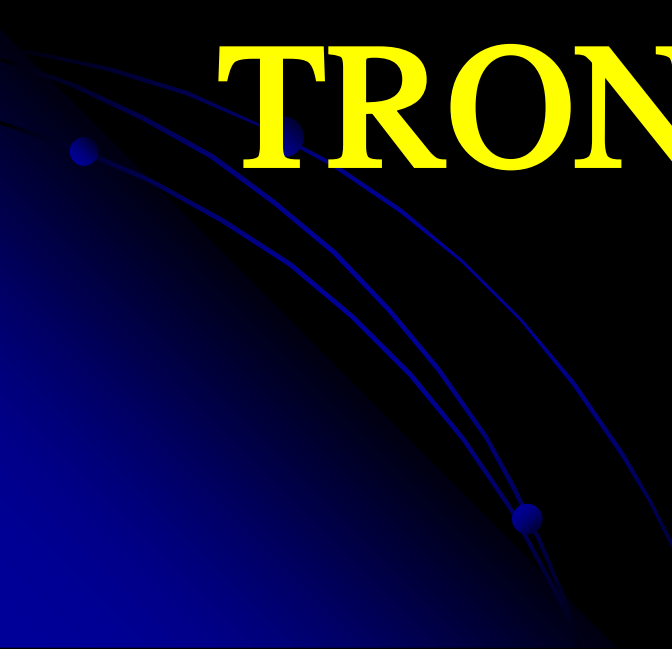


# CHƯƠNG V

# KHÍ ĐIỆN TỬ TỰ DO

# TRONG KIM LOẠI



# I. LÝ THUYẾT CỔ ĐIỂN VỀ KHÍ ĐIỆN TỬ CỦA DRUGE

## I. LÝ THUYẾT CỔ ĐIỂN VỀ KHÍ ĐIỆN TỬ CỦA DRUGE

- Kim loại gồm các ion dương nằm ở các nút mạng và các điện tử hóa trị tách khỏi nguyên tử và chuyển động tự do trong kim loại tạo thành khí điện tử tự do.
- Theo Druge các điện tử tự do trong kim loại được xem như khối chất khí và 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  $\tau$  của các điện tử không phụ thuộc vào vị trí và vận tốc của nó.
- ❖ Khi va chạm 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 hay trở lại trạng thái cân bằng khi ngừng ngoại lực tác dụng.

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:

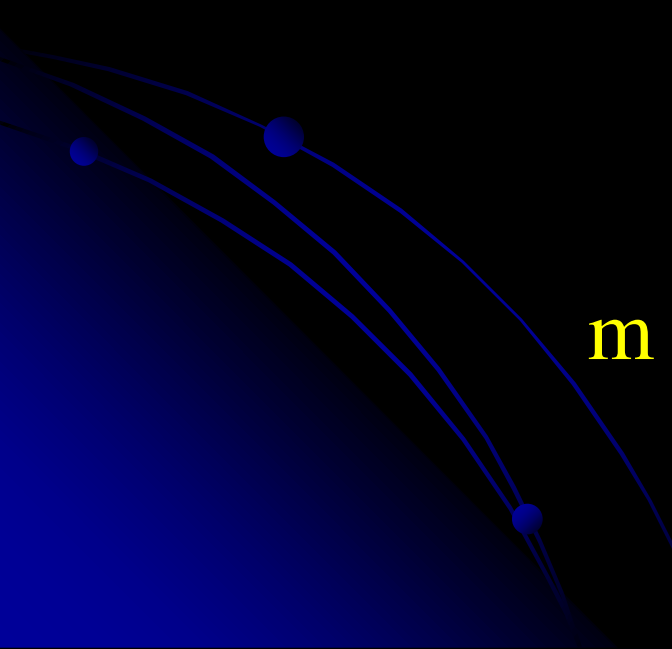
$$\vec{F}_e = -e \vec{E}$$

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:

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

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


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

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

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  $v_d$ .

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

Ta có:

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

Mặt khác:

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

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

$\tau$  = thời gian hồi phục;  $n_e$  = nồng độ điện tử.

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

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

## *Ý nghĩa của $\tau$ :*

- $\tau$  có thứ nguyên của thời gian đặc trưng cho tốc độ thiết lập cân bằng của hệ.  $\tau$  càng nhỏ thì hệ nhiễu loạn trở lại cân bằng càng nhanh.
- $\tau$  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.
- $\tau$  phụ thuộc vào vận tốc chuyển động nhiệt  $v_T$  của điện tử,  $v_T$  càng lớn thì  $\tau$  càng nhỏ.
- $\tau$  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  $\sigma$  nói chung không phụ thuộc vào điện trường ngoài.
- Bằng thực nghiệm ta đo được  $\sigma$  (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 $\lambda$*

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  $\sigma$  ở nhiệt độ thấp lớn hơn ở nhiệt độ phòng.

$\Rightarrow$  *Các tinh thể kim loại tinh khiết  $\lambda$  lớn hơn nhiều kích thước .*

# VÍ DỤ

Đồng rất sạch

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

$$\tau = 3.10^{-9}\text{s}; v = 1,5.10^8 \text{ cm/s}$$

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

Một số kim loại khác ở nhiệt độ  $4^{\circ}\text{K}$ :

$$\lambda \sim 10 \text{ cm}$$

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

$$\sigma \sim T^{-3/2}$$

⇒ *Thuyết cổ điển không phù hợp với thực nghiệm*

# 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 lý thuyết đã thiết lập được công thức liên hệ giữa **hệ số dẫn điện  $\sigma$**  và **hệ số dẫn nhiệt  $K$**  như sau:

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

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

Theo thuyết động học phân tử:

$$K = \frac{1}{3} c_v \langle v \rangle \lambda = \frac{1}{3} \left( \frac{3}{2} \right) n k_B v_T \cdot (v_T \cdot \tau)$$

$$K = \left( \frac{1}{2} \right) n k_B v_T^2 \cdot \tau$$

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

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

# 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  $\lambda$  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 – Dirac.
  - $\Rightarrow$  điện tử coi như chuyển động tự do trong một hố thế có bề rộng bằng kích thước tinh thể.

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:

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

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

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

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

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

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

Áp dụng điều kiện biên Born von Karman, véc tơ 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.

Ví dụ:

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

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

$\Rightarrow$  Mặt đẳng năng.

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

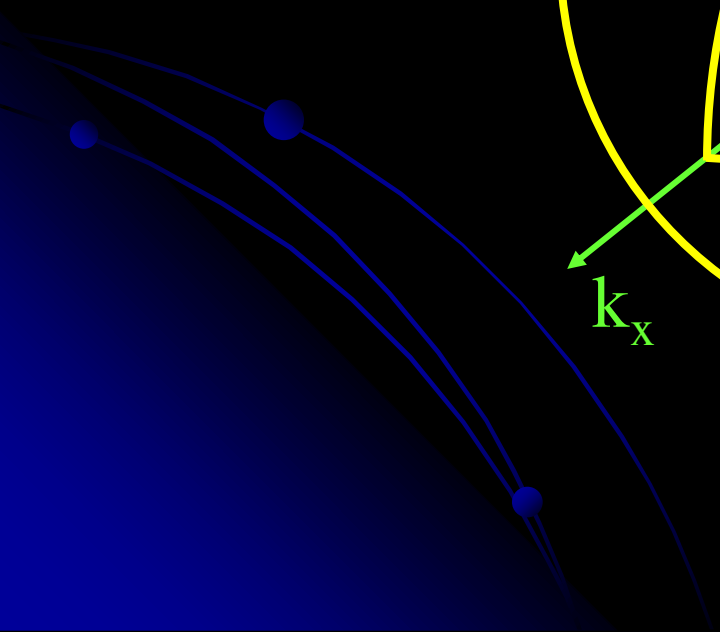
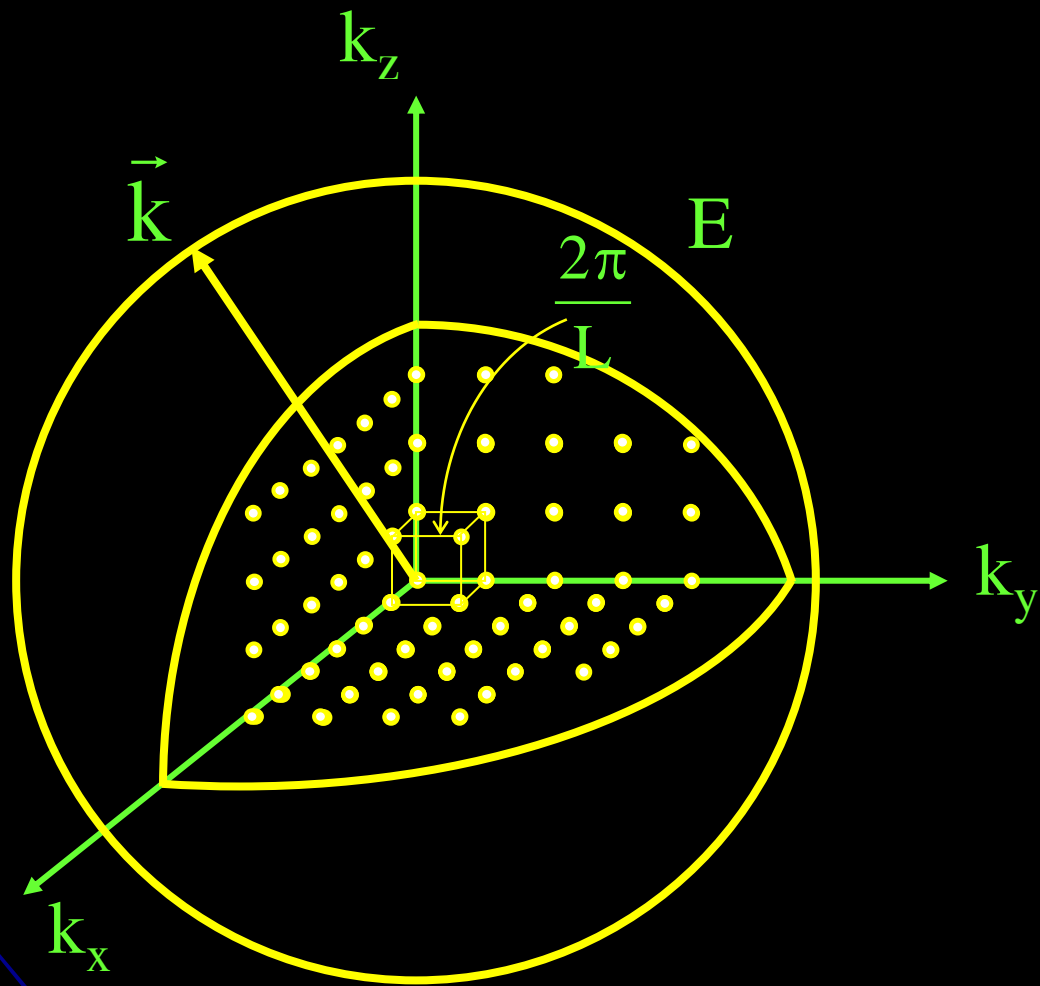
$$V_k = \frac{4}{3} \pi k^3$$

● 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.

## Theo nguyên lí Pauli

- Trong chất rắn các điện tử được phân bố theo các mức năng lượng từ thấp đến cao.
- Ở  $0^\circ\text{K}$ , mức năng lượng cao nhất có điện tử chiếm là mức Fermi  $E_F$ .
- Vec tơ 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.

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

# III. ỨNG DỤNG LÝ THUYẾT SOMMERFELD

## 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:

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

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

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:

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

Với:  $\gamma = \frac{3 N k_B}{T_F}$

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.

# SỰ DẪN NHIỆT VÀ DẪN ĐIỆN CỦA KHÍ ĐIỆN TỬ

## ĐỘ 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:

$$K = \frac{1}{3} C \cdot v \cdot \lambda$$

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 ÷ 100 lần.

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

# 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.

Tương tự ta suy được độ dẫn điện:

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

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

- Số Lorentz:

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

- 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  $\tau$  giữa quá trình nhiệt và điện.