

CHƯƠNG V

KHÍ ĐIỆN TỬ TỰ DO

TRONG KIM LOẠI

I. LÝ THUYẾT CỔ ĐIỂN VỀ KHÍ ĐIỆN TỬ CỦA DRUDE

Mô hình Drude – Lorentz (1900 – 1905)

- Kim loại gồm các ion dương nặng nằm ở các nút mạng
- Các electron hóa trị tách khỏi nguyên tử và chuyển động tự do trong kim loại tạo thành khí điện tử tự do.



Paul Drude

Theo Drude các electron dẫn điện trong kim loại như các hạt cổ điển chuyển động tự do trong “hộp tinh thể”

- Có thể dùng **thuyết động học phân tử** để mô tả tính chất của nó dựa trên các giả thiết sau:

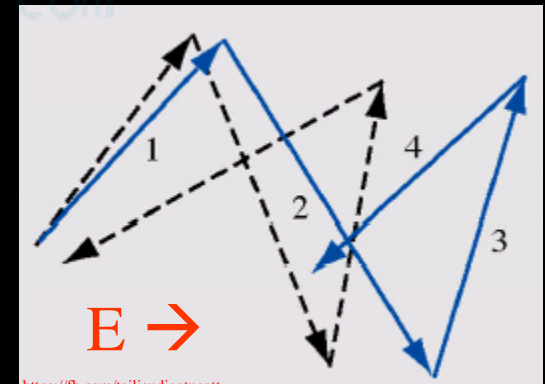
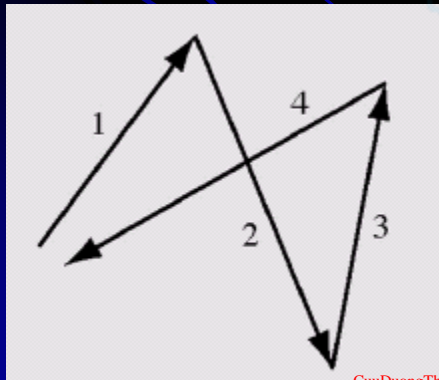
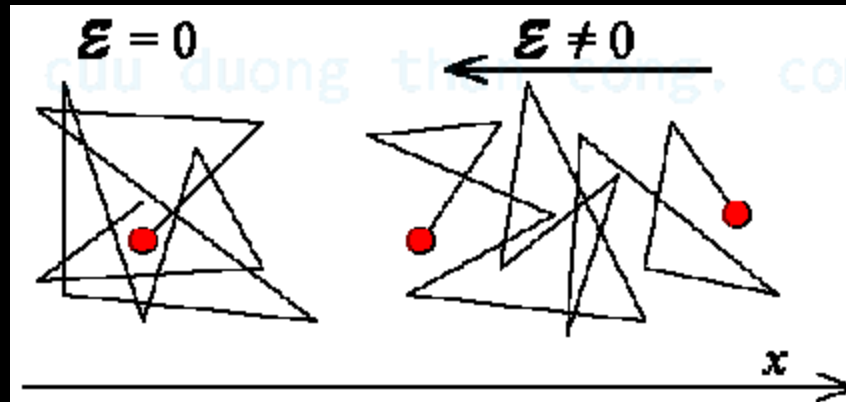
- ❖ Các điện tử **khi chuyển động luôn bị va chạm.**
- ❖ Giữa các va chạm các điện tử chuyển động **tuân theo các định luật của Newton.**
- ❖ Thời gian bay tự do trung bình τ của các điện tử **không phụ thuộc vào vị trí và vận tốc của nó.**
- ❖ Khi va chạm xảy ra tức thời làm **vận tốc của điện tử bị thay đổi đột ngột \Rightarrow cơ chế chính làm các điện tử cân bằng nhiệt** với môi trường xung quanh hoặc trở lại **trạng thái cân bằng khi thôi tác dụng ngoại lực.**

Khi không có điện trường

Các electron chuyển động nhanh và thường xuyên thay đổi chiều.

Khi có điện trường

1. Vẫn có chuyển động hỗn loạn
2. Thêm chuyển động trung bình có hướng theo phương của điện trường



Trong điện trường, electron có hai loại vận tốc : v_T và v_d .

Vì $v_d \ll v_T$ (chuyển động tự do - chuyển động nhiệt) nên chuyển động có hướng của tập thể electron không ảnh hưởng đáng kể đến thời gian bay tự do τ và do đó độ dẫn điện σ

Khi đặt lên một vật dẫn điện một **điện trường** \vec{E} thì các điện tử tự do trong kim loại chịu tác dụng của lực điện trường **chuyển động có hướng** với vận tốc trung bình v_d (vận tốc cuốn).

Do đó, trong vật sẽ xuất hiện một dòng điện có mật độ tuân theo định luật Ohm:

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

Với $\sigma =$ độ dẫn điện riêng của vật dẫn.

Lực điện trường tác dụng lên điện tử là:

$$\vec{F}_e = -e \vec{E}$$

Mặt khác trong quá trình chuyển động các **điện tử luôn bị tán xạ trên mạng tinh thể** \Rightarrow tương đương với lực ma sát có dạng:

$$\vec{F}_{ms} = - \frac{1}{\tau} m \vec{v}$$

Theo định luật II của Newton ta có:

$$\vec{F}_e + \vec{F}_{ms} = m \vec{a}$$

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = - eE - \frac{1}{\tau} m \vec{v}$$

Chọn điều kiện đầu $t = 0; v(0) = 0$ ta có nghiệm của phương trình có dạng:

$$v = \frac{eE}{m} \left(1 - \exp^{-\frac{t}{\tau}} \right)$$

Ban đầu $v(0) = 0 \Rightarrow \vec{F}_{ms} = 0$

Dưới tác dụng của lực \vec{F}_e vật chuyển động nhanh dần \Rightarrow tăng dần cho đến khi ổn định thì:

$$\vec{F}_e + \vec{F}_{ms} = 0$$

\Rightarrow khi đó điện tử chuyển động đều với vận tốc không đổi v_d .

$$\Rightarrow \frac{1}{\tau} m v_d = - e E \Rightarrow v_d = - \frac{e E}{m} \tau$$

Ta có:

$$J = n_e e v_d = n_e e \frac{e E}{m} \tau = \frac{n_e e^2 E}{m} \tau$$

Mặt khác:

$$J = \sigma E \Rightarrow \sigma = \frac{n_e e^2 \tau}{m} = n_e e \mu$$

$$\mu = \frac{e \tau}{m} \quad = \text{độ linh động của điện tử}$$

τ = thời gian hồi phục; n_e = nồng độ điện tử.

Với $j \sim 1 \text{ A/cm}^2$; $n \sim 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ thì $v_d \sim 10^{-3} \text{ cm/s}$

Nếu coi các điện tử tự do trong kim loại như khí điện tử thì vận tốc tự do (vận tốc nhiệt) v_T của các điện tử được tính theo công thức:

$$\frac{1}{2} m v_T^2 = \frac{3}{2} k T$$

Ý nghĩa của τ

- τ có thứ nguyên của thời gian đặc trưng cho tốc độ thiết lập cân bằng của hệ.
- τ có thể coi là thời gian trung bình giữa 2 lần va chạm của điện tử. Hay thời gian tự do trung bình của điện tử.
- τ phụ thuộc vào vận tốc chuyển động tự do (nhiệt) v_T của điện tử, v_T càng lớn thì τ càng nhỏ.
- τ không phụ thuộc vào vận tốc cuốn v_d của điện tử, tức là không phụ thuộc vào điện trường ngoài. Do đó độ dẫn điện σ nói chung không phụ thuộc vào điện trường ngoài.
- τ càng nhỏ thì hệ nhiều loạn trở lại cân bằng càng nhanh.
- τ = Thời gian mà sau đó v_d giảm đi $e = 2,718$ lần, được gọi là *thời gian hồi phục*.
- Bằng thực nghiệm ta đo được σ (dựa vào định luật Ohm) $\Rightarrow \tau \approx 10^{-14} \div 10^{-15} \text{s}$.

Quãng đường bay tự do trung bình của điện tử λ

Ta có:

$$\lambda = v_T \cdot \tau$$

Trong đó:

$$v_T \approx 10^7 \text{ cm/s} ; \tau \approx 10^{-14} \div 10^{-15} \text{ s} \Rightarrow \lambda \sim 10 \text{ \AA}$$

THỰC NGHIỆM CHO THẤY

❖ Ở nhiệt độ thấp

Đối với các tinh thể kim loại tinh khiết độ dẫn điện σ ở nhiệt độ thấp lớn hơn ở nhiệt độ phòng.

\Rightarrow Các tinh thể kim loại tinh khiết λ lớn hơn nhiều kích thước \AA

VÍ DỤ

Đồng rất sạch

$$\sigma(4^{\circ}\text{K}) = 10^5 \sigma(300^{\circ}\text{K})$$

$$\tau = 3 \cdot 10^{-9} \text{s}; v = 1,5 \cdot 10^8 \text{ cm/s}$$

$$\Rightarrow \lambda(4^{\circ}\text{K}) = v\tau = 0,3 \text{ cm}$$

cuu duong than cong. com

Một số kim loại khác ở nhiệt độ 4°K : $\lambda \sim 10 \text{ cm}$

\Rightarrow Nếu coi tán xạ chính của e^- là do mạng tinh thể thì $\lambda \sim \text{angstrom}$

cuu duong than cong. com

\Rightarrow Không phù hợp với kết quả thực nghiệm \Rightarrow *Mô hình Drude chưa phù hợp với thực nghiệm.*

❖ Ở nhiệt độ cao

Thực nghiệm cho thấy ở nhiệt độ cao: $\sigma \sim \frac{1}{T}$

Theo lý thuyết cổ điển, ở nhiệt độ cao: $\sigma \sim T^{-3/2}$

\Rightarrow *Thuyết cổ điển không phù hợp với thực nghiệm*

Kim loại	Độ dẫn điện ($\Omega \cdot m$) ⁻¹
Bạc	$6,8 \cdot 10^7$
Đồng	$6,0 \cdot 10^7$
Vàng	$4,3 \cdot 10^7$
Nhôm	$3,8 \cdot 10^7$
Sắt	$1,0 \cdot 10^7$
Đồng thau (70Cu-30Zn)	$1,6 \cdot 10^7$
Bạch kim	$0,94 \cdot 10^7$
Thép không gỉ	$0,2 \cdot 10^7$

SỰ DẪN NHIỆT CỦA KHÍ ĐIỆN TỬ

Điện tử trong kim loại vừa là **hạt tải điện** và vừa là **hạt tải nhiệt**.

Wiedemann và Franz bằng thực nghiệm và Lorentz bằng lí thuyết đã thiết lập được công thức liên hệ giữa **hệ số dẫn điện σ** và **hệ số dẫn nhiệt K** như sau:

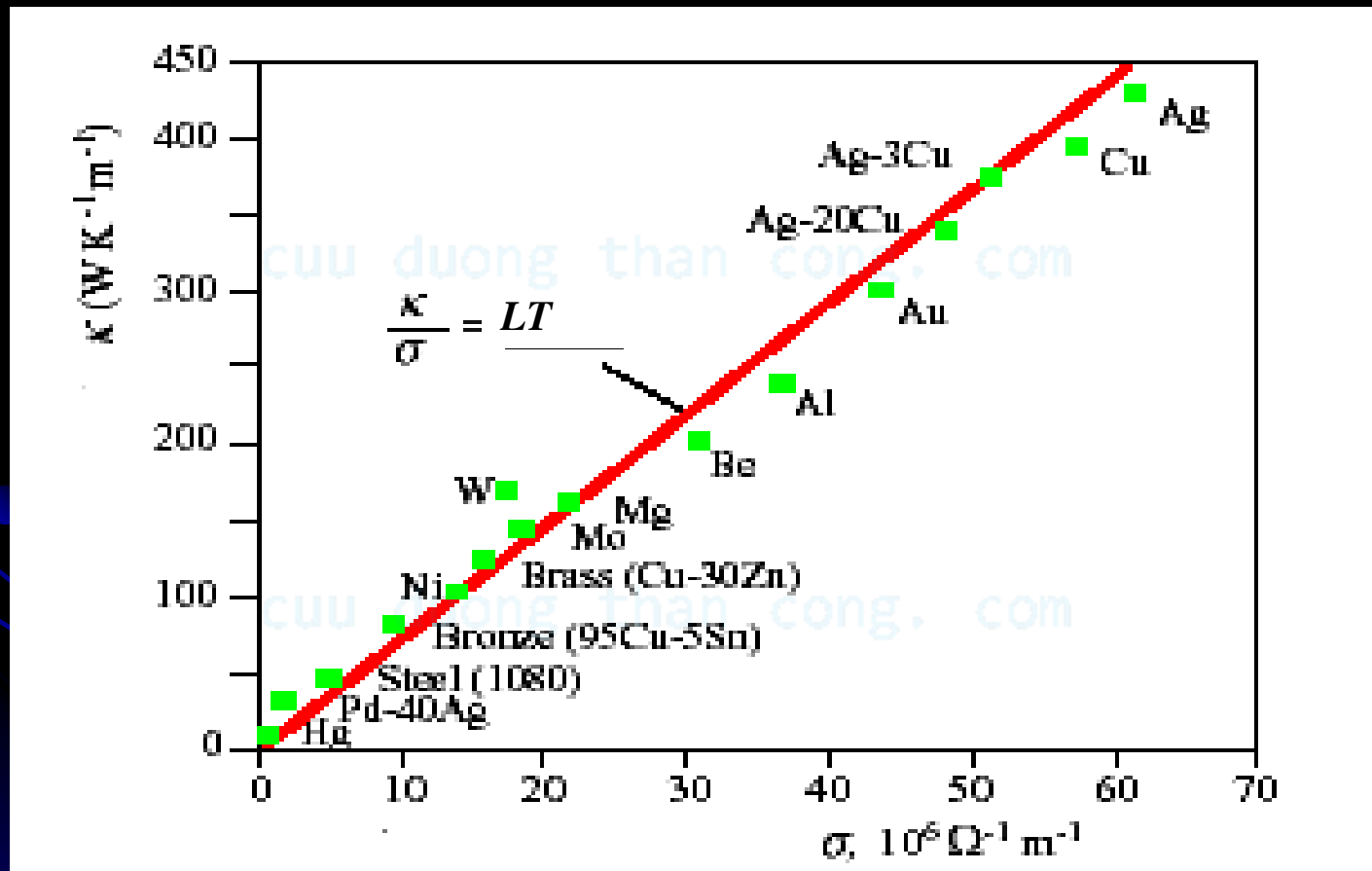
$$\frac{K}{\sigma} = LT$$

Trong đó: $L = \text{const} = \text{số Lorentz}$

$$L = \left(\frac{3}{2} \right) \left(\frac{k_B}{e} \right)^2$$

VÍ DỤ

Sự phụ thuộc của hệ số dẫn nhiệt K vào độ dẫn điện σ của một số kim loại ở 20°C .



L là một hằng số bằng $2,3 \cdot 10^{-8}$ (watt. Ω / độ²)

Giá trị thực nghiệm của hằng số Lorentz

(đơn vị $10^{-8} \text{ watt} \cdot \Omega / \text{K}^2$)

Kim loại	273 K	373 K
Cu	2,23	2,33
Mo	2,61	2,79
Pd	2,59	2,74
Ag	2,31	2,37
Sn	2,52	2,49
Pt	2,51	2,60
Bi	3,31	2,89

NHẬN XÉT

Giá trị của L theo công thức trên tương đối phù hợp với thực nghiệm.

Với kết quả này nên **thuyết Drude** được chấp nhận trong lịch sử **phát triển của lý thuyết kim loại**.

Tuy nhiên, theo thuyết này C_V lấy từ kết quả của thuyết cổ điển (đã không phù hợp với thực nghiệm) \Rightarrow **Kết quả trùng hợp của L là ngẫu nhiên**.

- Quãng đường **tự do trung bình λ** và theo thuyết Drude **rất nhỏ** (angstrom) với thực nghiệm (cm)

Còn **nhiệt dung của khí điện tử tự do** theo lý thuyết **rất lớn** so với thực nghiệm.

\Rightarrow *Để khắc phục cần lý thuyết mới.*

II. LÝ THUYẾT VỀ KHÍ ĐIỆN TỬ TỰ DO CỦA SOMMERFELD

MÔ HÌNH CỦA SOMMERFELD

- ❖ Các điện tử tự do trong kim loại tạo nên khí điện tử \Rightarrow chuyển động tự do trong kim loại.
- ❖ Các điện tử tuân theo phân bố Fermi – Dirắc.
- \Rightarrow điện tử coi như chuyển động tự do trong một hố thế có bề rộng bằng kích thước tinh thể.

TÍNH SỐ TRẠNG THÁI CÓ NĂNG LƯỢNG E

CÁCH I

Đơn giản: Xét tinh thể đẳng hướng dạng khối lập phương cạnh L.

Áp dụng điều kiện biên Born-Karman, vector sóng k nhận các giá trị gián đoạn

- $k_i = \frac{2\pi}{L} n_i$
- Với $i = x, y, z$; $n_i = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$

Do đó năng lượng cũng trở nên gián đoạn

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

- Như vậy, trạng thái của các điện tử trong tinh thể được đặc trưng bởi 4 số lượng tử k_x, k_y, k_z (hay n_x, n_y, n_z) và số lượng tử spin m_s .
- Từ công thức năng lượng E ta thấy với các bộ số lượng tử khác nhau ta có thể có cùng một giá trị năng lượng \Rightarrow Suy biến.

cuu duong than cong. com

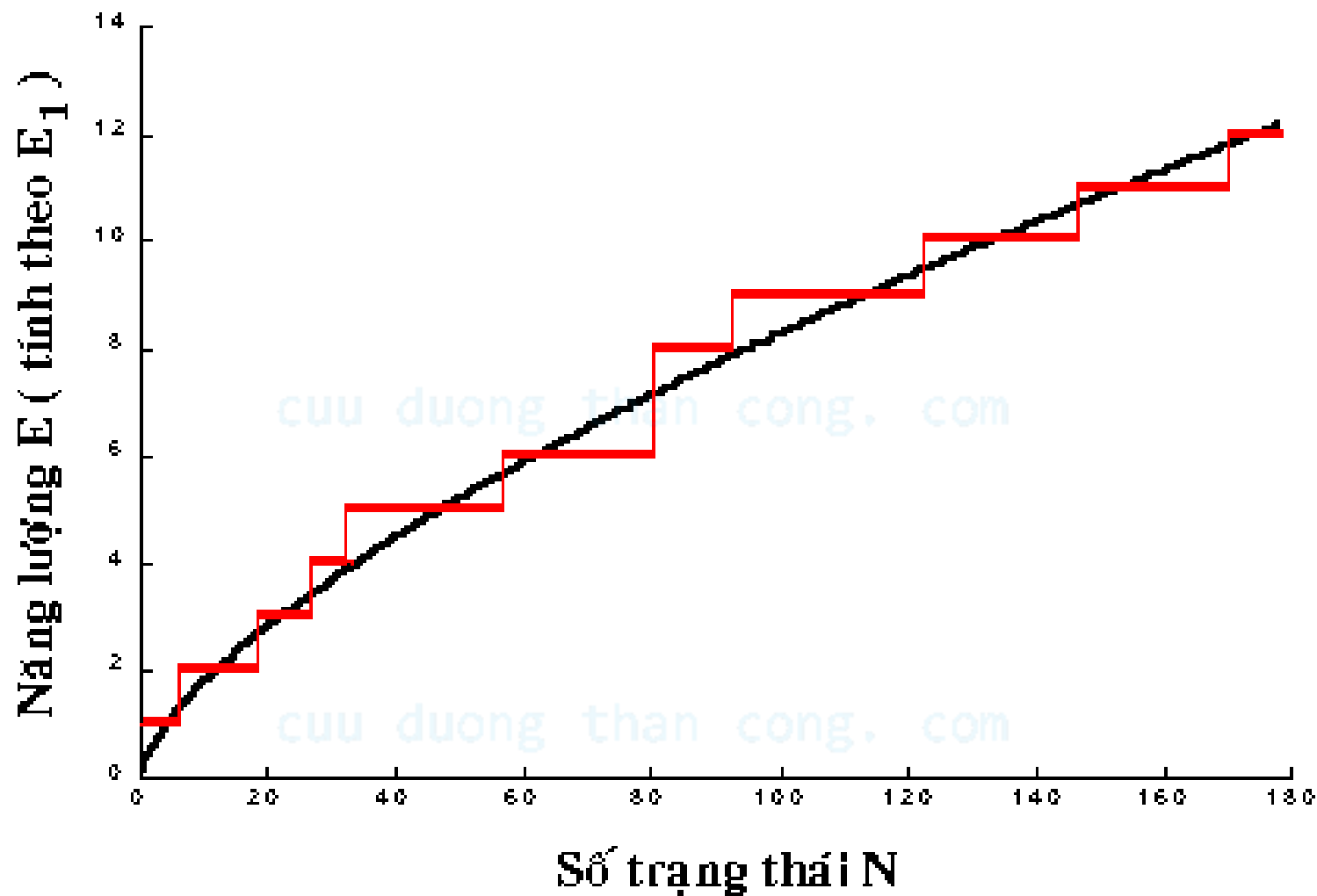
Ví dụ:

• Với trạng thái có: $E_1 = \frac{\hbar^2}{2m}$ có 6 trạng thái khi chưa tính đến spin.

cuu duong than cong. com

• Với trạng thái có: $E_2 = 2E_1$ có 12 trạng thái khi chưa tính đến spin.

\Rightarrow Mặt đẳng năng.



TÍNH SỐ TRẠNG THÁI CÓ NĂNG LƯỢNG E

CÁCH II

Trạng thái của điện tử được mô tả bằng phương trình Schrodinger:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi = E \Psi$$

Nghiệm của phương trình có dạng sóng phẳng:

$$\Psi = C \exp i \vec{k} \cdot \vec{r} \quad \text{Với } k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

$$\text{Trị riêng: } E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

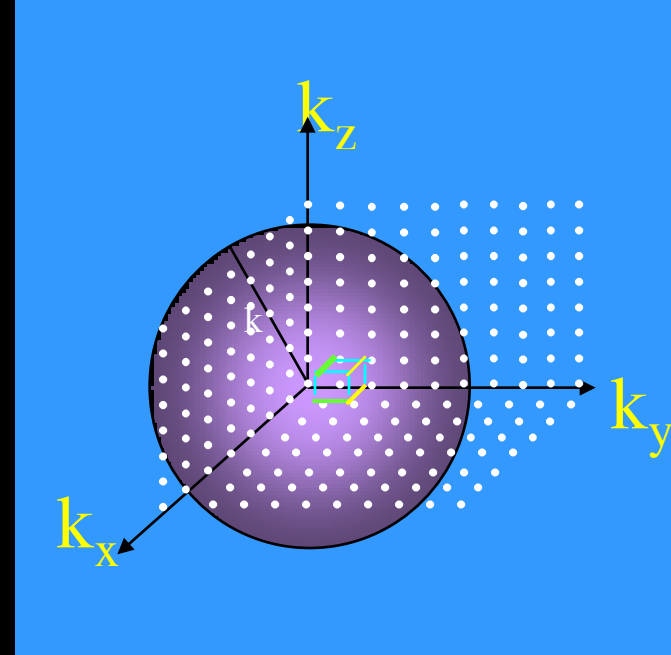
$$\text{Toán tử xung lượng: } \hat{P} = -i\hbar \nabla$$

$$\text{Ta có: } \hat{P} \Psi = \hbar \vec{k} = m \vec{v}$$

$$\text{Vận tốc của điện tử: } \vec{v} = \frac{\hbar \vec{k}}{m}$$

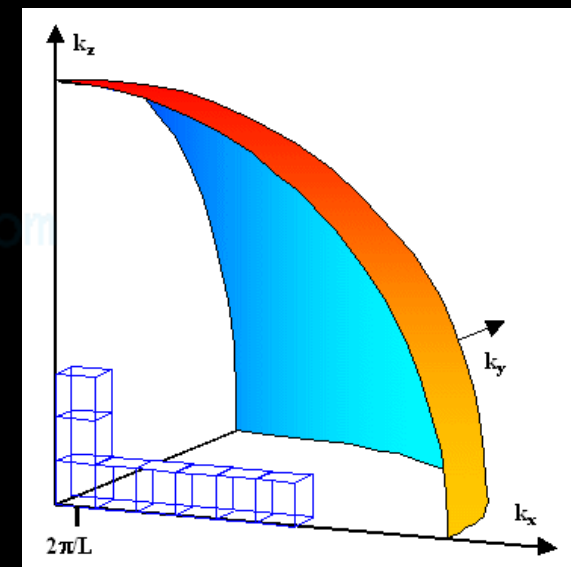
- Trong không gian k , mặt đẳng năng E là mặt cầu bán kính k có thể tích:

$$V_k = \frac{4}{3} \pi k^3$$



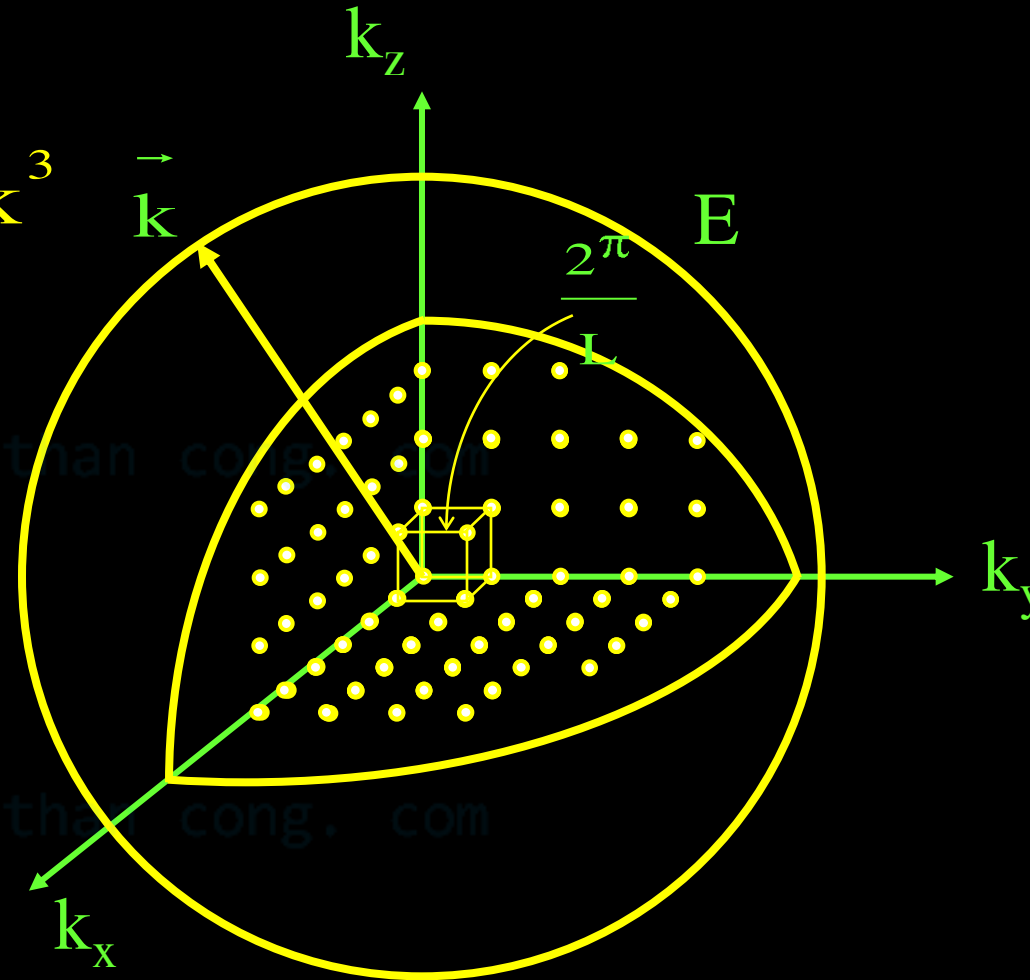
- Mỗi trạng thái ứng với một giá trị được phép của k chiếm một thể tích:

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



- Số giá trị được phép N_k của k trong thể tích hình cầu có k từ $0 \rightarrow k$ là:

$$N_k = \frac{\frac{4}{3}\pi k^3}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} = \frac{V}{6\pi^2} k^3$$



$$\Rightarrow g(k) = \frac{dN_k}{dk} = \frac{V}{2\pi^2} k^2 = \text{hàm mật độ trạng thái}$$

- Tương tự, số trạng thái N_E có năng lượng E trong khoảng từ $0 \rightarrow E$:

$$N_E = \frac{V}{6\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{3}{2}}$$

$$\Rightarrow g(E) = \frac{dN_E}{dE} = \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}} = \text{hàm mật độ trạng thái}$$

- Số điện tử trong thể tích V có năng lượng nằm trong khoảng $E \div E + dE$ là:

$$dN = 2g(E)f(E) dE$$

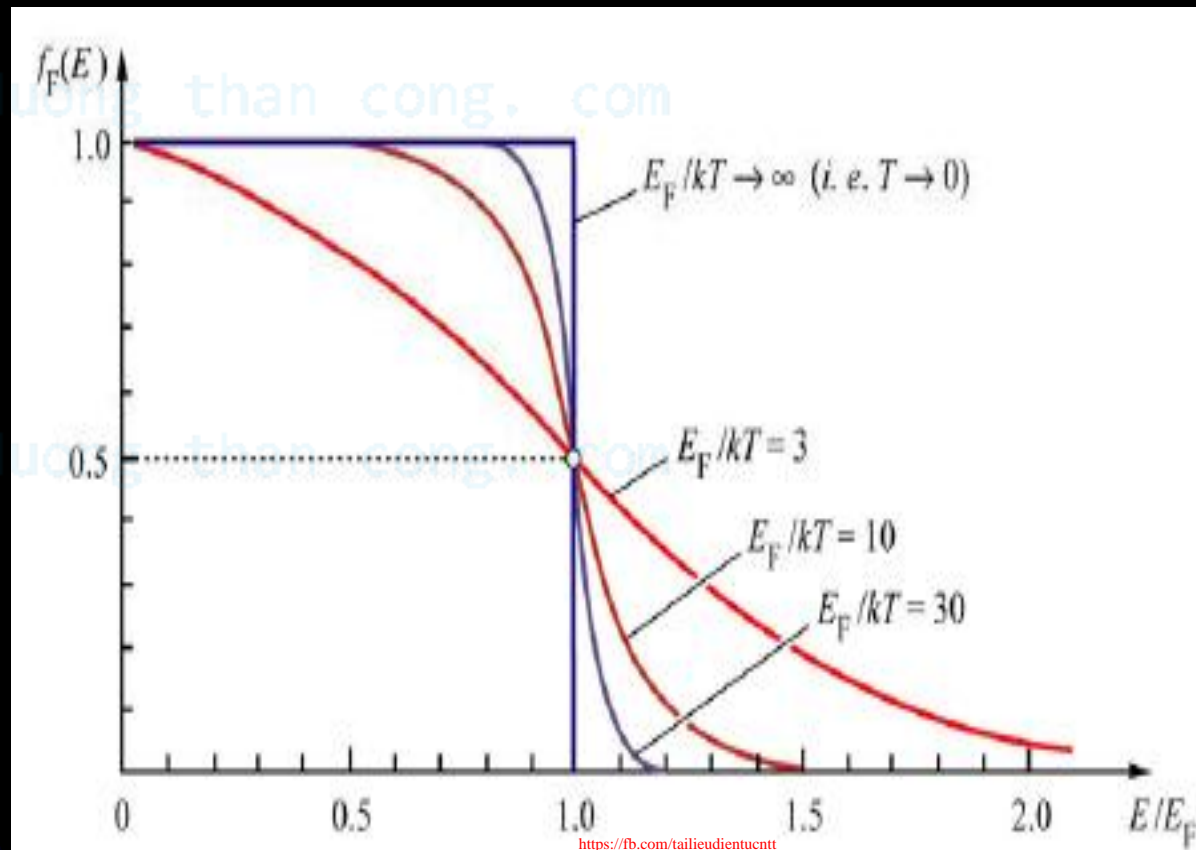
- Trong đó $f(E)$ là hàm phân bố Fermi – Dirac.
- Thừa số 2 là do mỗi trạng thái có thể chứa 2 điện tử.

Hàm phân bố Fermi - Dirac

Theo lý thuyết của Sommerfeld, *chỉ các electron gần mức Fermi* mới tham gia vào quá trình trao đổi nhiệt.

Hàm phân bố Fermi-Dirac ở nhiệt độ T và 0°K có dạng như ở hình .

$$f(E) = \frac{1}{\exp \frac{E - E_F}{kT} + 1}$$



Theo nguyên lí Pauli

- Trong chất rắn các điện tử được phân bố theo các mức năng lượng từ thấp đến cao.
- Ở 0°K , mức năng lượng cao nhất có điện tử chiếm là **mức Fermi E_F** .
- **Vector sóng** ứng với mức Fermi là k_F .
- Mặt có cùng **năng lượng E_F** gọi là **mặt Fermi**.
- Nếu mặt Fermi là mặt cầu có bán kính k_F thì **số trạng thái trong mặt cầu** này là

$$\frac{\frac{4}{3}\pi k_F^3}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} = \frac{V}{6\pi^2} k_F^3$$

- Gọi N là số điện tử có trong thể tích V của tinh thể thì ta có:

$$N = 2 \frac{V}{6\pi^2} k_F^3$$

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

- Trong đó n = nồng độ điện tử trong kim loại.

$$\bullet \text{ Suy ra: } E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} ; T_F = \frac{E_F}{k_B} ; v_F = \frac{\hbar k_F}{m}$$

Một số thông
số liên quan
đến electron
nằm trên
mức Fermi

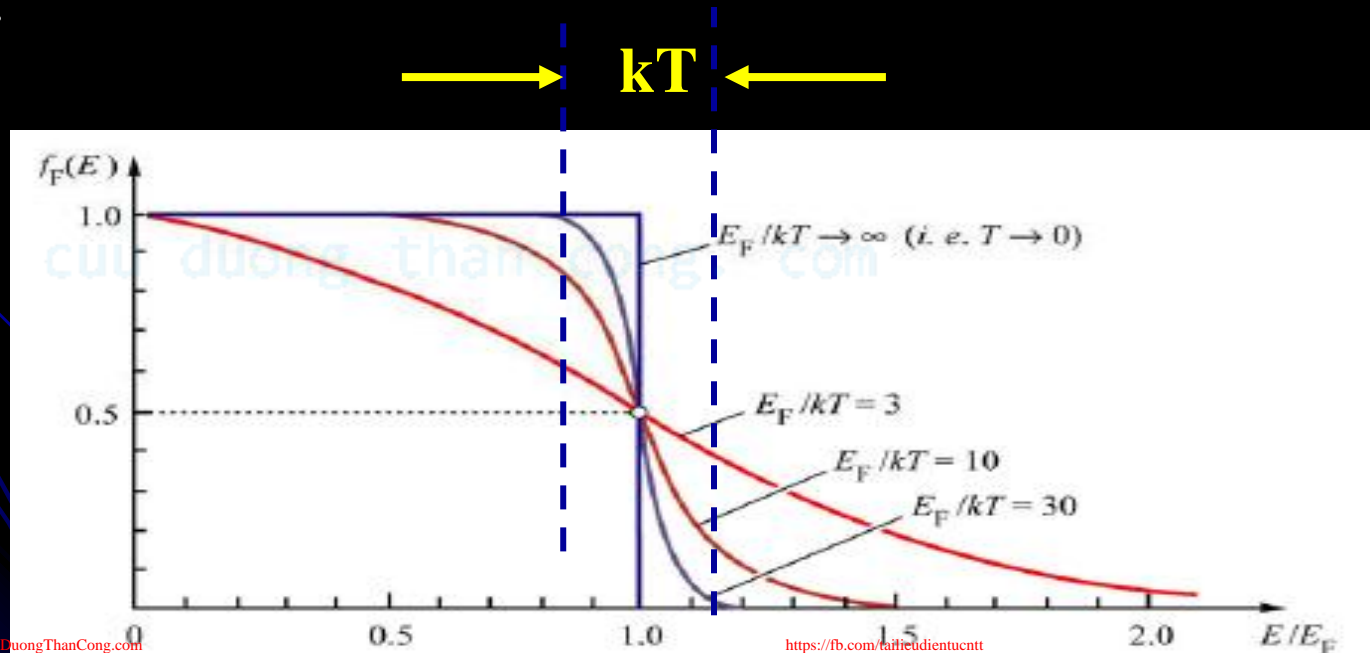
Hóa trị	Kim loại	$n \times 10^{28}$ (m^{-3})	$k_F \times 10^8$ (cm^{-1})	$v_F \times 10^6$ (m/s)	E_F (eV)	$T_F \times 10^4$ (K)
1	Li	4,70	1,11	1,29	4,72	5,48
	Na	2,65	0,92	1,07	3,23	3,75
	K	1,40	0,75	0,86	2,12	2,46
	Rb	1,15	0,70	0,81	1,85	2,15
	Cs	0,91	0,64	0,75	1,58	1,83
	Cu	8,45	1,36	1,57	7,00	8,12
	Ag	5,85	1,20	1,39	5,48	6,36
	Au	5,90	1,20	1,39	5,51	6,39
2	Be	24,2	1,93	2,23	14,14	16,41
	Mg	8,60	1,37	1,58	7,13	8,27
	Ca	4,60	1,11	1,28	4,68	5,43
	Sr	3,56	1,02	1,18	3,95	4,58
	Ba	3,20	0,98	1,13	3,65	4,24
	Zn	13,10	1,57	1,82	9,39	10,90
	Cd	9,28	1,40	1,62	7,46	8,66
3	Al	18,06	1,75	2,02	11,63	13,49
	Ga	15,30	1,65	1,91	10,35	12,01
	In	11,49	1,50	1,74	8,60	9,98
4	Pb	13,20	1,57	1,82	9,37	10,87
	Sn (trắng)	14,48	1,62	1,88	10,03	11,64

III. ỨNG DỤNG LÝ THUYẾT SOMMERFELD

1. NHIỆT DUNG CỦA KHÍ ĐIỆN TỬ

Theo lý thuyết của Sommerfeld chỉ các điện tử ở gần mức Fermi mới tham gia vào quá trình trao đổi nhiệt.

Ở nhiệt độ T , do chuyển động nhiệt, một số điện tử ở dưới mức Fermi có thể nhảy lên mức đó và làm thay đổi sự phân bố trạng thái của chúng.



Trong khoảng nhiệt độ mà năng lượng chuyển động nhiệt $kT \ll E_F$: chỉ các điện tử ở trong dải năng lượng $\Delta E = k_B T$ gần mức Fermi. Số điện tử trong dải đó là:

$$\Delta n = 2g(E_F).f(E). \Delta E$$

cuu duong than cong. com

Trong đó: $g(E_F) = \frac{dN_E}{dE} = \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} E_F^{\frac{1}{2}} = \frac{3N}{2E_F}$

cuu duong than cong. com

Với: $N = 2 \frac{V}{6\pi^2} k_F^3$ và để đơn giản lấy $f(E) = 1$.

$$\Rightarrow \Delta n = \frac{3}{2} N \left(\frac{T}{T_E} \right)$$

Năng lượng mà khí điện tử thu được ở nhiệt độ T:

$$\Delta U = \Delta n \cdot k_B T = \frac{3}{2} N k_B T \left(\frac{T}{T_E} \right)$$

Do đó nhiệt dung:

$$C = \frac{\Delta U}{\Delta T} = \frac{3 N k_B}{2} T = \gamma T$$

Với: $\gamma = \frac{3 N k_B}{2 T_F}$

Nếu dùng hàm $f(E)$ là hàm phân bố Fermi – Dirac thì :

$$\gamma = \frac{\pi^2 N_A k_B^2 Z}{2E_F}$$

- N_A = số Avogadro và Z = hoá trị của kim loại.
- Vậy **thuyết Sommerfeld** cho kết quả khá phù hợp với **thực nghiệm**.
- Tuy nhiên trong một số trường hợp $\gamma_{TN} \neq \gamma_{LT}$. Đó là do điện tử khi chuyển động trong tinh thể có khối lượng khác với khối lượng của của điện tử tự do.

2. SỰ DẪN NHIỆT VÀ DẪN ĐIỆN CỦA KHÍ ĐIỆN TỬ

TÍNH HỆ SỐ DẪN NHIỆT

Vì coi các điện tử tự do trong kim loại có thể coi là một chất khí nên theo thuyết động học chất khí:

$$K = \frac{1}{3} CV \cdot \lambda$$

Với: $C = \gamma T$; $v = v_F$; $\lambda = v_F \cdot \tau_F$

$$\Rightarrow K = \frac{1}{3} \gamma v_F^2 \tau_F T$$

Ở nhiệt độ phòng, các kim loại sạch thường có độ dẫn nhiệt lớn hơn các chất điện môi từ $10 \div 100$ lần.

\Rightarrow các điện tử đóng vai trò trội hơn trong quá trình dẫn nhiệt so với phonon.

TÍNH ĐỘ DẪN ĐIỆN

Mật độ dòng điện được tính bởi công thức:

$$\vec{j} = -e \int v(E) g(E) f_E dE = \sigma \vec{E}$$

$f(E)$ = hàm phân bố của điện tử khi có điện trường ngoài.

cuu duong than cong. com

Tương tự ta suy được độ dẫn điện:

$$\sigma = \frac{ne^2\tau_F}{m}$$

cuu duong than mong. com

τ_F = thời gian bay tự do trung bình của điện tử ở gần mức Fermi.

TÍNH SỐ LORENTZ

$$\frac{K}{\sigma_T} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2$$

- Kết quả của công thức này phù hợp với nhiều kim loại trong khoảng nhiệt độ từ 0°C – 100°C.
- Ở nhiệt độ thấp ($T \ll \theta_D$): L giảm.
- Nguyên nhân là do có sự sai khác về thời gian hồi phục τ giữa quá trình nhiệt và điện.

Kim loại	$\kappa/\sigma T$ ($10^{-8} \text{ W}\Omega/\text{K}^2$)
Cu	2,23
Ag	2,31
Au	2,35
Zn	2,31
Cd	2,42
Sn	2,52
Mo	2,61
Pb	2,47
Pt	2,51