

Eðlisfræði þéttefnis I:

Frjálsar rafeindir í þéttefni

Kafla 6

Jón Tómas Guðmundsson

tumi@hi.is

6. vika haust 2017

Einnar-rafeindar nálgunin

- Eiginleikum þéttefnis má skipta upp í hreyfifræði titrings og rafeiginleika
- Þá er hreyfifræði hins þunga kjarna (ásamt fast bundnum rafeindum) byggð á staðsetningu kjarnans með tíma-óháðu mætti
- Rafeindirnar, vegna hins litla massa, fylgja kjörnunum samtímis
- Frá rafeindakerfinu séð færast kjarninn mjög hægt og má líta á sem kyrrstæða
- Þetta er nefnt **óvermna nálgunin** (e. adiabatic approximation)

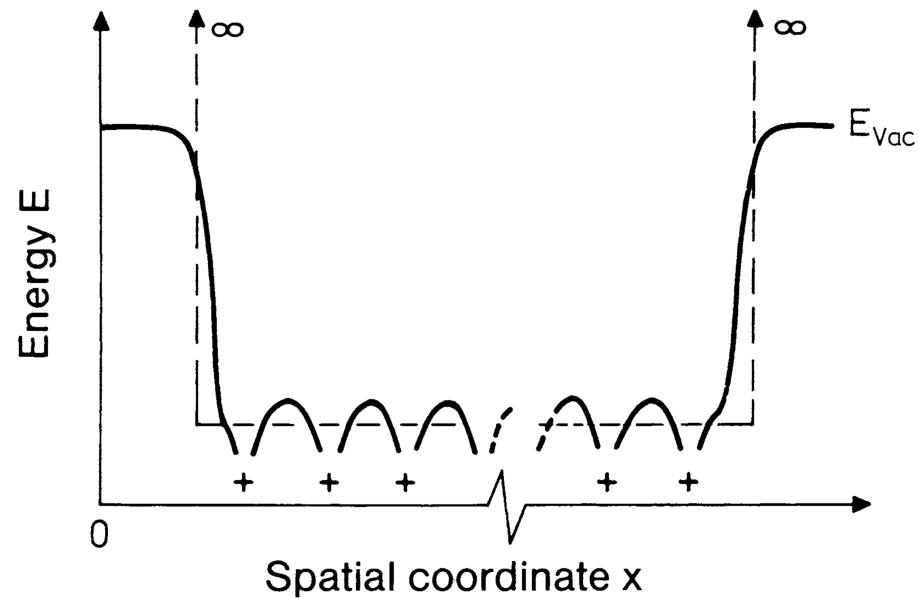
Einnar-rafeindar nálgunin

- Í óvermnu nálguninni má finna örvuð ástönd í rafeindakerfinu í stöðugu mætti jákvætt hlaðinna kjarna sem er raðað lotubundið
- Þegar þetta er gert þá er litið framhjá víxlverkun vegna hreyfingar frumeindanna og annarra rafeinda í kristallinum
- Til að taka tillit til rafeindaflutnings í kristallinum þarf að innleiða víxlverkun rafeindar og grindar sem truflun
- En jafnvel með þessari nálgun verður að leysa Schrödinger jöfnuna fyrir um 10^{23} rafeindir (sem líka víxlverka hver við aðra) í lotubundnu æstæðu mætti

Einnar-rafeindar nálgunin

- Það þarf því að einfalda þetta frekar
- Gert er ráð fyrir einfaldri rafeind í virku lotubundnu og tímaóháðu mætti
- Mættið kemur til vegna kyrrstæðra kjarna og allra hinna rafeindanna
- Þessar rafeindir skýla hleðslu kjarnanna að verulegu leiti
- Þetta er nefnt einnar rafeindar nálgunin og þá er litið framhjá öllum refinda-rafeinda víxlverkunum

Einnar-rafeindar nálgunin



Frá Ibach and Lüth (2009)

- Mætti sem rafeinda sér í lotubundnum kristalli vegna jákvætt hlaðinna kjarna
- Fyrir þessa einu rafeind í þessu mætti er Schrödinger jafnan leyst og fundin skammtaástand

Frjálsar rafeindir í óendanlegum mættisbrunni

- Tímaóháða Schrödingerjafnan fyrir rafeind í einnar-rafeindarnálguninni og í óendanlega djúpum mættisbrunni er

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = E'\psi(\mathbf{r})$$

þar sem mættið er

$$V(x, y, z) = \begin{cases} V_0 = \text{fasti} & \text{ef } 0 \leq x, y, z \leq L \\ \infty & \text{annars} \end{cases}$$

Frjálsar rafeindir í óendanlegum mættisbrunni

- Ef $E = E' - V_0$ verður þetta

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r})$$

og vegna hins óendanlega háa þröskulds geta rafeindirnar ekki yfirgefið kristallinn

- Þetta leiðir til fastra jaðarskilyrða

$$\psi = 0 \text{ ef } x = 0 \text{ og } L, y = 0 \text{ og } L, z = 0 \text{ og } L$$

- Rafeindin hlýtur að vera einhversstaðar í mættisbrunninum og

$$\int_{\text{box}} d\mathbf{r}\psi^*(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = 1$$

Frjálsar rafeindir í óendanlegum mættisbrunni

- Ef jafnan er leyst að gefnum þessum jaðarskilyrðum þá er

$$\psi(\mathbf{r}) = \left(\frac{2}{L}\right)^{3/2} \sin k_x x \sin k_y y \sin k_z z$$

og möguleg orkustig

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$$

- Þessi orka er eins og vænst var fyrir frjálsa rafeind (de Broglie sambandið) þó þannig að skilyrðið $\psi = 0$ við $x, y, x = L$ leiðir til

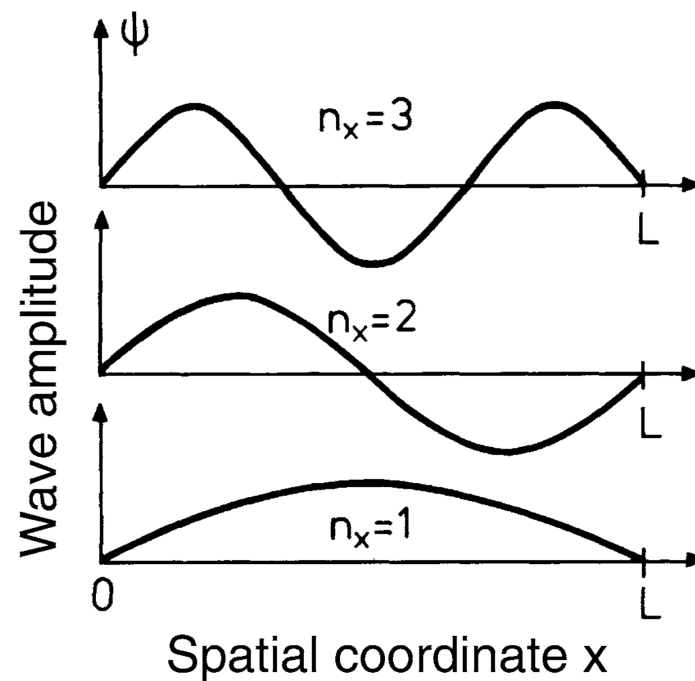
$$k_x = \frac{\pi}{L} n_x, \quad k_y = \frac{\pi}{L} n_y, \quad k_z = \frac{\pi}{L} n_z$$

með $n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots$

Frjálsar rafeindir í óendanlegum mættisbrunni

- Lausnir þar sem n_x, n_y eða $n_z = 0$ er ekki hægt að norma og því verður að útiloka þær
- Neikvæðir bylgjuvigrar gefa engar nýjar línulega óháðar lausnir
- Möguleg ástönd rafeindar í þrívíðum óendanlegum mættisbrunni (standbylgjur) má lista með skammtatölunni (n_x, n_y, n_z) eða tilsvareandi bylgjuvigrari (k_x, k_y, k_z)

Frjálsar rafeindir í óendanlegum mættisbrunni



Frá Ibach and Lüth (2009)

- Fyrstu þrjú bylgjuformin fyrir frjálsa rafeind í mættisbrunni af lengd L í x -stefnu

Frjálsar rafeindir í óendanlegum mættisbrunni

- Leyfð gildi í þrívíðu bylgjuvigrarúmi gefa fastorkuyfirborð

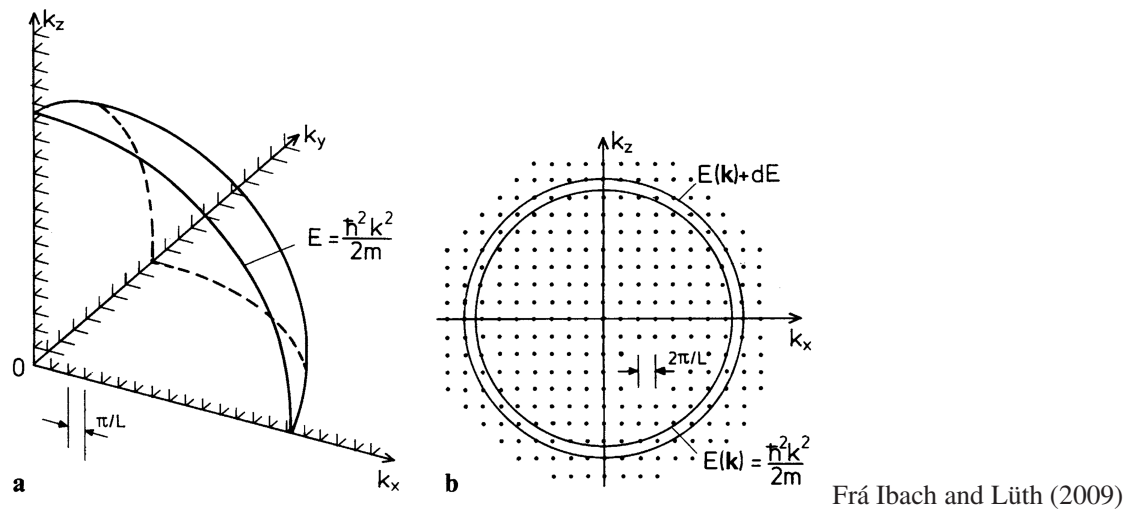
$$E = \frac{\hbar k^2}{2m} = \text{fasti}$$

sem eru kúlulaga

- Fyrir föst jaðarskilyrði eru möguleg k-gildi bundin við jákvæðan áttung k-rúmsins
- Sérhvert ástand svarar til rúmmáls

$$V_{\mathbf{k}} = \left(\frac{\pi}{L}\right)^3$$

Frjálsar rafeindir í óendanlegum mættisbrunni



- Ástönd rafeinda í óendanlega djúpum mættisbrunni
- Fyrir föst jaðarskilyrði liggja öll ástöndin í áttungi og hafa aðskilnað π/L
- Fyrir lotubundin jaðarskilyrði spanna leyfð ástönd allt \mathbf{k} -rúmið en aðskilnaður er nú $2\pi/L$

Frjálsar rafeindir í óendanlegum mættisbrunni

- Til að finna ástandsþéttleika er skoðað rúmmál þunnrar skeljar í áttungi sem takmarkast af orkuyfirborðinu $E(k)$ og $E(k) + dE$ og deilum með rúmmálinu $V_{\mathbf{k}}$ fyrir einn \mathbf{k} -punkt

$$dZ' = \frac{1}{8} \frac{4\pi k^2 dk}{\left(\frac{\pi}{L}\right)^3}$$

og þar sem

$$dE = \frac{\hbar^2 k}{m} dk$$

er fjöldi ástanda á rúmmálseiningu í kristallinum

$$dZ = \frac{(2m)^{3/2}}{4\pi^2 \hbar^3} E^{1/2} dE$$

Frjálsar rafeindir í óendanlegum mættisbrunni

- Við höfum fram til þessa litið framhjá spuna rafeindarinnar, sérhver \mathbf{k} -punktur lýsir tveimur mögulegum ástöndum er spuni er tekinn með
- Ástandsþéttleikinn

$$D(E) = \frac{dZ}{dE} = \frac{(2m)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3} E^{1/2}$$

er gjarnan gefinn í $\text{cm}^{-3} \text{eV}^{-1}$

- Sami ástandsþéttleiki og samskonar jöfnur lýsa stórsæjum eiginleikum kristalls sem eru fundnar með lotubundnum jaðarskilyrðum

$$\psi(x + L, y + L, z + L) = \psi(x, y, z)$$

Frjálsar rafeindir í óendanlegum mættisbrunni

- Þetta skilyrði leiðir til rafeindabylgju

$$\psi(\mathbf{r}) = \left(\frac{1}{L}\right)^{3/2} \exp[j\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}]$$

- Hér hafa bæði jákvæð og neikvæð stefna k -gilda línulega óháðar lausnir og lausnina með $\mathbf{k} = 0$ má norma
- Möguleg ástönd geta tekið gildin

$$k_x = 0, \pm 2\pi/L, \pm 4\pi/L, \dots, \pm 2\pi n_x/L$$

$$k_y = 0, \pm 2\pi/L, \pm 4\pi/L, \dots, \pm 2\pi n_y/L$$

$$k_z = 0, \pm 2\pi/L, \pm 4\pi/L, \dots, \pm 2\pi n_z/L$$

Frjálsar rafeindir í óendanlegum mættisbrunni

- Aðskilnaður nágranna er nú $2\pi/L$ og rúmmál hvers punkts

$$\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3 = 8V_k$$

- Í stað $\mathbf{k} = \text{fasti rúm}$ verður nú að gera ráð fyrir öllu rúmhorninu 4π þegar ástandsþéttleikinn er fundinn
- Við höfum

$$\mathcal{E}_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$$

og stærð bylgjuvigurs tengist bylgjulengdinni samkvæmt

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

Frjálsar rafeindir í óendanlegum mættisbrunni

- Skriðþunga má tákna í skammtafræði með virkjanum

$$\mathbf{p} = -j\hbar\nabla$$

og

$$p\psi_k(\mathbf{r}) = -j\hbar\nabla\psi_k(\mathbf{r}) = \hbar\mathbf{k}\psi_k(\mathbf{r})$$

svo að planbylgjan ψ_k er eigenfall skriðþunga með eigingildi $\hbar\mathbf{k}$

- Hraði agnar á líkindasvæðinu \mathbf{k} er þá gefinn með

$$\mathbf{v} = \frac{\hbar\mathbf{k}}{m}$$

- Í kerfi N frjálsra rafeinda í grunnástandi er fylltum brautum lýst með punktum innan kúlu í \mathbf{k} -rúminu

Frjálsar rafeindir í óendanlegum mættisbrunni

- Orkan á yfirborði kúlunnar er Fermi orkan; og bylgjuvigrarnir við Fermi yfirborðið hafa stærðina k_F þannig að

$$\mathcal{E}_F = \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2$$

- Við vitum að það er einn leyfður bylgjuvigur – það er eitt tiltekið þrístígg skammta talna k_x, k_y, k_z – fyrir rúmmálið $(2\pi/L)^3$ í k -rúminu

Frjálsar rafeindir í óendanlegum mættisbrunni

- Þannig að fyrir kúlu af rúmmáli $4\pi k_F^3/3$ er heildar fjöldi brauta

$$2 \frac{4\pi k_F^3/3}{(2\pi/L)^3} = \frac{V}{3\pi^2} k_F^3 = N$$

og stuðullinn 2 stafar af því að það eru tvö leyfð gildi fyrir m_s , spunaskammtatöluna, fyrir hvert leyft k þá er

$$k_F = \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{1/3}$$

sem er eingöngu háð agnaþéttleika

- Þá verður

$$\mathcal{E}_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{2/3}$$

sem tengir Fermiorkuna við rafeindaþéttleika N/V

Frjálsar rafeindir í óendanlegum mættisbrunni

- Hraði rafeinda við Fermiyfirborðið er

$$v_F = \left(\frac{\hbar k_F}{m} \right) = \left(\frac{\hbar}{m} \right) \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{1/3}$$

og Fermi hitastigið

$$T_F = \frac{\mathcal{E}_F}{k_B}$$

⇒ Dæmi 6.1.

⇒ Dæmi 6.2.

⇒ Dæmi 6.3.

⇒ Dæmi 6.4.

Frjálsar rafeindir í óendanlegum mættisbrunni

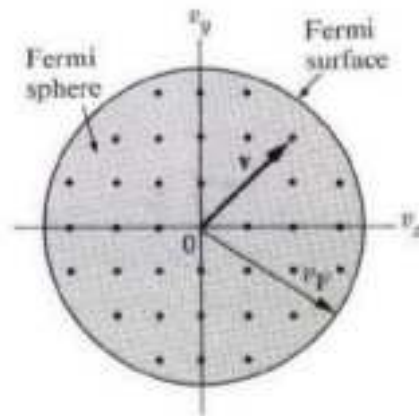
- Rafeindir í málmum eru í samfelldu ástandi tilviljanakenndrar hreyfingar
- Hreyfiorka rafeindanna er

$$\mathcal{E} = \frac{1}{2}mv^2$$

þar sem v er hraði agna

- Innleiðum nú hraða-rúm með ásana v_x , v_y og v_z
- Sérhver punktur í rúminu svarar til einstaks hraða í bæði styrk og stefnu
- Ef gert er ráð fyrir leiðnirafeindum í þessu rúmi, hraðar þeirra eru tilviljankenndir og þær fylla rúmið

Frjálsar rafeindir í óendanlegum mættisbrunni



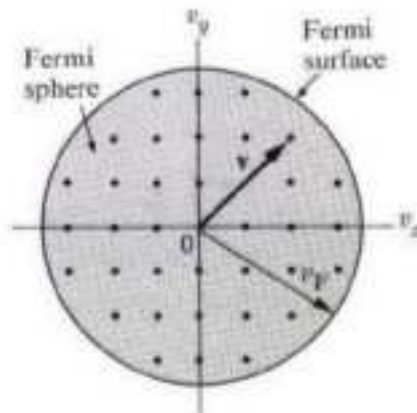
Frá Omar (1975)

- Radíi þessarar kúlu er Fermi hraðinn sem er tengdur Fermi orkunni með

$$\mathcal{E}_F = \frac{1}{2}mv_F^2$$

- Utan þessarar kúlu eru allir punktar ófylltir, en þeir svara til orku sem er hærri en \mathcal{E}_F , sem eru ósetnir við $T = 0$ K
- Innan kúlunnar eru öll ástönd setin

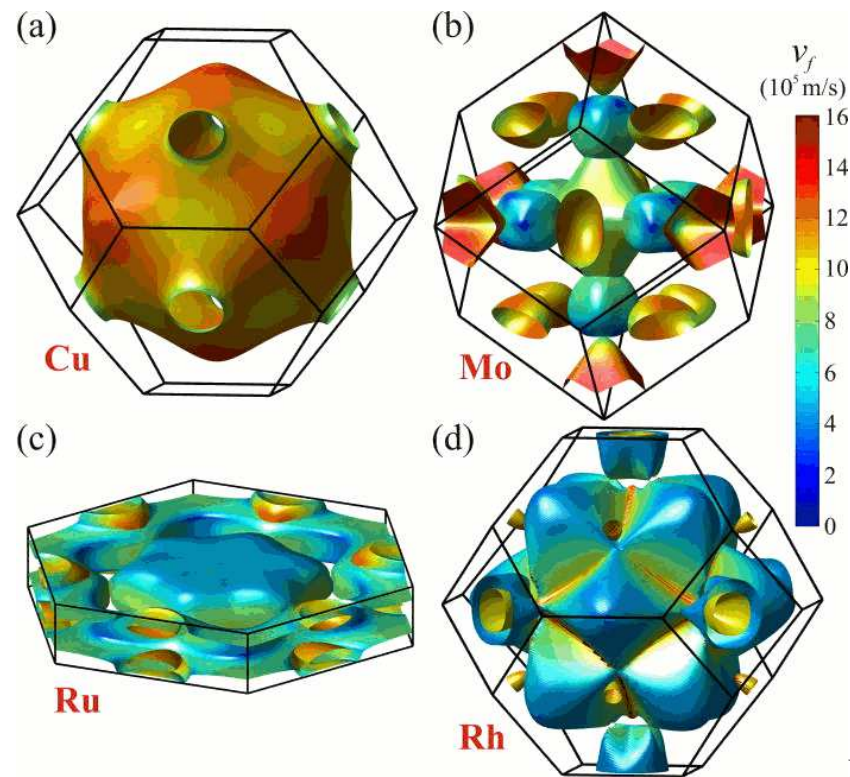
Frjálsar rafeindir í óendanlegum mættisbrunni



Frá Omar (1975)

- Þessi kúla er þekkt sem **Fermikúla** og yfirborð hennar **Fermiyfirborð**
- Í raun er Fermiyfirborðið ákvarðað af $\mathcal{E}(\mathbf{k}) = \mathcal{E}_F$
- Yfirborðið er kúla þegar n er lítið en aflagast þegar n stækkar

Frjálsar rafeindir í óendanlegum mættisbrunni



Frá Gall (2016)

- Fermiyfirborð (a) Cu, (b) Mo, (c) Ru, og (d) Rh
- Litur Fermiyfirborðsins ræðst af Fermihraðanum v_F

Frjálsar rafeindir í óendanlegum mættisbrunni

málmur	n_e [cm ⁻³]	v_F [cm/s]	\mathcal{E}_F [eV]
Cu	8.45×10^{22}	1.57×10^8	7.00
Na	2.65×10^{22}	1.07×10^8	3.23
Li	4.70×10^{22}	1.29×10^8	4.72
Ag	5.85×10^{22}	1.39×10^8	5.48
Au	5.90×10^{22}	1.39×10^8	5.51

⇒ Dæmi 6.5.

Frjálsar rafeindir í óendanlegum mættisbrunni

- Heildarfjöldi brauta með orku $\leq \mathcal{E}$ er

$$N = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2m\mathcal{E}}{\hbar^2} \right)^{3/2}$$

þannig að ástandspéttleikinn er

$$D(\mathcal{E}) \equiv \frac{dN}{d\mathcal{E}} = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \mathcal{E}^{1/2}$$

Frjálsar rafeindir í óendanlegum mættisbrunni

- Þessa niðurstöðu má fá með því að rita

$$\ln N = \frac{3}{2} \ln \mathcal{E} + \text{fasti}$$

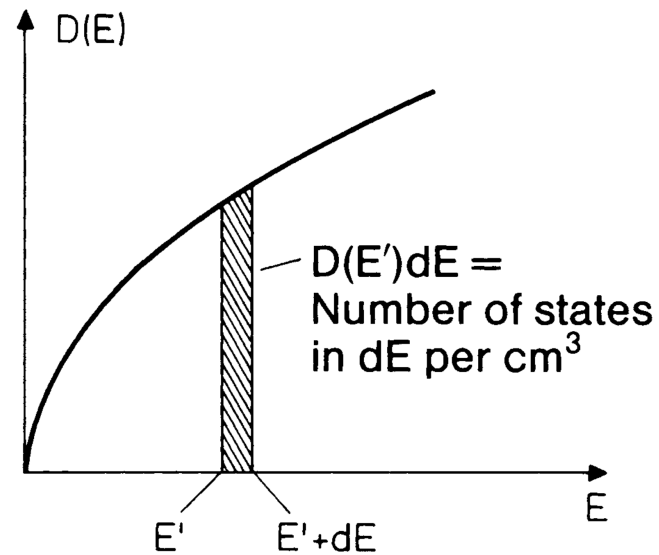
þá er

$$\frac{dN}{N} = \frac{3}{2} \frac{d\mathcal{E}}{\mathcal{E}}$$

og síðan

$$D(\mathcal{E}) = \frac{dN}{d\mathcal{E}} = \frac{3N}{2\mathcal{E}}$$

Frjálsar rafeindir í óendanlegum mættisbrunni



Frá Ibach and Lüth (2009)

- Þéttleiki einnar agnar ástanda $D(E)$ fyrir gas af frjálsum rafeindum í þremur víddum

Fermi-Dirac dreifingin

- Hreyfiorka rafeindagass eykst með auknu hitastigi, sum orkustig sem voru fyllt við alkul eru nú tóm
- Fermi-Dirac dreifingin gefur líkur á að braut við orkuna \mathcal{E} sé fyllt í kjör-reafeindagasi við varmajafnvægi

$$f(\mathcal{E}) = \frac{1}{\exp[(\mathcal{E} - \mu)/k_B T] + 1}$$

þar sem stærðin μ er fall af hitastigi

- μ er valinn þannig að fyrir tiltekið tilfelli að heildarfjöldi agna í kerfinu sé réttur – það er jafn N
- Við alkul er $\mu = \mathcal{E}_F$, vegna þess að þegar $T \rightarrow 0$ breytist $f(\mathcal{E})$ ósamfellt frá 1 (fyllt) í 0 (tómt) við $\mathcal{E} = \mathcal{E}_F = \mu$

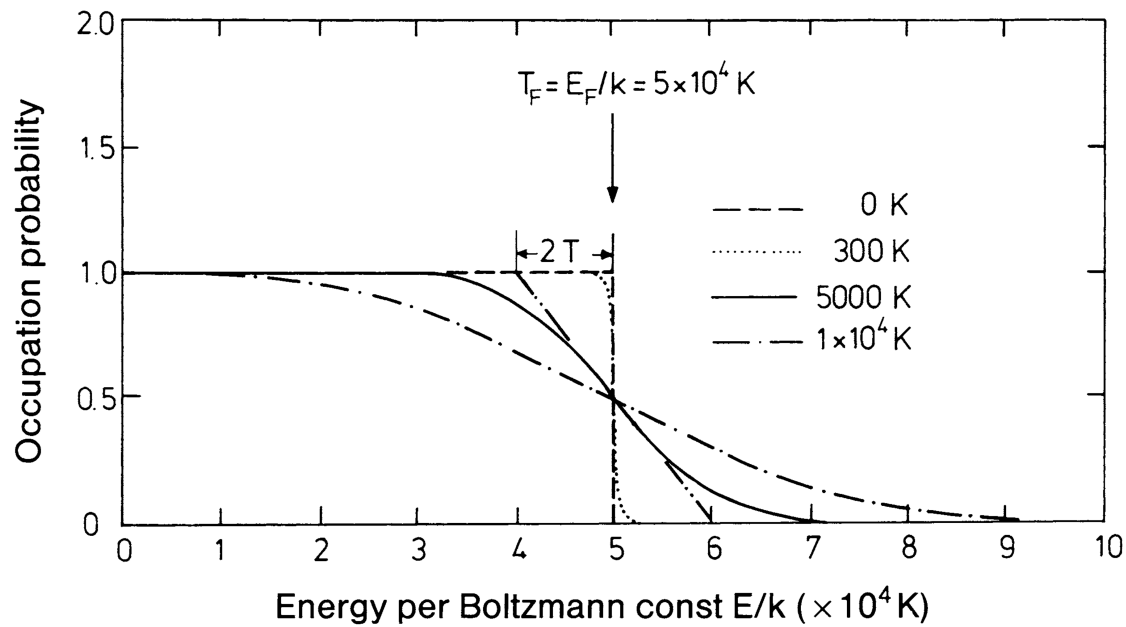
Fermi-Dirac dreifingin

- Við öll hitastig er $f(\mathcal{E})$ er jafnt $1/2$ þegar $\mathcal{E} = \mu$, og nefnarinn hefur gildið 2
- Stærðin μ er efnamættið
- Við alkul er $\mu = \mathcal{E}_F$, skilgreint sem hæsta orka fylltrar brautar
- Háorkuhali dreifingarinnar þegar $\mathcal{E} - \mu \gg k_B T$ leiðir til

$$f(\mathcal{E}) \approx \exp [(\mu - \mathcal{E})/k_B T]$$

sem er Boltzmann eða Maxwell dreifing

Fermi-Dirac dreifingin



Frá Ibach and Lüth (2009)

- Fermi dreififallið við mismunandi hitastig

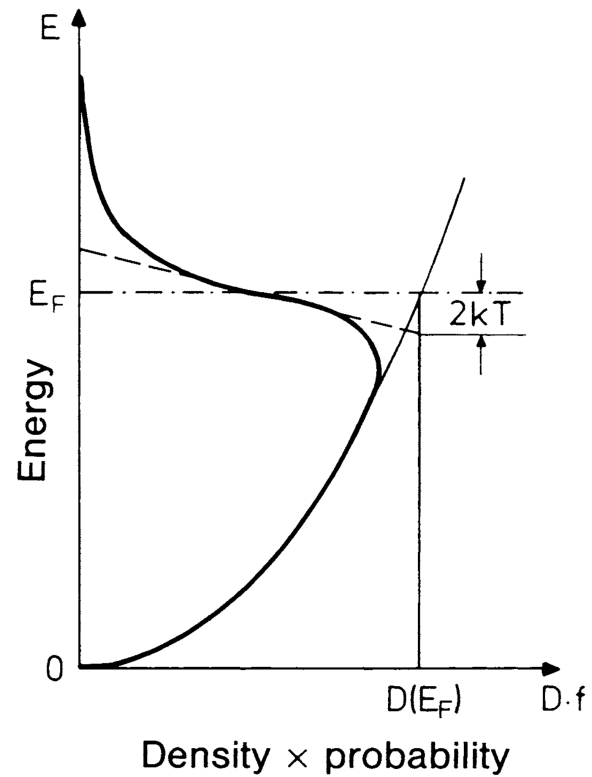
⇒ Dæmi 6.6.

⇒ Dæmi 6.7.

Varmarýmd rafeindagass

- Sígild safneðlisfræði segir að frjáls ögn hafi varmarýmd $\frac{3}{2}k_B$
- Ef N frumeindir leggja til eina gildisrafeind til rafeindagass hver og þær eru frjálsar til að ferðast, ætti varmarýmdin að vera $\frac{3}{2}Nk_B$ eins og fyrir frumeind í einnar frumeindargasi
- Í raun er gildið minna en 1 % af þessu gildi við stofuhita
- Þegar sýni er hitað frá 0 K verður ekki sérhver rafeind fyrir orkuaukningu $\sim k_B T$ eins og sígild eðlisfræði segir heldur eru það bara rafeindir sem eru á brautum innan $k_B T$ umhverfis Fermiorkustigið, sem auka við sig orkunni $\sim k_B T$
- Ef N er heildarfjöldi rafeinda þá er bara brot þeirra $\sim T/T_F$ sem örva má við T , sem eru innan $k_B T$ við hámark orkudreififalls

Varmarýmd rafeindagass



Frá Ibach and Lüth (2009)

- Varmarýmd hálf-frjálsra rafeinda í málmum.

Varmarýmd rafeindagass

- Sérhver þessara NT/T_F rafeinda hefur varmaorku $\sim k_B T$
- Heildar hreyfiorka rafeinda er þá

$$U \approx \frac{NT}{T_F} k_B T$$

og varmarýmdin er

$$C_{\text{el}} = \frac{\partial U}{\partial T} \simeq N k_B \frac{T}{T_F}$$

sem er mun lægra en sígilda gildið $\frac{3}{2} N k_B$ eða um 1 % eða minna fyrir $T_F \sim 5 \times 10^4 \text{ K}$

Varmarýmd rafeindagass

- Skoðum þetta nánar fyrir lág hitastig $k_B T \ll \mathcal{E}_F$
- Orkuaukningin fyrir N rafeindir þegar hitað er frá 0 til T er

$$\Delta U = U(T) - U(0) = \int_0^\infty d\mathcal{E} \mathcal{E} D(\mathcal{E}) f(\mathcal{E}) - \int_0^{\mathcal{E}_F} d\mathcal{E} \mathcal{E} D(\mathcal{E}) f(\mathcal{E})$$

þar sem $f(\mathcal{E})$ er Fermi–Dirac fallið og $D(\mathcal{E})$ er fjöldi brauta á orkueiningu

- Ritum

$$N = \int_0^\infty d\mathcal{E} D(\mathcal{E}) f(\mathcal{E}) = \int_0^{\mathcal{E}_F} d\mathcal{E} D(\mathcal{E})$$

og margföldum með \mathcal{E}_F og

$$\int_0^{\mathcal{E}_F} d\mathcal{E} \mathcal{E}_F f(\mathcal{E}) D(\mathcal{E}) + \int_{\mathcal{E}_F}^\infty d\mathcal{E} \mathcal{E}_F f(\mathcal{E}) D(\mathcal{E}) = \int_0^{\mathcal{E}_F} d\mathcal{E} \mathcal{E}_F D(\mathcal{E})$$

Varmarýmd rafeindagass

- Þetta notum við til að umrita þ. a.

$$\Delta U = \int_{\mathcal{E}_F}^{\infty} d\mathcal{E}(\mathcal{E} - \mathcal{E}_F)f(\mathcal{E})D(\mathcal{E}) + \int_0^{\mathcal{E}_F} d\mathcal{E}(\mathcal{E} - \mathcal{E}_F)(1 - f(\mathcal{E}))D(\mathcal{E})$$

- Fyrri tegrið gefur orkuna sem þarf til að taka rafeind við \mathcal{E}_F upp í $\mathcal{E} > \mathcal{E}_F$ og síðara tegrið er orkan sem þarf til að flytja rafeind af innri brautum upp í \mathcal{E}_F
- Liðurinn

$$f(\mathcal{E})D(\mathcal{E})d\mathcal{E}$$

er fjöldi rafeinda í \mathcal{E} er hækkður upp um orku $d\mathcal{E}$

Varmarýmd rafeindagass

- Liðurinn

$$(1 - f(\mathcal{E}))$$

eru líkurnar á að rafeind hafi verið fjarlægð frá braut \mathcal{E}

- Varmarýmd rafeindagass er fundin með því að diffra ΔU með tilliti til T . Þá er

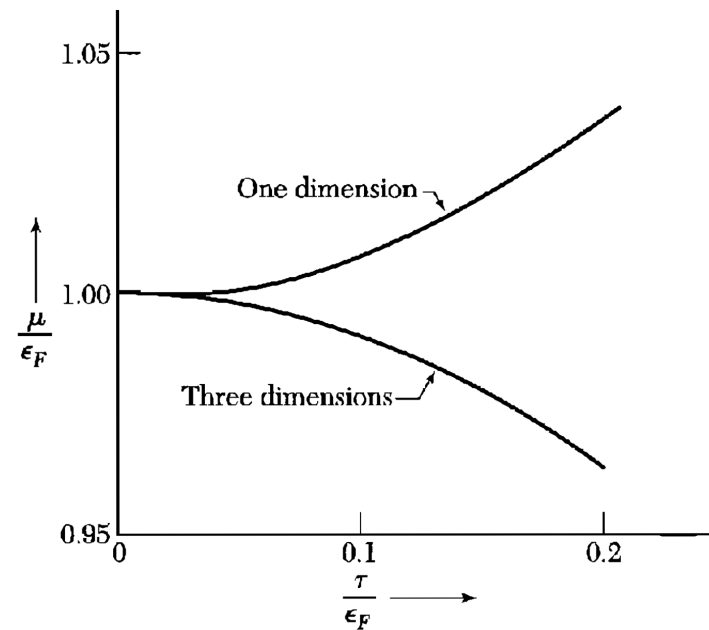
$$C_{\text{el}} = \frac{dU}{dT} = \int_0^{\infty} d\mathcal{E} (\mathcal{E} - \mathcal{E}_F) \frac{df}{dT} D(\mathcal{E})$$

eini hitastigsháði liðurinn er $f(\mathcal{E})$ og afleiðan $df(\mathcal{E})/dT$ er stór aðeins umhverfis \mathcal{E}_F

- Góð nálgun er að meta $D(\mathcal{E})$ við \mathcal{E}_F og taka út fyrir tegrið

$$C_{\text{el}} \simeq D(\mathcal{E}_F) \int_0^{\infty} d\mathcal{E} (\mathcal{E} - \mathcal{E}_F) \frac{df}{dT}$$

Varmarýmd rafeindagass



Frá Kittel (2005)

- Efnamættið sem fall af hitastigi
- Í dæmigerðum málum er $\tau/\epsilon_F = k_B T/\epsilon_F \approx 0.01$ svo að $\mu \approx \epsilon_F$

Varmarým d rafeindagass

- Fyrir $k_B T \ll \mathcal{E}_F$ má líta framhjá því að efnamættið μ er hitastigsháð og setja í stað μ fasta \mathcal{E}_F

- Þá er

$$\frac{1}{k_B} \frac{df}{dT} = \frac{\mathcal{E} - \mathcal{E}_F}{(k_B T)^2} \frac{\exp [(\mathcal{E} - \mathcal{E}_F)/k_B T]}{\{\exp [(\mathcal{E} - \mathcal{E}_F)/k_B T] + 1\}^2}$$

- Setjum $x \equiv (\mathcal{E} - \mathcal{E}_F)/k_B T$ og

$$C_{el} = k_B^2 T D(\mathcal{E}_F) \int_{-\mathcal{E}_F/k_B T}^{\infty} dx x^2 \frac{\exp x}{(\exp x + 1)^2}$$

Varmarýmmd rafeindagass

- Við getum sett lægri mörkin í $-\infty$ þar sem $\exp x$ er óvera fyrir $x = -\mathcal{E}_F/k_B T$ ef við erum að skoða á lág hitastig $\mathcal{E}_F/k_B T \sim 100$, þá er tegrið

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx x^2 \frac{\exp x}{(\exp x + 1)^2} = \frac{\pi^3}{3}$$

og því er

$$C_{\text{el}} = \frac{1}{3} \pi^2 D(\mathcal{E}_F) k_B^2 T$$

- Við höfðum áður

$$D(\mathcal{E}) = \frac{dN}{d\mathcal{E}} = \frac{3N}{2\mathcal{E}_F} = \frac{3N}{2k_B T_F}$$

þar sem

$$k_B T_F \equiv \mathcal{E}_F$$

Varmarýmud rafeindagass

- Þá er

$$C_{\text{el}} = \frac{1}{2} \pi^2 N \frac{k_B T}{T_F}$$

- Við hitastig vel neðan við Debye hitastig og Fermi hitastig má rita

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

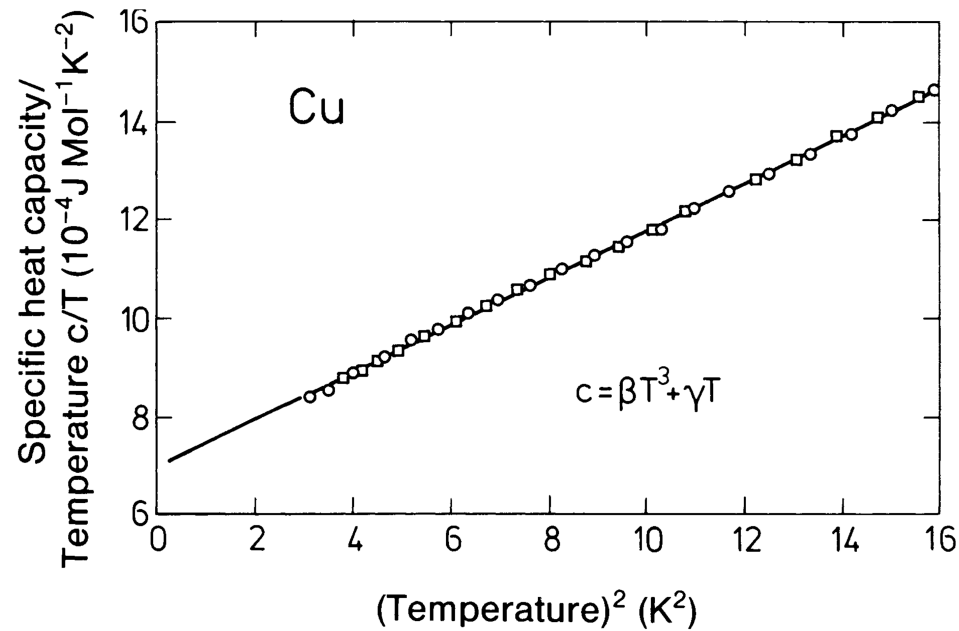
þar sem γ og A eru efnisfastar

- Rafeindaframlagið er γT og hljóðeindaframlagið AT^3
- Þetta er oft teiknað C/T sem fall af T^2 eða

$$\frac{C}{T} = \gamma + AT^2$$

sem er bein lína og γ er stuðull Sommerfeld

Varmarýmnd rafeindagass



Frá Ibach and Lüth (2009)

- C_V/T sem fall af T^2 fyrir kopar.

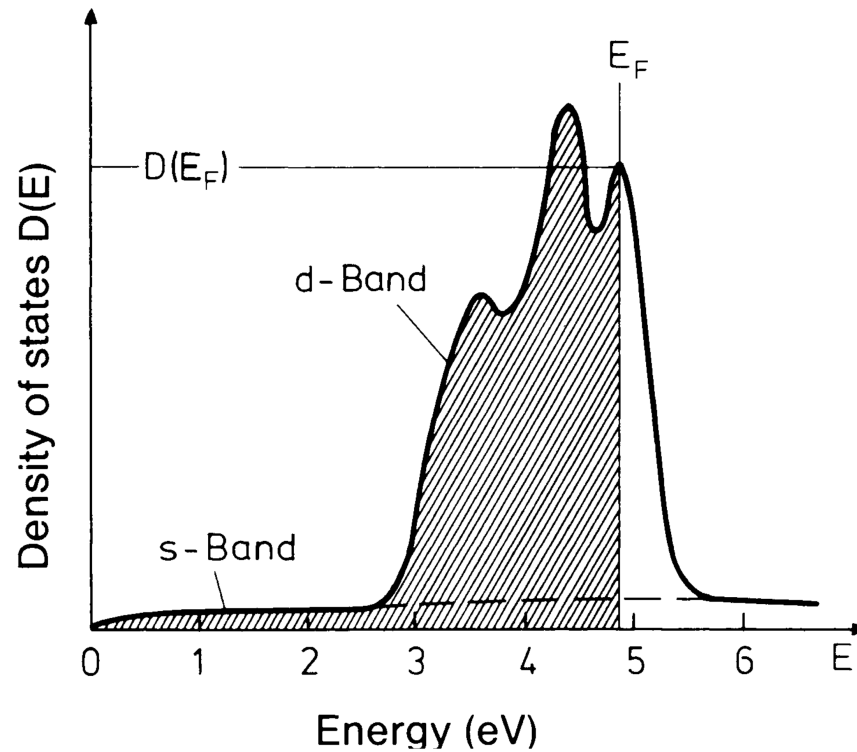
Varmarým d rafeindagass

málmur	$\gamma_{\text{exp}} [10^3 \text{ J/mol K}^2]$	$\gamma_{\text{exp}}/\gamma_{\text{theo}}$
Li	1.7	2.5
Cu	0.69	1.37
Ag	0.66	1.02
Al	1.35	1.6
Fe	4.98	10.0
Co	4.98	10.3
Ni	7.02	15.3

Varmarýmd rafeindagass

- Hið mikla frávik milli tilrauna og fræða fyrir Fe, Co og Ni er vegna þess að d-svigrúm þessara hliðarmálma eru hlutfyllt, og liggja nálægt Fermiorkunni
- d-svigrúmin eru mjög staðbundin og skörun bylgjufalla er lítil
- Orkuborðar eru mjóir og leggja mikið til ástandsþéttleikans

Varmarým d rafeindagass



Frá Ibach and Lüth (2009)

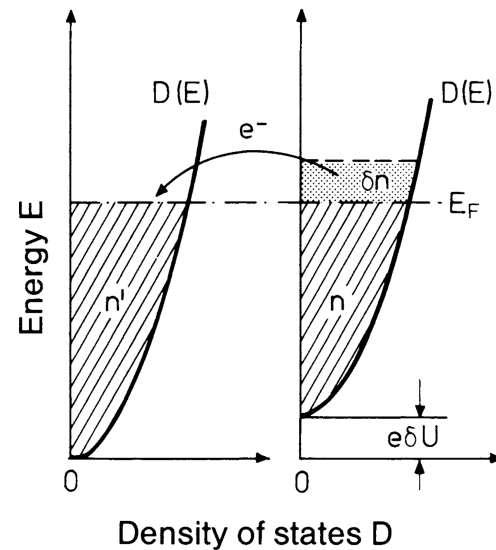
- Ástandspéttleiki $D(E)$ í leiðniborða hliðarmálms (e. transition metal)

Skýling í rafeindagasi

- Ef rafhleðslu er bætt í málm, þ.e. innleiðing hlaðinnar veilu – þá verður truflun í annars einsleitum rafeindaþéttleika – sem skýlir fyrir rafsviði frá hleðslunni
- Staðbundin truflun á mættinu δU (ef gefið er að $|e\delta U| \ll \mathcal{E}_F$) lyftir fleygbogan sem lýsir ástandsþéttleika $D(\mathcal{E})$ sem nemur $e\delta U$
- Breyting í þéttleika rafeinda er þá

$$\delta n(\mathbf{r}) = D(\mathcal{E}_F)|e|\delta U(\mathbf{r})$$

Skýling í rafeindagasi



Frá Ibach and Lüth (2009)

- Áhrif staðbundinar truflunar með mættinu δU á Fermi gas frjálsra rafeinda.
- Þegar truflunin er sett á verða δn rafeindir að flytjast svo að Fermi orkan E_F sé einsleit í kristallinum.

Skýling í rafeindagasi

- Breytingin $\delta U(\mathbf{r})$ stafar af rúmhleðslu svo að sambandi $\delta n(\mathbf{r})$ og $\delta U(\mathbf{r})$ er hægt að lýsa með jöfnu Poisson

$$\nabla^2(\delta U(\mathbf{r})) = \frac{-\delta\rho}{\epsilon_0} = \frac{-e\delta n}{\epsilon_0} = \frac{e^2}{\epsilon_0} D(\mathcal{E}_F)\delta U$$

þar sem ϵ_0 er rafsvörunarstuðull

- Innleiðum

$$\lambda^2 = \frac{e^2 D(\mathcal{E}_F)}{\epsilon_0}$$

Skýling í rafeindagasi

- Í kúluhnitum er

$$\nabla^2(\delta U) \equiv \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} (\delta U)$$

þannig að lausnin er á forminu

$$\delta U(\mathbf{r}) = \alpha \frac{\exp(-\lambda r)}{r}$$

og fyrir punkthleðslu er

$$\alpha = \frac{e}{4\pi\epsilon_0}$$

og vegna þess að þegar $\lambda \rightarrow 0$ myndi skýling hverfa þá verður að vera Coulombmætti um þessa punkthleðslu

Skýling í rafeindagasi

- Stærðin $r_{\text{TF}} = 1/\lambda$ er skýlingarlengd Thomas - Fermi eða

$$r_{\text{TF}} = \left(\frac{e^2 D(\mathcal{E}_{\text{F}})}{\epsilon_0} \right)^{-1/2}$$

- Fyrir frjálst rafeindagas

$$D(\mathcal{E}_{\text{F}}) = \frac{3}{2} \frac{n}{\mathcal{E}_{\text{F}}}$$

og

$$\mathcal{E}_{\text{F}} = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3}$$

þ.e.

$$D(\mathcal{E}_{\text{F}}) = \frac{1}{2\pi^2} \frac{2m}{\hbar^2} (3\pi^2 n)^{1/3}$$

Skýling í rafeindagasi

- Fyrir mættisbrunn er því

$$\frac{1}{r_{\text{TF}}^2} = \lambda^2 = \frac{me^2}{\pi^2 \hbar^2 \epsilon_0} (3\pi^2 n)^{1/3} = \frac{4}{\pi} (3\pi^2)^{1/3} \frac{n^{1/3}}{a_0}$$

eða

$$\frac{1}{r_{\text{TF}}} \simeq 2 \frac{n^{1/6}}{a_0^{1/2}}$$

eða

$$r_{\text{TF}} \simeq 0.5 \frac{n^{-1/6}}{a_0^{-1/2}}$$

þar sem

$$a_0 = \frac{4\pi \hbar^2 \epsilon_0}{me^2}$$

er Bohr radíi

Skýling í rafeindagasi

- Þessi skýling leiðir til þess að gildisrafeindir með hæstu orkuna í málmum eru ekki staðbundnar
- Þessum rafeindum er ekki hægt að halda innan sviðsins af mættinu frá jónum í grindinni
- Þegar rafeindapéttleikinn fellur, þá eykst skýlingarvegaleingdin r_{TF} enn frekar
- Ofan við tiltekinn rafeindapéttleika n_c er skýlingarvegaleingdin r_{TF} svo lítil að rafeindirnar haldast ekki í bundnu ástandi – sem leiðir til málmeiginleika
- Neðan þessa þéttleika er skýlingin svo góð að bundin ástönd eru möguleg
- Fyrir kopar með $n = 8.5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ er $r_{TF} = 0.55 \text{ \AA}$

Skýling í rafeindagasi

- Þetta má líta á þegar skýlingarlengdin er umtalsvert stærri en Bohrradíi a_0 ,

$$r_{\text{TF}}^2 \simeq \frac{a_0}{n^{1/3}} \gg a_0^2$$

þá er mættisbrunnur um jákvæða kjarna nægilega víðfemur til að binda rafeind það er

$$n^{-1/3} \gg 4a_0$$

eða

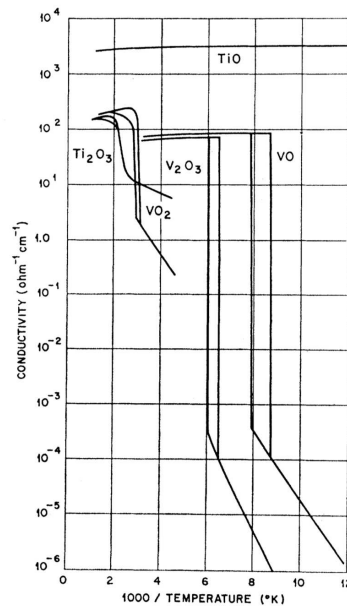
$$n^{1/3} a_0 = 0.2$$

sem segir að málmeiginleikar tapast þegar meðalfjarlægð milli rafeinda er mun stærri en $4a_0$

- Umbreytingin frá málmleiðni til einangrara er nefnd **umbreyting Mott**

Sjá líka Mott (1968)

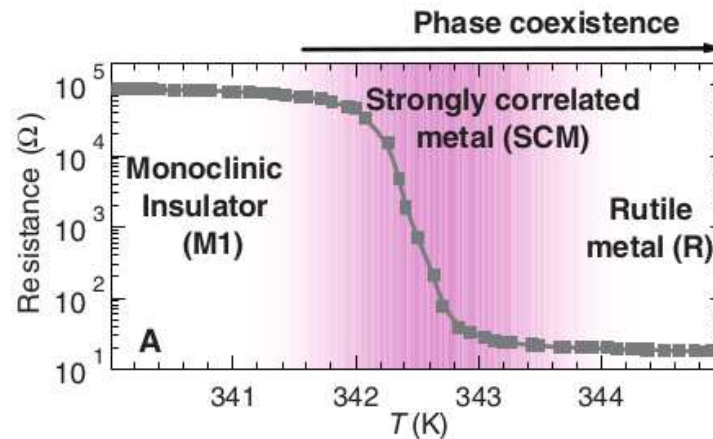
Skýling í rafeindagasi



Frá Morin (1959)

- Leiðni sem fall af umhverfu hitastigs
- TiO sýnir málmleiðni á hitastigsbilinu 1.5 – 300 K
- Fyrir V_2O_3 og VO er breytingin mjög skörp og fyrir VO_2 og and Ti_2O_3 er breytingin meira aflíðandi

Skýling í rafeindagasi



Frá Qazilbash et al. (2007)

- Myndin sýnir viðnám sem fall af hitastigi fyrir VO₂ og glöggst má sjá umbreytingu frá einangrara til málms
- Rafeindir í einangrurum leggja ekki til leiðninnar vegna Coulomb fráhrindingar á milli þeirra
- Umbreytingu frá einangrara til málms má kalla fram með íbót eða hitun

Skýling í rafeindagasi

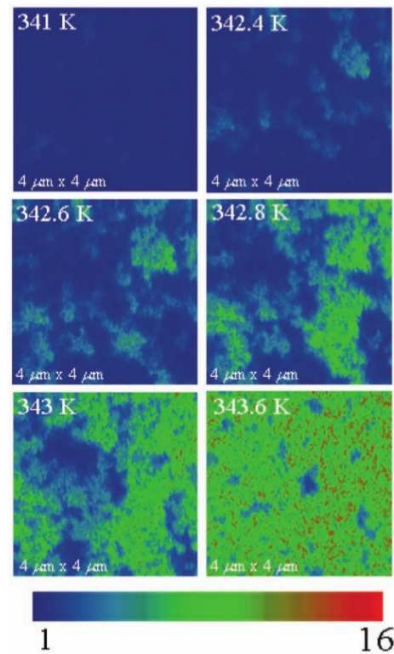


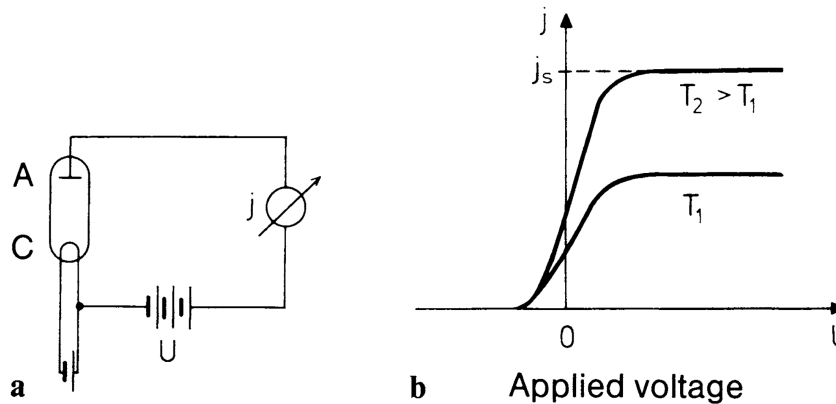
Fig. 2. Images of the near-field scattering amplitude over the same 4- μm -by-4- μm area obtained by s-SNIM operating at the infrared frequency $\omega = 930 \text{ cm}^{-1}$. These images are displayed for representative temperatures in the insulator-to-metal transition regime of VO_2 to show percolation in progress. The metallic regions (light blue, green, and red colors) give higher scattering near-field amplitude compared with the insulating phase (dark blue color). See (13) for details.

Frá Qazilbash et al. (2007)

- Hér er beitt scattering scanning near-field infrared microscope (s-SNIM) á tíðnibilinu $\omega = 930 \text{ cm}^{-1}$ til and $\omega = 1725 \text{ cm}^{-1}$
- Styrkur tvístrunar er meiri þegar málmleiðni á sér stað

Hitaröfun – Thermionic emission

- Ef málmur er hitaður nægjanlega er þekkt að hann gefur frá sér rafeindir
- Þetta er nýtt t.d. í lömpum

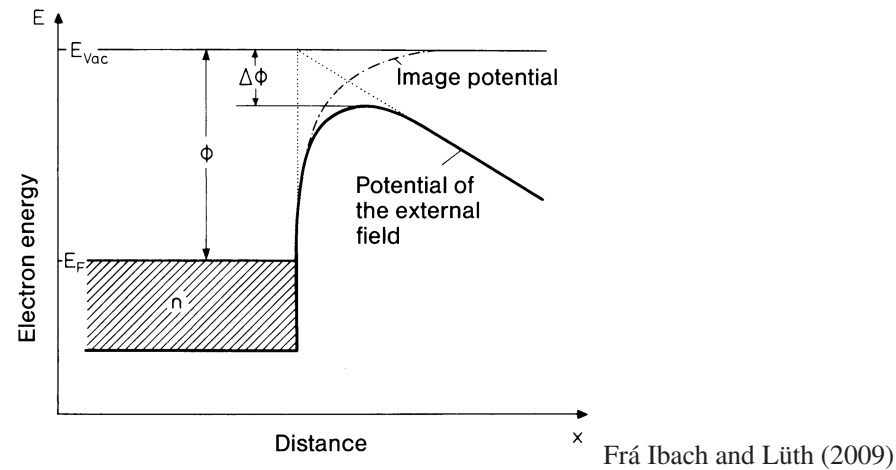


Frá Ibach and Lüth (2009)

- Tvistrásin sem notuð er til að fá fram hitaröfun rafeinda frá hituðu bakskauti
- Fram kemur mettunarstraumur í rásinni, sem er háður hitastigi bakskautsins

Hitaröfun

- Þetta segir okkur að nálgunin um óendanlegan mættisbrunn var of einföld
- Mættisbrunnurinn hefur endanlega þröskuldshæð



- Rafeind í mættisbrunni verður að yfirvinna vinnufallsþröskuldinn
$$\Phi = \mathcal{E}_{vac} - \mathcal{E}_F$$

Hitaröfun

- Orkumunurinn $\mathcal{E}_{\text{vac}} - \mathcal{E}_{\text{F}} = \Phi$ er þekkt sem vinnufall (e, work function)
- Þetta er orkuþröskuldurinn sem rafeind verður að yfirvinna til að komast út fyrir málminn – Fermihafinu
- Ef að rafeindin hefur nægjanlegan skriðþunga hornrétt á yfirborðið, getur hún yfirgefið þéttefnið og lagt til mettunarstraumsins j_s
- Við munum nú finna þennan mettunarstraum
- Ef rekstraumur er einsleitur er

$$j = nev$$

- Almennt má rita

$$j_x = \frac{e}{V} \sum v_x(\mathbf{k}) = \frac{e}{(2\pi)^3} \int_{\mathcal{E} > \mathcal{E}_{\text{F}} + \Phi} v_x(\mathbf{k}) d\mathbf{k}$$

Hitaröfun

- Ástandsþéttleiki í \mathbf{k} -rúminu er $V/(2\pi)^3$
- Bæði summan og tegrið eru tekin yfir fyllt ástönd eins og tölfræði Fermi segir til um
- Við tökum þetta inn með því að margfalda með sætnilíkum

$$j_x = \frac{2e\hbar}{(2\pi)^3 m} \int_{-\infty}^{\infty} dk_y dk_z \int_{k_{x\min}}^{\infty} dk_x f(\mathcal{E}(\mathbf{k}), T)$$

þar sem

$$mv_x = \hbar k_x$$

og í rafeindagasi er tvöfeldni

Hitaröfun

- Þar sem vinnufallið $\Phi \gg k_B T$ má nálgja tölfræði Fermi með tölfræði Boltzman

$$j_x = \frac{e\hbar}{4\pi^3 m} \int_{-\infty}^{\infty} dk_y \exp\left(\frac{-\hbar^2 k_y^2}{2mk_B T}\right) \int_{-\infty}^{\infty} dk_z \exp\left(\frac{-\hbar^2 k_z^2}{2mk_B T}\right) \\ \times \int_{k_{x\min}}^{\infty} dk_x k_x \exp\left(\frac{-\hbar^2 k_x^2}{2mk_B T}\right) \exp\left(\frac{\mathcal{E}_F}{k_B T}\right)$$

- Athuga að hreyfiorka í x -stefnu verður að vera stærri en $\mathcal{E}_F + \Phi$

$$\int_{k_{x\min}}^{\infty} dk_x k_x \exp\left(\frac{-\hbar^2 k_x^2}{2mk_B T}\right) \exp\left(\frac{\mathcal{E}_F}{k_B T}\right) \\ = \int_{(\mathcal{E}_F + \Phi)2m/\hbar^2}^{\infty} \frac{1}{2} dk_x^2 \exp\left(\frac{-\hbar^2 k_x^2}{2mk_B T}\right) \exp\left(\frac{\mathcal{E}_F}{k_B T}\right) = \frac{mk_B T}{\hbar^2} \exp\left(\frac{\Phi}{k_B T}\right)$$

Hitaröfun

- Þannig að

$$j_s = \frac{4\pi me}{h^3} (k_B T)^2 \exp\left(\frac{-\Phi}{k_B T}\right)$$

sem er Richardson-Dushman jafnan fyrir mettunarstraum eða

$$j_s = \frac{4\pi me}{h^3} (k_B T)^2 \exp\left(\frac{-\Phi}{k_B T}\right) = AT^2 \exp\left(\frac{-\Phi}{k_B T}\right)$$

þar sem

$$A = 120 \frac{\text{A}}{\text{K}^2 \text{cm}^2}$$

Hitaröfun

- Þessi umræða gengur út frá þeirri nálgun að rafeindir sem eru komnar að yfirborðinu með orkuna

$$\frac{\hbar^2 k_x^2}{2m} \geq \mathcal{E}_F + \Phi$$

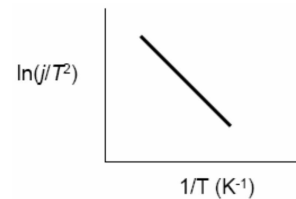
hafi 100 % líkur á að sleppa frá þéttefninu

- Áhrif rafsviðs eru tekin með

$$\Phi' = \Phi - \sqrt{\frac{e^2 \mathcal{E}}{4\pi\epsilon_0}} = \Phi - \Delta\Phi$$

þar sem $\Delta\Phi$ er leiðréttingarliður

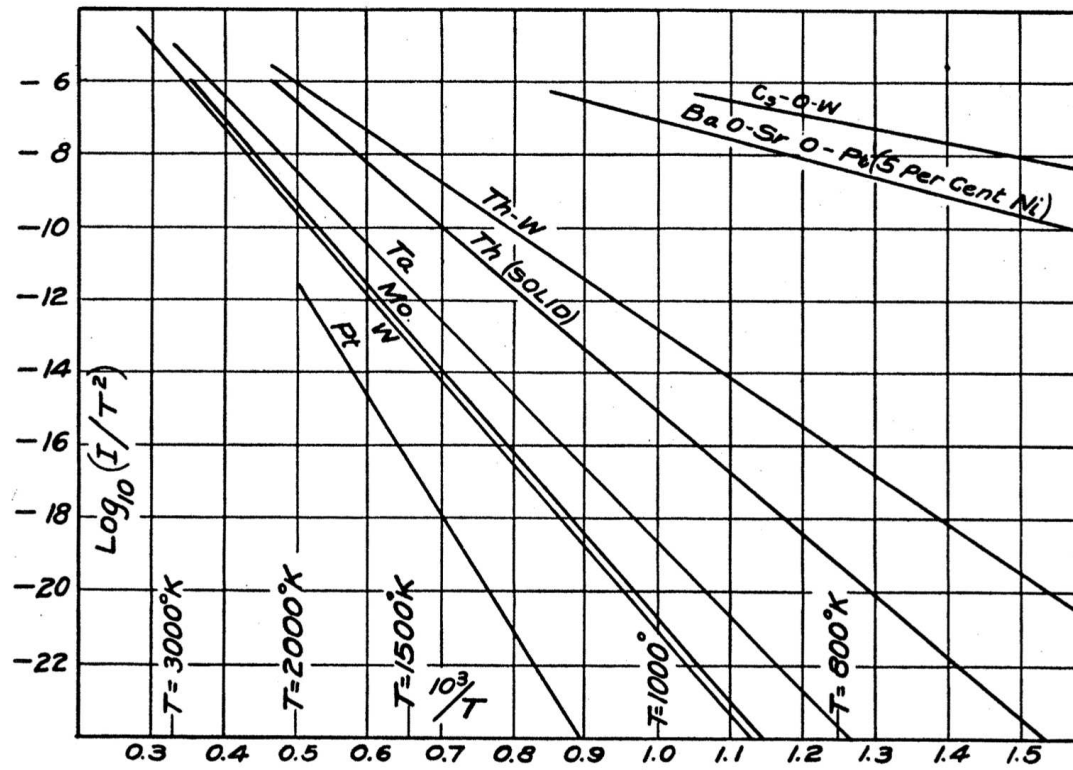
Hitaröfun



- Notaðu má Richardson-Dushman jöfnuna til að ákvarða vinnufall málma
- Fyrst verður að finna mettnarstrauminn j_{so} fyrir $\mathcal{E} = 0$
- Það er gert með því að framlengja mældu ferla j sem fall af \mathcal{E} að $\mathcal{E} = 0$
- Graf af $\ln(j_{so}/T^2)$ sem fall af $1/T$ gefur síðan vinnufallið

málmur	W	Ta	Ni	Ag	Pt
vinnufall	4.5	4.2	4.6	4.8	5.3

Hitaröfun



Frá Dushman (1930)

Hitaröfun

Element	ϕ (eV)	Element	ϕ (eV)	Element	ϕ (eV)
Ag	4.26	Cu	4.65	Si	4.85
Ag (100)	4.64	Cu(100)	4.59	Ru	4.71
Ag (110)	4.52	Cu(110)	4.48	Ta	4.25
Ag (111)	4.74	Cu(111)	4.98	Ta (100)	4.15
Ba	2.52	Ir (110)	5.42	Ta (110)	4.80
C	5.0	Ir(111)	5.76	Ta (111)	4.00
Ce	2.9	K	2.30	Ti	4.53
Cr	4.5	LaB ₆	2.66	W	4.55
Cs	2.14	Mo	4.60	Zr	4.05

Hitaröfun

velocity to escape them is overcome this discontinuity in the potential. Since the number of corpuscles with velocity components between u , v , w and $u + du$, $v + dv$, $w + dw$ in unit volume is

$$n \left(\frac{km}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-km(u^2+v^2+w^2)} du dv dw,$$

where n is the total number of corpuscles in unit volume, $3/4k$ is the energy of a corpuscle and m is its mass; the number having these velocity components which strike unit surface perpendicular to u per second is

$$n \left(\frac{km}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} u e^{-km(u^2+v^2+w^2)} du dv dw.$$

If Φ is the work done by a corpuscle in passing through the surface layer, the number which escape from unit area of the metal surface per second is given by

$$\begin{aligned} N &= \int_{\sqrt{\frac{2}{m}\Phi}}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} n \left(\frac{km}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} u e^{-km(u^2+v^2+w^2)} du dv dw \\ &= \frac{n}{2} (km\pi)^{-\frac{1}{2}} e^{-2k\Phi} = n \sqrt{\frac{R\theta}{2m\pi}} e^{-\Phi/R\theta}, \end{aligned}$$

since k is connected with θ the absolute temperature by the relation $k = (2R\theta)^{-1}$, R being the gas constant for a single corpuscle. If then the negative radiation is due to the corpuscles coming out of the metal, the saturation current (s) should obey the law $s = A'\theta^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\Phi}{R\theta}}$. This law is fully confirmed by the experiments to be described.

Frá Richardson (1901)

Frekari upplýsingar

- Þessi kafli er að mestu byggður á kafla 6 hjá Ibach and Lüth (2009). Sambærileg umfjöllun er í kafla 6 hjá Kittel (2005) og kafla 4 hjá Simon (2013).

Heimildir

Dushman, S. (1930). Thermionic emission. *Reviews of Modern Physics* 2(4), 381–476.

Gall, D. (2016). Electron mean free path in elemental metals. *Journal of Applied Physics* 119(8), 085101.

Ibach, H. and H. Lüth (2009). *Solid-State Physics: An Introduction to Principles of Materials Science* (4 ed.). Berlin Heidelberg: Springer Verlag.

Kittel, C. (2005). *Introduction to Solid State Physics* (8 ed.). New York: John Wiley & Sons.

Morin, F. J. (1959). Oxides which show a metal-to-insulator transition at the Neel temperature. *Physical Review Letters* 3(1), 34–36.

Mott, N. F. (1968). Metal-insulator transition. *Reviews of Modern Physics* 40(4), 677–683.

Omar, M. A. (1975). *Elementary Solid State Physics*. Reading, Massachusetts: Addison-Wesley.

Qazilbash, M. M., M. Brehm, B.-G. Chae, P.-C. Ho, G. O. Andreev, B.-J. Kim, S. J. Yun, A. V. Balatsky, M. B. Maple, F. Keilmann, H.-T. Kim, and D. N. Basov (2007). Mott transition in VO₂ revealed by infrared spectroscopy and nano-imaging. *Science* 318(5857), 1750–1753.

Richardson, O. W. (1901). On the negative radiation from hot platinum. *Philosophical of the Cambridge Philosophical Society* 11, 286–295.

Simon, S. H. (2013). *The Oxford Solid State Basics*. Oxford: Oxford University Press.