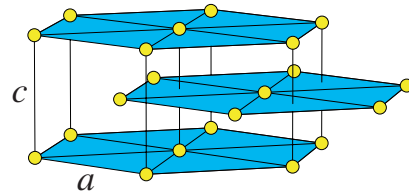


Natriumkloridirakenne on kuutiollinen, jossa Na- ja Cl-atomit vuorottelevat. Tämä voidaan nähdä myös pkk-hilana, jossa kanta muodostuu yhdestä NaCl-parista.

Pintakeskeinen kuutiollinen rakenne muodostaa ns. tiiviin pakkauksen: jos pinotaan kovia kuulia, saavutetaan pkk-hilassa maksimaalinen pakkautiheys. Alla oleva kuva pyrkii havainnollistamaan kuinka pkk-hila muodostuu tiiviisti pakatuista tasoista.



Vaihtoehtoinen tiiviin pakkauksen rakenne on heksagonaalinen tiivis pakkaus (htp, engl. hexagonal close packing, hcp). Se muodostuu samanlaisista tasoista kuin yllä, mutta ne on aseteltu eri kohdille. Ideaalisessa (kovien pallojen) tapauksessa  $c = \sqrt{8/3} a$ .

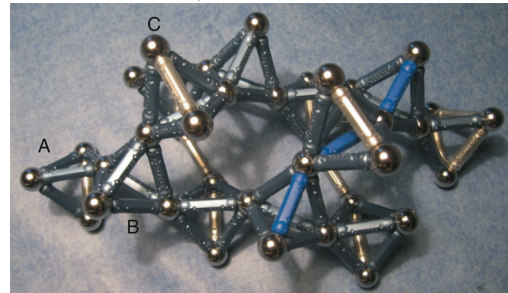


Pkk- ja htp-pakkausten ero voidaan esittää oheisella kuvalla. Kun kuulien päälle laitetaan kolmas kerros, se tulee pkk:ssa kahdessa alemmassa kerroksessa avoimiksi jääneisiin kohtiin c. Htp:ssa kuulat tulevat samoilta kohdille a kuin alimmassa kerroksessa.

Molemmat tiiviit pakkaukset ovat yleisiä rakenteita erityisesti alkuainemetalleille. Jos atomit käyttäytyisivät kuin kovat pallot, niille olisi yhdentekevää onko niiden järjestys pkk vai htp. Atomit kuitenkin valitsevat jomman kumman, esim. Al, Ni ja Cu ovat pkk ja Mg, Zn ja Co ovat htp. Htp:ssä lisäksi suhde  $c/a$  poikkeaa jonkin verran kovien pallojen arvosta 1.63. Varsin suuri poikkeama esiintyy sinkillä (Zn), jolla  $c/a = 1.86$ .

Tiiviiden pakkauksen lisäksi myös tilakeskeinen kuutiollinen hila on yleinen alkuaineilla, mm. K, Cr, Mn, Fe. Yksinkertaista kuutiollista rakennetta ei juuri esiinny kiteissä. Natriumkloridirakenne voidaan ymmärtää sillä, että atomien koko on hyvin erilainen: suurien kloori-ionien väliin mahtuu sopivasti pienet natriumionit. Timanttirakenne vastaa varsin harvaa pakkausta. Se esiintyy aineilla, jotka pyrkivät sitoutumaan neljään lähinaapuriin siten, että kaikki naapurit ovat samassa kulmassa toisiinsa nähden ( $109.5^\circ$ ).

Useilla materiaaleilla kiderakenne on monimutkaisempi kuin edellä esitellyt. Oheinen kuva esittää kvartsin kiderakennetta (itse kite on kuvassa edellä).



Malli kvartsin ( $\text{SiO}_2$ ) kiderakenteesta. Pallot esittävät happiatomeja, piiatomit (ei näytetty kuvassa) sijaitsevat jokaisen  $\text{O}_4$ -tetraedrin keskellä. Bravaishilan kanta muodostuu kolmesta tetraedristä (esim A, B ja C).

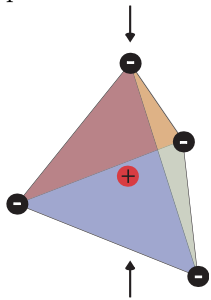


SiO<sub>2</sub> esiintyy usein myös amorfisessa muodossa (lasi). Tarkastelemalla kvartsin monimutkaista kiderakennetta voi ehkä ymmärtää, että jäädytettäessä nopeasti sulaa SiO<sub>2</sub>:ta, atomit eivät ehdi järjestyä vaan jäävät epäjärjestyneeseen muotoon.

Kiteet voidaan luokitella perustuen niiden symmetriaan. Kide on aina symmetrinen siirroissa hilavektorin verran. (Siis kun kidettä siirretään hilavektorin  $\mathbf{1}$  verran, lopputulos on identtinen alkuperäisen kanssa.) Sen lisäksi kiteellä voi olla mm. kierto- ja heijastussymmetrioita. On osoitettu, että eri perusteilla kiteet voidaan jakaa 7 kidejärjestelmään, 14 hilatyyppeihin, 32 kideluokkaan ja 230 avaruusryhmään.

Monet kiteiden ominaisuudet ovat riippuvaisia kiteen symmetriasta. Esimerkiksi kuutiollisessa ionikiteessä negatiivisesti ja positiivisesti varattujen ionien painopiste yhtyy, ja siksi materiaalin sähköinen dipolimomentti häviää (esim. NaCl). Jos symmetria on pienempi (esimerkiksi suorakulmaisen särmiön), negatiivisesti ja positiivisesti varattujen ionien painopiste saattaa olla eri. Tällaista materiaalia, jolla on nollasta poikkeava sähköinen dipolimomentti, sanotaan *ferroelektriseksi*.

Toinen tapaus on että dipolimomentti häviää tasapainotilassa. Näin on esim. oheisessa mallikuvassa, jossa negatiiviset varaukset ovat tetraedrin kulmissa ja positiivinen tetraedrin keskellä.



Jos tällaista materiaalia puristetaan nuolen suunnassa, eivät varausten painopisteet enää yhdy, ja syntyy sähköinen polarisaatio. Tällaista materiaalia sanotaan *pietsoelektriseksi*. Ilmiö toimii myös toisin päin: kun pietsoelektrinen kide laitetaan sähkökenttään, muuttaa se muotoaan. Mm. yllä kuvattu kvartsi on pietsoelektrinen, mutta ilmiön tarkempi selittäminen siinä on hankalaa monimutkaisesta kiderakenteesta johtuen.

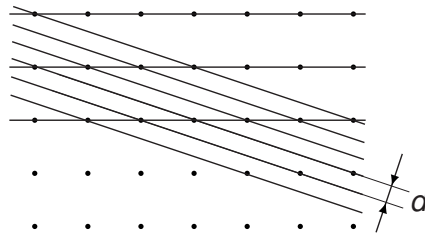
Kiderakenteeseen liittyvä ominaisuus on myös *kahtaistaittavuus*. Kahtaistaittavissa materiaaleissa valonsäteen kulkunopeus riippuu valon polarisaatiosta (sähkökentän suunnasta). Tämän takia valo jakautuu kahteen eri säteeseen.



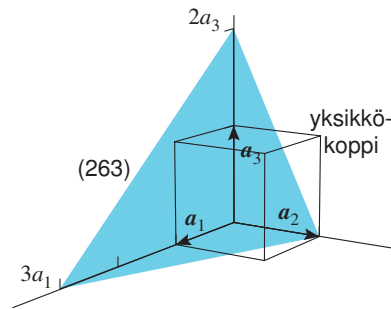
Kuvassa kahtaistaittavuus kahdessa kalsiittikiteessä (CaCO<sub>3</sub>).

## 2.2 Hilatasot

Hilapisteiden kautta kulkevia tasoja kutsutaan hilatasoiksi. Kuvassa on esitetty muutamia eri hilatasoja.



Hilatasojen suuntia merkitään usein Millerin indekseillä. Yksinkertaisuuden vuoksi rajoitutaan kuutiolliseen hilaan, missä vektorit  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  ja  $\mathbf{a}_3$  kiinnitetään yksikkökopin särmien mukaan. Tarkastellaan hilatasoa, joka kulkee pisteiden  $3\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{1a}_2$  ja  $2\mathbf{a}_3$  kautta. Muodostetaan kertoimista käänteisluvut:  $\frac{1}{3}$ ,  $1$  ja  $\frac{1}{2}$ . Jotta saataisiin kokonaisluvut kerrotaan nämä 6:lla. Tällöin tason Millerin indeksit ovat  $(263)$ . Tätä tasoa vastaan kohtisuoraa suuntaa merkitään käyttämällä samoja lukuja kulmasuluissa,  $[263]$ .

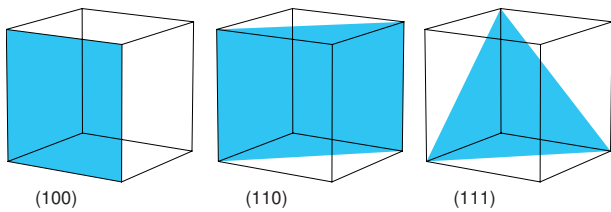


Jos hilataso ei leikkaa jotain akselia, vastaa se tapausta, missä leikkauspiste menee äärettömän kauas. Tämän käänteisluvuksi tulkitaan  $\frac{1}{\infty} = 0$ .

Tarkastellaan yksinkertaista kuutiollista rakennetta. Voidaan osoittaa, että vierekkäisten samansuuntaisten hilatasojen välinen etäisyys  $d$  saadaan Millerin indekseistä  $(hkl)$  kaavalla

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}, \quad (2)$$

missä  $a$  on hilavakio (yksikkökopin sivun pituus). Tarkastellaan muita kuutiollisia rakenteita vähän myöhemmin.

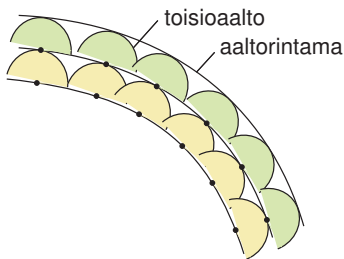


Oheisessa kuvassa on esitetty kolme usein esiintyvää hilatasoa. Huomaa että kuutiollisen hilan symmetrian vuoksi tasot (010) ja (001) ovat samanlaisia tason (100) kanssa. Myös tasot (011), (101) ja (110) ovat keskenään samanlaisia.

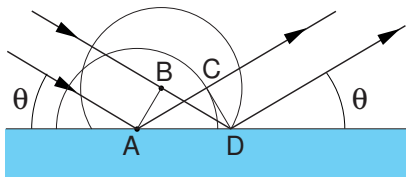
## 2.3 Kiderakenteen kokeellinen määrittäminen

Kiderakenne voidaan määrätä kokeellisesti käyttäen säteilyn *diffraktiota* kiteestä. Jos säteilyn aallonpituus  $\lambda$  on samaa suuruusluokkaa kuin atomien etäisyydet kiteessä, syntyy diffraktiokuvio, josta atomien järjestys voidaan päätellä.

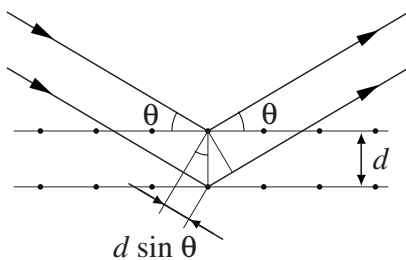
Aaltoliikkeen yleistä teoriaa käsitellään eri kursseilla. Oletetaan että seuraava *Huygensin* periaate on tuttu: kun aalto saapuu johonkin pisteeseen, synnyttää se ns. toisioaallon, joka lähtee pisteestä kaikkiin suuntiin. Syntyvä kokonaisaallo saadaan summana toisioaalloista. Tämän mukaan aallot etenevät rintamina, joissa kaikkien aaltojen vaihe on sama. Muissa suunnissa toisioaallot kumoavat toisensa.



Huygensin periaatteen mukaan heijastuksessa tasaisesta pinnasta on tulevan aallon ja heijastuneen aallon kulmat samat.  $AC=BD$



Tarkastellaan nyt heijastusta kidetasoista.



Heijastuksissa peräkkäisistä hilatasoista eroaa kuljettu matka  $2d \sin \theta$ :n verran. Heijastuneet aallot ovat samassa vaiheessa, jos tämä etäisyys on aallonpituuden  $\lambda$  monikerta. Voimakkaalle sironnalle saadaan siis *Braggin ehto*

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (3)$$

Kun tämä ehto on voimassa, ovat kaikista hilan pisteistä sironneet aallot samassa vaiheessa ja vahvistavat toisiaan.

Kaikkien heijastusten saamiseksi on käytävä kaikki kidetasot läpi.

Jotta Braggin piikkejä nähtäisiin, täytyy aallonpituuden  $\lambda$  olla lyhyempi kuin kaksi kertaa hilatasojen etäisyys,  $2d$ . Käytännössä  $\lambda \approx 0.02 \text{ nm} - 1 \text{ nm}$ . Voidaan käyttää eri säteilylajeja.

- sähkömagneettinen säteily. Vaadittu aallonpituus on röntgenalueella,

$$E = h\nu, \quad \nu = \frac{c}{\lambda} \Rightarrow E = \frac{ch}{\lambda}. \quad (4)$$

Tässä  $E$  on energia,  $h$  Planckin vakio,  $\nu$  taajuus,  $c$  valon nopeus,  $\lambda$  aallonpituus. Esimerkiksi röntgenputkessa, jossa kuparinen kohtio, saadaan ns. karakteristista säteilyä vastaten  $K_{\alpha}$ -siirtymää energioilla 8027 ja 8047 eV. Näitä vastaavaksi aallonpituudeksi saadaan 0.154 nm.

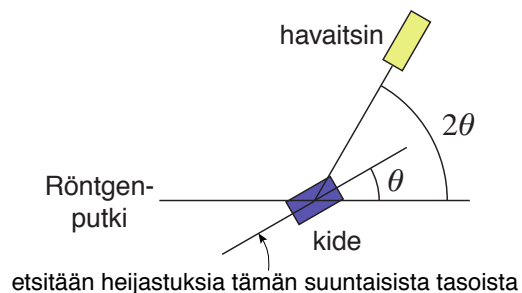
- neutronit.

$$E = \frac{p^2}{2m}, \quad p = \frac{h}{\lambda} \Rightarrow E = \frac{h^2}{2m\lambda^2}. \quad (5)$$

Tässä  $m$  on neutronin massa ja  $p$  liikemäärä.

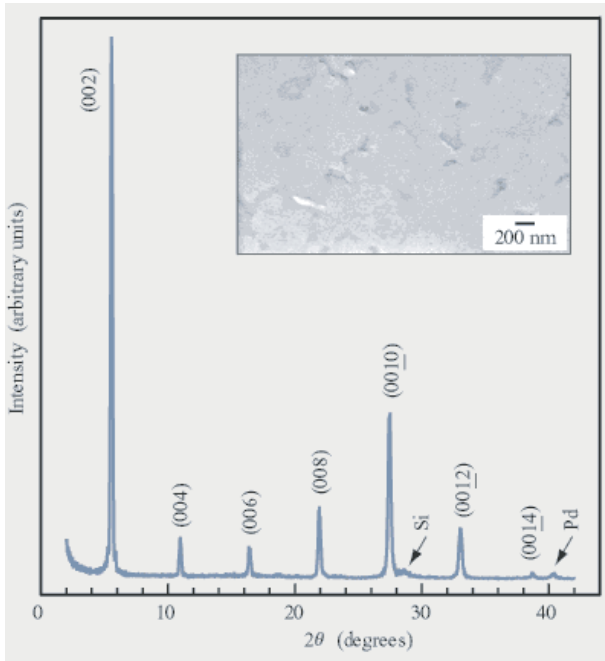
- elektronit. Kaavat (5) pätevät myös elektroneille. Matalaenergiset elektronit eivät juuri tunkeudu kiteen sisään, joten niillä saadaan tietoa vain pinnasta. Korkeilla energioilla saadaan tietoa myös kiteen sisältä.

Sirontamittaukset voidaan suorittaa monella eri tavalla. Useimmissa menetelmissä käytetään säteilyä, jossa on vain yksi aallonpituus, esim. karakteristinen röntgensäteily. Jotta sironnat saataisiin mitattua, yksikiteellä on sekä kidettä että havaittava kiertävä sopiviin suuntiin. Vaikka havaitsimena käytettäisiin valokuvauslevyä, saadaan sille heijastuksia vain tietyillä kiteen asennoilla.





Toinen vaihtoehto on käyttää pulverinäytettä, jossa on kiteitä satunnaisesti kaikissa eri asennoissa.



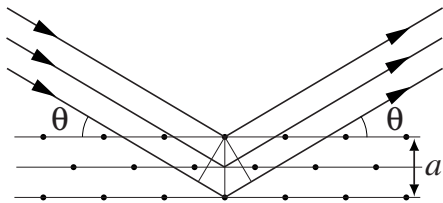
Röntgendiffraktio ja scanning electron micrograph (SEM) materiaalista  $(C_6H_5C_2H_4NH_3)_2SnI_4$ , joka on tehty ohutfilmitransistoria varten. Heijastukset on identifioitu koodilla  $(hkl)$ , joka saadaan kertomalla Millerin indeksissä olevat luvut  $n$ :llä, joka esiintyy Braggin kaavassa (3). Lähde: [researchweb.watson.ibm.com/journal/rd/451/mitzi.html](http://researchweb.watson.ibm.com/journal/rd/451/mitzi.html)

### Heijastuksen sammuminen

Tarkastellaan heijastusta  $tkk$ -hilan  $(100)$ -tasoista. Yksinkertaisesta kuutiollisesta hilasta (hilavakio  $a$ ) saadaan heijastukset kun

$$2a \sin \theta = n\lambda, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (6)$$

Tähän verrattuna  $tkk$ :ssa ovat ylimääräiset tasot kunkin tason välissä. Näistä lisätasosta syntyvät heijastukset ovat vastakkaisissa vaiheissa päätasosta syntyvien aaltojen kanssa kun  $n = 1$ , tai yleisemmin kun  $n$  on pariton. Sanotaan että  $tkk$ :ssa nämä heijastukset ovat sammuneet.



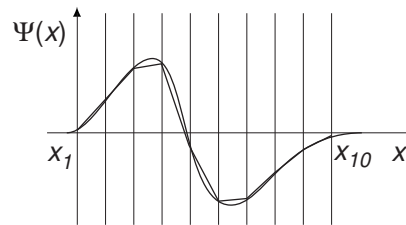
Vastaavaa sammumista ei tapahdu heijastuksissa  $(110)$ -tasoista koska nämä tasot ovat samat  $tkk$ :ssa ja yksinkertaisessa kuutiollisessa hilassa. Eri heijastuksia tutkimalla on pystytty identifioimaan lukuisten materiaalien kiderakenteet.

Röntgensironnalla voidaan tutkia myös suuria molekyyliä, mm. DNA. Näistä muodostetaan ensin kiteitä. Mittaamalla diffraktiosuunnat voidaan kiderakenne ja atomien asemat molekyyliissä selvittää.

## 2.4 Kiinteän aineen sidosvoimat

Olisi mielenkiintoista teoreettisesti ymmärtää esim. kiinteiden aineiden hilarakenne. Periaatteessa tämä on helppoa. Otetaan Schrödingerin yhtälö elektroneille ja ytimille, määrätään näiden ominaisarvot ja funktiot, jolloin alimman energiatilan ratkaisun pitäisi antaa materiaalin hilarakenne.

Pyritään arvioimaan mitä vaatisi selvittää teoreettisesti esim. alumiinin hilarakenne. Oletetaan että elektronin aaltofunktion yhdessä ulottuvuudessa voi diskretoida kymmenellä pisteellä.

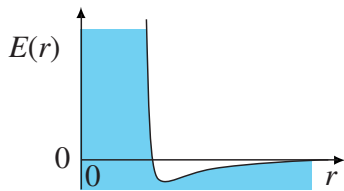


Jotta voitaisiin ratkaista ero  $tkk:n$  ja  $htp:n$  välillä on laskettava minimissään noin 10 atomia. Jokaisessa atomissa on 13 elektronia jotka kukin liikkuvat kolmessa ulottuvuudessa. Ominaisarvo on siis laskettava matriisille jonka dimensio on  $10^{10 \times 13 \times 3} = 10^{390}$  ja jossa on siis  $10^{780}$  elementtiä. Tämä ylittää monin verroin kaikkien maailman tietokoneiden yhteenlasketun keskusmuistin.

Päätellään siis, että monien asioiden laskeminen peruseriaatteista lähtien on käytännössä mahdotonta. Sen sijaan on turvaututtava erilaisiin likimääräismenetelmiin. Näitä on kehitetty valtava määrä eri tarkoituksiin sopivia ja niiden avulla voidaan ymmärtää lukuisia ilmiöitä. Tässä kurssissa tarkastellaan niistä vain yksinkertaisimpia. Pidän hämmästyttävänä, että joidenkin asioiden laskemisen mahdottomuudesta huolimatta kondensoidun aineen fysiikasta tiedetään hyvin paljon.

Kiinteiden aineiden sidosvoimien kvantitatiivinen käsittely ei juuri onnistu yksinkertaisin menetelmin. Siksi mainitaan vain lyhyesti päätyypit.

Lyhyillä etäisyyksillä kahden atomin välinen voima on aina repulsiivinen. Tämä johtuu suureksi osaksi Paulin kieltoäännöstä, joka estää useampaa kuin yhtä elektronia olemasta samassa tilassa. Myös elektronien välinen Coulombin repulsiio on olennainen. Suuremmilla etäisyyksillä voimat ovat usein attraktiivisia.



Kuvassa on hahmoteltu kahden atomin välinen potentiaalienergia niiden etäisyyden  $r$  funktiona.

**Kovalentti sidos.** Attraktiivinen voima johtuu siitä että atomit pareittain jakavat keskenään osan elektroneistaan. Koska elektronit pääsevät liikkumaan laajemmalla alueella, niiden kineettinen energia alenee. (Perustilassa on epämääräisyysperiaatteen mukaan liikemäärä  $p \sim \hbar/d$ , missä  $d$  on liikkumaväli, ja kineettinen energia  $E_{\text{kin}} = p^2/2m$ . Toisaalta Paulin kieltoääntö saattaa estää energian alenemisen. Palataan tähän myöhemmin harjoitustehtävänä.)

**Metallisidos.** Suuri joukko atomeja jakaa osan elektroneistaan niin että ne pääsevät liikkumaan koko kiteen läpi. Perustelu muuten samanlainen kuin kovalentillä sidoksella.

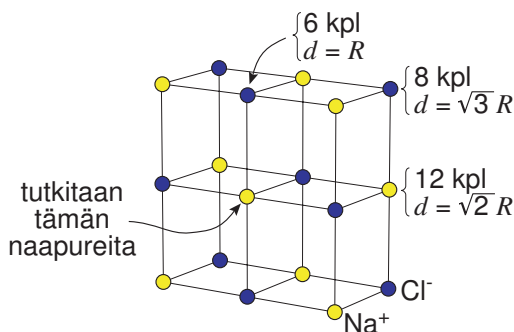
**Ionisidos.** Joissain yhdisteissä esim. NaCl, Na luovuttaa lähes kokonaan uloimman elektroninsa klooriatomille. Tässä tapauksessa attraktiivinen voima aiheutuu Coulombin potentiaalista. Kahden ionin (varaukset  $n_1e$  ja  $n_2e$ ) välinen potentiaalienergia on

$$E_{12} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{n_1 n_2 e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}. \quad (7)$$

NaCl-kiteessä yhdellä  $\text{Na}^+$ -ionilla on kuusi  $\text{Cl}^-$ -ionia lähinaapureina. Yhden lähinaapurisidoksen energia on

$$E_{p1} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{R}, \quad (8)$$

missä  $R$  on lähinaapurietäisyys. Seuraavaksi lähimpänä on  $\text{Na}^+$ -ioneja, joita on 12 kpl ja etäisyys  $d = \sqrt{2}R$ .



Yhden  $\text{Na}^+$  ionin vuorovaikutusenergia muiden ionien kanssa saadaan summaamalla vuorovaikutusenergiat kaikilla etäisyyksillä oleviin naapureihin. Täksi energiaksi saadaan

$$E_p = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \left( 6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \dots \right) = -\frac{e^2 \alpha}{4\pi\epsilon_0 R}. \quad (9)$$

Tässä  $\alpha$  on sulkujen sisällä esiintyvä summa, jota kutsutaan Madelungin vakioksi. Sen arvo riippuu hilasta ja on tässä tapauksessa  $\alpha = 1.7476$ .

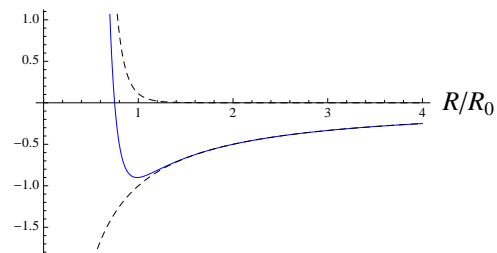
Jotta voitaisiin päästä eteenpäin, on keksittävä joku muoto repulsiiviselle voimalle. Yksinkertaisuuden vuoksi oletetaan lauseke

$$E_{p,\text{repulsive}} = \frac{\beta e^2}{4\pi\epsilon_0 R^n}. \quad (10)$$

Kokonaispotentiaaliksi saadaan

$$E_p(R) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{\alpha}{R} - \frac{\beta}{R^n} \right). \quad (11)$$

$E_p/(ae^2/4\pi\epsilon_0 R_0)$



Oheinen kuva esittää potentiaalia (11) kun  $n = 9$  ja  $R_0 = (n\beta/\alpha)^{1/(n-1)}$ . Osapotentiaalit (8) ja (10) on esitetty katkoviivoilla.

Etsimällä energian (11) minimi saadaan  $\beta = \alpha R^{n-1}/n$  ja energia

$$E_p = -\frac{\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \left( 1 - \frac{1}{n} \right). \quad (12)$$

Koko kiteen sidosenergia  $U$  on tämä vastakkaismerkkisenä kerrottuna NaCl-parien määrällä  $N$

$$U = \frac{N\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \left( 1 - \frac{1}{n} \right). \quad (13)$$

Tämä on yhtäpitävä mitatun muodostumislämmön kanssa kun valitaan  $n = 9.4$ , mikä lienee uskottava arvo. Huomaa että repulsiivisen osuuden vaikutus sidosenergiaan on pieni  $\sim 10\%$ .

**Vetyidos.** Vedyllä on vain yksi elektroni. Kun vety liittyy esimerkiksi happiatomiin, siirtyy pääosa elektronin aaltofunktiosta hapelle ja vedylle jää positiivinen varaus. Tällä varauksella se voi vetää puoleensa jotain kolmatta atomia, mistä syntyvää sidosta molekyylien välille kutsutaan vetysidokseksi. Tämä sidos on tärkeä mm. jäässä.

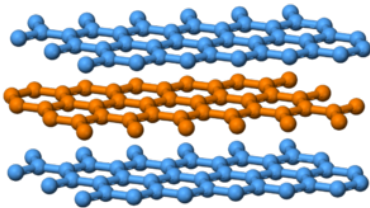
**Van der Waals -vuorovaikutus.** Tämä antaa heikon attraktion myös varauksettomien atomien välille. Idea: elektronien kiertoliikkeestä johtuen varauksettomat atomit ovat värähteleviä sähköisiä dipoleja. Hetkellinen dipolimomentti toisessa atomissa synnyttää sähkökentän, joka polarisoi toisen atomin, jolloin niiden välillä vaikuttaa dipoli-dipoli-voima. Vuorovaikutus riippuu

etäisyydestä kuten  $1/r^6$  ja on olennainen mm. jalokaasuatomien välillä. ■

Oheisessa taulukossa on annettu joidenkin kiinteiden aineiden sulamislämpötilat (normaalipaineessa), joista voi päätellä sidosten vahvuutta. Taulukon väliviivat jaottelevat aineet edellä lueteltujen sidostyyppien mukaisesti.

aine	sulamislämpötila (K)	kiderakenne
Si	1683	timantti
C	(4300)	timantti
GaAs	1511	sinkkivälke
SiO <sub>2</sub>	1670	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2044	
Hg	234.3	
Na	371	tkk
Al	933	pkk
Cu	1356	pkk
Fe	1808	tkk
W	3683	tkk
CsCl	918	
NaCl	1075	
H <sub>2</sub> O	273	
He	-	
Ne	24.5	pkk
Ar	83.9	pkk
H <sub>2</sub>	14	
O <sub>2</sub>	54.7	

Hiilellä on timantin lisäksi toinen muoto, *grafiitti*. Tässä kukin hiiliatomi muodostaa kovalenttisen sidoksen kolmen lähinaapurin kanssa, jolloin muodostuu tasoja. Tasojen väliset voimat ovat van der Waals -tyyppiä ja heikkoja, joten tasot pääsevät helposti liukumaan toistensa suhteen. Grafiitista irrotettua yhtä tasoa kutsutaan *grafeeniksi*.

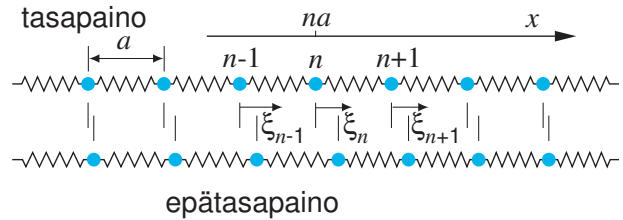


Kuvassa grafiitin malli jossa pallot esittävät hiiliatomeja (Wikipedia)

Kovalentti sidos muodostuu usein juuri tiettyyn suuntaan. Kovalenttiset kiteet ovat kovia, mutta hauraita, ts. ne murtuvat kovasta iskusta. Metallisidos ei olennaisesti riipu suunnasta. Siksi metalliatomit voivat liukua toistensa ohi mutta sidos silti pitää. Tästä syystä metalleja voidaan muovata esimerkiksi takomalla.

### 3. Hilavärähtelyt

Tutkitaan atomien heilahtelua tasapainoasemiensa ympärillä. Yksinkertaisuuden vuoksi tarkastellaan aluksi yksiulotteista atomiketjua. Oletetaan heilahtelun amplitudi pieneksi. Tällöin voidaan olettaa, että atomiin kohdistuvat voimat ovat verrannollisia poikkeamiin lähinaapurietäisyyksissä. Tämä malli on ekvivalentti sen kanssa, että atomit olisi kytketty toisiinsa jousilla.



Tasapainotilassa atomit ovat tasavälein  $a$ , eikä niihin kohdistu voimia. Merkitään atomin  $n$  paikkaa tasapainossa  $x_n = na$ . Epätasapainotilassa atomi  $n$  on paikassa  $x_n = na + \xi_n$ , missä  $\xi_n$  on siis atomin  $n$  poikkeama tasapainoasemastaan. Atomiin  $n$  vaikuttaa oikealta puolelta atomista  $n + 1$  voima

$$K(\xi_{n+1} - \xi_n), \quad (14)$$

missä  $K$  on jousivakio ja  $\xi_{n+1} - \xi_n$  on atomien  $n$  ja  $n + 1$  välisen jousen venymä. Vasemmalta puolelta atomista  $n - 1$  vaikuttava voima on

$$-K(\xi_n - \xi_{n-1}). \quad (15)$$

Tässä etumerkki tulee siitä, että voima on negatiiviseen suuntaan, jos  $\xi_n > \xi_{n-1}$ . Muodostetaan Newtonin liikeyhtälö ja laskemalla voimat yhteen saadaan

$$\begin{aligned} M \frac{d^2 \xi_n}{dt^2} &= K(\xi_{n+1} - \xi_n) - K(\xi_n - \xi_{n-1}) \\ &= K(\xi_{n+1} - 2\xi_n + \xi_{n-1}), \end{aligned} \quad (16)$$

missä  $M$  on atomin massa.

Pyritään ratkaisemaan yhtälö (16) yritteellä

$$\xi_n(t) = Ae^{i(kna - \omega t)}. \quad (17)$$

Tarkastellaan tätä yritettä hieman.

Yrite (17) on kompleksinen, sillä  $e^{i\phi} = \cos \phi + i \sin \phi$ . Oikea fysikaalinen ratkaisu on tulkittava tämän kompleksisen ratkaisun reaali-osana:

$$\begin{aligned} \xi_n^{\text{fysikaalinen}} &= \text{Re} \xi_n \\ &= (\text{Re} A) \cos(kna - \omega t) - (\text{Im} A) \sin(kna - \omega t). \end{aligned} \quad (18)$$

Syy kompleksisen yritteen käyttöön on, että silloin ei tarvitse erikseen kirjoittaa sini- ja kosinifunktioita, vaan molemmat sisältyvät erikoistapauksina kompleksiseen yritteeseen (17). Kaikki laskut voitaisiin yhtä hyvin tehdä käyttäen vain reaalista yritettä (18), mutta silloin ne tulisivat pidemmiksi.

Toiseksi huomioidaan, että  $na \approx x_n$  on atomin  $n$   $x$ -koordinaatti (koska oletetaan  $\xi_n \ll a$ ). Yrite (17) on siten muotoa  $Ae^{i(kx-\omega t)}$ . Tämä kuvaa aaltoa, jonka aaltoluku on  $k$  ja kulmataajuus  $\omega$ . Palautetaan mieliin miten nämä liittyvät aallonpituuteen  $\lambda$ , värähtelytaajuuteen  $\nu$  ja aallon nopeuteen  $v$ :

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}, \quad \omega = 2\pi\nu, \quad v = \frac{\omega}{k} = \lambda\nu. \quad (19)$$

Aallon nopeuden pystyy parhaiten päättelemään kirjoittamalla yrite (17) muotoon  $f(x - vt)$ .

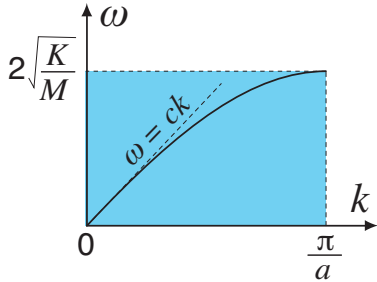
Sijoittamalla yrite (17) liikeyhtälöön (16) ja kumoamalla yhteiset tekijät saadaan

$$-M\omega^2 = K(e^{ika} - 2 + e^{-ika}) = -4K \sin^2 \frac{ka}{2}. \quad (20)$$

Tässä on käytetty kaavoja  $e^{ix} = \cos x + i \sin x$  ja  $\frac{1}{2}(1 - \cos x) = \sin^2 \frac{x}{2}$  [tai vaihtoehtoisesti huomattu  $e^{ix} - 2 + e^{-ix} = (e^{ix/2} - e^{-ix/2})^2$ ]. Kaavasta (20) voidaan ratkaista kulmataajuus

$$\omega = \pm 2\sqrt{\frac{K}{M}} \sin \frac{ka}{2}. \quad (21)$$

Tämä ns. *dispersiorelaatio* on esitetty alla olevassa kuvassa.



Tarkastellaan erikseen eri aaltoluvun  $k$  arvoja. (Tapaus  $\omega < 0$  ei tuo mitään uutta, joten tutkitaan jatkossa vain tapausta  $\omega \geq 0$ ).

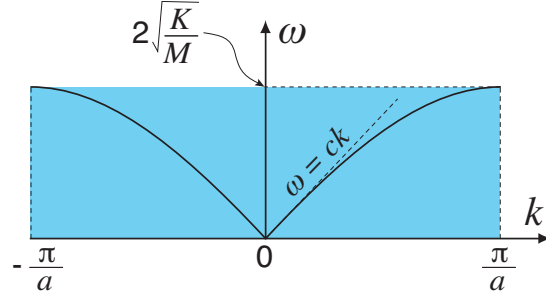
1)  $0 < k \ll \pi/a$ . Tämä voidaan myös kirjoittaa  $\lambda \gg a$ , eli aallonpituus on paljon suurempi kuin vierekkäisten atomien etäisyys toisistaan. Aalloissa aineen tiheys vaihtelee. Siksi ne voidaan tulkita *ääniaalloiksi* kiinteässä aineessa. Tällä alueella dispersiorelaatio (21) voidaan approksimoida lineaarisella riippuvuudella

$$\omega = ck, \quad (22)$$

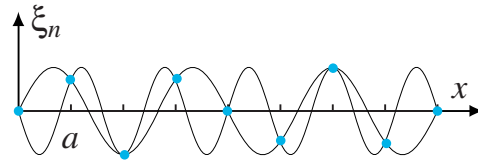
missä  $c = a\sqrt{K/M}$  tulkitaan äänen nopeudeksi.

2)  $k \sim \pi/a$ . Tässä alueessa aallonpituus on samaa suuruusluokkaa kuin hilavakio  $a$ . Kulmataajuus lähenee maksimiarvoa  $\omega_{\max} = 2\sqrt{K/M}$ . Tässä alueessa aallon nopeus  $v = \omega/k$  (19) poikkeaa arvosta  $c$ . Vastaavaa ilmiötä valolle (etenemisnopeuden riippuvuutta aallonpituudesta eli valon väristä) kutsutaan dispersioksi. Tästä johtuu  $\omega$ :n ja  $k$ :n välisen relaation (21) nimi.

3)  $k < 0$ . Nämä ratkaisut vastaavat negatiiviseen  $x$ -suuntaan kulkevia aaltoja. Ottaen nämä mukaan voidaan piirtää seuraava kuva.



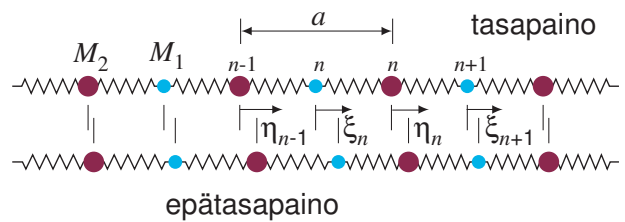
4)  $|k| > \pi/a$ . Tämä alue ei johda mihinkään uuteen ratkaisuun. Tämä voidaan nähdä kirjoittamalla ratkaisu (17) aaltoluvulle  $k + (2\pi/a)$ . Todetaan että  $\xi_n(t)$  on täysin sama kuin aaltoluvulle  $k$ . Alla oleva kuva pyrkii selventämään, että samat  $\xi_n$ :t voidaan saada useammalla  $k$ :lla. Aaltoluvut voidaan siis aina rajata välille  $|k| \leq \pi/a$ .



Saadut tulokset osoittavat, että kidevärähtelyt eivät ole mahdollisia tietyn taajuuden yläpuolella. Käytännössä tämä taajuus on kuitenkin hyvin korkea,  $\nu_{\max} = \omega_{\max}/2\pi \sim 10^{13}$  Hz. Esimerkiksi ihmisen kuulemien aaltojen maksimitaajuus on n. 20000 Hz. Kuuloalueella lineaarinen approksimaatio (22) dispersiorelaatiolle on täysin riittävä.

## Kaksiatominen kanta

Oletetaan että hilassa on kanta, johon kuuluu kaksi erimassaista atomia



Samoin kuin edellä, näille voidaan kirjoittaa liikeyhtälöt

$$\begin{aligned} M_1 \frac{d^2 \xi_n}{dt^2} &= K(\eta_n - 2\xi_n + \eta_{n-1}) \\ M_2 \frac{d^2 \eta_n}{dt^2} &= K(\xi_{n+1} - 2\eta_n + \xi_n). \end{aligned} \quad (23)$$

Tehdään yrittreet

$$\begin{aligned} \xi_n(t) &= A_1 e^{i(kna - \omega t)} \\ \eta_n(t) &= A_2 e^{i(kna - \omega t)}. \end{aligned} \quad (24)$$

Sijoittamalla ja kumoamalla yhteiset tekijät saadaan

$$\begin{aligned} -M_1\omega^2 A_1 &= -2KA_1 + K(1 + e^{-ika})A_2 \\ -M_2\omega^2 A_2 &= K(1 + e^{ika})A_1 - 2KA_2. \end{aligned} \quad (25)$$

Jotta tällä olisi nollasta poikkeava ratkaisu, täytyy kerroindeterminantin hävitä,

$$\det \begin{pmatrix} M_1\omega^2 - 2K & K(1 + e^{-ika}) \\ K(1 + e^{ika}) & M_2\omega^2 - 2K \end{pmatrix} = 0. \quad (26)$$

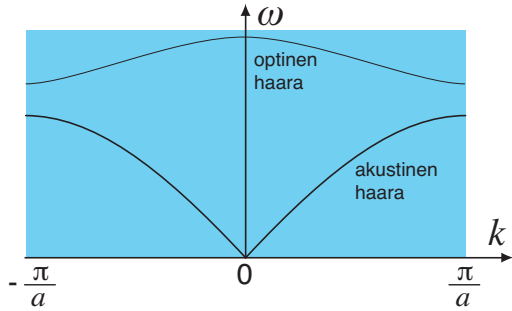
Tästä saadaan

$$M_1M_2\omega^4 - 2K(M_1 + M_2)\omega^2 + 4K^2 \sin^2 \frac{ka}{2} = 0, \quad (27)$$

joka voidaan ratkaista

$$\omega^2 = \frac{K}{M_1M_2} \left[ M_1 + M_2 \pm \sqrt{M_1^2 + M_2^2 + 2M_1M_2 \cos(ka)} \right]. \quad (28)$$

Kaava (28) antaa kaksi eri ratkaisua. Nämä ratkaisut on hahmoteltu kuvassa. Toinen ratkaisusta, jota kutsutaan *akustiseksi haaraksi*, on samantyyppinen kuin saatiin edellä identtisten atomien ketjussa (21). Tämän lisäksi saatavaa toista ratkaisua kutsutaan *optiseksi haaraksi*.



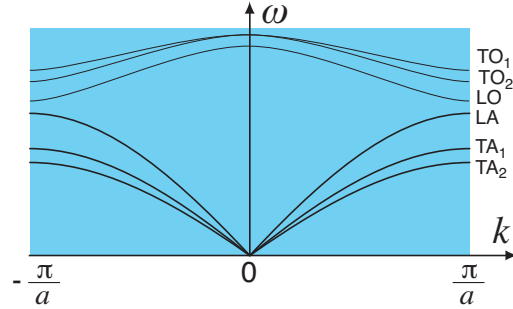
Optisessa haarassa erityyppiset atomit värähtelevät toisiaan vastaan, kun taas akustisessa haarassa värähtelyt ovat samansuuntaisia (ainakin pienillä  $k \ll \pi/a$ ).

Optisen haaran taajuuudet  $\nu$  ovat luokkaa  $10^{13}$  Hz. Tämä vastaa sähkömagneettisen säteilyn infrapuna-alueella. Erityisesti ionikiteissä optinen haara kytkeytyy voimakkaasti sähkömagneettisen säteilyn kanssa, koska säteilyn sähkökenttä ajaa vastakkaisvarauksisia ioneja vastakkaisiin suuntiin. Tästä seuraa säteilyn voimakas absorptio optisen haaran taajuuksilla.

### Hilavärähtelyt kolmessa ulottuvuudessa

Yllä on tarkasteltu yksiulotteista kidettä. Kolmessa ulottuvuudessa on otettava huomioon että värähtelyt voivat olla kolmeen eri suuntaan. Tästä aiheutuu, että edellä tarkastellut värähtelymoodit yleisessä tapauksessa jakautuvat kolmeksi. Lisäksi kaikki värähtelymoodit riippuvat aallon etenemissuunnasta kiteessä, mitä kuvastaa *aaltovektori*  $\mathbf{k} = (2\pi/\lambda)\hat{\mathbf{k}}$ . Tietyissä erityissuunnissa värähtelymoodit voidaan jakaa kahteen

poikittaisen (transverse) värähtelyn ja yhteen pitkittäisen (longitudinal) värähtelyn moodiin. Oheinen kuva esittää kuviteltua tilannetta missä esim.  $TA_1 =$  transverse acoustic mode 1 jne.



### Hilavärähtelyjen kvanttiteoria

Tarkastellaan hilavärähtelyjen yhtä *moodia*: kiinnitetään jokin arvo aaltovektorille  $\mathbf{k}$  ja valitaan jokin mahdollisista värähtelysuunnista (jota kuvaa jokin indeksi  $s$ ). Jokaisella moodilla ( $\mathbf{k}, s$ ) on jokin tietty kulmataajuus  $\omega$ , millä se värähtelee. Värähtely on harmonista sillä

$$\begin{aligned} \xi_n^{\text{fysikaalinen}} &= \text{Re}(Ae^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_n}) \cos(\omega t) + \text{Im}(Ae^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_n}) \sin(\omega t). \end{aligned} \quad (29)$$

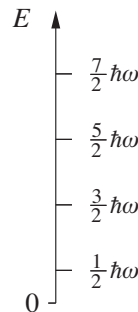
Voidaan siis sanoa, että jokainen moodi muodostaa harmonisen värähtelijän. Kuhunkin värähtelymoodiin liittyy energia  $E = E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}}$ , joka muodostuu atomien yhteenlasketuista kineettisistä ja sidosten (=jousien) potentiaalienergioista.

Edellä tarkasteltiin hilavärähtelyjä klassisen mekaniikan mukaan [lähtien Newtonin liikeyhtälöstä (16)]. Siinä värähtelyjen amplitudi  $A$  voi olla mielivaltainen. Siten myös moodin energialla voi olla mielivaltainen ei-negatiivinen arvo.

Kun siirrytään kvanttimekaniikkaan, edellinen lasku on muuten voimassa, mutta moodin energia voi saada vain tiettyjä diskreettejä arvoja. Atomifysiikan kurssissa johdettiin, että harmonisen värähtelijän mahdolliset energia-arvot ovat

$$E_j = \hbar\omega(j + \frac{1}{2}), \quad j = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (30)$$

Tässä  $\hbar = h/2\pi = 1.0545 \times 10^{-34}$  Js. Alinta energiaa  $E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$  kutsutaan nollapiste-energiaksi.



Kaava (30) pätee myös hilavärähtelymoodeihin. Tällä on olennainen vaikutus moniin kiteiden ominaisuuksiin. Tarkastellaan tässä lämpökapasiteettia. Tässä on olennaista että kiteen täsmällistä värähtelytilaa ei voida tietää. Sen asemesta lasketaan todennäköisyyksiä eri tiloille. Lyhyt johdanto todennäköisyysslaskuun on esitetty liitteessä A.

### Harmonisen värähtelijän lämpökapasiteetti

Otetaan lähtökohdaksi Gibbsin jakauma. Tämä johdetaan termofysiikan kurssissa, ja siitä on kerrottu myös liitteessä A. (Termofysiikan kurssissa samaa jakaumaa on kutsuttu Boltzmannin jakaumaksi.) Gibbsin jakauma sanoo, että jos meillä on joukko tiloja, joiden energiat ovat  $E_j$ , niin tasapainossa tilan  $j$  esiintymistodennäköisyys on

$$p_j = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_j}. \quad (31)$$

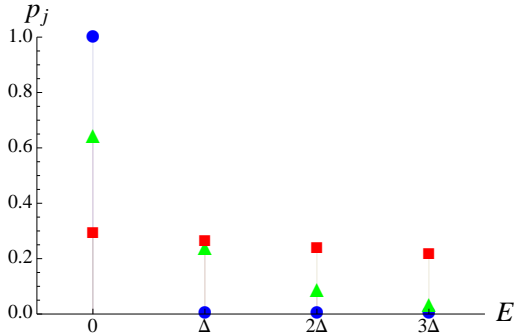
Tässä  $Z$  on normalisointitekijä, joka määräytyy ehdosta, että kaikkien tilojen yhteenlaskettu todennäköisyys on yksi:

$$\sum_j p_j = 1 \Leftrightarrow Z = \sum_j e^{-\beta E_j}. \quad (32)$$

Vakio  $\beta$  taas

$$\beta = \frac{1}{k_B T}, \quad (33)$$

missä  $T$  on absoluuttinen lämpötila ja  $k_B = 1.380658 \times 10^{-23}$  J/K Boltzmannin vakio.



Kuva on esimerkki tilojen todennäköisyyksistä järjestelmässä, missä on neljä energiatilaa tasavälein (energiaväli  $\Delta$ ). Ympyrät kuvaavat tilojen todennäköisyyksiä matalassa ja neliöt korkeassa lämpötilassa suhteessa lämpötilaan  $\Delta/k_B$ , jota vastaavat todennäköisyydet on merkitty kolmioilla.

Sovelletaan jakaumaa (31) harmoniseen värähtelijään. Saadaan

$$\begin{aligned} Z &= \sum_j e^{-\beta E_j} = e^{-\beta \hbar \omega / 2} \sum_{j=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega j} \\ &= e^{-\beta \hbar \omega / 2} \sum_{j=0}^{\infty} (e^{-\beta \hbar \omega})^j = e^{-\beta \hbar \omega / 2} \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}}, \end{aligned} \quad (34)$$

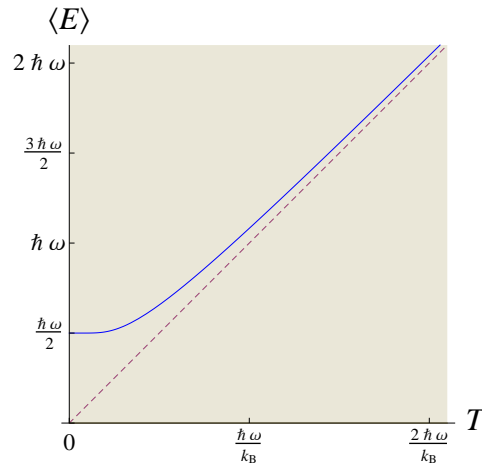
missä viimeisessä vaiheessa on käytetty geometrisen sarjan lauseketta. Energian odotusarvon laskemiseksi johdetaan ensin kätevä kaava

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \sum_j E_j p_j = \frac{1}{Z} \sum_j E_j e^{-\beta E_j} = -\frac{1}{Z} \frac{d}{d\beta} \sum_j e^{-\beta E_j} \\ &= -\frac{1}{Z} \frac{dZ}{d\beta}. \end{aligned} \quad (35)$$

Soveltamalla tätä harmoniseen värähtelijään (34) saadaan pienellä laskulla energiaksi

$$\langle E \rangle = \frac{\hbar \omega}{2} + \frac{\hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1}. \quad (36)$$

Tämä tulos on esitetty kuvassa jatkuvalla viivalla.



Tulos voidaan ymmärtää seuraavasti. Matalassa lämpötilassa,  $T \ll \hbar \omega / k_B$ , harmoninen värähtelijä on perustilassaan (alimmassa energiatilassa). Tällöin energian odotusarvo on sama kuin perustilan energia,  $\langle E \rangle = \frac{1}{2} \hbar \omega$ . Korkeassa lämpötilassa,  $T \gg \hbar \omega / k_B$ , useat värähtelijän tilat ovat mahdollisia, ja keskimääräinen energia lähestyy termistä energiaa,  $\langle E \rangle \approx k_B T$ , mikä on esitetty kuvassa katkoviivalla.

Lämpökapasiteetti määritellään keskimääräisen energian derivaattana lämpötilan suhteen,

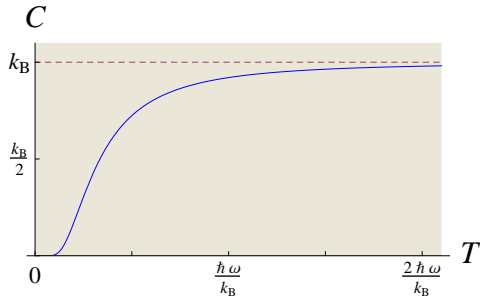
$$C = \frac{d\langle E \rangle}{dT}. \quad (37)$$

Lämpökapasiteetti kuvaa kuinka paljon lämpöenergiaa on järjestelmään tuotava, että sen lämpötila nousisi tietyllä määrällä. Kaavasta (36) saadaan laskemalla harmonisen värähtelijän lämpökapasiteetti

$$\begin{aligned} C &= \frac{d\langle E \rangle}{dT} = \frac{\hbar^2 \omega^2}{k_B T^2} \frac{e^{\beta \hbar \omega}}{(e^{\beta \hbar \omega} - 1)^2} \\ &= \frac{\hbar^2 \omega^2}{4k_B T^2 \sinh^2 \frac{\hbar \omega}{2k_B T}}. \end{aligned} \quad (38)$$

Tämä on esitetty seuraavassa kuvassa jatkuvalla viivalla.





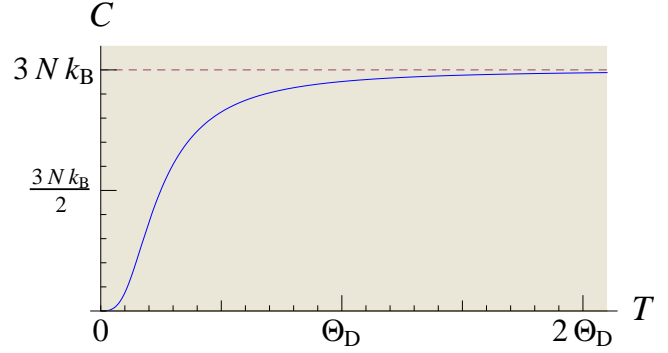
Suurissa lämpötiloissa, joissa  $k_B T > \hbar \omega$ , on lämpökapasiteetti lähes vakio,  $C \approx k_B$ . Klassisen fysiikan mukaan  $C$  on vakio,  $C \equiv k_B$  (katkoviiva), mikä saadaan rajalla  $\hbar \rightarrow 0$ . Matalissa lämpötiloissa, joissa  $k_B T \ll \hbar \omega$ , lähestyy lämpökapasiteetti voimakkaasti nollaa. Tämä voidaan ymmärtää siten, että kun terminen energia  $k_B T$  on pieni verrattuna perustilan ja ensimmäisen viritetyn tilan energiaeroon  $\hbar \omega$ , pysyy viritetyn tilan todennäköisyys vielä pienenä eikä värähtelijä siten ota vastaan energiaa lämpötilan nostosta huolimatta. Nostettaessa lämpötilaa korkeammaksi myös ylempät energiatilat tulevat mahdollisiksi, kun terminen energia  $k_B T$  alkaa olla samaa suuruusluokkaa kuin alin viritysenergia  $\hbar \omega$ .

Sovelletaan edellistä tulosta hilavärähtelyihin. Kaikkein yksinkertaisin malli kiinteän aineen värähtelyille olisi että kaikki atomit värähtelisivät samalla taajuudella  $\omega$ . Tällaisia värähtelymoodeja on kaikkiaan  $3N$  kappaletta, missä  $N$  on atomien lukumäärä hilassa. Tekijä 3 tulee siitä, että atomit voivat värähdellä kolmeen toisiaan vastaan kohtisuoraan suuntaan. Tällaista mallia kutsutaan *Einsteinin malliksi*. Einsteinin mallissa lämpökapasiteetti on sama kuin yhdellä harmonisella värähtelijällä paitsi että se pitää kertoa moodien lukumäärällä  $3N$ . Siis korkeissa lämpötiloissa värähtelijät noudattavat klassista tulosta ja lämpökapasiteetti  $C \approx 3Nk_B$ . Matalissa lämpötiloissa ( $T < \hbar \omega / k_B$ ) taas lämpökapasiteetti on pienentynyt ja lähenee nollaa kun  $T \rightarrow 0$ .

Kokeellisesti on havaittu, että monien kiteiden lämpökapasiteetti korkeissa lämpötiloissa lähestyy klassista arvoa  $C \approx 3Nk_B$ , mutta pienenee matalammissa lämpötiloissa. Einstein osoitti mallillaan, että tämä lämpötilariippuvuus voidaan selittää kvanttimekaniikasta lähtien.

Kehittyneempi malli on ns. *Debyen malli*. Siinä otetaan huomioon, että kiteessä yhden värähtelytaajuuden sijasta esiintyy monia eri taajuuksia, kuten olemme jo edellä johtaneet [kaava (21)]. Kun lämpötila on niin korkea, että  $k_B T > \hbar \omega_{\max}$  noudattavat kaikki värähtelijät klassista tulosta ja lämpökapasiteetti  $C \approx 3Nk_B$ . Matalissa lämpötiloissa, joissa  $k_B T \ll \hbar \omega_{\max}$ , on osa värähtelijöistä ”jäätynyt” koska niiden energia on niin korkea, että ne eivät virity. Ne eivät siten vaikuta lämpökapasiteettiin. Vain niillä moodeilla, joiden värähtelytaajuus on pieni ( $k$  on pieni), on vaikutusta lämpökapasiteettiin matalissa

lämpötiloissa.



Kuvassa on Debyen mallin mukainen lämpökapasiteetti, joka varsin hyvin kuvaa monia kiinteitä aineita. Suuretta  $\Theta_D \approx \hbar \omega_{\max} / k_B$  kutsutaan Debyen lämpötilaksi. Alkuaineilla se on tyypillisesti noin muutama sata kelviniä.

aine	Debyen lämpötila (K)
C (timantti)	1860
Na	150
Al	394
Si	625
Fe	420
Cu	315
Hg	100
NaCl	321

## Fononit

Hilavärähtelyistä puhuttaessa käytetään usein käsitettä *fononi* (phonon). Puhutaan esim. tapauksesta, jossa moodi  $(\mathbf{k}, s)$  on tilassa  $j$ , ts. moodin energia  $E = \hbar \omega(j + \frac{1}{2})$ . Täsmälleen sama asia voidaan ilmaista sanomalla, että moodissa on  $j$  kappaletta fononeja. Fononeista voidaan puhua kuin ne olisivat hiukkasia, vaikka oikeasti tarkoitetaan vain eri värähtelytiloja. Esim. yhden fononin energia on  $\hbar \omega$ . Koko hilan värähdysenergia kirjoitetaan

$$E = \sum_{\mathbf{k}} \sum_s \hbar \omega_{\mathbf{k},s} (j_{\mathbf{k},s} + \frac{1}{2}), \quad (39)$$

missä  $j_{\mathbf{k},s}$  on moodissa  $(\mathbf{k}, s)$  olevien fononien lukumäärä. Energian odotusarvo (36) tulkitaan että fononien lukumäärän odotusarvo on

$$\langle j \rangle = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1}, \quad (40)$$

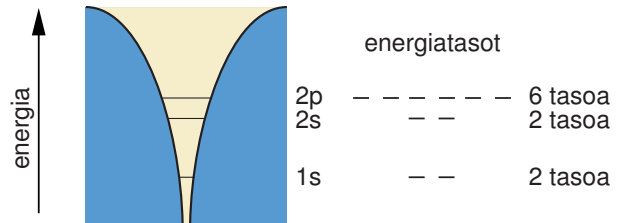
mikä on erikoistapaus ns. Bose-Einstein-jakaumasta.

Fononit ovat analogisia sähkömagneettisen kentän kvanteille, fotoneille (photon). (Nimi ”fononi” on tarkoituksella väännetty fotonista.) Yhden fotonin energia on  $h\nu = \hbar \omega$ . Fotoniin voidaan liittää myös liikemäärä  $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$ . Jos uskotaan tätä analogiaa, voidaan myös fononiin liittää liikemäärä  $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$ . Fononikäsité on kätevä tutkittaessa mm. lämmönjohtavuutta. Fononit kuljettavat

energiaa korkeammasta lämpötilasta matalampaan päin. Kun fononit törmäävät esim. epäpuhtausatomeihin, ne siroavat eri suuntiin ja energiavirta heikkenee.

## 4. Elektronirakenne

Lähdetään tutkimaan kiinteän aineen elektronirakennetta. Kerrataan aluksi yhden atomin elektronirakennetta. Atomytimen positiivinen varaus muodostaa elektroneille Coulombin potentiaalin, joka on kuvattu oheisessa kuvassa.

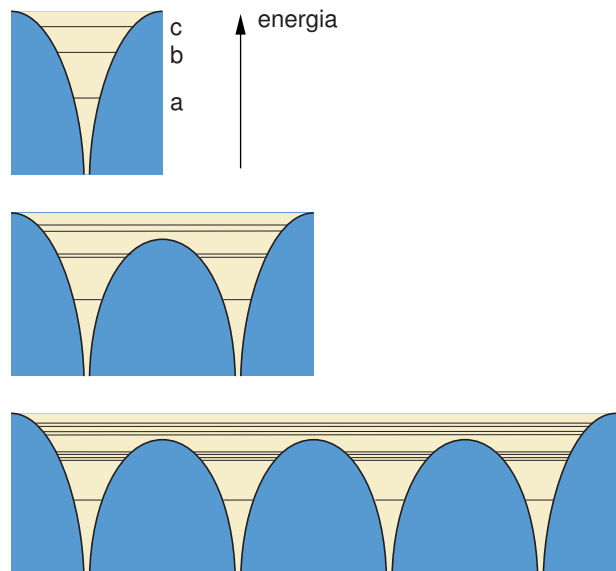


Elektronit ovat tietyillä energia-arvoilla, joista kuvassa on piirretty kolme alinta vastaten orbitaaleja 1s, 2s ja 2p. Paulin kielto­säännön mukaan kahdella elektronilla ei voi olla kaikkia samoja kvanttilukuja. Koska elektronilla on spin, joka saa kaksi arvoa ( $\pm \frac{1}{2}$ ), voi 1s-orbitaalille mennä kaksi elektronia. Samoin 2s orbitaalille. Koska 2p orbitaaleja on 3, voi niille mennä yhteensä 6 elektronia.

Jatkossa käytetään seuraavaa *energiataso*n määritelmää: Paulin kielto­säännön mukaan jokaiselle energiatasolle menee enintään yksi elektroni. Siis kuvan mukaisesti 1s-orbitaalia vastaten on kaksi energiatasoa ja 2p-orbitaaleja vastaten on 6 energiatasoa. Usein kahdella tai useammalla energiatasolla on sama energia. Tällöin sanotaan että tasot ovat degeneroituneita.

Atomin perustilassa elektronit täyttävät sen energiatasot järjestyksessä pienimmän energian tasosta lähtien. Tämän perusteella voidaan mm. selittää alkuaineiden jaksollinen järjestelmä.

Tarkastellaan seuraavaksi mitä energiatasoille tapahtuu kun atomit muodostavat kiinteän aineen. Alla olevassa kuvassa on tarkasteltu kolme eri energian energiatasoa, joita on merkitty a, b ja c:llä.



Kun kaksi atomia tuodaan lähekkäin, madaltuu niiden välissä oleva energiavalli. Vaikka elektronin tunneloituminen viereiselle atomille on mahdollista, ei sitä juuri tapahdu tasolla  $a$ , sillä siitä nähtynä energiavalli on vielä liian korkea. Tämä on tärkeä tulos: atomin alimmat energiatasot pysyvät muuttumattomina sidoksia muodostettaessa.

Tasolla  $b$  elektronien tunneloituminen on merkittävää. Elektronit näillä tasoilla osallistuvat sidoksen muodostamiseen. Tasolla  $c$  pääsevät elektronit täysin vapaasti liikkumaan molekyylissä.

Atomien yhdistyessä elektronitasot järjestyvät uudelleen. Kahden atomin yhdisteessä jokaista yhden atomin energiatasoa vastaa kaksi eri energialla olevaa tasoa. Näiden tasojen energiaero on sitä suurempi mitä voimakkaampaa elektronien tunneloituminen atomien välillä on. Neljän atomin ketjussa jokainen atomin energiataso on jakautunut neljään. Kiinteässä aineessa on hyvin suuri joukko atomeja yhdessä,  $N \sim 10^{23}$ . Tällöin saadaan yksittäisten energiatasojen sijasta *energiakaistoja* eli energiavöitä. Siis sallitut energia-arvot muodostavat kaistoja. Niiden väleissä on kiellettyjä energia-arvoja, joita kutsutaan energiaraoiksi tai energia-aukoiksi. Joissain tapauksissa kaistat menevät päällekkäin, jolloin energiaraakoja ei jää.

Kiinteässä aineessa elektronit täyttävät energiakaistat pienimmästä energiasta lähtien. Sitä kaistaa, joka täyttyy vain osittain kutsutaan *johtavuuskaistaksi*. Metallien sähköjohtokyky perustuu tällaisen kaistan olemassaoloon, sillä täydet kaistat eivät johda sähköä, kuten pian tullaan tutkimaan tarkemmin. Jos kaikki kaistat ovat joko täynnä tai tyhjiä, on kyseessä eriste.

Metallien johtavuuskaistassa olevia elektroneja kutsutaan *johtavuuselektroneiksi*. Nämä elektronit pääsevät liikkumaan varsin vapaasti metallikappaleen läpi. Seuraavassa pyritään tarkastelemaan niiden ominaisuuksia tarkemmin.

## 4.1 Vapaaelektronimalli

### Kvanttimekaniikkaa

Tarkastellaan aluksi elektronia yhdessä ulottuvuudessa. Elektronin tilaa kuvaa aaltofunktio  $\psi(x)$ . Tämä funktio määräytyy *Schrödingerin yhtälöstä*

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + U(x)\psi(x) = E\psi(x). \quad (41)$$

Tässä  $m$  on elektronin massa,  $U(x)$  elektronin potentiaalienergia ja  $E$  elektronin kokonaisenergia. Tässä oletetaan, että yhtälö (41) on perusteltu aiemmissa kursseissa. Huomautetaan ainoastaan, että jos kirjoitetaan liikemäärälle

$$p = -i\hbar \frac{d}{dx}, \quad (42)$$

niin yhtälön (41) vasemman puolen ensimmäinen termi voidaan kirjoittaa

$$\frac{p^2}{2m}\psi. \quad (43)$$

Tässä  $\psi$ :n kerroin on hiukkasen kineettinen energia  $E_{\text{kin}} = p^2/2m$  ja Schrödingerin yhtälö (41) voidaan siten tulkita lausumaksi  $E = E_{\text{kin}} + U$ .

Muistutetaan vielä aaltofunktion fysikaalinen tulkinta:  $|\Psi(x)|^2$  on *todennäköisyystiheys*. Se kuvaa todennäköisyyttä, että mittauksessa tehdessä hiukkanen löytyy paikasta  $x$ .

Yleisemmin minkä tahansa suureen  $O$  odotusarvo  $\langle O \rangle$  voidaan laskea kaavasta

$$\langle O \rangle = \int \psi^*(x)O\psi(x)dx. \quad (44)$$

Esimerkiksi liikemäärä

$$\langle p \rangle = \int \psi^*(x) \left( -i\hbar \frac{d}{dx} \right) \psi(x) dx \quad (45)$$

tai potentiaalienergia

$$\langle U \rangle = \int \psi^*(x)U(x)\psi(x)dx = \int |\psi(x)|^2U(x)dx. \quad (46)$$

Näissä kaavoissa on oletettu, että  $\psi(x)$  on normalisoitu

$$\int |\psi(x)|^2 dx = 1. \quad (47)$$

Jos aaltofunktio  $\tilde{\psi}$  ei alun perin ole normalisoitu, voidaan se normalisoida jakamalla normalisaatiointegraalin  $I = \int |\tilde{\psi}(x)|^2 dx$  neliöjuurella,

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{I}}\tilde{\psi}(x). \quad (48)$$

### Vapaat hiukkaset

Seuraavassa tutkitaan vapaata elektronia, ts. tapausta jossa  $U(x) \equiv 0$ . (Voitaisiin myös valita jokin muu vakio kuin nolla, mutta tällä ei ole olennaista vaikutusta tuloksiin.) Tässä tapauksessa saa Schrödingerin yhtälö muodon

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = E\psi(x). \quad (49)$$

Ratkaistaan tämä yritteellä

$$\psi(x) = Ae^{ikx}. \quad (50)$$

[Huom. paikkariippuvuuden osalta on yrite samanlainen kuin hilavärähtelyillä (17). Aikariippuvuutta ei tässä tarvita.] Sijoittamalla yrite yhtälöön (49) saadaan se toteutumaan kun

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (51)$$

Tietäen  $E = E_{\text{kin}} = p^2/2m$  saadaan lisäksi liikemäärälle

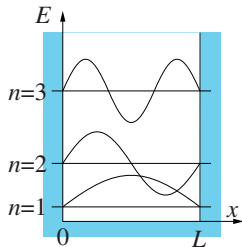
$$p = \hbar k. \quad (52)$$

Muistaen kaavan  $k = 2\pi/\lambda$  (19) voidaan tämä kirjoittaa myös muotoon  $p = h/\lambda$ , minkä de Broglie ensimmäisenä esitti vuonna 1924.

Oletetaan seuraavaksi, että hiukkanen onkin rajoitettu liikkumaan vain tietyllä välillä  $0 < x < L$ . Luonnollinen reunaehto välin päissä olisi, että aaltofunktion täytyy häviätä,

$$\psi(0) = \psi(L) = 0. \quad (53)$$

(Tämä vastaa tapausta jossa potentiaali  $U(x)$  sallitun alueen ulkopuolella on ääretön.)



Yrittäen (50) sijasta onkin nyt kätevämpi käyttää

$$\psi(x) = A \cos(kx) + B \sin(kx). \quad (54)$$

Sijoittamalla todetaan, että myös tämä toteuttaa yhtälön (49).

Reunaehdosta  $\psi(0) = 0$  seuraa  $A = 0$ . Reunaehto  $\psi(L) = 0$  vaatii, että  $B \sin(kL) = 0$ . Jotta tämä saataisiin toteutettua siten että  $\psi(x) \neq 0$ , täytyy  $kL = \pi n$ , missä  $n = 1, 2, 3, \dots$ . Siis

$$k = \frac{n\pi}{L}. \quad (55)$$

Kolme alinta funktiota on piirretty edellä olevaan kuvaan. Todetaan ehdon (55) tarkoittavan, että väliin  $L$  mahtuu tasamäärä puolia aallonpituuksia.

### Kolmiulotteinen tapaus

Yleistetään edellinen tulos kolmeen ulottuvuuteen. Kolmessa ulottuvuudessa Schrödingerin yhtälö (41) saa muodon

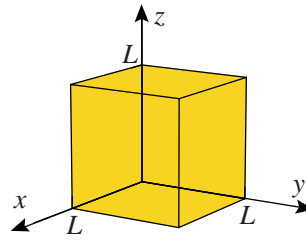
$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) + U(x, y, z)\psi = E\psi. \quad (56)$$

Sen ratkaisu on aaltofunktio  $\psi(x, y, z)$ , joka siis riippuu kaikista kolmesta koordinaatista. Myöskään yhtälöä (56) ei perustella tässä mutta huomautetaan, että jos kirjoitetaan liikemäärän  $x$ -komponentille

$$p_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, \quad (57)$$

ja vastaavasti  $y$  ja  $z$ -komponenteille, voidaan myöskin yhtälön (56) vasemman puolen ensimmäinen termi kirjoittaa muotoon (43).

Tarkastellaan nyt elektronia, joka voi vapaasti liikkua kuution muotoisen laatikon sisäpuolella.



Yleistämällä yksiulotteisesta tapauksesta voidaan nyt arvata, että ratkaisu olisi

$$\psi(x, y, z) = A \sin \frac{n_1 \pi x}{L} \sin \frac{n_2 \pi y}{L} \sin \frac{n_3 \pi z}{L}, \quad (58)$$

missä  $n_1, n_2$  ja  $n_3$  ovat positiivisia kokonaislukuja.

[Harjoitus: totea että  $\psi$  toteuttaa yhtälön (56) ja häviää kaikilla kuution seinillä.]

Kaavasta (56) saadaan energiaksi

$$E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2). \quad (59)$$

Tästä voidaan myös päätellä liikemäärän komponenteiksi

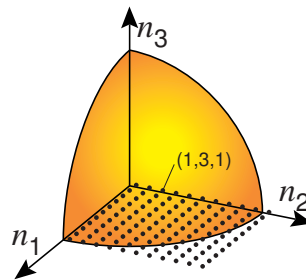
$$p_x = \frac{\pi \hbar n_1}{L}, \quad p_y = \frac{\pi \hbar n_2}{L}, \quad p_z = \frac{\pi \hbar n_3}{L}. \quad (60)$$

### Energiatasojen tiheys

Pyritään seuraavaksi määräämään niiden tasojen määrä, joiden energia on pienempi kuin joku annettu energia  $E$ . Tällaisten tasojen  $n_1, n_2$  ja  $n_3$  toteuttavat yhtälön

$$n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 < \frac{2mL^2 E}{\pi^2 \hbar^2} = \kappa^2. \quad (61)$$

Piirretään avaruus jonka akselit ovat  $n_1, n_2$  ja  $n_3$ . Tässä avaruudessa ehto (61) tarkoittaa pisteitä, jotka ovat ensimmäisessä oktanttissa  $\kappa$ -säteisen pallopinnan sisällä.



Tutkitaan rajaa jossa laatikon koko on suuri. Tällöin pisteet ovat hyvin tiheässä pallon säteeseen nähden ( $\kappa \gg 1$ ). Pisteiden määrä  $N_p(E)$  voidaan tällöin arvioida suoraan kappaleen tilavuudesta

$$\begin{aligned} N_p(E) &= \frac{1}{8} \left( \frac{4}{3} \pi \kappa^3 \right) \\ &= \frac{\sqrt{2m^3 V}}{3\pi^2 \hbar^3} E^{3/2}, \end{aligned} \quad (62)$$

missä kuution tilavuus  $V = L^3$ .

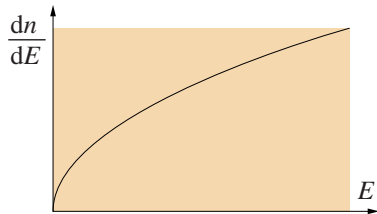
Halutaan seuraavaksi laskea energiatasojen määrä. Tällöin pitää ottaa huomioon, että elektronilla on spin  $\frac{1}{2}$ . Se tarkoittaa, että kukin aaltofunktio (58) muodostaa kaksi tasoa, joille kummallekin mahtuu yksi elektroni. Määritellään energiatasojen määrä  $n(E)$  lisäksi tilavuutta  $V$  kohti. Edelliseen verrattuna  $n(E) = 2N_p(E)/V$  ja siis

$$n(E) = \frac{2\sqrt{2m^3}}{3\pi^2\hbar^3} E^{3/2}. \quad (63)$$

Määritellään *energiatasojen tiheys*

$$g(E) = \frac{dn}{dE} = \frac{\sqrt{2m^3}}{\pi^2\hbar^3} \sqrt{E}. \quad (64)$$

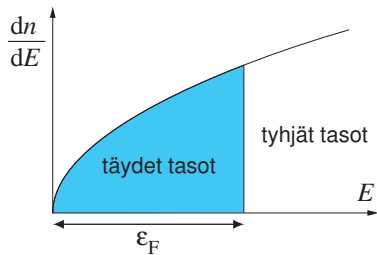
Tässä siis "tiheys" tarkoittaa energiatasojen määrää energiaväliä kohti. (Lisäksi muistetaan että tasot lasketaan myös tilavuutta  $V$  kohti.) Niiden tasojen määrä, jotka ovat energiavälillä  $(E, E + dE)$ , saadaan laskemalla  $g(E)dE$ . Tämä on verrannollinen energian neliöjuureen.



Energiaa  $E$  alempien tasojen määrä (63) saadaan takaisin  $g$ :n integraalina

$$n(E) = \int_0^E g(E)dE = \frac{2\sqrt{2m^3}}{3\pi^2\hbar^3} E^{3/2}. \quad (65)$$

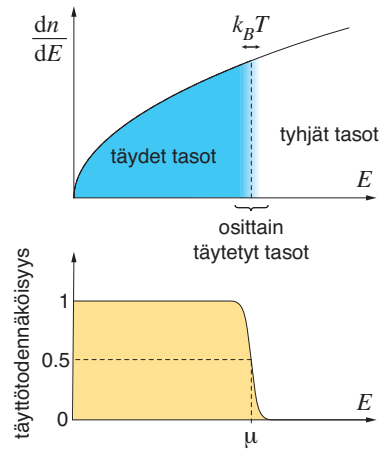
Oletetaan, että elektronien tiheys on  $n_e$  (lukumäärä/tilavuus). Nämä täyttävät energiatasot alhaalta lukien johonkin tiettyyn energiaan asti. Tätä energiaa kutsutaan *Fermi-energiaksi* ja merkitään  $\epsilon_F$ .



Ehdosta  $n_e = n(\epsilon_F)$  saadaan kaavan (65) avulla määrättyä  $\epsilon_F$ :

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n_e)^{2/3}. \quad (66)$$

Edellinen on täsmällisesti totta vain absoluuttisessa nollalämpötilassa. Kun lämpötila on suurempi, on osa elektroneista virittynyt korkeamman energian tasoihin. Elektronien jakauma voisi olla oheisen kuvan mukainen.



Tässä tasot, joiden energia on lähellä Fermi-energiaa, ovat osittain täyttyneet. Jakauma poikkeaa olennaisesti nollalämpötilan jakaumasta energiavyöhykkeessä, joka on termisen energian  $k_B T$  suuruusluokkaa. Suurenergiset tasot, joilla  $E - \epsilon_F \gg k_B T$ , ovat edelleen tyhjiä ja matalaenergiset tasot, joilla  $\epsilon_F - E \gg k_B T$ , ovat täynnä. Energiaa, jolla täyttötodennäköisyys on tasan  $1/2$ , kutsutaan Fermi-tasoksi ja merkitään  $\mu$ . Nollalämpötilassa  $\mu = \epsilon_F$ . (Tämän ns. Fermi-jakauman täsmälliseen muotoon palataan myöhemmin.)

### Sovellus johtavuuselektroneihin

Sovelletaan vapaiden elektronien teoriaa metallien johtavuuskaistassa oleviin elektroneihin. Ensiksi halutaan tietää Fermi-energian suuruusluokka. Oletetaan että kustakin atomista tulee johtavuuskaistaan  $Z$  elektronia, joka luku on arvioitu seuraavassa taulukossa muutamille alkuaineille. Kun tiedetään aineen tiheys, voidaan laskea johtavuuselektronitiheys  $n_e$ , ja Fermi-energia saadaan kaavasta (66).

	$Z$	$\epsilon_F$ (eV)	$T_F$ ( $10^4$ K)
Na	1	3.2	3.8
Cu	1	7.0	8.2
Fe	2	11.1	13.0
Al	3	11.7	13.6
Pb	4	9.5	11.0

Todetaan että Fermi-energiat ovat varsin suuria verrattuna termiseen energiaan huoneen lämpötilassa, joka on  $k_B T = 0.025$  eV. Fermi-jakauman pyöristymisen huoneen lämpötilassa on siksi varsin vähäistä. Vaihtoehtoinen tapa nähdä tämä on määrittellä *Fermi-lämpötila*  $T_F$  kaavalla

$$T_F = \frac{\epsilon_F}{k_B}. \quad (67)$$

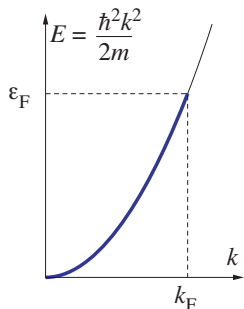
Se on oleellisesti sama asia kuin Fermi-energia mutta lausuttuna lämpötilayksiköissä. Verrattuna huoneen lämpötilaan nämä ovat suuria, suuruusluokkaa  $10\ 000$  K, joten Fermi-jakauman pyöristymisen huoneen lämpötilassa on varsin vähäistä.

## Fermi-pinta

Edellä johdettiin, että elektronitasot ovat täyttyneet Fermi-energiaan (66) asti. Energia riippuu aaltovektorista kaavan  $E = \hbar^2 k^2 / 2m$  (51) mukaan. Vastaten Fermi-energiaa, on myös  $k$ :lla arvo, johon asti tasot on täytetty:

$$k_F = (3\pi^2 n_e)^{1/3}, \quad (68)$$

jota kutsutaan *Fermi-aaltoluvuksi*.

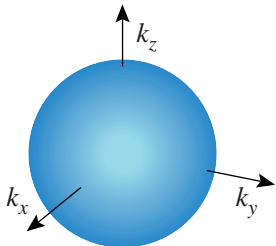


Lisäksi määritellään *Fermi-liikemäärä* ja *Fermi-nopeus* kaavoilla

$$p_F = \hbar k_F, \quad v_F = \frac{p_F}{m}. \quad (69)$$

Laskemalla saadaan suuruusluokat  $k_F \sim 10^{10}$  1/m ja  $v_F \sim 10^6$  m/s.

Kun ajatellaan kolmiulotteista avaruutta jonka akselit ovat  $k_x$ ,  $k_y$  ja  $k_z$ , ovat täynnä olevat tasot  $k_F$ -säteisen pallon sisällä. Pallon pintaa sanotaan *Fermi-pinnaksi*.



## 4.2 Elektronit jaksollisessa potentiaalissa

Edellä tutkittiin vapaita elektroneja, joita sitten käytettiin mallina metallin johtavuuselektroneille. Vapaaelektronimallissa oletettiin, että potentiaali häviää. Todellisuudessa ionit aiheuttavat aina paikasta riippuvan potentiaalil  $U(x)$ , mitä tapausta nyt tutkitaan.

Kiteisessä aineessa potentiaalil  $U(x)$  huomioon ottaminen on suhteellisen helppoa, koska sillä on erittäin merkittävä symmetria. Tutkitaan yksiulotteista tapausta, jossa hilavakio on  $a$ . Tällöin

$$U(x+a) \equiv U(x). \quad (70)$$

Toisin sanoen,  $U(x)$  on jaksollinen funktio, jonka jakso on  $a$ . Tämä tarkoittaa, että meidän tarvitsee tietää potentiaali vain yhdessä alkeiskopissa, niin sitten jaksollisuuden (70) perusteella tiedämme sen koko kiteessä.

Tehtävänä on nyt ratkaista Schrödingerin yhtälö

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + U(x)\psi(x) = E\psi(x). \quad (41)$$

Tässä on merkittävänä apuna *Blochin teoreema*. Se sanoo että aaltofunktio  $\psi(x)$  voidaan kirjoittaa muotoon

$$\psi(x) = e^{ikx}u(x), \quad u(x+a) = u(x). \quad (71)$$

Tämä on kahden tekijän tulo. Näistä  $u$  on jaksollinen funktio, jonka jakso on  $a$ . Eksponenttiosa ei ole  $a$ -jaksollinen, sillä

$$e^{ik(x+a)} = e^{ika}e^{ikx} \neq e^{ikx}. \quad (72)$$

Nähdään siis että  $\psi(x)$  ei ole jaksollinen, mutta  $|\psi(x)|$  on.

Blochin teoreemalle voidaan esittää erilaisia enemmän tai vähemmän uskottavia todistuksia. Yritetään tässä seuraavaa. Sijoitetaan muoto (71) Schrödingerin yhtälöön. Pienellä laskulla saadaan

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2u}{dx^2} - \frac{i\hbar^2 k}{m} \frac{du}{dx} + U(x)u = \left(E - \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\right)u. \quad (73)$$

Tämä yhtälö on  $a$ -jaksollinen. Toisin sanoen, jos se ratkaistaan yhdessä alkeiskopissa, saadaan ratkaisu kaikkialla. Nähdään siis että Blochin muoto (71) on ainakin mahdollinen. Täydellisessä todistuksessa vaadittaisiin lisäksi, että näin saadaan todella kaikki ratkaisut.

Bloch'n muoto voidaan nähdä yleistykseenä vapaan elektronin aaltofunktiosta (50): kidepotentiaalil vaikutuksesta eksponentiaaliosa on kerrottava  $a$ -jaksollisella osuudella  $u(x)$ . Tutkitaan liikemäärän odotusarvoa tässä tilassa.

Edellä todettiin, että liikemäärää kuvaa operaattori (42). Kvanttimekaniikan periaatteiden mukaan sen odotusarvo saadaan laskemalla integraali

$$\langle p \rangle = \int \psi^*(x) \left(-i\hbar \frac{d}{dx}\right) \psi(x) dx. \quad (74)$$

Sijoittamalla ja olettamalla normalisointi  $\int |u|^2 dx = 1$  saadaan

$$\langle p \rangle = \hbar k + \int u^*(x) \left(-i\hbar \frac{d}{dx}\right) u(x) dx. \quad (75)$$

Tässä ensimmäinen termi on vapaaelektronimallil liikemäärä (52). Jälkimmäinen on korjaus, joka tulee jaksollisesta potentiaalista. Ensimmäistä termiä kutsutaan kide liikemääräksi. Joissain tapauksissa sitä voidaan käyttää liikemäärän tavoin unohtaen jälkimmäinen termi.

## Energiakaistat



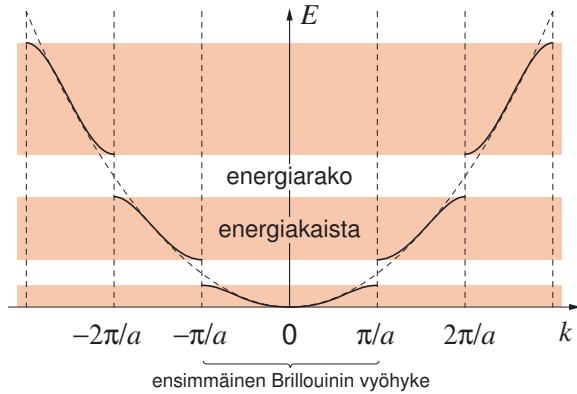
Vapaan elektronin energia riippuu aaltovektorista  $k$  kuten

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (51)$$

Tarkastellaan pääpiirteittäin miten tämä muuttuu kun lisätään jaksollinen potentiaali (70). Väitetään että muutos on suurin aaltovektorin arvoilla

$$k = \frac{n\pi}{a}, \quad n = \pm 1, \pm 2, \dots \quad (76)$$

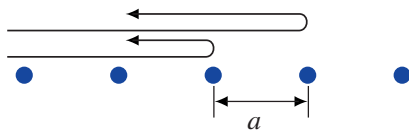
Arvoja (76) kutsutaan vyöhykerajoiksi, ja niiden väliin jääviä alueita Brillouinin vyöhykkeiksi.



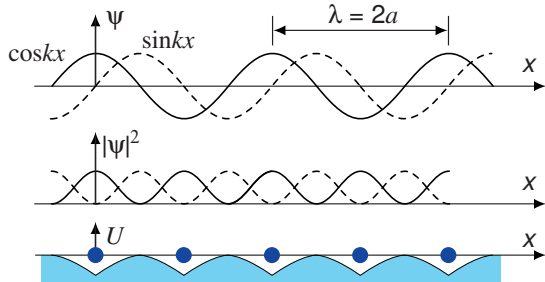
Perustellaan tämä käyttäen hyväksi Braggin kaavaa ( $d \rightarrow a$ )

$$2a \sin \theta = n\lambda, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (3)$$

Kun tarkastellaan sirontaa kohtisuoraan suuntaan ( $\theta = \pi/2$ ), saadaan  $2a = n\lambda$ , mikä on sama ehto kuin yllä (76).



Tämä voidaan tulkita siten, että kun sironta tapahtuu kahdesta peräkkäisestä ionista, ovat sironneet aallot samassa vaiheessa. Tämä tarkoittaa että elektronin aaltofunktio ei olekaan etenevä ( $\propto e^{ikx}$ ) vaan siinä sekoittuvat vastakkaisiin suuntiin etenevät aallot ( $e^{ikx}$  ja  $e^{-ikx}$ ). Näistä muodostuu kaksi seisovaa aaltoa, jotka ovat esim.  $\cos(kx)$  ja  $\sin(kx)$ .



Jos ionit (attraktiivinen potentiaali) on keskittynyt pisteisiin  $x = na$ , on  $\cos(kx)$ :lla alempi energia kuin

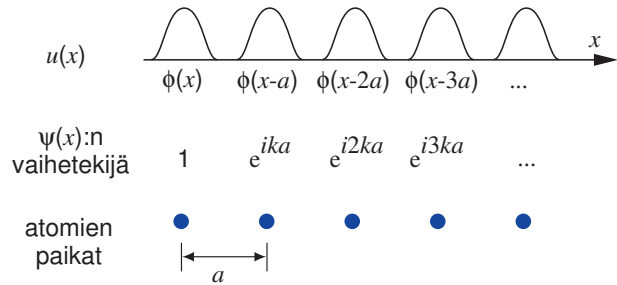
$\sin(kx)$ :llä, koska se on keskittynyt näihin pisteisiin. Muistutetaan että potentiaalin  $U(x)$  odotusarvo on

$$\langle U \rangle = \int |\psi(x)|^2 U(x) dx. \quad (77)$$

Muilla  $k$ :n arvoilla kuin (76) on vapaiden elektronien malli varsin hyvä approksimaatio. Näin syntyvät tasojen energiat  $E(k)$  on hahmoteltu kaavan (76) jälkeisessä kuvassa. Nähdään että syntyy energiakaistoja ja niiden väliin energiarakoja.

### Tiukan sidoksen likimääräismenetelmä

Ajatellaan seuraavaa yksinkertaistettua kuvaa Blochin aaltofunktiosta (71). Meillä on jokin yhden atomin elektronitasoa kuvaava aaltofunktio  $\phi(x)$ . Kun tällaiset atomit muodostavat kiteen, ajatellaan funktio  $u(x)$  summana  $\phi$ -funktioista, jotka ovat kunkin atomin kohdalla  $x = na$ . Blochin vaihetekijä  $e^{ikx} \approx e^{ikan}$  sitten kertoo kunkin atomin  $\phi$ :n tekijällä  $e^{ikan}$ .



Kirjoitetaan

$$\psi(x) = \sum_n e^{ikna} \phi(x - na). \quad (78)$$

Tässä siis funktio  $\phi(x)$  on siirretty paikkoihin  $na$ , kerrottu vaihetekijällä  $e^{ikna}$  ja sitten kaikki laskettu yhteen. Tarkistetaan ensin, että  $\psi$  on Blochin muotoa (71). Kirjoitetaan

$$\psi(x) = e^{ikx} \sum_n e^{-ik(x-na)} \phi(x - na). \quad (79)$$

Tästä identifioidaan

$$u(x) = \sum_n e^{-ik(x-na)} \phi(x - na), \quad (80)$$

ja tarkastetaan onko se jaksollinen, kuten pitäisi.

$$\begin{aligned} u(x+a) &= \sum_n e^{-ik(x+a-na)} \phi(x+a-na) \\ &= \sum_n e^{-ik(x-(n-1)a)} \phi(x-(n-1)a) = u(x), \end{aligned} \quad (81)$$

missä viimeinen vaihe saadaan muuttamalla summausindeksi  $n = n' + 1$ . Blochin muoto (71) siis tuli todettua.

Lasketaan energian odotusarvo tilassa (78) kaavasta

$$E_k = \frac{\int \psi^*(x) H \psi(x) dx}{\int \psi^*(x) \psi(x) dx}. \quad (82)$$

Tässä

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + U(x), \quad (83)$$

on sama energiaa kuvaava operaattori, joka on Schrödingerin yhtälössä (41). Kaavan (82) nimittäjä ottaa huomioon, että aaltofunktio  $\psi$  (78) ei ole normalisoitu, vert. (48). Sijoitetaan  $\psi$  ja merkitään

$$\begin{aligned} \int \phi^*(x) H \phi(x) dx &= -\alpha \\ \int \phi^*(x \pm a) H \phi(x) dx &= -\beta \\ \int \phi^*(x) \phi(x) dx &= 1. \end{aligned} \quad (84)$$

Oletetaan muut matriisielementit nolliksi, esim.

$$\begin{aligned} \int \phi^*(x \pm 2a) H \phi(x) dx &\approx 0 \\ \int \phi^*(x \pm a) \phi(x) dx &\approx 0. \end{aligned} \quad (85)$$

Näin siksi että kun atomit ovat kauempana toisistaan, niiden aaltofunktioiden tulo on kaikkialla pieni.

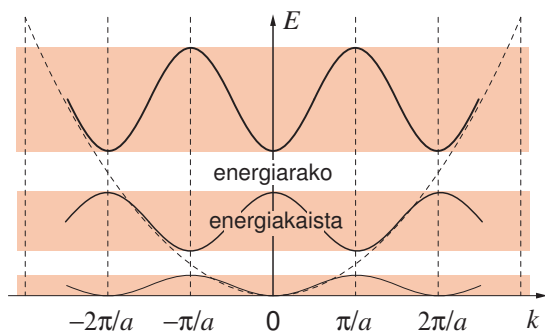
Jaksollisuudesta seuraa mm.

$$\int \phi^*(x + na) H \phi(x + na) dx = -\alpha \quad (86)$$

ja vastaavasti muille suureille. Saadaan

$$E_k = -\alpha - \beta(e^{ika} + e^{-ika}) = -\alpha - 2\beta \cos(ka). \quad (87)$$

Nähdään että energia-arvot muodostavat energiakaistan. Kaistan leveys on  $4\beta$  ja  $-\alpha$  on kaistan keskikohdan energia. Toistettaessa sama eri atomitiloille, saadaan hyvin samantapaisia energiakaistoja ja energiakoja niiden väliin kuin hahmoteltiin edellä.



## Aikariippuvuus kvanttimekaniikassa

Pyrimme seuraavaksi tarkastelemaan dynamiikkaa eli ajasta riippuvia ilmiöitä. Tällöin aaltofunktio  $\psi(x, t)$  riippuu sekä paikasta  $x$  että ajasta  $t$ . Tämä määräytyy ajasta riippuvasta Schrödingerin yhtälöstä

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = H\psi. \quad (88)$$

Tässä  $H$  on Hamiltonin operaattori, joka yhdelle hiukkaselle on

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + U(x). \quad (89)$$

Oletamme että yhtälö (88) on perusteltu muualla. Todetaan tässä vain lyhyesti sen yhteys edellä käyttämäämme ajasta riippumattomaan Schrödingerin yhtälöön (41), joka voidaan lyhyemmin kirjoittaa muotoon

$$H\phi = E\phi. \quad (90)$$

Oletetaan että meillä on yhtälön (90) ratkaisu  $\phi(x)$  jollain annetulla energialla  $E$ . Etsitään ajasta riippuvan yhtälön ratkaisua muodossa

$$\psi(x, t) = e^{-i\omega t} \phi(x), \quad (91)$$

missä  $\omega$  on kulmataajuus. Nähdään helposti että tämä toteuttaa yhtälön (88) kun

$$E = \hbar\omega. \quad (92)$$

Siis tasoon energialla  $E$  liittyy aikariippuvuus kulmataajuudella  $\omega = E/\hbar$ .

[Aiemmin relaation (92) on väitetty pätevän foneille ja fononeille (39). Nyt väitetään, että se toimii myös elektroneille. Tämä on esimerkki “aalto-hiukkan-dualismista”: sähkömagneettiselle säteilylle ja hilavärähtelyille, joiden aluksi ajateltiin olevan vain värähtelyä, on tullut hiukkasominaisuuksia. Elektroneille, joita aluksi ajateltiin hiukkasina, on tullut aalto-ominaisuuksia.]

## Elektronin liike hilassa

Edellä selvitettiin että elektronit käyttäytyvät kuin aallot, joilla on aaltovektori  $k$  ja kulmataajuus  $\omega = E/\hbar$ . Nämä aallot ovat täysin delokalisoituja, eli ne ulottuvat periaatteessa  $x = -\infty$ :stä  $x = +\infty$ :ään. Jos halutaan muodostaa lokalisoitunut aalto, pitää muodostaa aaltopaketti, jossa on mukana useampia aaltolukuja, esim. välillä  $(k - \Delta k, k + \Delta k)$ . Tällainen paketti liikkuu ryhmänopeudella

$$v = \frac{d\omega}{dk}, \quad (93)$$

kuten toivottavasti on osoitettu aaltoliikkeen kursilla. Jos ei, katso liite B.

Usein ryhmänopeus (93) riippuu  $k$ :sta. Tällöin aaltopaketin muoto muuttuu ajan kuluessa, ja

ryhmänopeus on tulkittava jonkinlaiseksi keskimääräiseksi nopeudeksi.

Sovelletaan ryhmänopeutta (93) elektroneihin. Käyttäen  $\omega = E/\hbar$  saadaan elektronin etenemisnopeudeksi

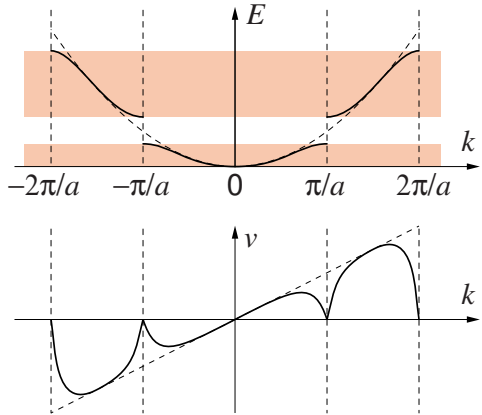
$$v = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk}. \quad (94)$$

Oletetaan että elektroniin vaikuttaa voima  $F$ . Tämän tekemä työ  $Fv dt$  on sama kuin energian muutos  $dE = (dE/dk)dk$ . Käyttäen kaavaa (94) saamme

$$\hbar \frac{dk}{dt} = F. \quad (95)$$

Voima  $F$  voi aiheutua esimerkiksi sähkökentästä  $\mathcal{E}$ , jolle  $F = -e\mathcal{E}$ . Tässä  $-e$  on elektronin varaus.

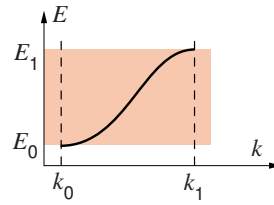
Yhtälöt (94) ja (95) ovat varsin tuttuja kun ajatellaan  $\hbar k = mv$  ja  $E = \hbar^2 k^2/2m$ . Niiden sisältö on nyt kuitenkin toinen koska  $E(k)$  poikkeaa vapaan hiukkasen lausekkeesta (51).



Oheisessa kuvassa on hahmoteltu  $v$  kaavasta (94). Siellä missä vapaaelektronimalli on hyvä, pätee  $v \approx \hbar k/m$ , mutta vyöhykerajoilla (76) nopeus häviää,  $v \rightarrow 0$ .

Tutkitaan elektronia kun siihen vaikuttaa vakio voima  $F$ . Kaavan (95) mukaan aaltoluku  $k = k_0 + Ft/\hbar$  kasvaa tasaisesti alkuarvostaan  $k_0$  lähtien. Jos elektroni on energiakaistan alareunan tuntumassa, käyttäytyy se lähes samoin kuin vapaa elektroni. Esimerkiksi levosta lähtien ( $v = 0$ ,  $k_0 = 0$ ) nopeus kasvaa tasaisesti voiman suuntaan. Tilanne on toinen energiakaistan yläreunan tuntumassa. Kun  $k$  lähestyy vyöhykerajaa  $k = \pi/a$ , nopeus pienenee  $k$ :n kasvaessa. Tämä voidaan ymmärtää siten, että elektroni alkaa sirotta vastakkaiseen suuntaan. Kvanttimekaniikka mahdollistaa, että elektroni voi samaan aikaan olla liikkumassa eri suuntiin. Tässä tapauksessa  $v$  on tulkittava aaltopaketin keskimääräiseksi nopeudeksi. Kaavasta (75) nähtynä tulee liikemäärän jälkimmäinen termi oleelliseksi. Perustelematta asiaa sen tarkemmin, väitetään että  $k$ :n arvot  $k = \pm\pi/a$  ovat fyysikaalisesti samat (samaan tapaan kuin kidevärähtelyillä  $|k| > \pi/a$  ei tuo fyysikaalisesti uusia tiloja). Siksi  $k$ :n saavuttaessa vyöhykerajan  $k = \pi/a$  se hyppääkin arvoon

$k = -\pi/a$ . Tästä  $k$  voi jatkaa kasvamistaan kaavan (95) mukaisesti. Elektronit eivät siten hyppää kaistalta toiselle, vaan pysyvät samassa kaistassa sikäli kun sähkökenttä ei ole hyvin suuri. Jos sähkökenttä on suuri, voi tapahtua hyppyjä myös energiaraon yli kaistalta toiselle. Tätä kutsutaan Zener-tunneloinniksi.



Tutkitaan mielivaltaista energiakaistaa. Energiakaistan pohjassa energia riippuu neliöllisesti  $k$ :sta, jolloin voidaan kirjoittaa

$$E \approx E_0 + \frac{\hbar^2(k - k_0)^2}{2m^*} \quad (96)$$

missä  $m^*$  on vakio, jota kutsutaan *efektiiviseksi massaksi*. Yleisesti sen arvo ei ole sama kuin elektronin massan, mutta usein se on samaa suuruusluokkaa. Vastaavasti voidaan kirjoittaa energiakaistan huipun lähellä. Merkittävin ero on että siellä  $m^*$  on negatiivinen.

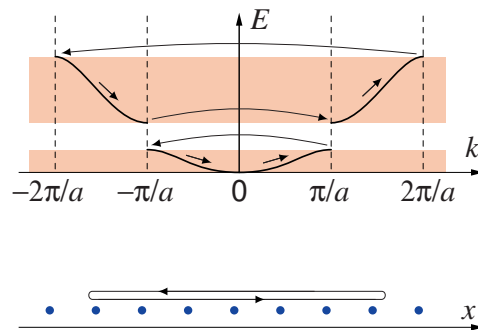
Alueessa, missä efektiivisen massan approksimaatio on voimassa, saadaan kaavoista (94) ja (95) liikeyhtälöksi

$$m^* \frac{dv}{dt} = F. \quad (97)$$

Tämä on kuin Newtonin liikeyhtälö, mutta  $m^*$  voi olla myös negatiivinen.

### Bloch'n värähtely

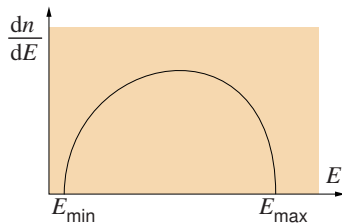
Ideaalisessa periodisessa potentiaalissa seuraava prosessi voi tapahtua. Kuten edellä oletetaan vakio voima  $F$ . Kun hiukkanen lähtee liikkeelle levosta  $k = v = 0$ , kasvaa  $k = Ft/\hbar$  tasaisesti. Aluksi myös nopeus kasvaa. Lähestyttäessä  $k = \pi/a$ :ta nopeus alkaa kuitenkin pienetä. Saavuttaessaan vyöhykerajan  $k = \pi/a$  hyppää  $k$  arvoon  $k = -\pi/a$ . Tästä  $k$  jatkaa kasvamistaan kaavan (95) mukaisesti. Jonkin ajan kuluttua hiukkanen palaa lepoon  $k = v = 0$ , jonka jälkeen kierros alkaa alusta. Vastaava prosessi voi tapahtua myös ylemmissä energiakaistoissa.



Nähdään että kierroksen aikana hiukkasen nopeus on yhtä kauan aikaa negatiivinen kuin positiivinen. Siis kierroksen lopuksi myös hiukkanen palaa lähtöpisteeseensä  $x$ . Toisin kuin vapaalle hiukkaselle, jonka vakio sähkökenttä saa kiihtymään rajatta, hiukkanen jaksollisessa potentiaalissa siis jää heilumaan edestakaisin lähtöpisteensä läheisyyteen. Tätä ilmiötä kutsutaan Blochin värähtelyksi. Se on todellinen ilmiö, joka on havaittu kokeellisesti keinotekoisilla jaksollisilla potentiaaleilla. (Esim. atomit voimakkaan laservalon muodostamassa potentiaalissa). Sitä ei kuitenkaan havaita elektroneille tavallisissa kiteissä. Miksi ei, palataan siihen myöhemmin.

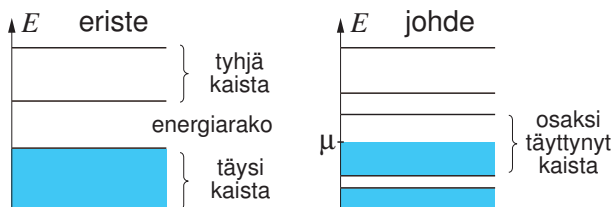
### Energiatasojen tiheys

Edellä laskettiin vapaiden elektronien energiatasojen tiheys (64). Kun otetaan jaksollinen potentiaali huomioon, syntyy energiakaistoja. Yhden kaistan tasojen tiheys voisi olla oheisen kuvan kaltainen.

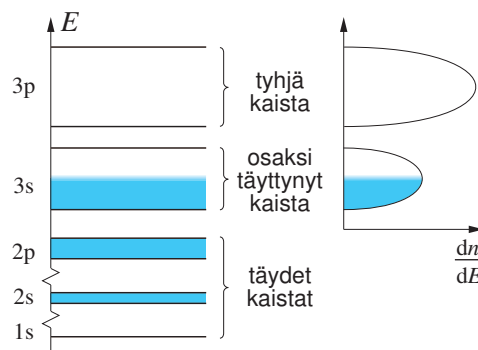


### 4.3 Johteet ja eristeet

Kiinteiden aineiden sähkönjohtokyky vaihtelee suuresti. Tämän perusteella kiinteät aineet jaetaan *johteisiin* eli metalleihin, *puolijohteisiin* ja *eristeisiin*. Nämä erot voidaan suureksi osaksi selittää aineiden energiakaistarakenteen avulla. Perussääntö on, että johteissa jokin energiakaista on vain osaksi täytetty. Eristeissä taas ylimmän täyden kaistan ja alimman tyhjän kaistan välissä on energiarako. Asian tarkempi perustelu tehdään vasta myöhemmin.



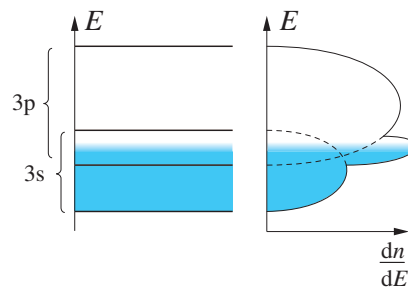
Tarkastellaan esimerkiksi natriumia. Natriumatomissa ovat tasot 1s, 2s ja 2p täynnä ja tasoista 3s toisessa on elektroni. Kun se muodostaa kiteen, voisivat sen energiakaistat olla oheisen kuvan mukaiset.



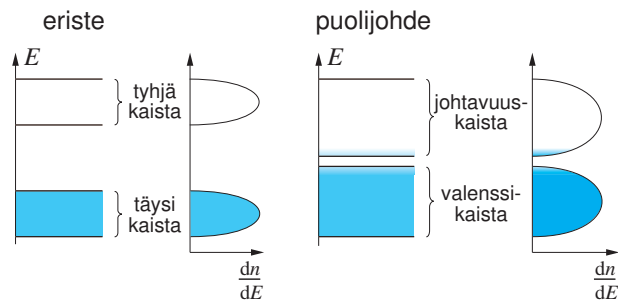
(Kuvan energia-asteikko on epälineaarinen, oikeasti alempien tasojen välit ovat paljon suuremmat.)

Vastaten atomin energiatasoja, ovat kaistat 1s, 2s ja 2p täynnä. Kaistaan 3s mahtuu kaksi elektronia jokaiselta atomilta mutta elektroneja tähän kaistaan riittää joka atomilta vain yksi. Siksi 3s-kaista on vain puoleksi täynnä. Tämän takia natrium on johde. (Todellisuudessa kaistat 3s ja 3p menevät päällekkäin, mikä ei muuta edellistä päätelmää.)

Natriumista seuraava alkuaine järjestysluvussa on magnesium. Siinä molemmilla 3s-tasoissa on elektroni. Periaatteessa tämä voisi olla eriste, koska 3s-kaista on nyt täysi. Kuitenkin 3s ja 3p kaistat menevät päällekkäin. Tämän takia kumpikaan kaista ei ole täynnä ja magnesium on johde.



Eristeissä on merkittävä energiarako täysien ja tyhjen kaistojen välillä. Esimerkiksi timantti ja  $\text{SiO}_2$  ovat eristeitä



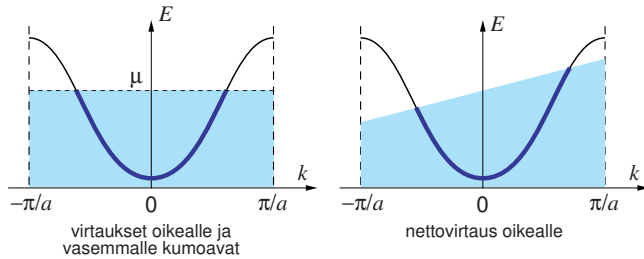
Puolijohteissa on myös energiarako, mutta se on suhteellisen pieni, niin että lämpötilan vaikutuksesta osa elektroneista on virittynyt ylempään kaistaan. Tyypillisiä puolijohteita ovat pii ja germanium. Ohessa energiaraon arvoja. Muistutetaan vielä että huoneen lämpötilassa

$$k_B T = 0.025 \text{ eV.}$$

	$E_g$ (eV)
C (timantti)	5.5
Si	1.12
Ge	0.67
InSb	0.17
GaAs	1.4
NaCl	9.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.9
SiO <sub>2</sub>	11

## 4.4 Metallit

Tutkitaan metallia. Edellä todettiin että elektronit johtavuuskaistassa liikkuvat suurella nopeudella  $\sim v_F$ . Tasapainotilassa on kuitenkin yhtä todennäköistä, että elektronit liikkuvat vastakkaisiin suuntiin tasoissa  $\mathbf{k}$  ja  $-\mathbf{k}$ . Siksi tasapainossa ei ole nettovirtausta. Sähkövirrantiheys  $\mathbf{j} = 0$ .



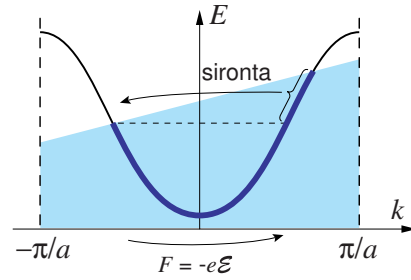
Jotta metallissa olisi sähkövirta,  $j \neq 0$ , täytyy joissain tasoissa  $\mathbf{k}$  ja  $-\mathbf{k}$  olla eri miehitys. Tilanne sähköä johtavassa metallissa on hahmoteltu oheisessa oikean puoleisessa kuvassa, missä oikealle liikkuvat elektronitasot on miehitetty korkeampaan energiaan asti kuin vasemmalle liikkuvat. (varoitus: kuva on vahvasti liioiteltu.) Pyritään perustelevaan tämä kuva seuraavassa.

Edellä todettiin että voima  $F = -e\mathcal{E}$  saa  $k$ :n kasvamaan ajan mukana. Samalla todettiin että tämä johtaa siihen, että ennen pitkää elektroni ajautuu kohti vyön reunaa, missä tapahtuu Braggin heijastus. Tämä kuva ei kuitenkaan toteudu todellisissa metalleissa. Syynä tähän ovat poikkeamat ideaalisesta jaksollisesta potentiaalista.

- atomien lämpöliike
- kiteen epätäydellisyydet: puuttuvat, ylimääräiset ja vieraat atomit, dislokaatiot

Näistä aiheutuu, että elektroni siroaa paljon enemmän kuin se saavuttaa vyöhykerajan (76).

Elektronit voivat sirota tyhjiin tasoihin, jotka ovat samalla tai alemmalla energialla. Vakio ulkoinen voima ja sironta synnyttävät tilanteen, jossa elektronien jakauma ei enää muutu ajan kuluessa.



Tutkitaan sähkönjohtavuutta yksinkertaisella *Druden mallilla*. Oletetaan että elektroni siroaa keskimäärin ajan  $\tau$  kuluessa. Tätä kutsutaan *relaksaatioajaksi*. Oletetaan että sironta tapahtuu satunnaiseen suuntaan, jolloin elektronin keskimääräinen nopeus heti sironnan jälkeen on nolla. Tällöin yhden elektronin keskimääräistä liikemäärää  $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$  voidaan kuvata yhtälöllä

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = -\frac{\mathbf{p}}{\tau} - e\mathcal{E}. \quad (98)$$

Tämä on Newtonin liikeyhtälö, jossa oikealla puolella on sähkökentästä aiheutuva voima  $\mathbf{F} = -e\mathcal{E}$  sekä sirontaa kuvaava termi  $-\mathbf{p}/\tau$ . Nähdään että termi  $-\mathbf{p}/\tau$  pienentää keskimääräistä liikemäärää, ja tähän pienemiseen kuluva aika kuvaa relaksaatioaika  $\tau$ . (harjoitustehtävä)

Etsitään yhtälön (98) ratkaisua missä keskimääräinen liikemäärä ei muutu,  $d\mathbf{p}/dt = 0$ . Tästä saadaan elektronin keskimääräiseksi nopeudeksi  $\mathbf{v} = \mathbf{p}/m = -e\tau\mathcal{E}/m$ . Tämä synnyttää sähkövirrantiheyden  $\mathbf{j} = -en_e\mathbf{v}$ . (Virrantiheys on virta jaettuna sitä vastaan kohtisuoralla pinta-alalla, jonka läpi virta kulkee. On hyvä tarkastaa, että laadut täsmäyvät kaavassa  $j = -en_e v$ :  $[j] = \text{A}/\text{m}^2 = \text{C}/\text{s m}^2$ ,  $[e] = \text{C}$ ,  $[n_e] = 1/\text{m}^3$ ,  $[v] = \text{m}/\text{s}$ .) Näin saadaan

$$\mathbf{j} = \sigma\mathcal{E}, \quad (99)$$

missä

$$\sigma = \frac{e^2 n_e \tau}{m}. \quad (100)$$

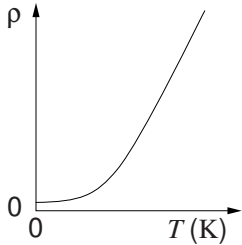
Huomataan ensimmäiseksi, että kaava (99) on Ohmin laki: virta riippuu lineaarisesti sähkökentästä. Ohmin lain tutumpi muoto  $V = RI$  saadaan kun meillä on johde jonka pituus on  $L$  ja poikkipinta-ala  $A$ . Tällöin virta  $I = Aj$  ja jännite johdon päiden välillä  $V = L\mathcal{E}$ . Näin ollen resistanssi  $R = L/\sigma A$ . Suure  $\sigma$  on *johtavuus* ja sen käänteisluku  $\rho = 1/\sigma$  on *resistiivisyys*.

Johtavuuden kaava (100) johdettiin tässä varsin yksinkertaisesti. Sama tulos saavutetaan tarkemmalla laskulla, jossa otetaan huomioon elektronien Fermi-jakauma sekä se, että sironta voi tapahtua ainoastaan tyhjiin tasoihin.

Taulukossa on annettu joidenkin metallien mitatut resistiivisyydet ja niistä lasketut relaksaatioajat lämpötilassa  $T = 273 \text{ K}$ .

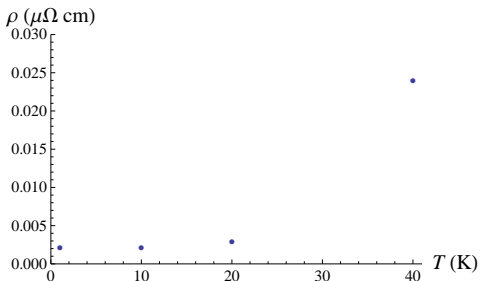
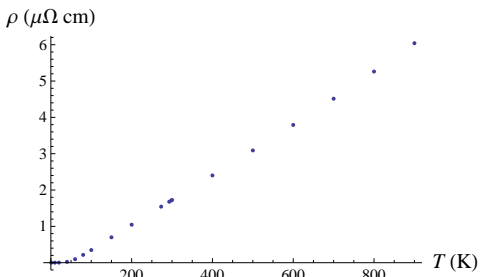
	$\rho$ ( $10^{-8}\Omega\text{ m}$ )	$\tau$ ( $10^{-14}\text{ s}$ )
Na	4.2	3.2
Cu	1.56	2.7
Fe	8.9	0.24
Al	2.45	0.80
Pb	19.0	0.14

Kvalitatiivisesti resistiivisyyden riippuvuus lämpötilasta on alla olevan kuvan tyyppiä.



Huoneen lämpötilassa on hilavärähtelyistä aiheutuva resistiivisyys dominoiva. Se häviää vähitellen laskettaessa lämpötilaa kohti absoluuttista nollapistettä. Matalissa lämpötiloissa kiteen virheet ovat määrääviä, sillä niistä aiheutuva resistiivisyys on lämpötilasta riippumaton. Sääntöä että kummastakin lähteestä tulevat resistiivisyydet voidaan laskea yhteen,  $\rho = \rho_1 + \rho_2$ , kutsutaan Mathiessenin säännöksi. Suprajohtavassa metallissa on lisäksi matalissa lämpötiloissa muutos suprajohtavaan tilaan, jota tarkastellaan myöhemmin tässä kurssissa.

Alla olevissa kuvissa on esitetty mitattuja kuparin resistiivisyyksiä eri lämpötiloissa.



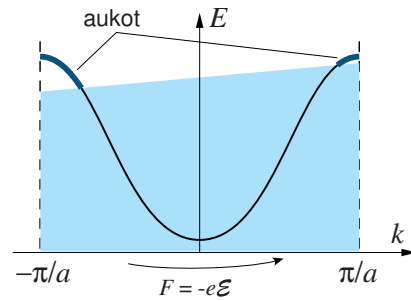
### Täydet kaistat ja aukot

Edellä tarkasteltiin miten elektronit kuljettavat sähkövirtaa osaksi täytetyssä energiakaistassa. Tämän perustella voidaan myös ymmärtää miksi täysi energiakaista ei johda. Täydessä kaistassa on aina yhtä paljon positiiviseen kuin negatiiviseenkin suuntaan

kulkevia elektroneja, joten nettovirtaus häviää.

On olemassa vaihtoehtoinen tapa ajatella sähkön kulkua osaksi täytetyssä energiakaistassa. Täytettyjen tasojen asemasta voidaan tarkastella niitä tasoja, joissa ei ole elektroneja. Tällaisia puuttuvia elektroneja kutsutaan *aukoiksi*. Tämä tarkastelutapa on hyödyllinen erityisesti silloin, kun energiakaista on melkein täynnä.

Kuten edellä, tarkastellaan tapausta, jossa elektroneihin vaikuttaa voima, joka ajaa niitä suuremmille  $k$ :n arvoille. Tällöin aukot käyttäytyvät kuvan mukaisesti.



Tässä tapauksessa aukoilla  $v = (1/\hbar)dE/dk$  on keskimäärin negatiivinen, eli ne liikkuvat negatiiviseen  $x$ -suuntaan. Siihen nähden että kaista olisi täysi, liittyy aukkoihin positiivinen varaus. Siis positiiviseen  $x$ -suuntaan liikkuvien negatiivisten varausten (elektronien) asemasta voidaan ajatella sähkövirran muodostuvat negatiiviseen  $x$ -suuntaan liikkuvista positiivisesti varatuista aukoista.

### Elektronien lämpökapasiteetti

Edellä tutkittiin hilavärähtelyistä aiheutuvaa lämpökapasiteettia. Tämän lisäksi myös elektronit vaikuttavat lämpökapasiteettiin. Periaatteessa voisi johtavuuselektroneista aiheutua samaa suuruusluokkaa oleva lämpökapasiteetti kuin hilavärähtelyistäkin. Kuitenkin huoneen lämpötilassa  $T \ll T_F$ . Tästä aiheutuu se, että vain hyvin pieni osuus elektroneista ( $\approx T/T_F$ ) on virittynyt. Tämän takia on elektronien lämpökapasiteetti hyvin pieni, ja voidaan usein olettaa nolaksi.

### Lämmönjohtavuus

Lämmönjohtavuus  $\kappa$  määritellään kaavalla

$$j_Q = -\kappa \frac{dT}{dx}, \quad (101)$$

missä  $j_Q$  on lämpövirrantiheys (laatu  $\text{W}/\text{m}^2$ ) kun lämpötila  $T$  riippuu paikasta  $x$ . (Miinusmerkki tulee siitä että energiavirta on kohti matalampaa lämpötilaa.)

Edellä mainittiin hilavärähtelyistä (fononeista) aiheutuva lämmönjohtavuus, joka esiintyy sekä eristeissä että johteissa. Johteissa tämän lisäksi myös johtavuuselektronit kuljettavat lämpöä. Tämän takia metallien lämmönjohtavuus on usein merkittävästi



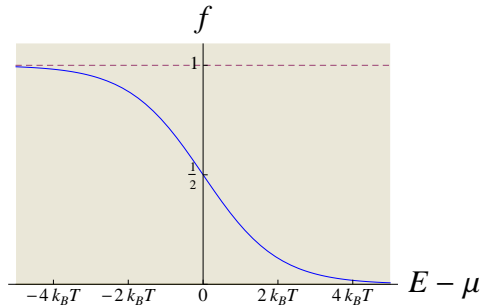
suurempi kuin eristeiden. Perustelematta asiaa tarkemmin, mainitaan että metallien lämmönjohtavuus on aika hyvin verrannollinen niiden sähköjohtavuuteen  $\sigma$  niin että

$$\kappa \approx \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e^2} \sigma. \quad (102)$$

Tätä riippuvuutta kutsutaan Wiedemann-Franz-laiksi.

### Fermi-jakauma

Edellä on puhuttu Fermi-jakaumasta. Katsotaan sitä hieman täsmällisemmin. Fermi-jakauma antaa elektronitasojen täyttötodennäköisyyden tasapainotilassa. Todennäköisyys  $f(E)$  riippuu tason energiasta  $E$ . Jakauma on esitetty kuvassa.



Kaikki matalan energian tasot ovat täynnä,  $f(\mu - E \gg k_B T) = 1$ . Kaikki korkean energian tasot ovat tyhjiä,  $f(E - \mu \gg k_B T) = 0$ . Jakaumassa on kaksi parametria: absoluuttinen lämpötila  $T$ , ja energia  $\mu$ .  $\mu$ :tä kutsutaan *Fermi-tasoksi* tai kemialliseksi potentiaaliksi.  $\mu$  on se energia, jolla täyttötodennäköisyys on tasan 1/2. Se määräytyy yleensä siitä että elektronien tiheys  $n_e$  on tiedetty.

Fermi-jakauma voidaan myös esittää kaavana,

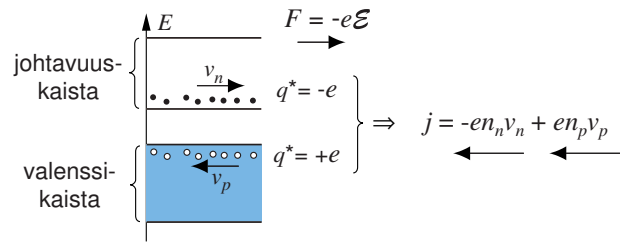
$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-\mu)/k_B T} + 1}. \quad (103)$$

Tämä johdetaan termofysiikan kurssilla ja lyhyesti myös liitteessä A.

## 4.5 Puolijohteet

Edellä mainittiin että puolijohteissa energiarako on pieni, ja siksi lämpöliike virittää elektroneja sen yli.

Oheisessa kuvassa pisteet esittävät elektroneja, jotka ovat virittyneet valenssikaistan yläosasta johtavuuskaistan alaosaan. Valenssikaistassa taas on aukkoja eli puuttuvia elektroneja. Kuten edellä perusteltiin, sekä johtavuuskaistan elektronit että valenssikaistan aukot aiheuttavat saman suuntaisen sähkövirran.



Samoin kuin metalleissa, varauksenkuljettajien keskimääräinen nopeus on verrannollinen sähkökenttään. Kirjoitetaan tämä erikseen elektroneille (indeksi  $n$  tarkoittaen negatiivista varausta) ja aukkoille (indeksi  $p$  tarkoittaen positiivista varausta),

$$\mathbf{v}_n = -eB_n \mathbf{E}, \quad \mathbf{v}_p = eB_p \mathbf{E}, \quad (104)$$

missä kertoimia  $B_n$  ja  $B_p$  sanotaan *liikkuvuuksiksi* (mobility). ( $v_n$ :n lauseke on sama kuin edellä kirjoitettiin metallin tapauksessa, paitsi että  $B_n$ :n sijasta kirjoitettiin  $\tau/m_e$ .)

Kun elektronien lukumäärätiheys on  $n_n$  ja aukkojen  $n_p$ , saadaan virrantiheys

$$\mathbf{j} = -en_n \mathbf{v}_n + en_p \mathbf{v}_p = e^2(n_n B_n + n_p B_p) \mathbf{E}. \quad (105)$$

Tästä saadaan johtavuudeksi

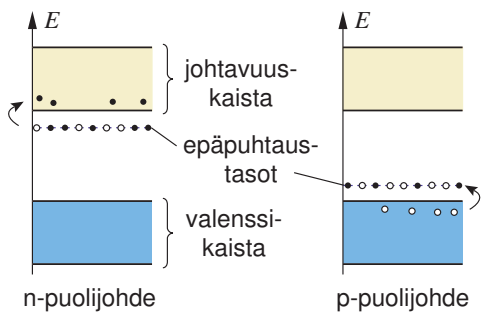
$$\sigma = e^2(n_n B_n + n_p B_p). \quad (106)$$

Puolijohteissa sähköjohtokyky riippuu voimakkaasti lämpötilasta, sillä  $n_n$  ja  $n_p$  riippuvat olennaisesti lämpötilasta.

Puolijohteiden ominaisuuksia voidaan muuttaa lisäämällä sopivia epäpuhtauksia. Tarkastellaan esimerkiksi piitä tai germaniumia, joilla on neljä valenssielektronia atomia kohti. Korvataan yksi atomi fosforilla tai arseenilla (P, As), joilla on viisi elektronia uloimmalla kuorella. Näin tuleva viides elektroni joutuu siirtymään johtavuuskaistalle. Epäpuhtausatomille jää nyt kuitenkin positiivinen varaus  $e$ , joka vetää tätä elektronia puoleensa. Tämän seurauksena muodostuu elektronille energiatasoja, jotka ovat samankaltaisia kuin elektronilla vetyatomissa. Olennaisena erona on että vetyatomissa elektroni liikkuu tyhjiössä mutta epäpuhtausatomia kiertävä elektroni liikkuu puolijohdeatomien muodostamassa taustassa. Yksinkertaisimmillaan tämä tausta otetaan huomioon siten että 1) kiertävän elektronin massan paikalla on puolijohteen johtavuuskaistan efektiivinen massa ja 2) positiivisen varauksen  $e$  synnyttämä potentiaali on heikentynyt puolijohdemateriaalin suhteellisella dielektrisyysvakiolla. Näistä tekijöistä johtuen on sidotun tason energia vain jonkin verran johtavuuskaistan alareunan alapuolella. (harjoitustehtävä)

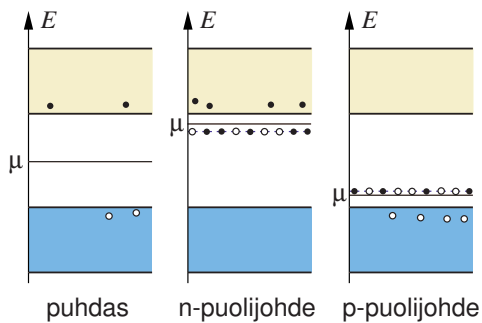
Ajatellaan että epäpuhtauksia on useita. Näistä aiheutuvat ylimääräiset elektronit asettuvat tasoille, jotka syntyvät juuri johtavuuskaistan alapuolelle. Nämä pääsevät helposti virittymään johtavuuskaistaan, missä ne

osallistuvat sähkönkuljetukseen. Tällaista puolijohdetta sanotaan negatiivisen tai n-tyyppin puolijohdeksi.



Vastaavasti voidaan käyttää epäpuhtauksia joilla on vähemmän kuin neljä elektronia ulkokuorella, esimerkiksi alumiini tai gallium (Al, Ga). Nämä synnyttävät juuri valenssikaistan yläpuolelle sidottuja aukkotasoja. Ne voivat täyttyä elektroneilla, jolloin syntyy vapaasti liikkuvia aukkoja. Tällaista puolijohdetta sanotaan positiivisen tai p-tyyppin puolijohdeksi.

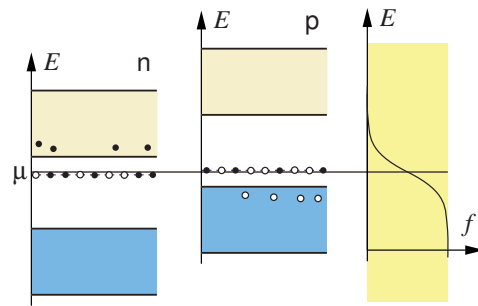
Puhtaassa puolijohdeessa Fermi-taso on suunnilleen energiaraon puolessa välissä, sillä elektronien määrä johtavuuskaistassa on sama kuin aukkojen määrä valenssikaistassa. N-puolijohdeessa Fermi-taso on nollalämpötilassa johtavuuskaistan ja epäpuhtaustasojen välissä. Lämpötilan noustessa se laskee kun epäpuhtaustasojen elektronit virittyvät johtavuuskaistaan.



Samojen periaatteiden mukaan Fermi-taso p-puolijohdeessa on epäpuhtaustasojen tuntumassa.

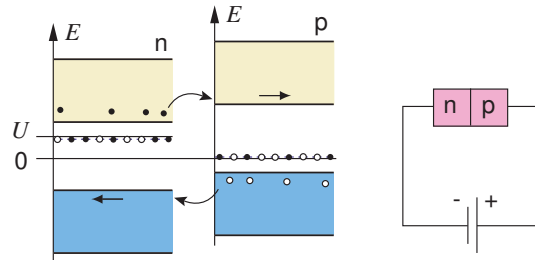
### N-p-liitos

Muodostetaan rajapinta n- ja p-puolijohdeiden välille. Koska elektronien Fermi-taso on korkeampi n-puolijohdeella, virtaavat elektronit n-tyyppistä p-tyyppin puolelle. P-tyyppin puolelle muodostuu siksi negatiivinen varaus ja n-tyyppin puolelle jää positiivinen varaus. Tämä nostaa suhteellista p-tyyppin potentiaalia. Tasapaino saavutetaan silloin, kun molempien puolijohdeiden Fermi-tasot ovat samat. Näin ollen sama Fermi-jakauma pätee koko järjestelmässä.



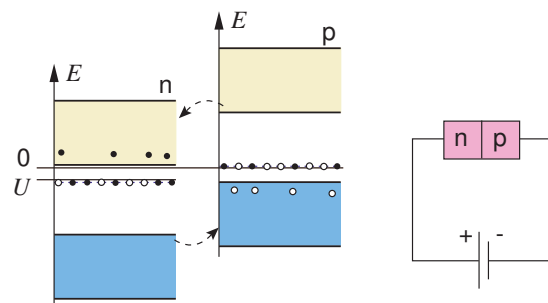
Vastaava potentiaaliero syntyy minkä tahansa kahden eri johteen välille, ja sitä kutsutaan *kontaktipotentiaaliksi*. Tätä on yksityiskohtaisemmin tarkasteltu liitteessä C.

Kytetään liitokseen ulkoinen jännite  $V$ , joka on negatiivinen n-puolella. Jännitteen määritelmän mukaan n-puolen elektronien energiat nousevat tällöin  $U = -eV$ :n verran. Tästä johtuen pääsevät n-tyyppin elektronit virtaamaan p-puolelle. Samoin pääsevät p-puolen aukot virtaamaan n-puolelle.



jännite päästösuuntaan ( $U > 0$ )

Jos jännite kytketään vastakkaisuuntaan, voisivat virrat olla vastakkaisuuntaiset. Nyt kuitenkin p-tyyppin johtavuuskaistalla on vain hyvin vähän elektroneja ja n-tyyppin valenssikaistalla hyvin vähän aukkoja, joten virta on hyvin pieni.



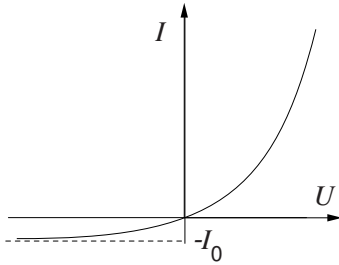
jännite estosuuntaan ( $U < 0$ )

Päätellään että liitos toimii tasasuuntaajana, koska vastakkaisilla jännitteillä saadaan eri virta.

Muodostetaan yksinkertainen malli. Tarkastellaan vain elektroneja, aukkojen käyttäytyminen saadaan analogisesti. Elektronien virtaus p→n riippuu ainoastaan elektronien määrästä p-tyyppin johtavuuskaistassa. Tästä aiheutuva virta  $-I_0$  on siten riippumaton potentiaalista  $U$ . Elektronien virtaus n→p riippuu niiden elektronien määrästä n-tyyppin johtavuuskaistassa, joiden energia

ylittää p-tyypin johtavuuskaistan alareunan energian. Koska Fermi-jakauma tässä alueessa on verrannollinen eksponenttifunktioon (harjoitustehtävä), on näistä aiheutuva virta  $I_1(U) = I_1(0)e^{U/k_B T}$ . Kokonaisvirta on näiden summa. Ottaen huomioon, että tasapainossa  $U = 0$  täytyy kokonaisvirran hävitä, saadaan

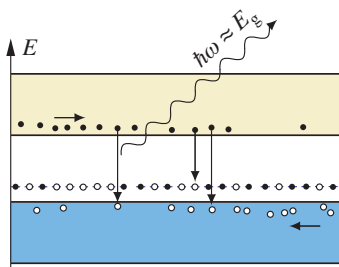
$$I(U) = I_0[e^{U/k_B T} - 1]. \quad (107)$$



### N-p-liitoksen sovellutuksia

Yllä tarkasteltua n-p-liitosta käytetään elektroniikassa virran tasasuuntaamiseen (missä vaihtovirta muunnetaan tasavirraksi). Hieman monimutkaisempaa komponenttia, jossa on kaksi lähekkäistä rajapintaa (esim. n-p-n) kutsutaan bipolaaritransistoriksi. Se on tärkeä komponentti elektroniikassa, sillä sitä voidaan käyttää signaalien vahvistamiseen: pienellä virralla ”kantaan” (joka on kytketty keskellä olevaan ohueen puolijohteeseen) voidaan ohjata suurempaa virtaa joka kulkee molempien liitosten läpi.

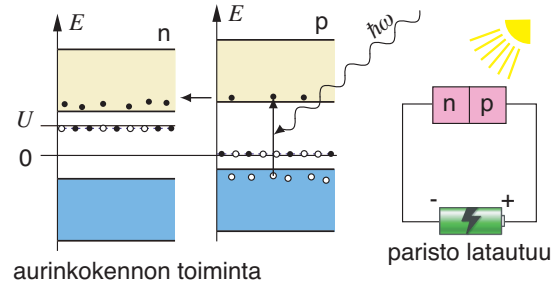
Tarkastellaan vielä edellä kuvatun diodin p-puolta. Päästösuunnassa sinne tulee ylimäärin elektroneja n-puolelta. Tasapainossa taas virrankuljetus p-tyypissä tapahtuu suurimmaksi osaksi aukkojen avulla. Muutos näiden välillä tapahtuu *rekombinaation* kautta, jossa elektroni putoaa johtavuuskaistalta valenssikaistalla olevaan aukkoon. Tässä vapautuu energia  $\approx E_g$ , joka voi emittoitua sähkömagneettisena säteilynä. Tätä käytetään hyväksi *loistediodissa* (light emitting diode, LED) ja diodilaserissa.



rekombinaatio p-puolijohteessa

N-p-liitosta käytetään myös *aurinkokennossa* tai yleisemmin *valokennossa*. Valokennossa on tarkoitus ottaa talteen sähkömagneettisen säteilyn energia ja muuttaa se sähkövirraksi ja jännitteeksi. Kun risteeseen/puolijohteeseen osuu säteily, jonka kvantin

energia  $\hbar\omega$  ylittää energiaraon  $E_g$ , virittyy elektroneja valenssikaistasta johtavuuskaistaan. Nämä elektronit liikkuvat satunnaisesti johtavuuskaistassa, kunnes ne jonkin ajan kuluttua rekombinoituvat aukkojen kanssa, jolloin energia muuttuu takaisin säteilyksi. Jos kuitenkin virittyminen on tapahtunut n-p-liitoksen p-puolella, saattaa elektroni satunnaisesti liikkeessaan joutua n-puolelle. Täällä se ei enää voi rekombinoitua (koska siellä ei ole aukkoja) eikä se helposti pääse palaamaan p-puolelle (jos elektronin energia on alempi kuin p-puolen johtavuuskaistan alareunan energia). Näin n-puolelle syntyy negatiivinen varaus, joka saa aikaan jännitteen ja sähkövirran ulkoisessa piirissä.



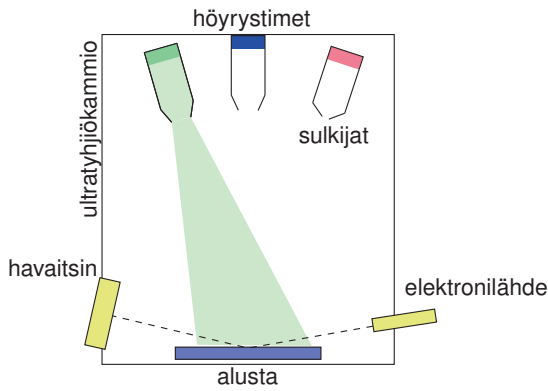
aurinkokennon toiminta

paristo latautuu

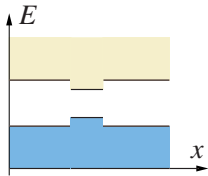
### Heterorakenne

Heterorakenteella tarkoitetaan tapautta, jossa eri materiaaleja on yhdistetty siten, että sama hilarakenne säilyy. Tämä on mahdollista vain jos materiaalien hilavakiot ovat lähellä toisiaan. Jos näin ei olisi, ei hilarakenne rajapinnassa olisi säännöllinen. Paljon tutkittu tapaus on GaAs ja AlAs. Ga ja Al ovat jaksollinen järjestelmän ryhmästä 13 ja As ryhmästä 15. (Vahvemmassa kirjallisuudessa puhutaan ryhmistä III ja V.) Yhdisteet ovat puolijohteita. Molemmilla on sinkkivälkerakenne (sivu 5). Niiden hilavakiot ovat lähes samat: GaAs 563 pm, AlAs 562 pm.

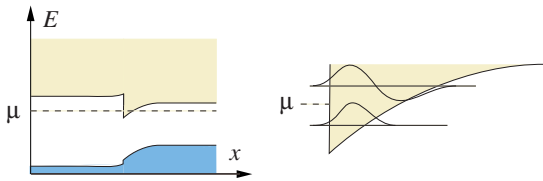
Erilaisia heterorakenteita voidaan valmistaa käyttäen molekyyliisuihkuepitaksiaa (molecular beam epitaxy, MBE). Kaaviokuvassa on esitetty alusta jolle kide kasvatetaan. Atomi- tai molekyyliisuihkut saadaan aikaan lämmittämällä kutakin lähettä sopivasti. Kiteen kasvamista seurataan elektronidifraktion avulla, jolla voidaan havaita jaksottainen vaihtelu sen mukaan onko päällimmäinen atomikerros vajaa vai täysi. Höyrystys tapahtuu ultratyhjiössä.



GaAs ja AlAs poikkeavat toisistaan energiaraoiltaan. Esim.  $\text{Ga}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{As}$ :ssa  $E_g = 1.82$  eV kun taas GaAs:ssa  $E_g = 1.42$  eV. Voidaan tehdä kiteitä jossa on esim.  $n_1$  kerrosta GaAs, sitten  $n_2$  kerrosta AlAs, sitten  $n_3$  kerrosta GaAs, jne. Näissä energiaraio vaihtelee vastaavasti.



Tässä esim. johtavuuskaistaan muodostuu suorakaiteen muotoinen kuoppapotentiaali  $x$ -suuntaiselle elektronien liikkeelle. Riippuen lisäaineistuksesta (doping) siirtyvät elektronit materiaailta toiselle kuten n-p-liitoksessa. Tämä saa energiakaistat siirtymään mutta energiakaistojen reunat myös taipuvat (katso liite C).

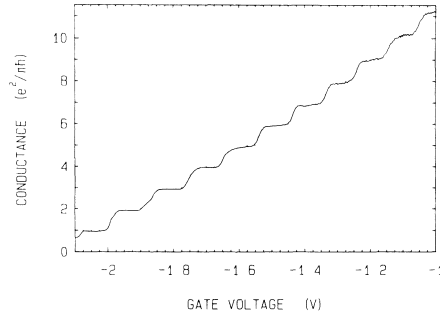
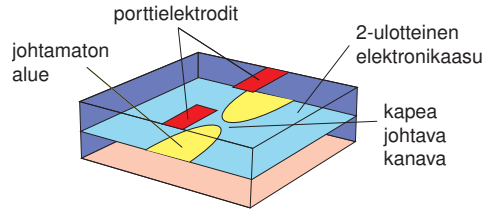


Oheisessa kuvassa on piirretty kuinka johtavuuskaista taipuu pienemmän energiaraon puolijohteessa. Siitä aiheutuva potentiaali sekä kaksi alinta energiatasoa on esitetty suurennettuna. Jos Fermi-taso on näiden välissä, on matalissa lämpötiloissa ainoastaan alempi näistä elektroneille mahdollinen. Tällöin liitokseen syntyy *kaksiulotteinen elektronikaasu*. Tämä tarkoittaa, että liike  $x$  suuntaan on rajattu alimman energiataason mukaiseksi. Liike kohtisuoriin  $y$ - ja  $z$ -suuntiin taas on oleellisesti samanlainen kuin vapaalla elektronikaasulla.

Yleisemmin puhutaan kaksi- tai yksiulotteisista järjestelmistä kun liike yhdessä tai kahdessa ulottuvuudessa on täysin määrätty, jolloin keskitytään tutkimaan vain jäljellä olevia vapausasteita.

Edellä kuvatulla tavalla voidaan toteuttaa mm. seuraava rakenne. Johtava kerros muodostuu heterorakenteen sisälle. Kerroksen johtavuutta voidaan säätää rakenteen pinnalle tehdyillä elektrodeilla, joilla voidaan saada aikaan kapea johtava kanava. On havaittu että tällaisessa

kanavassa konduktanssi  $G = I/V = 1/R$  on kvantittunut: muutettaessa elektrodien jännitettä konduktanssi pyrkii asettumaan arvoon, joka on kokonaisluku kertaa  $2e^2/h$ .

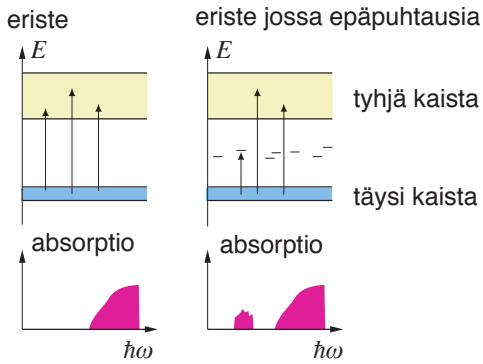


Johtavuus puolijohdeheterorakenteessa porttijännitteen funktiona. [kuva: B. J. van Wees et al, Phys. Rev. Lett. **60**, 848 (1988).]

## 4.6 Sähkömagneettisen säteilyn ja kiinteän aineen vuorovaikutus

Kiinteän aineen energiakaistarakenteen avulla voidaan ymmärtää myös monia optisia ilmiöitä. Tarkastellaan ensin yleisesti sähkömagneettisen säteilyn *absorptiota*. Oletetaan että säteilyn kulmataajuus on  $\omega$ , jolloin sen fotonin energia on  $E = \hbar\omega$ . Tämä voi absorboitua materiaan jos sen elektroneilla on kaksi energiatasoa energioilla  $E_1$  ja  $E_2$  siten että  $\hbar\omega = E_2 - E_1$ . Lisäksi ehtona on että ennen absorptiota alemmassa tasossa on elektroni ja ylempi taso on tyhjä. Fotonin absorptiossa elektroni siirtyy alemmasta energiataasosta ylempään, jolloin fotonin energia muuttuu elektronin energiaksi. Jos myös ylempässä tasossa olisi aluksi elektroni, absorptio ei olisi mahdollinen, koska Paulin kieltoääntö estää lopputilan.

Tarkastellaan ensin eristeitä. Näissä on energiaraio  $E_g$  valenssiakaistan (= ylin täytetty kaista) ja johtavuuskaistan (= alin tyhjä kaista) välissä. Jotta fotonin voisi absorboitua, täytyy sen energian olla suurempi kuin energiaraio,  $\hbar\omega > E_g$ . Tätä pienemmillä fotonin energioilla materiaali on läpinäkyvä. Näkyvä valo vastaa energioita välillä 1.7 eV:sta (punainen) 3.1 eV:iin (violetti). Taulukosta sivulla 24 nähdään että timantilla, ruokasuolalla (NaCl), korundilla ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ja kvartsilla ( $\text{SiO}_2$ ) energiaraio on suurempi kuin 3.1 eV, joten ne ovat läpinäkyviä koko näkyvän valon alueella. Sama pätee monille muille eristemateriaaleille.



Epäpuhtaudet voivat aiheuttaa absorptiota eristeissä. Jos joku aallonpituus absorboituu voimakkaasti, näyttää materiaali vastakkaisväriseiltä. Esimerkiksi korundissa voi olla kromiepäpuhtauksia. Ne aiheuttavat absorptioon vihreällä alueella, jolloin materiaali näyttää punaiselta. Tämä tunnetaan rubiinina. Toisentyypiset epäpuhtaudet aiheuttavat korundissa eri värejä, jolloin sitä kutsutaan safiiriksi. Kuvassa väritön ja kaksi epäpuhtauksien värjäämää kvartsikidettä.



Elektronien lisäksi myös hilavärähtelyt aiheuttavat absorptiota. Tämä absorptio on hilavärähtelyjen taajuuksilla eli infrapuna-alueella.

Metalleissa johtavuuselektroneilla on suuri vaikutus optisiin ominaisuuksiin. Johtavuuselektronien vaikutuksesta sähkömagneettinen säteily ei tunkeudu syvälle johteen sisään. Siis metallit ovat läpinäkymättömiä. Näkyvän valon alueella kuitenkin vain pieni osuus säteilyn energiasta absorboituu. Suurin osa säteilystä heijastuu takaisin metallin pinnasta. Tästä aiheutuu metallin kiilto, siis että puhdas metallipinta heijastaa siihen kohdistuvan valon. Pienessä määrin metalleissa valoa myös absorboituu samaan tapaan kuin eristeissä, kun elektroni siirtyy alemmalta kaistalta ylemmälle. Esimerkiksi kuparin (Cu) ja kullan (Au) kellertävä väri syntyy siitä että violetin pään fotonit absorboituvat elektronin virittyessä Fermi-tason alapuolisesta d-elektronikaistasta johtavuuskaistaan.

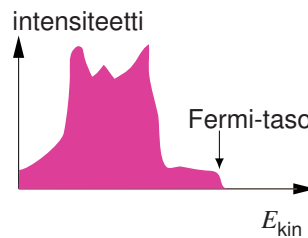
Elektronin viritetty tila voi purkautua säteilyn *emissiona*. Tässä elektroni siirtyy ylemmästä tasosta 2 alempaan tyhjään tasoon 1, ja vapautuva energia synnyttää fotonin energialla  $\hbar\omega = E_2 - E_1$ . Elektronin viritetty tila voi kuitenkin purkautua myös muuta kautta, esimerkiksi

useamman fotonin kautta tai synnyttämällä fononeja. Esimerkkejä tästä ovat seuraavat. *Fluoresenssi*: emittoituvaa välitön säteilyä, jonka taajuus on pienempi kuin absorboituvan säteilyn. Selitetään siten, että virittynyt elektroni palaa lähtötilaansa kahdessa vaiheessa, joista toinen havaitaan emittoituvana säteilynä. *Fosforesenssi*: viivästynyt emissio koska virittynyt elektroni ensin siirtyy pitkäikäiseen tasoon (loukkuun), josta se pääsee palaamaan alkutasoonsa vasta pitkähkön ajan kuluttua.

Kun materiaalia säteilytetään ultraviolettii- tai röntgenalueella, saadaan tietoa myös sisemmistä elektronikuorista. Tällöin syntyy vapaita elektroneja, joiden kineettinen energia

$$E_{\text{kin}} = \hbar\omega - E_b, \quad (108)$$

missä  $E_b$  on fotonin absorboineen elektronin sidosenergia. Saatava fotoelektronien kineettisen energian jakauma (kiinteällä  $\hbar\omega$ ) voisi olla kuvan mukainen. Suurin mahdollinen kineettinen energia saadaan, kun emittoituvaa elektroni lähtee Fermi-tasolta.



## 4.7 Elektroni-elektroni-vuorovaikutus

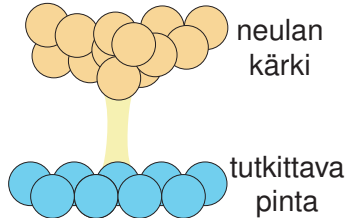
Koko kaistarakenteen käsittely edellä on perustunut yksittäisen elektronin liikkeeseen ionien muodostamassa potentiaalissa. Toistaiseksi ei elektronien *välisestä* Coulombin vuorovaikutuksesta ole puhuttu juuri mitään. Tämän vuorovaikutuksen mukaan ottaminen on yksi fysiikan keskeisiä ongelmia. (Ongelman numeerista ratkaisua arvioitiin edellä sivulla 8.) Mitään yleistä ratkaisua ei tähän *monen kappaleen ongelmaan* ole, ainoastaan suuri joukko erilaisia likimääräismenetelmiä.

Kaikkeksi onneksi elektroni-elektroni-vuorovaikutus ei näytä muuttavan mitään niistä päätuloksista joita on esitetty edellä. Erityisesti kiteiden energiakaistarakenne säilyy, vaikka sitä kuvaavat parametrit (esim. efektiivinen massa) muuttuvatkin elektroni-elektroni-vuorovaikutusten takia.

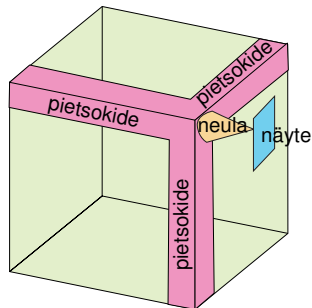
## 5. Kokeellisia tutkimusmenetelmiä

Edellä oli jo puhetta diffraktiosta kiderakenteen tutkimuksessa sekä spektroskopiasta energiarakenteen tutkimuksessa. Tässä muutamia uudehkoja tutkimusmenetelmiä.

Tunnelointimikroskoopilla (scanning tunneling microscope) tarkoitetaan ohutta metallista neulaa, jota voidaan liikuttaa tutkittavan pinnan läheisyydessä. Parhaassa tapauksessa neulan kärki on sellainen, että yksi atomi on ulompana kuin muut. Neula tuodaan alle nanometrinen etäisyydelle johtavasta tutkittavasta pinnasta, ja niiden välille kytketään jännite. Elektronit pääsevät tunneloitumaan kärjen ja näytteen välillä, josta syntyvä sähkövirta voidaan mitata. Virta riippuu eksponentiaalisesti neulan ja pinnan välisestä etäisyydestä. Rekisteröimällä virta samalla kun neulaa kuljetetaan pinnan suuntaisesti, saadaan virtakuva pinnasta. Parhaassa tapauksessa saavutetaan atomitason resoluutio (kuva sivulla 3).



Olellaista laitteen toiminnalle on miten liikuttaa neulaa värinättömästi atomimittakaavassa.



Pietsokide muuttaa muotoaan kun se asetetaan sähkökenttään. Kolmella pietsokiteellä voidaan ohjata neulaa kaikissa suunnissa.

Läheistä sukua tunnelointimikroskoopille on atomivoimamikroskooppi (atomic force microscope). Siinä ohutta kärkeä painetaan heikosti pintaa vastaan. Samalla kun liikutaan pinnan suuntaisesti, luetaan kärjen tukivarren taipuma. (Harjoitustehtävänä arvioitiin kahden atomin väliseen voimaan liittyvä jousivakio. Neulaa painetaan saman suuruusluokan jousivakiolla.) Atomivoimamikroskooppi soveltuu myös eristeiden tutkimiseen.

## 6. Magnetismi

Aloitetaan tarkastelemalla magnetismin liittyviä suureita. Magneettinen momentti  $\mu$  määritellään virtasilmukassa kiertävänä virtana  $I$  kertaa silmukan pinta-ala  $A$ :  $\mu = IA$ . Magneettisen momentin suunta on virtasilmukan tasoa vastaan kohtisuorassa. Magneettiseen momenttiin liittyy ulkoisessa magneettikentässä  $B$  energia

$$E_m = -\mathbf{B} \cdot \boldsymbol{\mu}. \quad (109)$$

Tarkastellaan elektronin rataliikettä atomissa. Yksinkertaisuuden vuoksi oletetaan ympyräliike säteellä  $r$  ja nopeudella  $v$ , mutta lopputulos (111) on yleisempi. Ajatellaan kiertävän elektronin muodostavan virran  $I = -ev$ , jossa taajuus  $\nu = v/2\pi r$ . Magneettiseksi momentiksi saadaan

$$\boldsymbol{\mu} = -\frac{1}{2}evr = -\frac{e}{2m}\mathbf{L}, \quad (110)$$

missä kulmaliikemäärä  $L = mrv$ . Saatua tulos voidaan kirjoittaa vektorimuodossa

$$\boldsymbol{\mu} = -\frac{e}{2m}\mathbf{L}. \quad (111)$$

Siis elektronien rataliikkeeseen liittyy magneettinen momentti, joka on verrannollinen kulmaliikemäärään. Sen lisäksi elektronilla on sisäiseen liikkeeseen liittyvä kulmaliikemäärä  $S$ , jota kutsutaan spiniksi. Myös spiniin liittyy magneettinen momentti

$$\boldsymbol{\mu} = -g\frac{e}{2m}\mathbf{S}, \quad (112)$$

missä  $g$ -tekijä  $g = 2.002319304364 \approx 2$ . (Tämä arvo voidaan ymmärtää kvanttielektrodynamiikan teorian avulla, johon ei tässä mennä.)

Tarkastellaan elektronin energiatasoa atomissa, joka on magneettikentässä. Kvanttimekaniikan mukaan  $L$ :n ja  $S$ :n komponentti magneettikentän suunnassa voi saada vain diskreettejä arvoja. Kun valitaan  $z$ -akseli kentän suuntaan, pätee

$$L_z = m_l \hbar, \quad S_z = m_s \hbar, \quad (113)$$

missä

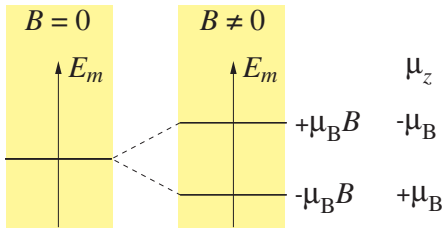
$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l, \quad m_s = \pm \frac{1}{2}. \quad (114)$$

Tällöin magneettinen energia (109) voi saada arvot

$$E_m = (m_l + gm_s)\mu_B B, \quad (115)$$

missä on määritelty *Bohrin magnetoni*  $\mu_B = e\hbar/2m = 9.274 \times 10^{-24}$  J/T. Seuraavassa rajoitutaan tapaukseen  $l = 0$ , jota vastaavat energiatasot ja  $\mu_z$ -arvot on esitetty kuvassa.





Kun  $B = 0$ , ovat elektronin energiatasot kahdesti degeneroituneet. Magneettikentässä nämä eroavat energialla  $2\mu_B B$ . Nähdään että tämä energia-ero on yleensä varsin pieni sillä  $\mu_B = 5.8 \times 10^{-5}$  eV/T, siis yhden teslan kentässä (joka on jo hyvin iso kenttä, maan magneettikenttä  $< 65 \mu\text{T}$ ) energiaero  $\sim 10^{-4}$  eV.

Tarkastellaan nyt muutamia erikoistapauksia kiinteiden aineiden magnetismista.

### Eriste

Tutkitaan puhdasta eristemateriaalia. Siinä kaikki kaistat ovat täynnä tai tyhjiä. Täydessä kaistassa elektronien kaikki magneettiset tilat ovat yhtäläillä täynnä, joten niiden magneettiset momentit kumoavat toisensa. Tästä (ja siitä että eristeen energiarako on paljon suurempi kuin  $E_m$ ) seuraa, että elektronien spineistä ja rataliikkeestä ei synny magneettista momenttia. Pieni magneettinen momentti syntyy kuitenkin siitä, että magneettikenttä hieman muuttaa elektronien kiertonopeutta aineen atomeissa. Tutkimatta asiaa tarkemmin todetaan, että tästä aiheutuu heikko *diamagnetismi*, missä magneettinen momentti on vastakkaiseen suuntaan kuin ulkoinen kenttä.

### Paramagneettinen ioni

Tutkitaan eristeessä olevaa yhtä epäpuhtausatomia. Oletetaan että atomilla täyden kuoren lisäksi on yksi elektroni, jolla on vain spiniin liittyvä magneettinen momentti,  $\mu_z = \pm\mu_B$  ja energia  $E_m = \mp\mu_B B$ . Näiden kahden tilan todennäköisyys lämpötilassa  $T$  noudattaa Gibbssin jakaumaa (31), jonka mukaan tilojen todennäköisyydet ovat

$$p = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_m} = \frac{1}{Z} e^{\pm\beta\mu_B B}, \quad (116)$$

missä  $Z = e^{\beta\mu_B B} + e^{-\beta\mu_B B}$  ja  $\beta = 1/k_B T$ . Tällöin saadaan magneettisen momentin odotusarvoksi

$$\begin{aligned} \langle \mu_z \rangle &= \frac{\mu_B e^{\beta\mu_B B} - \mu_B e^{-\beta\mu_B B}}{e^{\beta\mu_B B} + e^{-\beta\mu_B B}} \\ &= \mu_B \tanh \frac{\mu_B B}{k_B T}. \end{aligned} \quad (117)$$

Käytännössä  $\mu_B B \ll k_B T$ . Koska  $\tanh x \approx x$  kun  $x \ll 1$ , saadaan

$$\langle \mu_z \rangle = \frac{\mu_B^2 B}{k_B T}. \quad (118)$$

Magnetoituma  $M$  määritellään kappaleen magneettisena momenttina tilavuutta kohti. Magneettinen susceptibiliteetti  $\chi$  määritellään kaavalla

$$M = \chi \frac{B}{\mu_0}. \quad (119)$$

Merkitään  $n_{\text{ioni}}$ :llä ionien määrä tilavuutta kohti niin saadaan  $M = n_{\text{ioni}} \langle \mu_z \rangle$  ja kaavoista (118) ja (119)

$$\chi = \frac{\mu_0 \mu_B^2 n_{\text{ioni}}}{k_B T}. \quad (120)$$

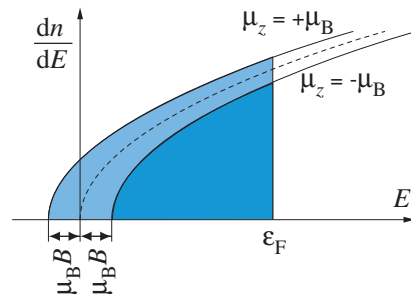
Tämä riippuu lämpötilasta kuten  $1/T$ , mikä on *Curien laki*.

### Johtavuuselektronit

Vapaiden elektronien energiatasojen tiheys  $g(E)$  (64) laskettiin edellä. Kun elektronit ovat magneettikentässä, siirtyvät energiatasot joilla magneettinen momentti on “ylös” ( $\uparrow$ :  $\mu_z = +\mu_B$ ) alemmaksi energiassa. Vastaavasti tasot joissa magneettinen momentti on “alas” siirtyvät ylemmäksi energiassa. Tästä seuraa, että kummassakin tapauksessa energiatasojen tiheydet ovat siirtyneet,

$$\begin{aligned} \frac{dn_{\uparrow}}{dE} &= \frac{1}{2} g(E + \mu_B B) \\ \frac{dn_{\downarrow}}{dE} &= \frac{1}{2} g(E - \mu_B B). \end{aligned} \quad (121)$$

Tasapainotilassa nämä tasot täyttyvät kuvan mukaisesti



Kokonaismagnetoituma saadaan laskemalla kaikkien täytettyjen tasojen magneettiset momentit,

$$M = \mu_B \int_{-\mu_B B}^{\epsilon_F} \frac{dn_{\uparrow}}{dE} dE - \mu_B \int_{\mu_B B}^{\epsilon_F} \frac{dn_{\downarrow}}{dE} dE \quad (122)$$

Kuvasta voi päätellä, että tämä vastaa vaaleammalla varjostetun alueen pinta-alaa. Laskemalla kaavasta tai päättelemällä geometrisesti saadaan

$$\begin{aligned} M &\approx \mu_B 2\mu_B B \frac{1}{2} g(\epsilon_F) \\ &= \mu_B^2 g(\epsilon_F) B, \end{aligned} \quad (123)$$

kun  $\mu_B B \ll \epsilon_F$ . Tästä saadaan susceptibiliteetiksi

$$\chi = \mu_0 \mu_B^2 g(\epsilon_F) = \frac{3\mu_0 \mu_B^2 n_e}{2\epsilon_F}. \quad (124)$$

Tässä on viimeisessä muodossa on käytetty kaavaa  $g(\epsilon_F) = 3n_e/2\epsilon_F$ , jonka voi johtaa kaavoista (64) ja (66). Saatua efektiä kutsutaan *Paulin paramagnetismiksi*. Se on oleellisesti riippumaton lämpötilasta.

On kiinnostavaa verrata kaavoja (120) ja (124). Olettaen  $n_{\text{ioni}} \sim n_e$ , on ionien paramagnetismi tekijällä  $\sim \epsilon_F/k_B T \sim 100$  suurempi. Paulin paramagnetismi on varsin heikko ilmiö,  $\chi \sim 10^{-5}$ .

Jotta saataisiin käsitys  $\chi$ :n suuruuden merkityksestä, muistetaan sähköopista, että magneettikenttä  $\mathbf{B}$  syntyy summuna magnetoivasta kentästä  $\mathbf{H}$  ja magnetoitumasta  $\mathbf{M}$ :

$$\frac{1}{\mu_0}\mathbf{B} = \mathbf{H} + \mathbf{M}. \quad (125)$$

Silloin kun näyte ei ole paikalla ( $\mathbf{M} = 0$ ) saadaan tästä  $\mathbf{B} = \mu_0\mathbf{H}$ , joka voidaan ymmärtää ulkoisena magneettikenttänä, joka syntyy esimerkiksi kelassa kulkevasta virrasta. Kun näyte tuodaan paikalle,  $\mathbf{H}$  ei muutu (olettaen kentät paikasta riippumattomiksi). Tällöin saadaan kaavoista (119) ja (125)

$$\mathbf{B} = \frac{\mu_0\mathbf{H}}{1 - \chi}. \quad (126)$$

Nähdään että  $\mathbf{B}$ :n muutos on pieni, kun  $\chi \ll 1$ .

Edellä mainittu diamagnetismi (joka esiintyy sekä eristeissä että metalleissa) on samaa suuruusluokkaa kuin Paulin paramagnetismi, mutta se on vastakkaisuuntainen,  $\chi \sim -10^{-5}$ , joten niiden yhteisvaikutus voi metallista riippuen olla kumman merkinen tahansa.

## Ferromagnetismi

Ferromagnetismissa atomaariset magneettiset momentit ovat järjestäytyneet samansuuntaisiksi. Tästä aiheutuva magnetoituma on yleisesti paljon suurempi kuin dia- tai paramagnetismissä. Ferromagnetismia esiintyy joissakin alkuainemetalleissa ja yhdisteissä ns. Curie-lämpötilan  $T_c$  alapuolella.

materiaali	$T_c$ (K)	tyyppi
Fe	1043	ferromagneetti
Co	1388	ferromagneetti
Ni	627	ferromagneetti
Cr	311	antiferromagneetti
NiO	600	antiferromagneetti
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (magnetiitti)	853	ferrimagneetti

Ferromagneetissa atomaariset magneettiset momentit ovat suuntautuneet saman suuntaisiksi. Esiintyy myös antiferromagnetismia, missä atomaariset momentit eri atomeilla ovat vastakkaiset (esim. joka toisen nikkeliatomien momentti on "ylös" ja joka toisen "alas" NiO:ssa). Ferrimagneeteissa on myös erisuuntaisia momentteja, mutta ne ovat erisuuret eivätkä siten kumoa toisiaan. Keskitytään jatkossa vain ferromagnetismiin.

Tuntusi luonnolliselta ajatella, että ferromagnetismi johtuisi atomaaristen momenttien välisestä magneettisesta vuorovaikutuksesta, joten arvioidaan sitä. Magneettisen momentin  $\mu$  synnyttämän kentän voimakkuus  $B \sim \mu_0\mu/4\pi r^3$ . Kahden etäisyydellä  $a \sim 0.3$  nm olevan spinin magneettinen vuorovaikutusenergia on siten suuruusluokkaa  $\mu_0\mu_B^2/4\pi a^3$ . Tämä vastaa termistä energiaa 0.02 kelvinin lämpötilassa. Tämä on aivan liian heikko vuorovaikutus selittämään ferromagnetismia.

Ainoa ja luonnollinen selitys ferromagnetismille on, että se aiheutuu samoista syistä kuin esim. kovalentti sidos. Tätä sanotaan *vaihtovuorovaikutukseksi* (exchange interaction). Olennaiset ainekset siinä ovat Coulombin vuorovaikutus elektronien välillä ja Paulin kieltoääntö, joka estää kahta elektronia olemasta samassa energiatasossa. (Huomaa että Coulombin vuorovaikutus ei riipu elektronien spineistä, joten spin tulee mukaan ainoastaan Paulin kieltoääntön kautta. Sana "vaihto" tulee siitä että Paulin kieltoääntö voidaan ilmaista aaltofunktion symmetriana elektronien paikkoja vaihdettaessa.)

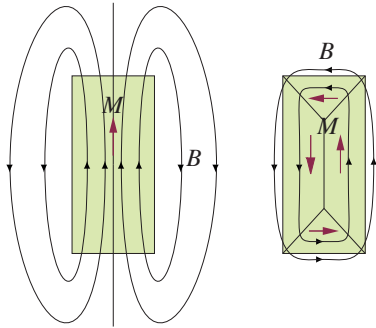
Ferromagnetismin syntymekanismia voidaan valaista sillä miten elektronit järjestyvät yksinäisessä atomissa (siis atomissa jonka lähellä ei ole muita atomeja). Tätä on käsitelty atomifysiikan kursilla ja siksi tässä vain lyhyesti. Atomissa on orbitaaleja, jotka täyttävät järjestyksessä 1s, 2s, 2p jne. joihin vastaavasti mahtuu 2, 2, 6 jne. elektronia. Heliumissa 1s orbitaalilla on kaksi elektronia, joiden spinit (Paulin kieltoääntön mukaan) ovat vastakkaiset, ja heliumatomin spin on siten nolla. Sama pätee berylliumiin, jonka neljä elektronia täyttävät orbitaalit 1s ja 2s. 2p-orbitaalien täyttäminen tapahtuu niin että spin on niin iso kuin Paulin kieltoääntö sallii (tämä tunnetaan ensimmäisenä Hundin sääntönä). Siis kuuden ja seitsemän elektronin atomissa elektronit asettuvat niin että p-orbitaalien elektronien spinit ovat saman suuntaiset. (Kahdeksan elektronin atomissa kolmella p-elektronilla on spin samaan suuntaan mutta yksi joutuu olemaan vastakkaiseen suuntaan. Entä yhdeksän ja kymmenen elektronin tapauksessa?) Jos elektronit eivät vuorovaikuttaisi keskenään, voisivat p-orbitaalit täytyä missä järjestyksessä tahansa sillä kaikilla on sama energia (olettaen että ulkoista kenttää ei ole). Voidaan osoittaa että p-elektroninen välisestä Coulombin repulsiosta aiheutuva energia on pienempi silloin kun elektronien spinit ovat samaan suuntaan. (Kvantitatiivisen teorian tekeminen tästä edellyttäisi Paulin kieltoääntön tarkempaa tutkimusta monen elektronin tapauksessa, johon ei tässä haluta mennä.) Väitetään siis että tietyissä tapauksissa elektronien spinit asettuvat samansuuntaisiksi johtuen Paulin kieltoääntöstä ja elektronien välisestä Coulombin repulsiosta.

Kiinteässä aineessa atomit ovat jatkuvassa kosketuksessa. On ilmeistä että samantyyppinen vaihtovuorovaikutus kuin atomissa voi toimia myös vierekkäisten atomien

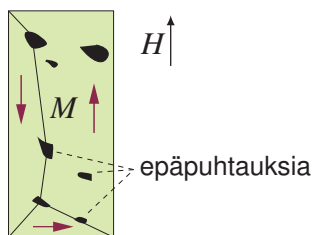
elektronien välillä, ja siten synnyttää ferromagneettisen tilan.

### Ferromagneettiset alueet

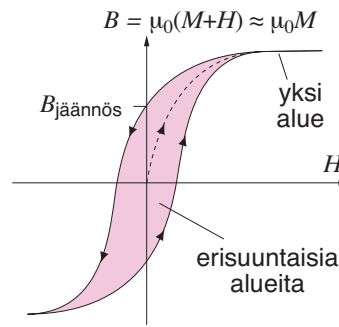
Vaikka magneettisella vuorovaikutuksella ei ole merkitystä ferromagneettisen järjestyksen synnylle atomitasolla, on sillä kuitenkin suuri vaikutus laajemmassa mittakaavassa.



Vasemman puoleisessa kuvassa koko kappale on magnetoitunut tasaisesti, ts.  $M$  ei ole paikan  $r$  funktio. Tästä aiheutuu kappaleen ulkopuolelle merkittävä kenttä, johon liittyy energiatiheys  $B^2/2\mu_0$ . Oikealla puolella kappale on jakautunut neljään *alueeseen* (domain). Kussakin alueessa magnetoituma on vakio. Alueiden välillä on rajapinta, jossa  $M(r)$ :n suunta kääntyy. Rajapinnassa energiatiheys on suurentunut koska vaihtovuorovaikutusenergia ei ole minimissään. Toisaalta kappaleen ulkopuolisen kentän energia on pienentynyt. Suurissa kappaleissa ulkopuolisen kentän energia on määräävämpi, joten niissä magnetoituma on pilkkoutunut alueiksi. Pienissä kappaleissa tilanne on päinvastainen, joten ne muodostuvat vain yhdestä alueesta.



Kun kappale asetetaan ulkoiseen magneettikenttään, pyrkivät kentän suuntaiset alueet kasvamaan, ja kappaleelle tulee nollasta poikkeava kokonaismagnetoituma. Aluerajat eivät kuitenkaan pääse liikkumaan vapaasti, vaan ne jäävät kiinni materiaalin epähomogeenisuuksiin. Tämän takia magnetoituma  $M$  ei ole magnetoivan kentän  $H$  yksikäsitteinen funktio, vaan siinä esiintyy hystereesiä.

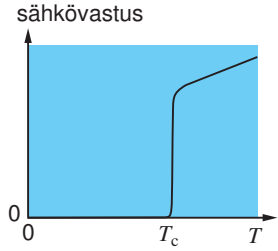


Muistutetaan vielä, että yksinkertaisimmassa tapauksessa  $H$  on suoraan verrannollinen sähkövirtaan kelassa, joka synnyttää ulkoisen kentän. (Katso sähkömagnetismin kurssi).

Kun magnetoiva kenttä poistetaan, jää kappaleeseen yleisesti nollasta poikkeava jäännöskenttä. Hyvällä kestomagneetilla tämä on mahdollisimman suuri. Kestomagneetilta siis edellytetään, että aluerajojen liike olisi mahdollisimman vähäistä. Tämä saadaan aikaan tekemällä materiaalista tahallisesti epähomogeenista.

## 7. Suprajohtavuus

Suprajohtavuudella tarkoitetaan ilmiötä, jossa sähköä johtavan materiaalin sähkövastus häviää tietyn lämpötilan alapuolella.



### Suprajohtavuuden esiintyminen

- useissa metallisissa alkuaineissa: Al, Nb, Sn, (ei kuitenkaan magneettisissa metalleissa, esim. Fe, Co, Ni, eikä jalometalleissa Cu, Ag, Au)
- useissa metalliseoksissa, esim. Nb-Ti
- joissakin yhdisteissä: Nb<sub>3</sub>Ge, MgB<sub>2</sub>, Y-Ba-Cu-O jne.

Lämpötilaa jonka alapuolella suprajohtavuus esiintyy kutsutaan *kriittiseksi lämpötilaksi*,  $T_c$ . Seuraavassa taulukossa on lueteltu kriittisiä lämpötiloja.

materiaali	$T_c$ (K)	$\mu_0 H_c(T=0)$ (mT)
Al	1.196	9.9
Hg	4.15	41
In	3.40	29.3
Pb	7.19	80.3
Nb	9.25	
Nb <sub>3</sub> Ge	23	
MgB <sub>2</sub>	39	
YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6+x</sub>	98	
Tl <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Ba <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	125	

### Ääretön johtavuus

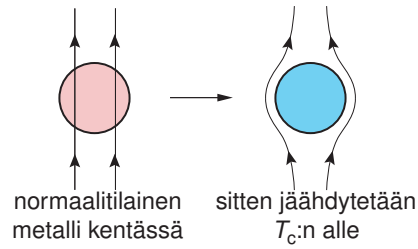
Normaalitilaisessa metallissa sähkövirta  $j$  on verrannollinen sähkökenttään  $\mathcal{E}$ :

$$j = \sigma \mathcal{E} \quad (99).$$

Kuten jo edellä todettiin, suprajohteissa  $\sigma = 1/\rho \rightarrow \infty$ .

### Meissner-ilmiö

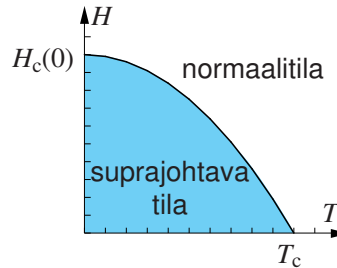
Ääretöntä johtavuutta perustavampi suprajohteiden ominaisuus ilmenee, kun normaalitilainen metalli on ensin magneettikentässä ja sitten se jäähdytetään supratilaan. Havaitaan, että magneettikenttä poistuu näytteestä, supratilassa  $\mathbf{B} \equiv 0$ . Tätä kutsutaan *Meissner-ilmiöksi*.



### Kriittinen kenttä

Meissner-ilmiö esiintyy vain, jos magneetoiva kenttä  $H$  ei ole liian suuri. Havaitaan, että normaali- ja supratilan välillä on olotilanmuutos kriittisessä kentässä  $H_c$ , jonka lämpötilariippuvuus on suurin piirtein

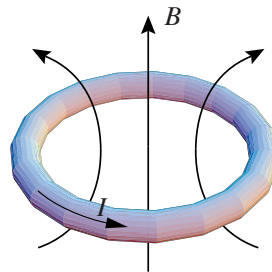
$$H_c(T) = H_c(0) \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^2 \right]. \quad (127)$$



### Pysyvät virrat ja vuon kvantittuminen

Asetetaan normaalitilainen rengas magneettikenttään joka on kohtisuorassa renkaan tasoa vastaan. Kun se jäähdytetään  $T_c$ :n alapuolelle, poistuu magneettikenttä suprajohteen sisältä, mutta renkaan läpi kulkee magneettivuo. Kun ulkoinen kenttä poistetaan, jää tämä magneettivuo muuttumattomaksi. Renkaaseen on siis indusoitunut pysyvä virta  $I$ , joka pitää yllä magneettikenttää  $\mathbf{B}$ . Lisäksi renkaan läpi kulkeva magneettivuo  $\Phi = \int d\mathbf{a} \cdot \mathbf{B}$  on kvantittunut: se on monikerta vuokvantista

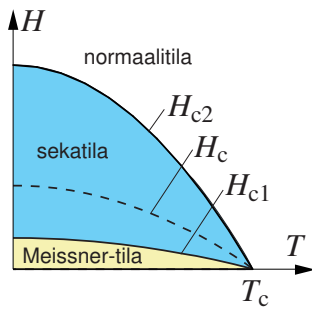
$$\Phi_0 = \frac{h}{2e} = 2.07 \times 10^{-15} \text{ Wb}. \quad (128)$$



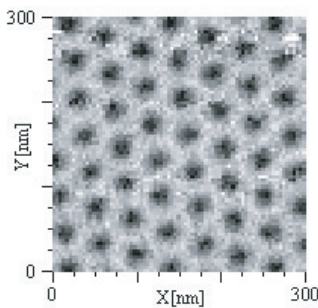
Maan magneettikenttä  $\sim 50 \mu\text{T}$  synnyttää yhden vuokvantin renkaaseen, jonka säde on  $\sim 4 \mu\text{m}$ .

### Toisen lajin suprajohtavuus

Joillakin suprajohteilla on normaali- ja Meissner-tilan välissä ns. sekatiila.



Sekatilassa magneettikenttä  $\mathbf{B}$  osittain tunkeutuu suprajohteeseen. Kenttä on keskittynyt vuoviivoille. Yksi vuoviiva vastaa yhtä vuokvanttia  $\Phi_0$ . Ohessa tunnelointimikroskooppikuva vuoviivoista, jotka muodostavat hilan. (NbSe<sub>2</sub>,  $T = 4.2$  K ja  $B = 1$  T, lähde: [http://dpmc.unige.ch/gr\\_fischer/](http://dpmc.unige.ch/gr_fischer/)).



Huomaa kuvan mittakaava  $300 \times 300$  nm<sup>2</sup>. Yksittäiset atomit ovat paljon tiheimässä kuin vuoviivat, eivätkä erotu kuvassa.

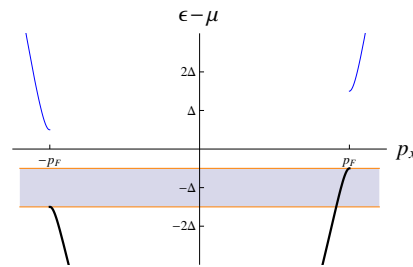
### Suprajohtavuuden teoria

Suprajohtavuus voidaan ymmärtää *BCS-teorian* avulla, jonka J. Bardeen, L. Cooper ja R. Schrieffer kehittivät 1957. Se koostuu kahdesta osasta.

- 1) Hilavärähtelyt aiheuttavat elektronien välille attraktiivisen vuorovaikutuksen. Joissain tapauksissa tämä on voimakkaampi kuin Coulombin vuorovaikutuksesta aiheutuva repulsio.
- 2) Attraktiivisen vuorovaikutuksen takia elektronit muodostavat heikosti sidottuja pareja. Nämä parit käyttäytyvät kuten bosonit (katso termofysiikan kurssi). Erityisesti Paulin kieltoeikäntö ei koske niitä, vaan suuri joukko pareja voi olla täsmälleen samassa paritilassa. Tosin sanoen kaikilla pareilla voi olla sama yhteinen kahden hiukkasen aaltofunktio  $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ . Koska suuri määrä pareja ( $\sim 10^{23}$ ) on samassa tilassa, sanotaan tätä tilaa *makroskooppiseksi aaltofunktioksi*.

Makroskooppiseen aaltofunktioon liittyy, että elektroneille syntyy energiarako Fermi-energiälle. Toisin kuin kiteen periodisesta potentiaalista aiheutuva energiarako (sivu 20), suprajohteen energiarako voi olla

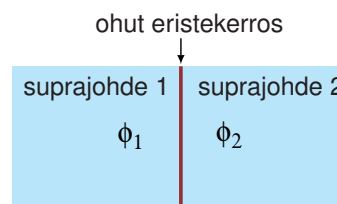
epäsymmetrinen niin, että se on korkeammalla energialla yhteen suuntaan liikkuvilla elektroneilla kuin vastakkaisuuntaan liikkuvilla.



Kuvassa varjostetulla energia-alueella olevat elektronit kulkevat oikealle synnyttäen sähkövirran. Toisin kuin normaalitilaisessa metallissa (sivu 24), ne eivät voi sirota vastakkaiseen suuntaan koska siellä ei ole tiloja samalla energia-alueella. Matalassa lämpötilassa tilat  $\epsilon - \mu > 0$  ovat tyhjiä ja eivät siten aiheuta sähkövirtaa. Näin syntyy häviötön virta, joka voidaan myös tulkita makroskooppisen aaltofunktion virtaavaksi tilaksi.

Vuon kvantittuminen arvoon  $n\Phi_0$  ( $n$  kokonaisluku) suprajohtavassa renkaassa on seurausta makroskooppisesta aaltofunktiosta  $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \propto e^{i\phi}$ , jossa vaihe  $\phi$  muuttuu  $2\pi n$  verran kun kierretään rengas.

### Josephsonin ilmiö



Tutkitaan kahta suprajohtetta, joiden välillä elektronit pääsevät tunneloitumaan ohuen eristekerroksen läpi. Liitoksen läpi kulkee virta, joka riippuu aaltofunktion vaiheista  $\phi_1$  ja  $\phi_2$  liitoksen eri puolilla kuten

$$I = I_0 \sin(\phi_2 - \phi_1). \quad (129)$$

Kun liitoksen yli kytketään vakiojännite  $V$ , muuttuu vaihe-ero  $\phi_2 - \phi_1$  kuten  $\phi_2 - \phi_1 = \omega t$ , missä

$$\omega = \frac{2eV}{\hbar} \quad (130)$$

(Tämän voi tulkita relaationa  $E = \hbar\omega$ , missä  $E = 2eV$  on energia, joka liittyy yhden parin siirtymiseen puolelta toiselle.) Sijoittamalla kaavaan (129) nähdään, että virta värähtelee taajuudella (130). Koska taajuus voidaan mitata tarkasti, tätä voidaan käyttää jännitstandardina. Esimerkiksi jännite 0.1 mV vastaa taajuutta  $\nu = \omega/2\pi \approx 48$  GHz.

## 8. Lopuksi

Tämä päättää kiinteän aineen fysiikan kurssin. Tässä muutama kokoava huomio.

Fysiikassa, ja kiinteän aineen fysiikassa erityisesti, pyritään ensin muodostamaan havaituille ilmiöille mahdollisimman yksinkertainen malli. Jos tämä ei ole riittävä, tarkennetaan mallia vähitellen. Samalla kun mallin tarkkuus lisääntyy, lisääntyy kuitenkin myös mallin monimutkaisuus.

Aluksi tarkasteltiin ideaalisia kiteitä, ja myös ensimmäiset mallit perustuvat niihin. Tarkempi tutkiskelu kuitenkin osoitti, että monissa ilmiöissä poikkeamat ideaalisesta rakenteesta ovat olennaisia. (Esim. metallien sähkönjohtavuus, puolijohteet, ferromagneettiset alueet.)

Suuri osa tarkasteluista tehtiin olettaen, että elektronien välillä ei ole vuorovaikutusta. Kuitenkin seuraavissa asioissa elektroni-elektroni-vuorovaikutus on olennainen: kovalentti sidos, ferromagnetismi ja suprajohdavuus.

## Liitteet

### A. Todennäköisyyslaskentaa

Fysiikassa tulee usein vastaan tapauksia, joissa ei voida varmuudella määrittää jonkin suureen arvoa. Usein kuitenkin voidaan päätellä todennäköisyyksiä suureen eri arvoille. Tarkastellaan tapausta jossa mahdolliset suureen arvot ovat diskreettejä,  $x_1, x_2, \dots, x_n$ , joita on  $n$  kappaletta. Todennäköisyyttä että saadaan arvo  $x_j$  merkitään  $p_j$ , missä  $j = 1, 2, \dots, n$ . Todennäköisyydet normalisoidaan niin että kaikkien mahdollisuuksien yhteenlaskettu todennäköisyys on yksi. Kaavana tämä on

$$\sum_{j=1}^n p_j = p_1 + p_2 + \dots + p_n = 1. \quad (131)$$

Esimerkiksi nopan heitossa mahdollisia arvoja  $x_j$  ovat 1, 2, 3, 4, 5 ja 6. Ideaalisessa nopassa kaikki todennäköisyydet  $p_j$  ( $j = 1, \dots, 6$ ) ovat yhtä suuret, jolloin  $p_j = 1/6$  on sama kaikille  $j$ . Tätä kutsutaan tasajakaumaksi. Viilatussa nopassa todennäköisyydet voivat olla eri suuria, esim.  $p_1 = 0.13$ ,  $p_2 = p_3 = p_4 = p_5 = 0.17$  ja  $p_6 = 0.23$ .

Määritellään suureen  $x$  odotusarvo  $\langle x \rangle$  kaavalla

$$\langle x \rangle = \sum_{j=1}^n x_j p_j, \quad (132)$$

siis kukin mahdollinen arvo  $x_j$  kerrotaan sen todennäköisyydellä ja lasketaan nämä yhteen. Esimerkiksi ideaaliselle nopalle saadaan tästä  $\langle x \rangle = 3.5$  ja yllä mainitulle viilatulle nopalle  $\langle x \rangle = 3.75$ . Tasajakaumassa odotusarvo on sama kuin keskiarvo  $\frac{1}{n} \sum_{j=1}^n x_j$ .

Edellä tarkasteltiin diskreettiä jakaumaa. Oletetaan että meillä onkin muuttuja  $x$ , joka voi saada mitä tahansa reaaliarvoja jollain välillä  $x_1 < x < x_2$ . Tällaiselle muuttujalle määritellään *todennäköisyystiheys*  $p(x)$ , mikä tarkoittaa että  $x$ :n arvo välillä  $(x, x + dx)$  esiintyy todennäköisyydellä  $p(x)dx$ . Todennäköisyystiheyden täytyy olla normitettu niin että kokonaistodennäköisyys on yksi, siis

$$\int_{x_1}^{x_2} p(x)dx = 1. \quad (133)$$

Tämä siis vastaa diskreetin jakauman kaavaa (131). Vastaten kaavaa (132) määritellään jatkuvan muuttujan  $x$  odotusarvo  $\langle x \rangle$  kaavalla

$$\langle x \rangle = \int_{x_1}^{x_2} xp(x)dx. \quad (134)$$

Voidaan määritellä myös mielivaltaisen funktion  $f(x)$  odotusarvo

$$\langle f(x) \rangle = \int_{x_1}^{x_2} f(x)p(x)dx. \quad (135)$$



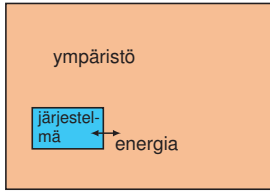
Gibbsin jakauma vastaa seuraavaan kysymykseen. Millä todennäköisyydellä fyysikaalinen järjestelmä on tilassa  $j$ , kun se on termisessä tasapainossa ympäristön kanssa, joka on lämpötilassa  $T$ . Gibbsin jakauman mukaan tilan todennäköisyys

$$p_j = \frac{1}{Z} e^{-E_j/k_B T}, \quad (136)$$

missä  $E_j$  on tilan  $j$  energia,  $T$  on absoluuttinen lämpötila ja  $k_B = 1.380658 \times 10^{-23}$  J/K on Boltzmannin vakio.  $Z$  on normalisointivakio, joka määräytyy ehdosta (131).

Energian odotusarvon laskeminen Gibbsin jakaumassa on esitetty kaavassa (35).

Gibbsin jakauma perustellaan termofysiikan kursseissa. Varsin suora johto löytyy myös kirjasta R.P. Feynman, Statistical physics, luku 1.1. Mainitaan tässä lyhyesti pääperiaatteet, joihin Gibbsin jakauman johto perustuu. Merkitään tutkittavan fyysikaalisen järjestelmän energiatiloja  $\psi_j$ , missä  $j$  on indeksi, joka käy läpi kaikki tilat. Tilan  $\psi_j$  energia on  $E_j$ .



Oletetaan että järjestelmä on kytketty ympäristöön. Ympäristön tiloja merkitään  $\psi_{\text{ymp},k}$ , missä tilat luetteloidaan indeksillä  $k$ , ja tilan energia on  $E_{\text{ymp},k}$ . Kutsutaan järjestelmää ja sen ympäristöä kokonaisuutena "suureksi järjestelmäksi" (SJ). Suuren järjestelmän tilat ovat tulomuotoa sen osien tiloista,  $\psi_{\text{SJ},j,k} = \psi_j \psi_{\text{ymp},k}$ . Suuren järjestelmän tilojen energia on  $E_{\text{SJ},j,k} \approx E_j + E_{\text{ymp},k}$ , kun oletetaan että järjestelmän ja sen ympäristön väliseen vuorovaikutukseen liittyvä energia on pieni. Energian säilymisen mukaan  $E_{\text{SJ},j,k}$  on vakio =  $E_{\text{SJ}}$ . Siksi liittyen järjestelmän tilaan  $j$ , vain sellaiset ympäristön tilat ovat mahdollisia joiden  $E_{\text{ymp},k} = E_{\text{SJ},j,k} - E_j = \text{vakio} - E_j$ . Esimerkein voidaan osoittaa, että jos ympäristö on suuri, riippuu sen tilojen määrä  $\gamma$  (sopivalla energiavälillä) eksponentiaalisesti ympäristön energiasta,  $\gamma \propto \exp(\beta E_{\text{ymp}})$ , missä  $\beta$  on jokin vakio. Olettaen kaikki suuren järjestelmän mahdolliset tilat yhtä todennäköisiksi päätellään tästä, että tutkittavan järjestelmän tilan  $j$  todennäköisyys on suoraan verrannollinen sitä vastaavaan ympäristön tilojen määrään, siis

$$p_j \propto \gamma \propto e^{\beta E_{\text{ymp}}} \propto e^{\beta(\text{vakio} - E_j)} \propto e^{-\beta E_j}. \quad (137)$$

Lopuksi olisi osoitettava miten kerroin  $\beta$  on yhteydessä lämpötilaan  $T$ . Tämä voidaan tehdä soveltamalla jakaumaa (137) johonkin tunnettuun lämpömittariin. Näistä helpoiten on teoreettisesti hallittavissa ideaalikaasulämpömittari, jossa lämpötila päätellään ideaalikaasun tilanyhtälöstä

$$PV = Nk_B T. \quad (138)$$

Tässä  $P$  on kaasun paine,  $V$  tilavuus ja  $N$  kaasumolekyylien lukumäärä. Tästä sovelluksesta voidaan päätellä  $\beta$ :lle lauseke  $\beta = 1/k_B T$ . ■

Fermi-jakauma vastaa seuraavaan kysymykseen, olettaen että elektronien väliset vuorovaikutukset ovat merkityksettömiä. Millä todennäköisyydellä energiatasossa, jonka energia on  $E$ , on elektroni, kun järjestelmä on termisessä tasapainossa lämpötilassa  $T$ . Fermi-jakauman mukaan taso on tyhjä todennäköisyydellä  $p_0 = 1 - f$  ja tasossa on elektroni todennäköisyydellä  $p_1 = f$ , missä

$$f = \frac{1}{e^{(E-\mu)/k_B T} + 1} \quad (139)$$

ja  $\mu$  on Fermi-tason energia. Kaavasta (132) saadaan että tason miehityksen odotusarvo on sama kuin  $f$ .

Fermi-jakauma voidaan johtaa seuraavasti. Tutkitaan kahta tilaa. Tilassa 1 elektroni on tutkittavassa järjestelmässä tasossa, jonka energia on  $E$ . Toisessa tilassa, jota merkitään nolalla, elektroni on poistunut tästä tasosta. Tilaa 0 varten oletetaan että järjestelmä on kytketty ympäristöön, joka pystyy ottamaan vastaan elektronin. Ympäristö siis toimii elektronivarastona. Merkitään elektronin energiaa ympäristössä  $\mu$ :llä. Sovellettaessa Gibbsin jakaumaa tiloihin 0 ja 1, saadaan todennäköisyys  $p_0 = (1/Z) \exp(-\beta\mu)$  sille että elektroni on ympäristössä ja todennäköisyys  $p_1 = (1/Z) \exp(-\beta E)$  sille että elektroni on järjestelmässä. Kaavasta (131) saadaan  $Z = \exp(-\beta E) + \exp(-\beta\mu)$ . Sieventämällä saadaan edellä väitetty tulos:  $p_0 = 1 - f$ ,  $p_1 = f$  ja  $f$  (139).

Kun järjestelmä ei ole aivan pieni, on siinä monia elektroneja ja tasoja. Tällöin oletus ulkopuolisesta elektronivarastosta ei ole enää tarpeellinen, sillä muut energiatasot toimivat kuten ne muodostaisivat elektronivaraston. ■

## B. Ryhmänopeus

Tarkastellaan aaltoa

$$\xi(x, t) = A \sin(kx - \omega t) = A \sin(k(x - \frac{\omega}{k}t)). \quad (140)$$

Piirtämällä tätä eri ajanhetkillä todetaan että se etenee nopeudella

$$v_{\text{vaihe}} = \frac{\omega}{k}, \quad (141)$$

mitä kutsutaan vaihenopeudeksi. Usein esiintyy tapaus jossa kulmataajuus  $\omega$  riippuu lineaarisesti aaltoluvusta,  $\omega = \text{vakio} \times k$ . Tällöin vaihenopeus  $v_{\text{vaihe}} = \text{vakio}$ . Toisin sanoen, kaikki aallot liikkuvat samalla nopeudella riippumatta niiden taajuudesta tai aallonpituudesta.

Usein kuitenkin esiintyy *dispersiota*, eli taajuuden riippuvuus aaltovektorista  $\omega(k)$  on monimutkaisempi funktio kuin lineaarinen riippuvuus. Tässä tapauksessa

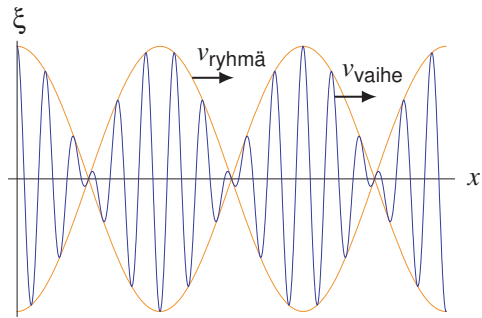
vaihenopeus (141) ei ole vakio, ja siten eri taajuiset aallot liikkuvat eri nopeuksilla. Tutkitaan tarkemmin tapausta jossa on yhdistetty kaksi eri aaltoa, joiden aaltoluvut  $k \pm \delta k$  ovat lähellä toisiaan. Saadaan

$$\xi = A \cos[(k + \delta k)x - (\omega + \delta \omega)t] + A \cos[(k - \delta k)x - (\omega - \delta \omega)t]. \quad (142)$$

Käyttämien trigonometrisia kaavoja tämä voidaan kirjoittaa

$$\xi = 2A \cos(kx - \omega t) \cos(\delta kx - \delta \omega t). \quad (143)$$

Tässä lyhytaaltoisen aallon ( $\lambda = 2\pi/k$ ) amplitudi on moduloitu pitkäaaltoisella aallolla ( $\lambda = 2\pi/\delta k$ ), ts. se esittää sarjaa aaltopaketteja joiden välillä on vain pientä aaltoilua.



Nyt moduloivan aallon nopeus antaa aaltopaketin nopeuden, jota kutsutaan *ryhmänopeudeksi*,

$$v_{ryhmä} = \frac{\delta \omega}{\delta k} \approx \frac{d\omega}{dk}. \quad (144)$$

### C. Kontaktipotentiali

Tarkastellaan johtavasta materiaalista koostuvaa kappaletta. Elektronien energiatasot kappaleessa ovat täyttyneet keskimäärin Fermi-tasoon  $\mu$  asti. Kahdessa toisistaan eristetyssä varausneutraalissa kappaleessa Fermi-tasot  $\mu_1$  ja  $\mu_2$  ovat yleisesti erisuuret, jos kappaleet ovat eri materiaalista. Tarkastellaan esimerkiksi tapausta  $\mu_1 > \mu_2$ . Kun nämä kappaleet yhdistetään sähköisesti toisiinsa, virtaa kappaleesta 1 elektroneja kappaleeseen 2 (koska ne siten pääsevät alempaan energiaan). Tämä saa aikaan kappaleessa 2 negatiivisen varauksen ja kappaleeseen 1 jää positiivinen varaus. Nämä varaukset ovat keskittyneet kappaleiden rajapintaan alla olevan kuvan osoittamalla tavalla. (Sähköopista tiedetään että johtavassa kappaleessa varaustiheys on nolasta poikkeava vain kappaleen pinnalla.) Tästä varaustiheydestä  $\rho(\mathbf{r})$  aiheutuu sähkökenttä  $\mathcal{E}(\mathbf{r})$  ja sähköinen potentiaali  $V(\mathbf{r})$  sähköopista tuttujen kaavojen

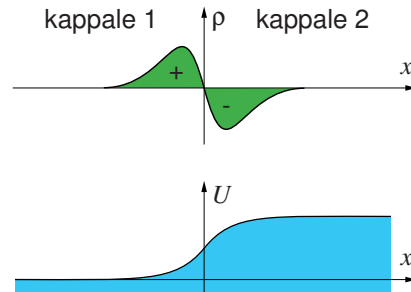
$$\nabla \cdot \mathcal{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0}, \quad \mathcal{E} = -\nabla V \quad (145)$$

mukaan. Sähköisestä potentiaalista  $V$  aiheutuu elektronille potentiaali  $U$ , joka on elektronin varaus kertaa  $V$ , siis  $U = -eV$ . Olettamalla että materiaalien rajapinnassa varaustiheydet ja potentiaalit riippuvat vain

rajapintaa vastaan kohtisuorasta koordinaatista  $x$ , saadaan edellä olevia kaavoja yhdistelemällä

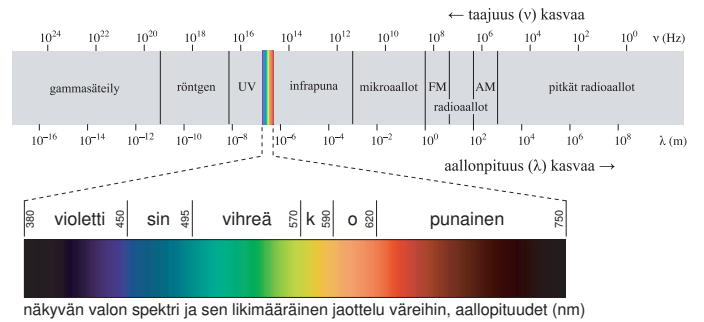
$$\frac{d^2 U(x)}{dx^2} = \frac{e}{\epsilon_0} \rho(x). \quad (146)$$

Tästä voidaan päätellä että  $U(x)$  on kvalitatiivisesti oheisen kuvan mukainen.



Todetaan että elektronien virtauksen takia elektronien potentiaalienergia kappaleessa 2 kasvaa (kappaleeseen 1 verrattuna). Tämä potentiaali täytyy lisätä elektronien energiaan. Siten kaikki luvussa "Elektronirakenne" esitetyt elektronienergiat (energiakaistat, epäpuhtaustasot ja Fermi-taso) nousevat energiassa ylemmäksi kappaleessa 2. Elektroneja virtaa kappaleeseen 2 niin kauan kunnes sen Fermi-taso on noussut samalle energialle kuin kappaleessa 1, jolloin saavutetaan tasapainotilanne (elektronien virtaukset molempiin suuntiin kumoavat toisensa). Potentiaalın  $U$  eroa kappaleissa 1 ja 2 kutsutaan *kontaktipotentialiksi*. Yllä olevasta  $U(x)$ :n kuvasta voidaan myös ymmärtää energiakaistojen taipuminen rajapinnan lähellä.

### D. Sähkömagneettisen säteilyn spektri



(kuva editoitu wikipediasta 1 2) Kuvan värit ovat suuntaa antavia sillä kolmivärinäyttö tai -tulostus ei pysty tarkasti tuottamaan spektrivärejä.