

**Eðlisfræði þéttefnis I:**

# **Frjálsar rafeindir í þéttefni**

## **Kafla 6**

**Jón Tómas Guðmundsson**

**tumi@hi.is**

**6. vika haust 2018**

## 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)

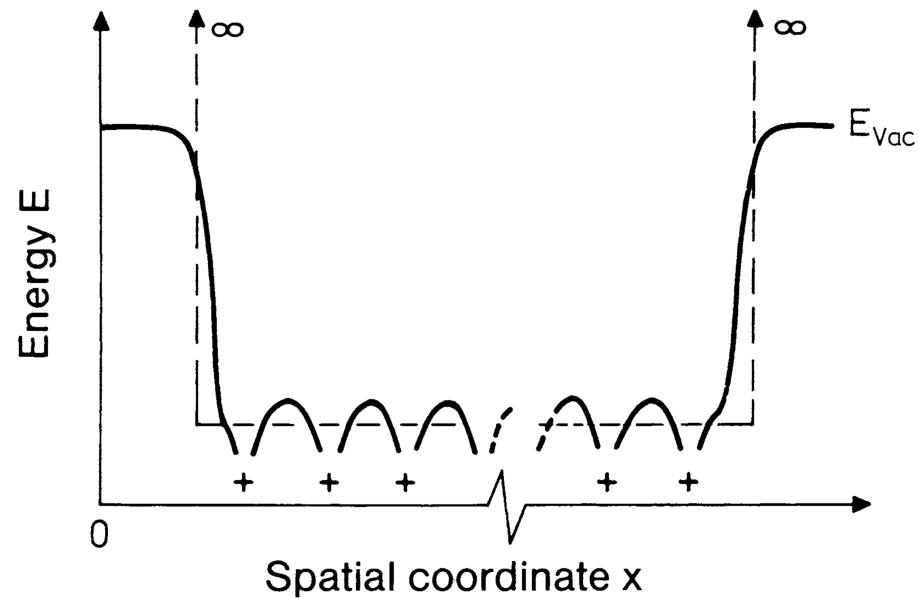
## Einnar-rafeindar nálgunin

- 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 leyti
- 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

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

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  $\mathcal{E} = \mathcal{E}' - V_0$  verður þetta

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

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

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

- 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

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

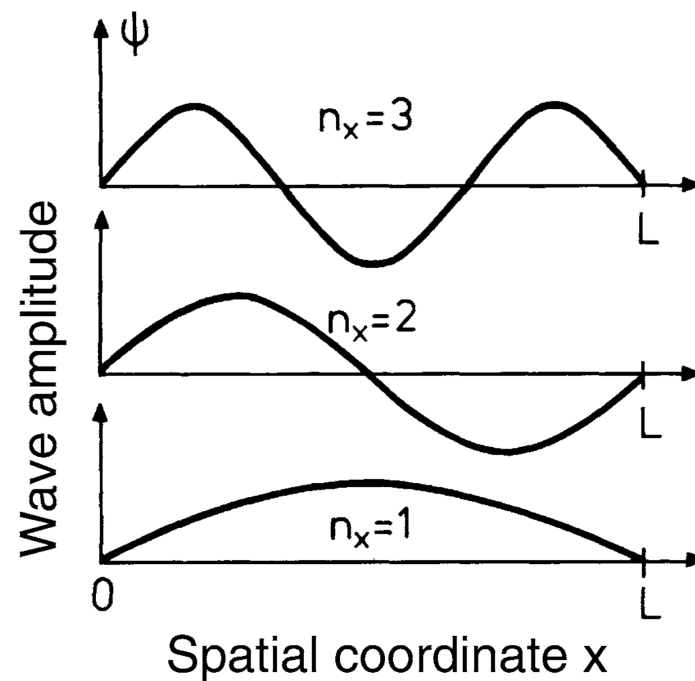
með  $n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots$



## 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

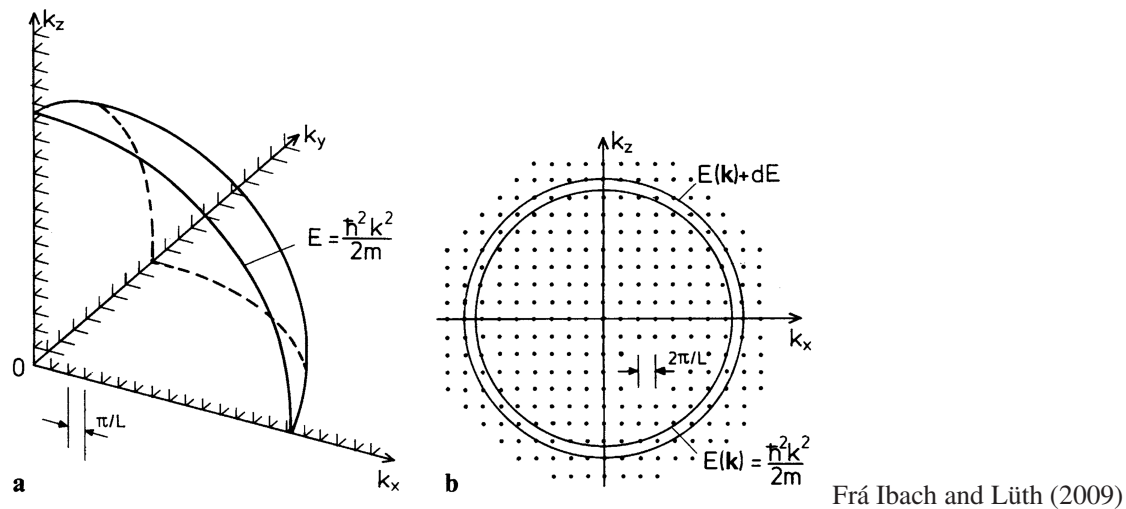
$$\mathcal{E} = \frac{\hbar k^2}{2m} = \text{fasti}$$

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  $\pi/L$
- 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  $\mathcal{E}(k)$  og  $\mathcal{E}(k) + d\mathcal{E}$  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

$$d\mathcal{E} = \frac{\hbar^2 k}{m} dk$$

er fjöldi ástanda á rúmmálseiningu í kristallinum

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

## 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

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

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

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

## Frjalsar 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  $4\pi$  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  $\psi_k$  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 þrístig 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 agnabéttleika

- Þá verður

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

sem tengir Fermiorkuna við rafeindabéttleika  $N/V$

## 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

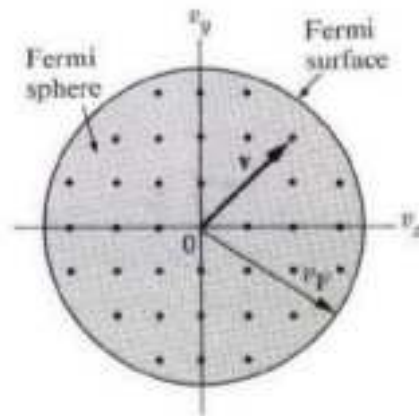
- Rafeindir í málmum eru í samfelldu ástandi tilviljanakenndrar hreyfingar
- Hreyfiorka rafeindanna er

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

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



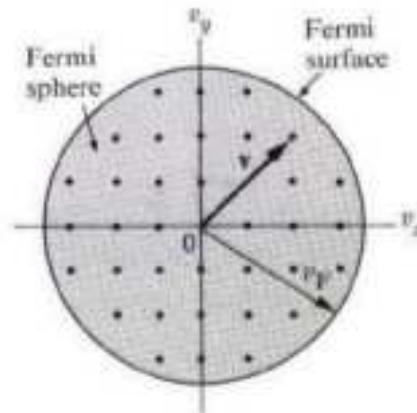
Frá Omar (1975)

- 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

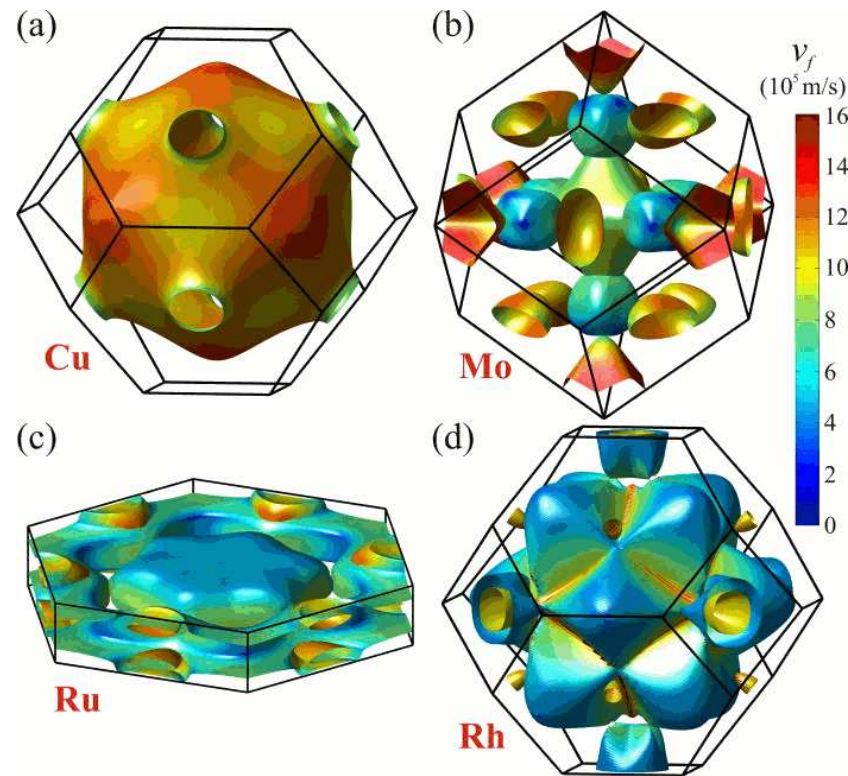
## Frjálsar rafeindir í óendanlegum mættisbrunni



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

$\implies$  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

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

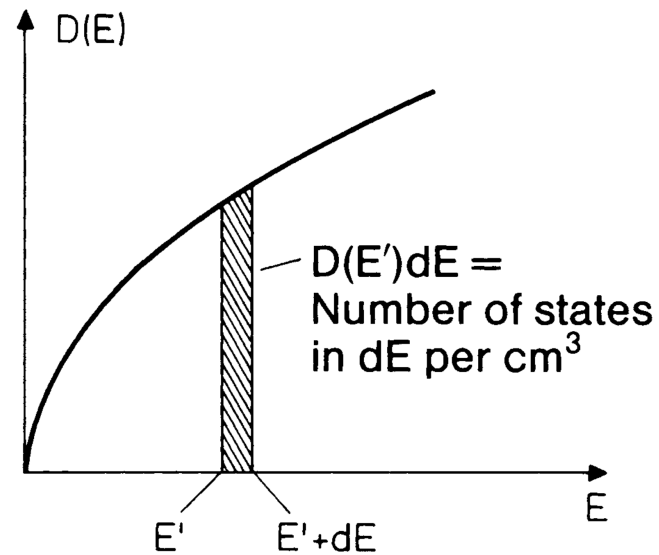
þá er

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

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  $\mu$  er fall af hitastigi

- $\mu$  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  $\mathcal{E} = \mathcal{E}_F = \mu$

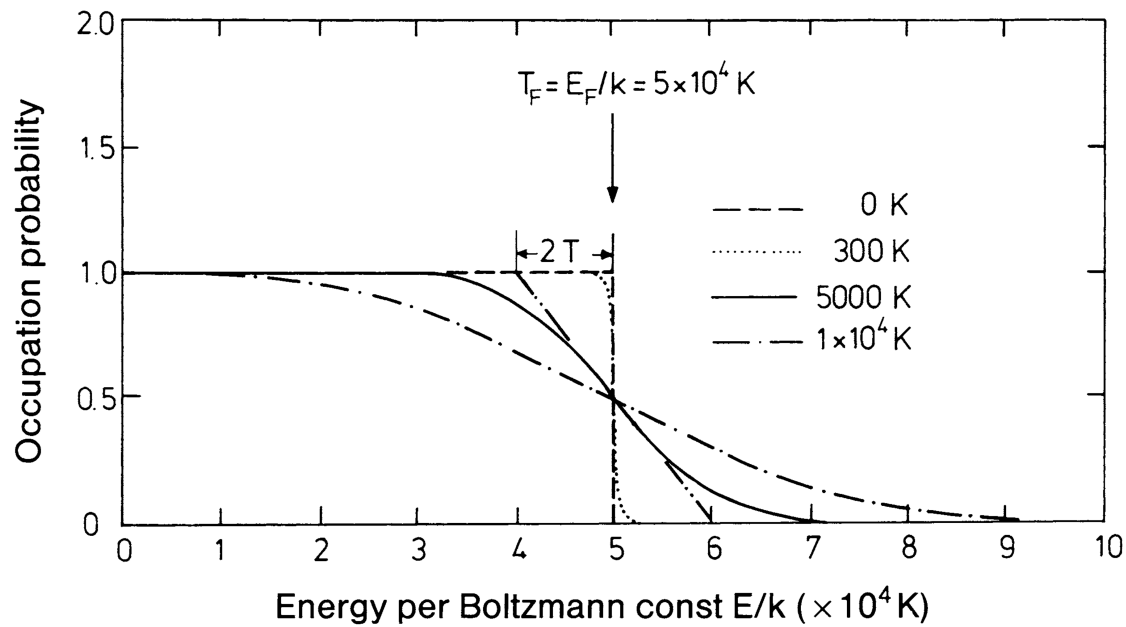
## Fermi-Dirac dreifingin

- Við öll hitastig er  $f(\mathcal{E})$  er jafnt  $1/2$  þegar  $\mathcal{E} = \mu$ , og nefnarinn hefur gildið 2
- Stærðin  $\mu$  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.

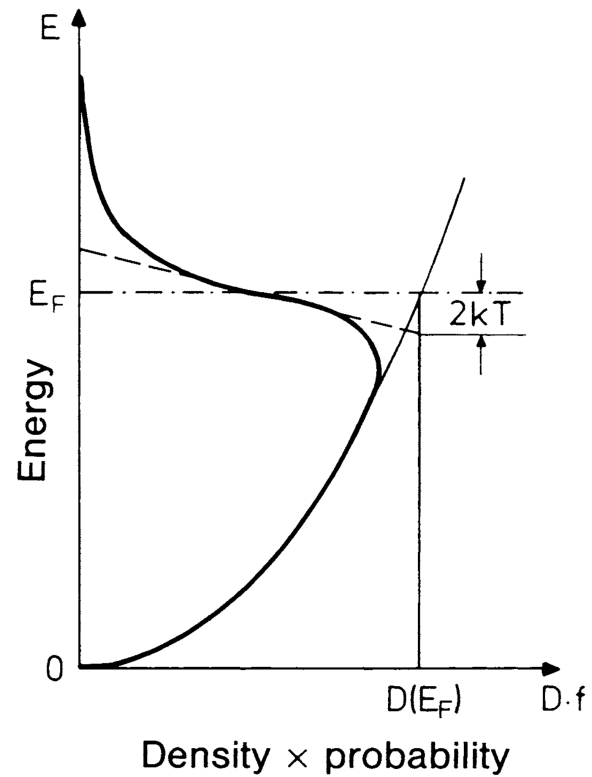
⇒ Dæmi 6.7.

## 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  $T_F \sim 5 \times 10^4 \text{ K}$

## Varmarýmud 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  $d\mathcal{E}$

## Varmarýmnd rafeindagass

- Liðurinn

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

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

- Varmarýmnd rafeindagass er fundin með því að diffra  $\Delta U$  með tilliti til  $T$ . Þá er

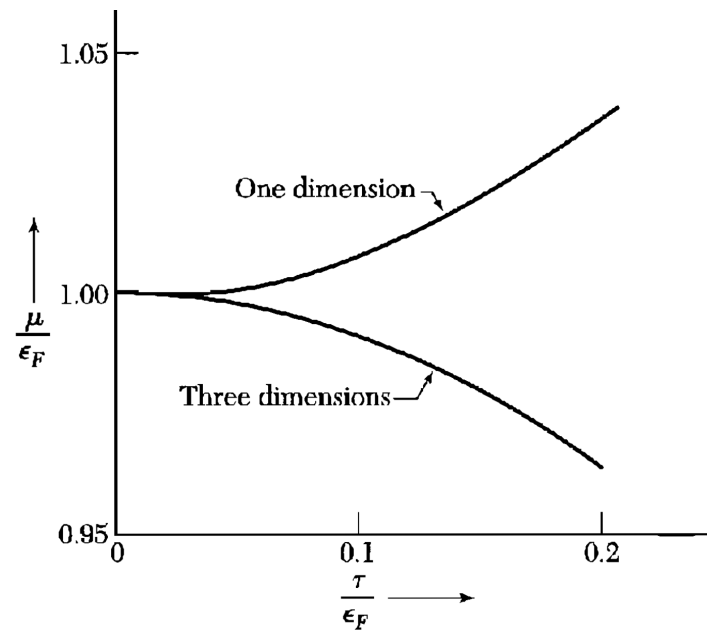
$$C_{\text{el}} = \frac{dU}{dT} = \int_0^{\infty} d\mathcal{E} (\mathcal{E} - \mathcal{E}_F) \frac{df}{dT} D(\mathcal{E})$$

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  $\mu \approx \epsilon_F$

## Varmarýmd rafeindagass

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

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

## Varmarýmd 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

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

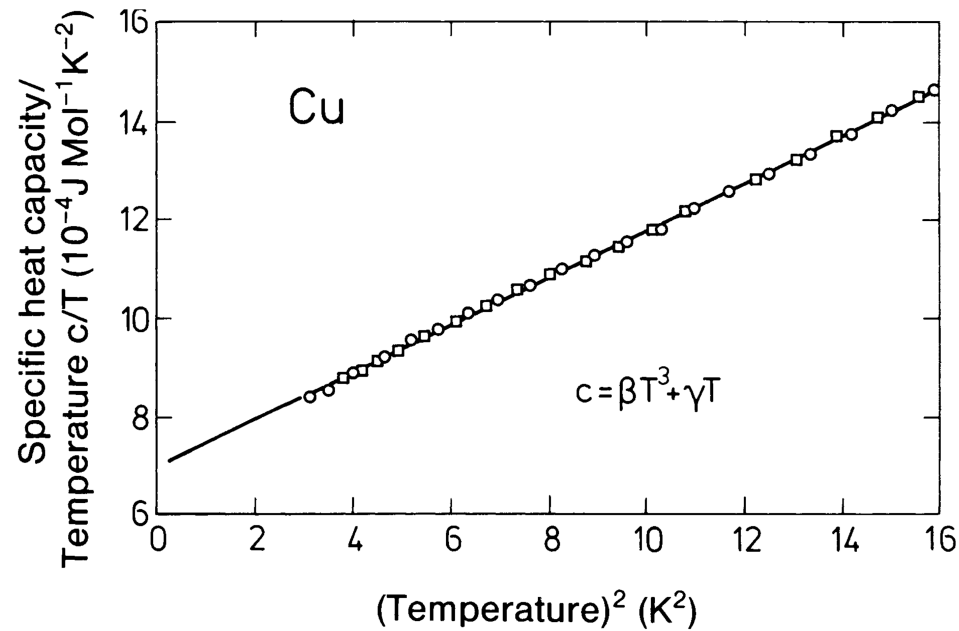
þar sem  $\gamma$  og  $A$  eru efnisfastar

- Rafeindaframlagið er  $\gamma T$  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  $\gamma$  er stuðull Sommerfeld

## Varmarýmnd rafeindagass



Frá Ibach and Lüth (2009)

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

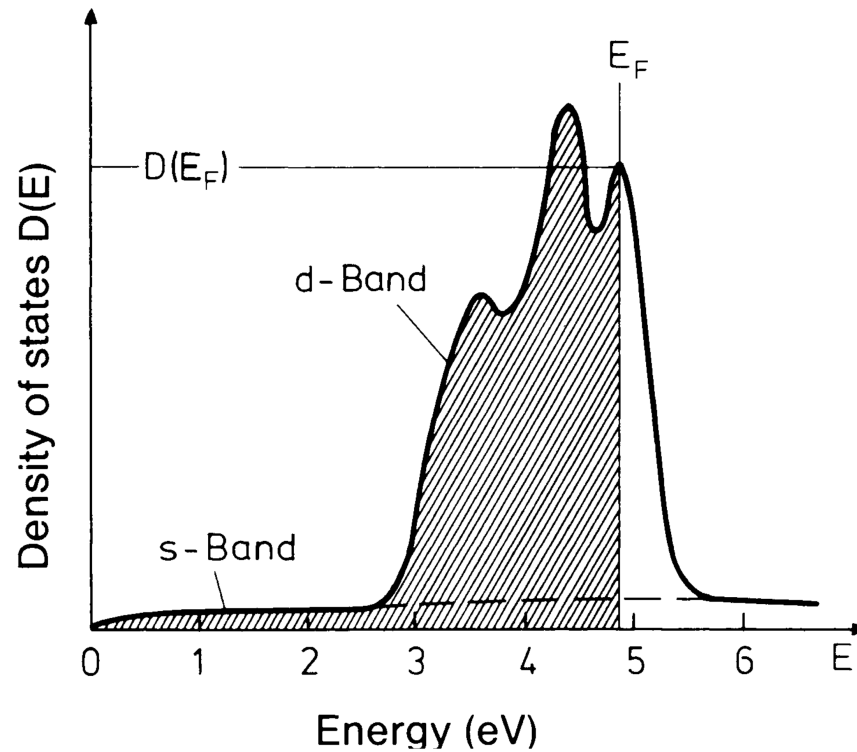
## Varmarým d rafeindagass

málmur	$\gamma_{\text{exp}}$ [ $10^3$ J/mol K <sup>2</sup> ]	$\gamma_{\text{exp}}/\gamma_{\text{theo}}$
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)

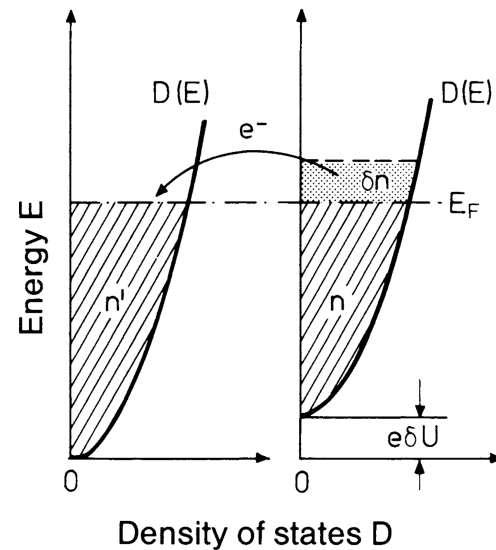
- Ástandspéttleiki  $D(E)$  í leiðniborða hliðarmálms (e. transition metal)

## 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  $\delta U$  (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  $\delta U$  á Fermi gas frjálsra rafeinda.
- Þegar truflunin er sett á verða  $\delta n$  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  $\epsilon_0$  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

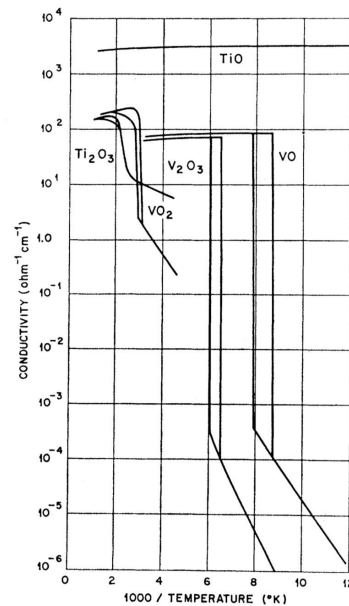
$$n^{1/3} a_0 = 0.2$$

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)

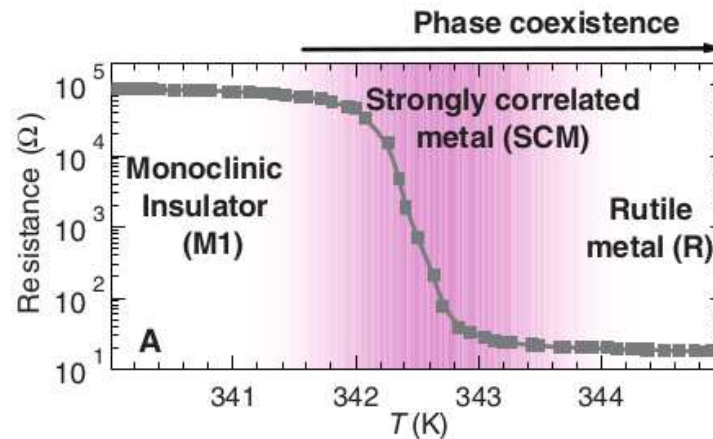
# Skýling í rafeindagasi



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

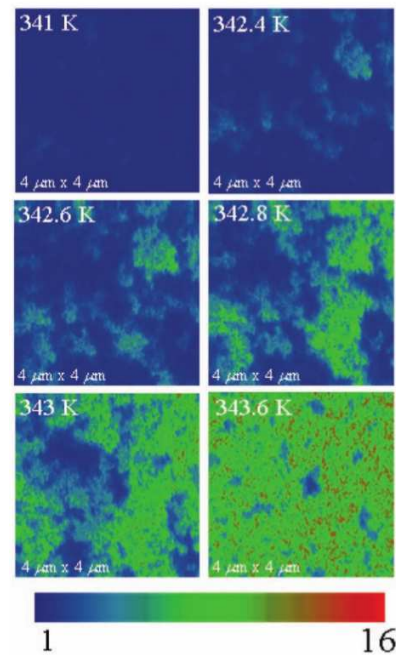
## Skýling í rafeindagasi



Frá Qazilbash et al. (2007)

- Myndin sýnir viðnám sem fall af hitastigi fyrir VO<sub>2</sub> 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- $\mu\text{m}$ -by-4- $\mu\text{m}$  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  $\text{VO}_2$  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.

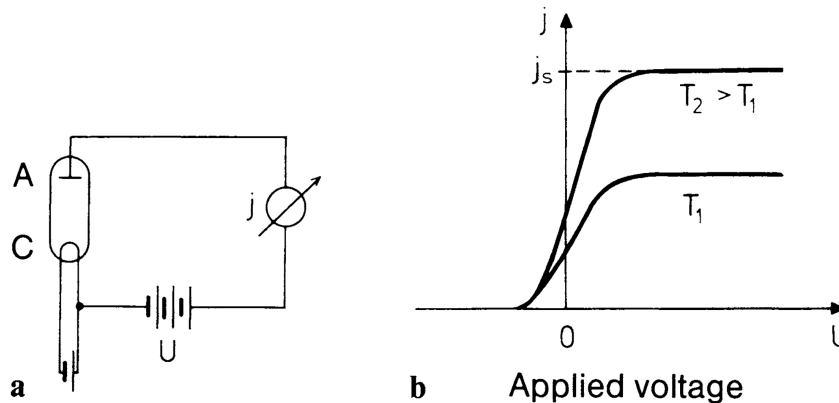
Frá Qazilbash et al. (2007)

- 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

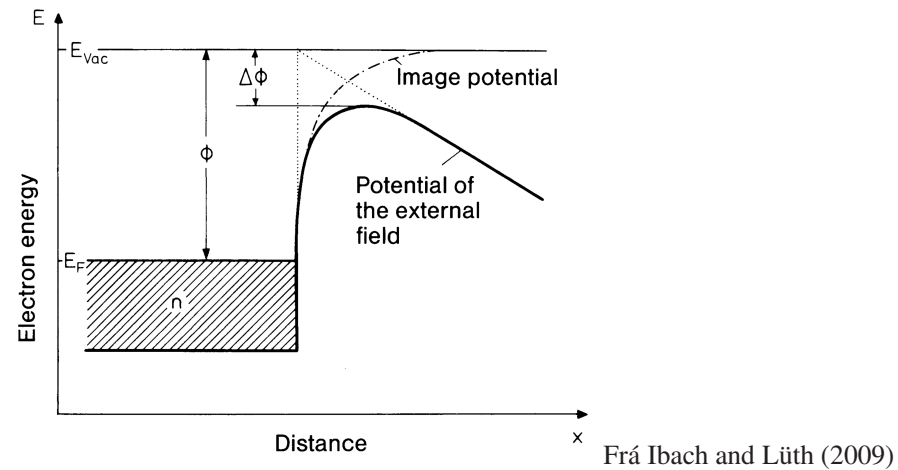


Frá Ibach and Lüth (2009)

- 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

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

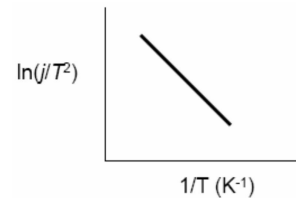
hafi 100 % líkur á að sleppa frá þéttefninu

- 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

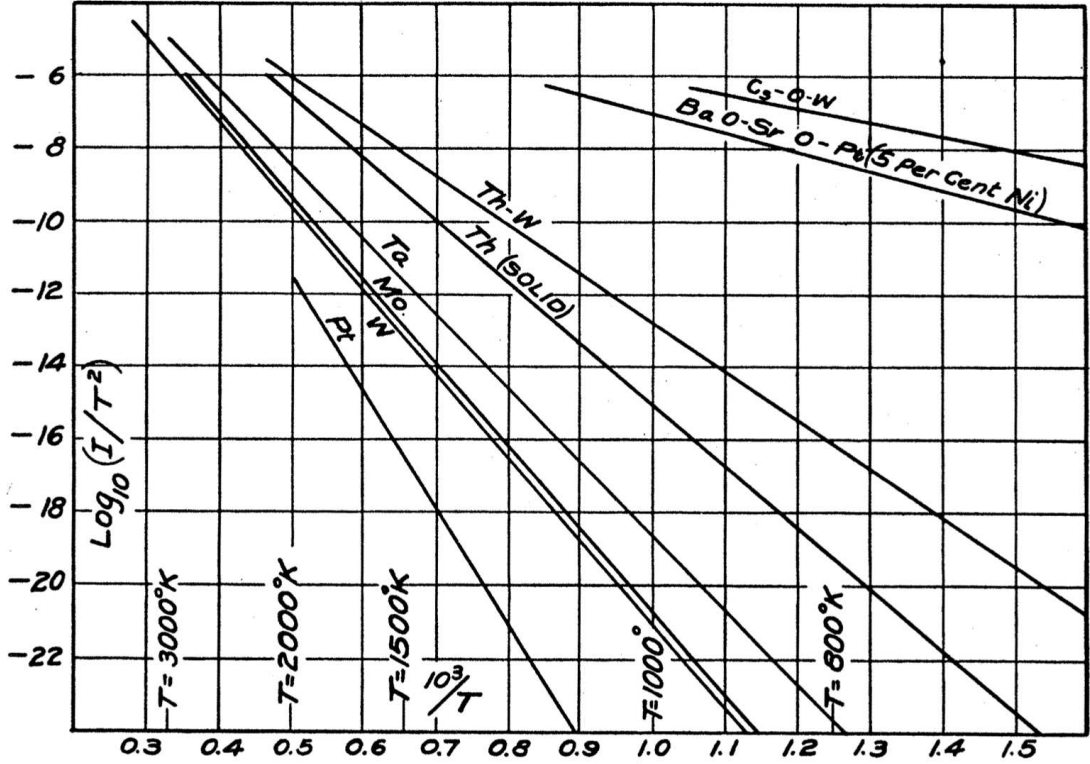


- Nota má Richardson-Dushman jöfnuna til að ákvarða vinnufall málma
- Fyrst verður að finna mettunarstrauminn  $j_{so}$  fyrir  $\mathcal{E} = 0$
- Það er gert með því að framlengja mælda ferla  $j$  sem fall af  $\mathcal{E}$  að  $\mathcal{E} = 0$
- Graf af  $\ln(j_{so}/T^2)$  sem fall af  $1/T$  gefur 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	$\phi$ (eV)	Element	$\phi$ (eV)	Element	$\phi$ (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 <sub>6</sub>	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  $\Phi$  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  $\theta$  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 VO<sub>2</sub> revealed by infrared spectroscopy and nano-imaging. *Science* 318(5857), 1750–1753.

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

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