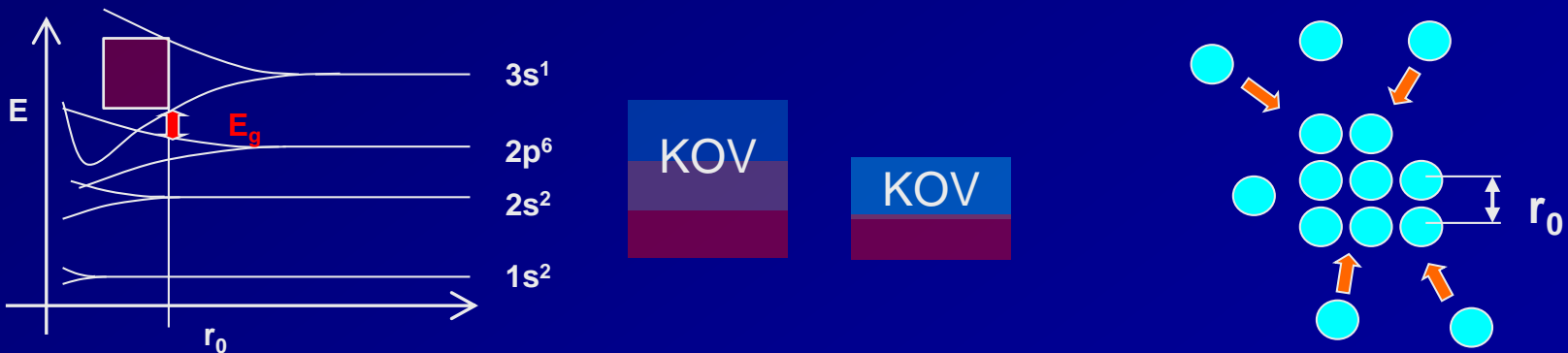


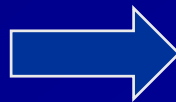
Kovy - model volných elektronů

Kovová vazba

1. Preferuje ji většina prvků vyskytujících se v přírodě
2. Kov je tvořen kladně nabitými ionty (s konfigurací vzácného plynu) a relativně velmi volnými elektrony.
3. Kovy mají velká koordinací čísla 8-12 oproti 4-6 u kovalentních a iontových látek.
4. Vysoká koordinace a poměrně malé počty valenčních elektronů omezují směrovost vazeb. To má za následek kujnost kovů.
5. “Dostatek místa“ a nesměrovost vazeb v mřížce kovů má za následek snížení energie valenčních elektronů ve srovnání s lokalizovaným stavy na jednotlivých atomech. To vysvětluje vysokou stabilitu kovů.

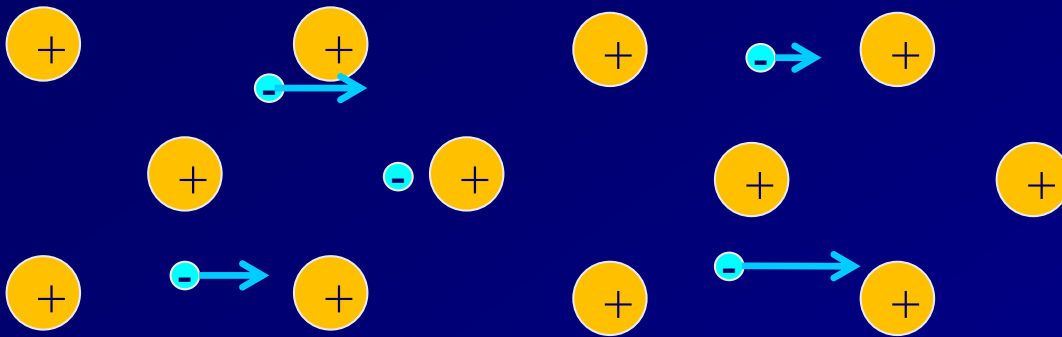


Různé speciální vlastnosti spojené s tímto stavem - jak je popsat?



Model volných elektronů
– Drudeho model

Drudeho model



1. Kolize elektronu (jeho rozptyl) nastává pouze v důsledku přítomnosti nabitých iontů
2. Mezi kolizemi elektrony navzájem neinteragují (**independent electron approximation**).
3. Mezi kolizemi elektrony neinteragují ani s ionty tvořícími mřížku (**free electron approximation**).
4. Kolize je okamžitá a vede ke změně rychlosti elektronu.
5. Elektrony podléhají kolizím s pravděpodobností τ^{-1} (**relaxation time approximation**).
6. Elektrony dosahují tepelné rovnováhy s okolím pouze skrze kolize.

Elektrická vodivost

- přiblížení pomocí relaxačního času τ

Popsat transport elektronů v elektrickém poli E a přitom vzít v úvahu všechny varianty kolizí není možné. Uvažujeme tedy **idealizovaný případ**, kdy při každé kolizi elektron ztrácí veškerou svoji hybnost a znovu zrychluje v přítomném elektrickém poli. Potom pravděpodobnost, že elektron vykoná kolizi v čase dt je rovna dt/τ

Proudovou hustotu lze vyjádřit

$$\vec{j} = ne\vec{v} = ne \frac{\vec{p}}{m_e} \quad p \text{ je to, co hledáme}$$

V el. poli působí na elektron síla $F=eE$ a jeho hybnost za dt vzroste o

$$d\vec{p} = \vec{F}(t)dt$$

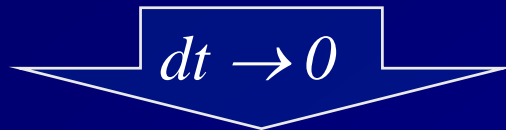
Příspěvek k celk. hybnosti od elektronů, které **nekolidovaly**

$$\vec{p}(t + dt) = \left(1 - \frac{dt}{\tau}\right) (\vec{p}(t) + \vec{F}(t)dt)$$

Příspěvek k celk. hybnosti od elektronů, které **kolidovaly**

$$d\vec{p} = \frac{dt}{\tau} \vec{F}(t)dt \approx dt^2 \rightarrow 0$$

$$\vec{p}(t + dt) = \left(1 - \frac{dt}{\tau}\right) (\vec{p}(t) + \vec{F}(t)dt)$$



idealizace



$$\frac{d\vec{p}(t)}{dt} = -\frac{\vec{p}(t)}{\tau} + \vec{F}(t)$$

Oproti 2. Newtonově zákonu je zde jeden člen navíc - tlumení/tření - to je úměrné hybnosti a nepřímo úměrné době mezi kolizemi τ

$$\frac{d\vec{p}(t)}{dt} = -\frac{\vec{p}(t)}{\tau} + \vec{F}(t) = 0$$

Pro ustálený stav
Brzdná síla je v
rovnováze s elektrickou



$$\frac{\vec{p}(t)}{\tau} = F$$



$$\vec{j} = ne\vec{v}$$

$$\vec{j} = \sigma\vec{E}$$

$$\vec{F}(t) = -eE$$

Měrná elektrická
vodivost

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m_e}$$

“Úspěch“ Drudeho teorie

- Wiedmannův-Franzův zákon

U kovů nalzááme zvláštní závislost mezi tepelnou a elektrickou vodivostí

$$\frac{\kappa}{\sigma} = LT$$

L je Lorenzovo číslo, $L=2,45 \cdot 10^{-8} \text{ V}^2\text{K}^{-2}$

Tu lze vysvětlit v rámci Drudeho teorie
= volné elektrony považujeme za nezávislé částice

Z kinetické teorie dostáváme pro systém **nezávislých částic** tepelnou vodivost ve tvaru (viz. tepelná vodivost)

$$\kappa_{n\check{c}} = \frac{1}{3} c_{n\check{c}} v_g l$$

$$\frac{\kappa}{\sigma} = \frac{3k^2}{2e^2} T = 1,1 \cdot 10^{-8} T$$

Z kinetické teorie použijeme rovněž energii a tepelnou kapacitu

$$\frac{3}{2} kT = \frac{1}{2} m_e v_g^2$$

$$c_e = c n_{\check{c}} = \frac{3}{2} nk$$



Neúspěch Drudeho teorie

- měrné teplo elektronů,

Experimentální měrné teplo elektronového plynu je nejméně o dva řády menší, než předpovídá kinetická teorie

$$~~c_e = \frac{3}{2}nk~~$$

Experimentálně pro c nalézáme

$$c = AT + BT^3$$

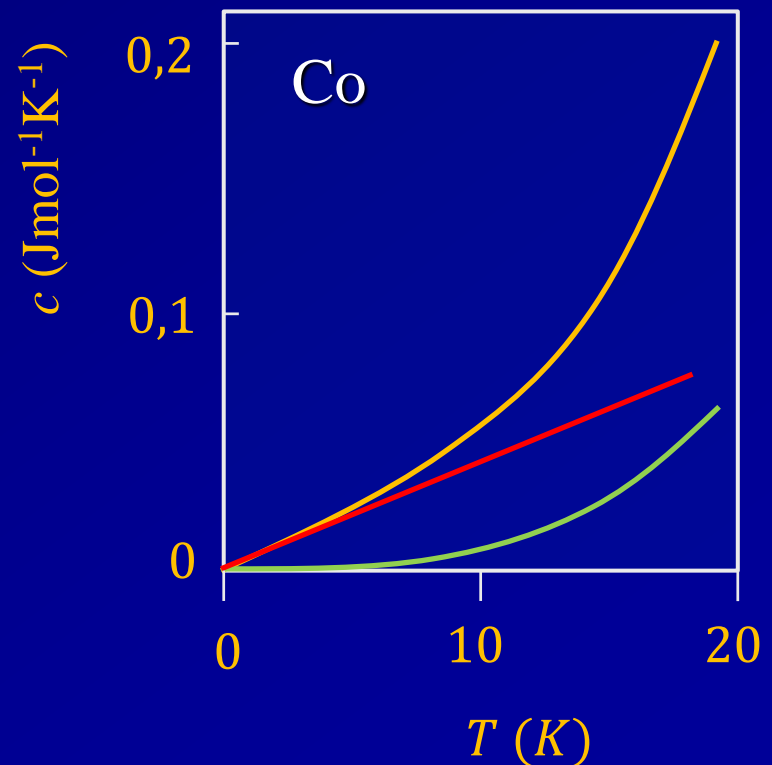
To znamená, že jednotlivé složky použité při výpočtu Lorenzova čísla nejsou správné.

Elektronová složka

$$c_e = AT$$

Debye pro nízké teploty – mřížková složka

$$c_M = \frac{12\pi^4}{5} R \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3$$



Neúspěch Drudeho teorie

- Hallův efekt

Síla na pohybující se náboj v magnetickém poli

$$\frac{d\vec{p}(t)}{dt} = -\frac{\vec{p}(t)}{\tau} + \vec{F}(t)$$

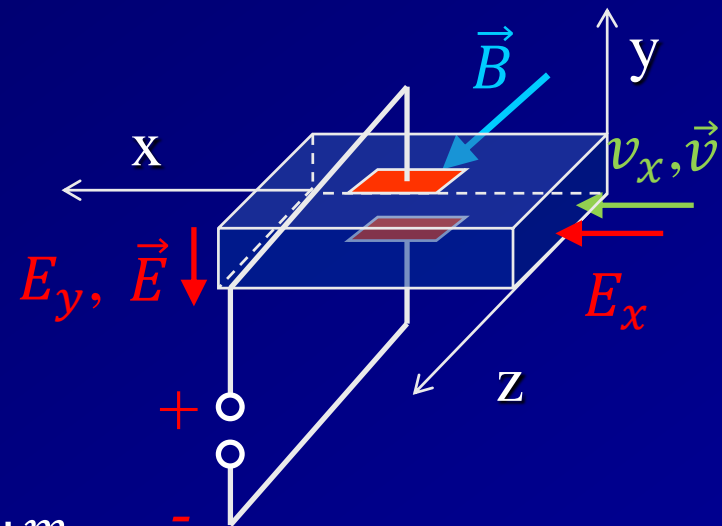
(přiblížení pomocí relaxačního času)

$$\frac{d\vec{v}}{dt} = -\frac{e}{m_e} \vec{E} - \frac{e}{m_e} \vec{v} \times \vec{B} - \frac{\vec{v}}{\tau}$$

V ustáleném stavu, B ve směru osy z

$$v_x = -\frac{e\tau}{m_e} E_x - \omega_c \tau v_y$$

$$v_y = -\frac{e\tau}{m_e} E_y - \omega_c \tau v_x$$



$: m_e$

$$\vec{F} = -e\vec{E} - e\vec{v} \times \vec{B}$$

$$\frac{d\vec{v}}{dt} = 0$$

$$\omega_c = \frac{eB}{m_e} \quad (\text{cyklotronová frekvence})$$

$$v_x = -\frac{e\tau}{m_e} E_x - \omega_c \tau v_y$$

$$v_y = -\frac{e\tau}{m_e} E_y - \omega_c \tau v_x$$

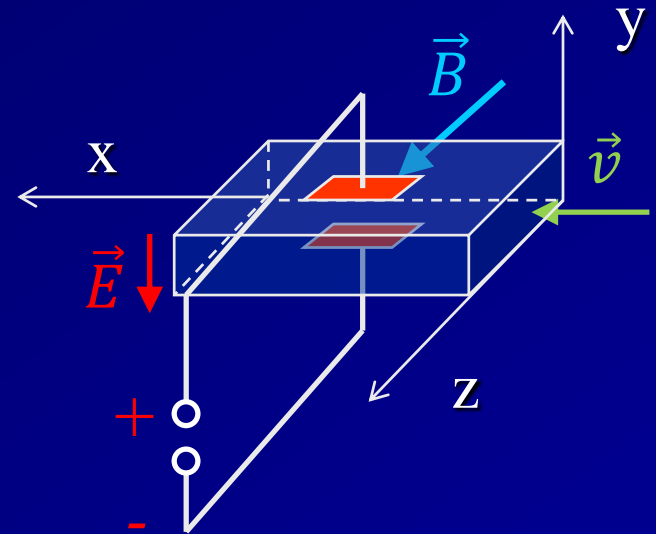
$$\frac{E_y}{E_x} = -\omega_c \tau$$

$$R_H = \frac{E_y}{j_x B} = -\frac{1}{ne}$$

$$v_y = 0$$

$$\omega_c = \frac{eB}{m_e}$$

$$j_x = nev_x$$



Drudeho model předpovídá, že Hallův koeficient R_H je nezávislý na B a τ . Ve skutečnosti to tak často není, a dokonce nalézáme i kladné hodnoty Hallova koeficientu!

Kov	R_H měřené (a.u.)	R_H teor. (a.u.)	Počet el. na atom
Li	-17	-13,1	← 1
Na	-25	-24,4	← 1
Cu	-5,5	-7,4	← 1
Zn	4,1	-4,6	← 2
Cd	6,0	-6,5	← 2

Sommerfeldův model

zavedení kvantové mechaniky

Kvantová mechanika nám říká, že v **q-prostoru** je k dispozici pouze určitý počet stavů N na jednotku q-prostoru V_q

(q-prostor je blíže vysvětlen v přednášce 5
Již byl zmíněn v přednášce 3 - Debye)

$$N = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^j V_{qj} V_{rj}$$

j počet dimenzí
 V_{qj} objem q-prostoru
 V_{rj} objem reálného prostoru

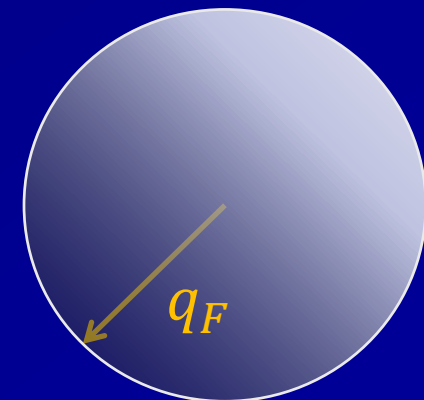
Pro tři dimenze:

$$N = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 V_{q3} V_{r3}$$

Počet stavů pro elektrony

$$N = 2 \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 \frac{4}{3} \pi q_F^3 V_{r3}$$

spin +/-



Při $T=0K$ začneme zaplňovat stavy až po $q_F = \text{Fermiho vlnový vektor}$

(Srovnej s fonony – až na hranici 1.B.z.)

koncentrace

$$n = \frac{N}{V_{r3}} = 2 \left(\frac{1}{2\pi} \right)^3 \frac{4}{3} \pi q_F^3 \quad \Rightarrow \quad q_F = (3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}}$$

Disperze energie

(Srovnej s fonony)

(hybnost v kvantové m.)

$$E(q) = \frac{p^2}{2m_e} = \frac{\hbar^2 q^2}{2m_e}$$

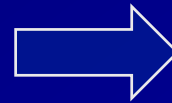
$$E_F = \frac{\hbar^2 q_F^2}{2m_e} = \frac{\hbar^2}{2m_e} (3\pi^2 n)^{\frac{2}{3}}$$

Hustota stavů podle q u E_F

$$n_F = \frac{q_F^3}{6\pi^2}$$
$$g(q_F) = \frac{dn}{dq} = \frac{q_F^2}{2\pi^2}$$

i pro $T=0K$ vychází enormní hodnoty

Pro typický kov $n=10^{22} - 10^{23} \text{ cm}^{-3}$



$$E_F = 1,5 - 15 \text{ eV} \quad !!!$$

$$v_F = \frac{\hbar q_F}{m_e} \sim 0,01c \quad !!!$$

K popisu tepelných i transportních vlastností elektronů (**fermionů**) je třeba znát i jejich distribuci při vyšších teplotách. Tato distribuční funkce se nazývá Fermi-Diracova a určuje pravděpodobnost obsazení jednotlivých energetických stavů E při teplotě T .

$$f_D(E, T) = \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{kT}} + 1}$$

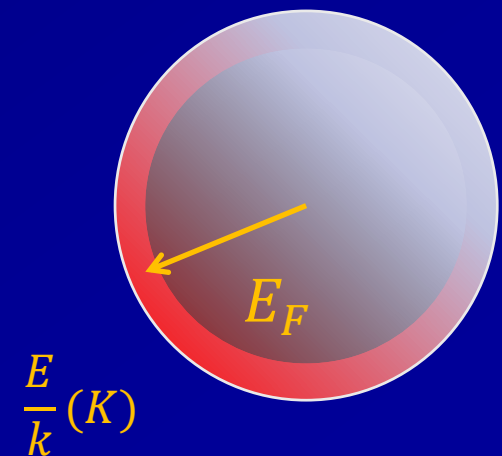
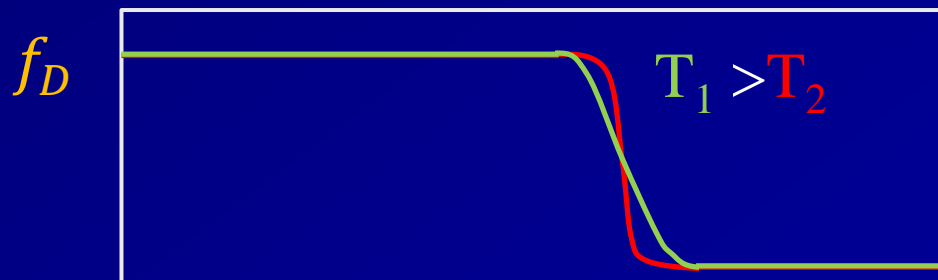
(Srovnej s B.-E. distribuční fcí.)

$$\bar{E}_n = \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}$$

μ je chemický potenciál, tj. energie hladiny s **pravděpodobností obsazení 0,5**. Při $T=0K$ je jeho hodnota identická s E_F , při rozumných teplotách je blízká **Fermiho energii**.



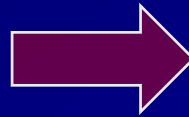
Pokud začneme vzorek ohřívat, pouze elektrony s energií v rozmezí $\pm kT$ od E_F jsou schopny se podílet na transportních procesech.



K popisu tepelných i transportních vlastností elektronů je třeba znát nejen obsazení jednotlivých energetických stavů E při teplotě T (distribuční funkci), ale podobně jako u fononového spektra obecnou hustotu povolených stavů elektronů nejlépe v závislosti na jejich energii E , tj. $g(E)$

Počet stavů až po q_F :

$$N(q_F) = 2 \left(\frac{1}{2\pi} \right)^3 \frac{4}{3} \pi q_F^3 V_{r3}$$



Počet stavů až po obecné q :

$$N(q) = 2 \left(\frac{1}{2\pi} \right)^3 \frac{4}{3} \pi q^3 V_{r3}$$

Počet stavů na jednotkový objem až po obecné q :

$$E(q) = \frac{\hbar^2 q^2}{2m_e}$$

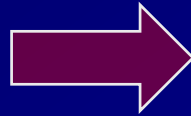
$$n(q) = 2 \left(\frac{1}{2\pi} \right)^3 \frac{4}{3} \pi q^3$$

$g(E) dE$ je počet stavů elektronů v jednotkovém objemu s energií od E do $E+dE$

$$g(E) = \frac{dn}{dE} = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}}$$

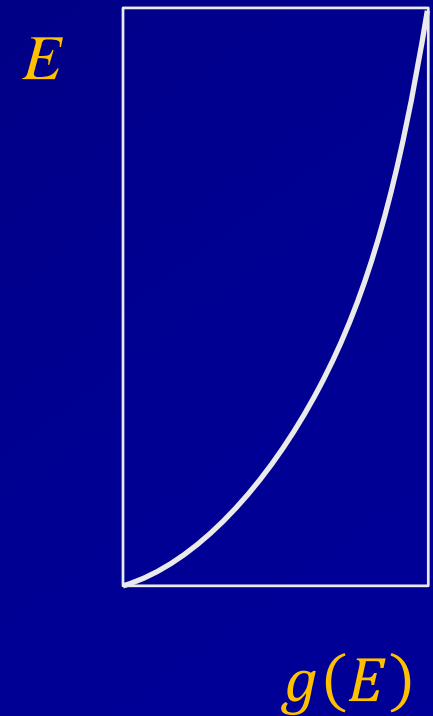
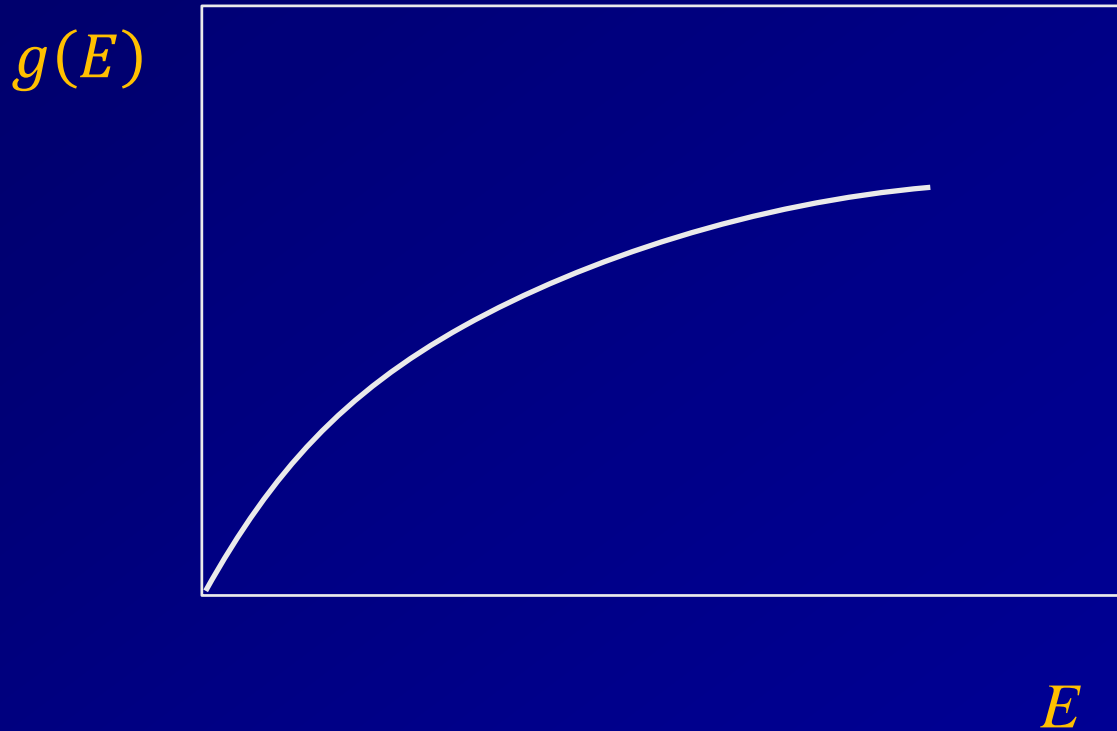
Hustota stavů $g(E)$ je úměrná $E^{\frac{1}{2}}$

$$g(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}}$$



$$g(E) \approx E^{\frac{1}{2}}$$

$$m_e \approx g(E)^{\frac{2}{3}}$$



Využijeme nyní Sommerfeldova modelu k vyjádření měrného tepla elektronů. Celkovou energii systému elektronů označíme U

Pro $T=0K$
$$U(0) = \int_0^{E_F} E g(E) dE = \frac{E_F^{\frac{5}{2}}}{5\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}}$$

Pro $T > 0K$
$$U(T) = \int_0^{E_F} E g(E) f_D(E, T) dE =$$

$$\frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} \frac{E^{\frac{3}{2}}}{\left(e^{\frac{E-\mu}{kT}} + 1 \right)} dE$$

Fermiho integrál

Fermiho integrály jsou tabelovány v mnoha publikacích, popř. je lze vypočítat numericky

$$F_j(\mu) \int_0^{\infty} \frac{E^j}{\left(e^{(E-\mu)} + 1 \right)} dE$$

[Fermi_fit.xlsx](#)

$$U(T) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} \frac{E^{\frac{3}{2}}}{\left(e^{\frac{E-\mu}{kT}} + 1 \right)} dE$$

Pro $\mu \gg kT$
rozvoj do řady

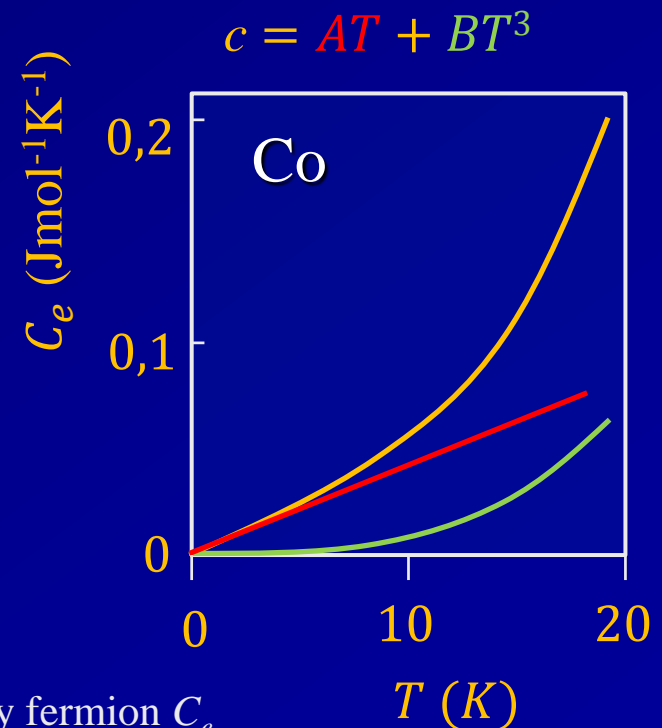
$$U(T) = U(0) + \frac{n\pi^2 k^2 T^2}{4E_F}$$

$$c_{el}(T) = \frac{n\pi^2 k^2 T}{2E_F}$$

Co do velikosti i teplotního průběhu správný výsledek !!!

~~$$C_e = \frac{3}{2} nk$$~~

Pozor na heavy fermion C_e



Sommerfeldův model

Vysvětlí

1. c_{el} co do velikosti i teplotního průběhu
2. Teplotní závislosti elektrické a tepelné vodivosti u kovů – Wiedemann-Franz
3. Magnetickou susceptibilitu volných elektronů (je teplotně nezávislá)

Nevysvětlí

1. Kladný Hallův koeficient některých kovů.
2. Jev magnetorezistence u kovů
3. Termoelektrické napětí – Seebeckův jev
4. Vznik jiných typů materiálů jako izolantů a polovodičů