

# ادامه فصل ٦ گاز فرمی الکترون آزاد

از کتاب علی عمر

## عناوین

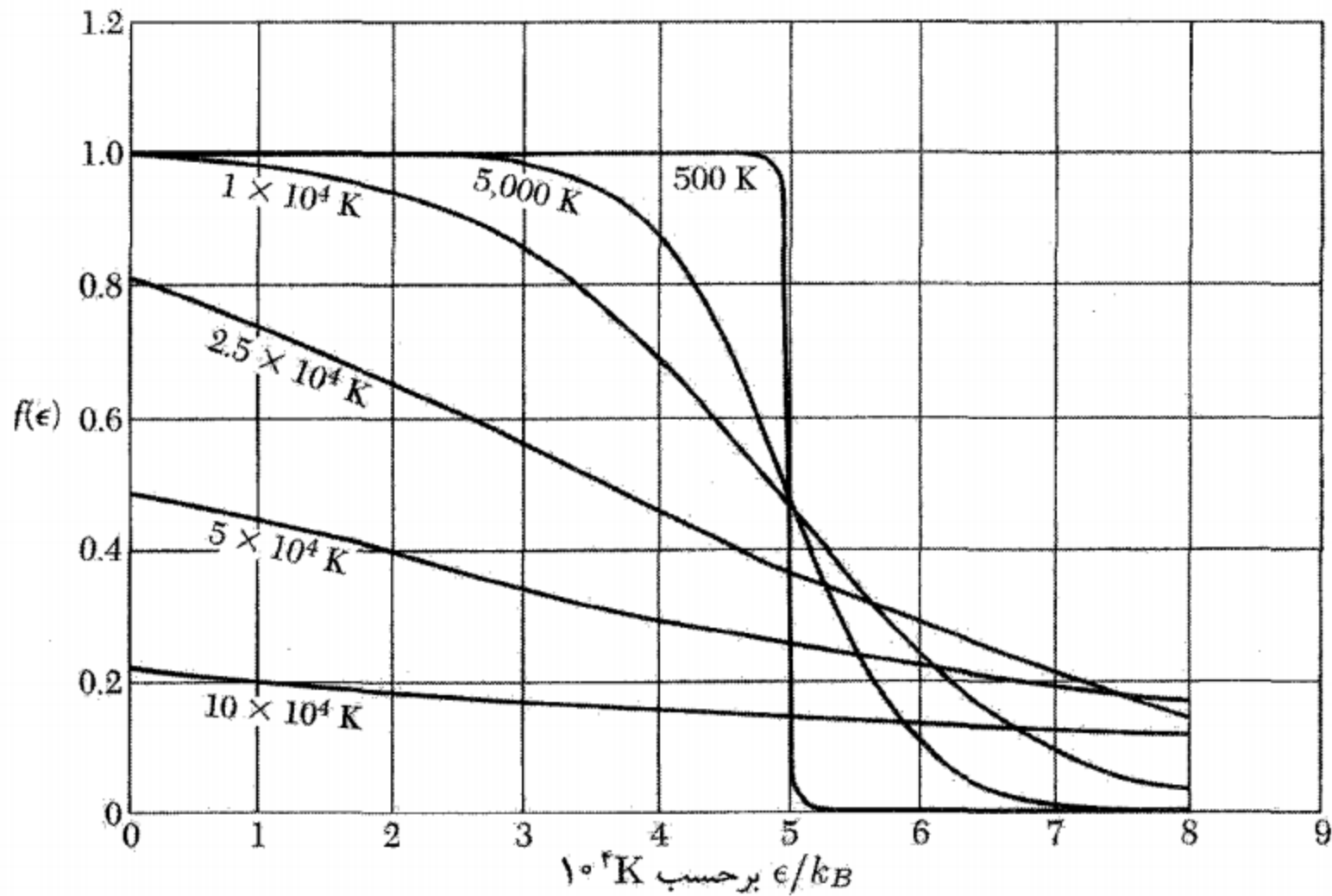
- گاز فرمی الکترون آزاد
- ترازهای انرژی
- اثر دما روی توزیع فرمی - دیراک
- رسانندگی الکتریکی در فلزات
- ظرفیت گرمایی گاز الکترون آزاد
- رسانندگی گرمایی فلزات
- قانون فرانتس - ویده مان
- اثر اعمال میدان مغناطیسی بر فلز
- گسیل گرمایونی
- شکست مدل الکترون آزاد

## اثر دما روی توزیع فرمی - دیراک

حالت پایه، حالت دستگاہ  $N$  الکترونی در صفر مطلق است. اگر دما زیاد شود چه اتفاقی می‌افتد؟ این یک مسئله استاندارد در مکانیک آماری مقدماتی است و پاسخ آن با تابع توزیع فرمی-دیراک داده می‌شود

انرژی جنبشی گاز الکترون با افزایش دما زیاد می‌شود: بعضی ترازهای انرژی که در صفر مطلق خالی بودند، اشغال می‌شوند و بعضی ترازها که در صفر مطلق اشغال شده بودند، خالی می‌شوند (شکل ۳). احتمال اینکه اوربیتالی با انرژی  $\epsilon$  در گاز الکترون ایده‌آل در تعادل گرمایی اشغال شود با توزیع فرمی-دیراک داده می‌شود:

$$f(\epsilon) = \frac{1}{\exp[(\epsilon - \mu)/k_B T] + 1} \quad (5)$$



شکل ۳. تابع توزیع فرمی-دیراک در دماهای مختلف به ازای  $T_F \equiv \epsilon_F/k_B = 50000 K$ . این نتایج در مورد گاز در سه بعد نیز صادق است. تعداد کل ذرات ثابت و مستقل از دماست. در هر دما پتانسیل شیمیایی را می‌توان از نمودار مربوطه به صورت انرژی‌ای که در آن  $f = 0.5$  است، به دست آورد.

کمیت  $\mu$  تابعی از دماست؛  $\mu$  را در هر مسئله خاص باید به گونه‌ای برگزید که برای تعداد کل ذرات موجود در دستگاه پاسخ صحیح، که همان  $N$  است، به دست آید. در صفر مطلق داریم  $\mu = \epsilon_F$ ، زیرا در حد  $T \rightarrow 0$  تابع  $f(\epsilon)$  به ازای  $\epsilon = \epsilon_F = \mu$  به طور ناپیوسته از مقدار یک (پر) به مقدار صفر (خالی) تغییر می‌کند. در همهٔ دماها  $f(\epsilon)$  به ازای  $\epsilon = \mu$  برابر  $\frac{1}{4}$  است، زیرا در این صورت مخرج کسر در رابطه (۵) برابر ۲ خواهد شد.

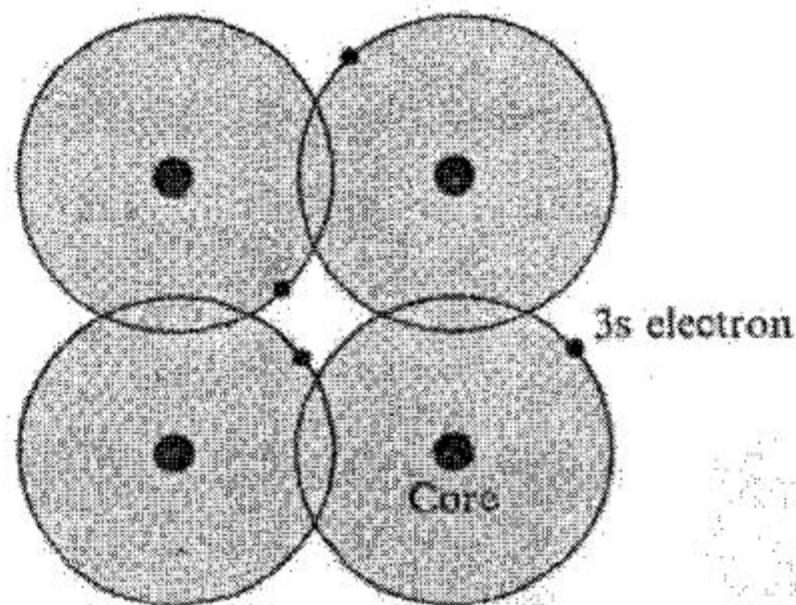
دنبالهٔ منحنی توزیع در انرژیهای بالا قسمتی است که برای آن  $\epsilon - \mu \gg k_B T$ ؛ در اینجا جملهٔ نمایی در مخرج (۵) نقش عمده را داراست، بنابراین  $f(\epsilon) \cong \exp[(\mu - \epsilon)/k_B T]$ ، که همان توزیع بولتزمن یا ماکسول است.

# خلاصه جلسه گذشته-الکترونهاى ظرفیت و رسانش در فلزات و ترکیبات شیمیایی

الکترون های رسانش کدام اند؟ جواب این سؤال را با یک مثال در مورد یکی از ساده ترین فلزات یعنی Na می دهیم. ابتدا Na گازی که مجموعه ای است از اتم های آزاد سدیم و هر اتم دارای ۱۱ الکترون که هسته را احاطه کرده را در نظر می گیریم. در شیمی این الکترون ها به دو دسته تقسیم می شوند، ۱۰ الکترون داخلی که اولین و دومین لایه (مدارهای بوهر) را پر می کنند و ساختار پایداری را تشکیل می دهند و یک الکترون ظرفیت که قید ضعیفی به بقیه سیستم دارد. این الکترون ظرفیت که سومین لایه اتمی را اشغال می کند مسئول اکثر خواص شیمیائی Na است. در واکنش های شیمیائی، معمولاً اتم Na این الکترون ظرفیت را که قید ضعیفی دارد از دست می دهد و یون  $\text{Na}^+$  ایجاد می شود. این همان چیزی است که در NaCl اتفاق می افتد که در آن الکترون از اتم Na به اتم Cl منتقل می شود. شعاع لایه سوم در Na مساوی  $1.9 \text{ \AA}$  است.

حال اتم های Na را گرد هم می آوریم تا یک فلز تشکیل دهند. Na در حالت فلزی یک ساختار bcc دارد (بخش ۷-۱) و فاصله بین نزدیک ترین همسایه ها  $3/7 \text{ \AA}$  است. در شکل (۱-۴) ملاحظه می کنیم که در حالت جامد دو اتم Na کمی همپوشانی دارند. از این مشاهده نتیجه می شود که یک الکترون ظرفیت دیگر به یون خاصی مقید نیست، بلکه به طور هم زمان متعلق به دو یون همسایه است. این ایده را می توان یک مرحله جلوتر برد؛ در حقیقت الکترون ظرفیت متعلق به تمام بلور است. زیرا می تواند به سادگی از یک یون به یون همسایه و سپس به همسایه بعدی و ... حرکت کند. این الکترون متحرک که در اتم آزادسردیم، الکترون ظرفیت نامیده می شود، در جسم جامد الکترون رسانش می شود. البته هر اتم الکترون رسانش خود را سهم می کند و هریک از این الکترون ها متعلق به همه ی بلور است. این ها الکترون های رسانش نامیده می شوند، زیرا می توانند تحت تأثیر میدان الکتریکی یک جریان الکتریکی حمل نمایند. عمل رسانش به این دلیل ممکن می گردد که هر الکترون رسانش به جای این که به یک اتم خاصی

مقید باشد، در تمام جامد پخش شده و جای گزیده نشده است.<sup>۱</sup> برعکس؛ الکترون هائی که به خوبی جای گزیده شده اند جریان الکتریکی را حمل نمی کنند. برای مثال الکترون های داخلی در سدیم فلزی یعنی الکترون هائی که اطراف هسته در جایگاه های شبکه قرار دارند، سهمی در جریان الکتریکی ندارند. حالت های این الکترون ها در جامد کمی با حالت های الکترون های اتم های آزاد اختلاف دارند.



شکل ۱-۴: همپوشی اوربیتال های 3S در سدیم جامد

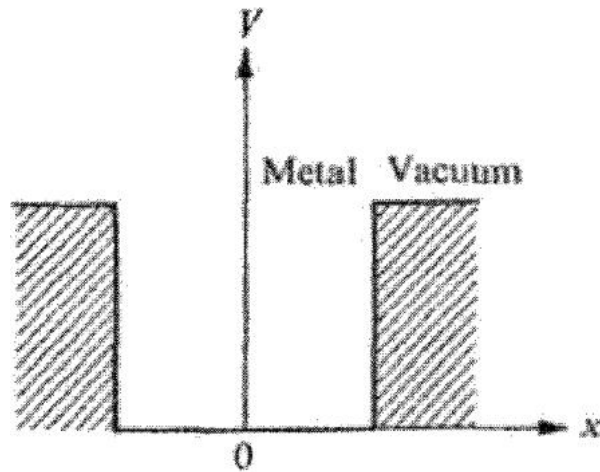


به طور خلاصه؛ وقتی اتم های آزاد، گرد هم می آیند و باعث شکل گیری یک فلز می شوند الکترون های ظرفیت اتم ها تبدیل به الکترون های رسانش می شوند و حالت های آنها کاملاً تغییر می کنند. در حالی که الکترون های داخلی جای گزیده باقی می مانند و مشخصه ی آن ها اساساً بدون تغییر می ماند. درست همان گونه که الکترون های ظرفیت مسئول خواص شیمیایی هستند الکترون های رسانش نیز مسئول اکثر خواص فلزات هستند.

تعداد الکترون های رسانش را می توان با توجه به ظرفیت و چگالی فلز محاسبه کرد. بنابراین در Na تعداد الکترون های رسانش با تعداد اتم ها برابر است. این مطلب برای K و فلزات نجیب مانند: Cu، Ag و Al که همگی یک ظرفیتی هستند نیز درست است. در فلزات دو ظرفیتی مانند Be، Mg، Zn و Cd تعداد الکترون های رسانش دو برابر تعداد اتم هاست.

### ۳-۴ گاز الکترون آزاد

در مدل الکترون آزاد که مبنای این فصل است فرض می شود که الکترون های رسانش کاملاً آزاد هستند و فقط یک پتانسیل در سطح نمونه بر آن ها اعمال می گردد شکل (۲-۴). در نتیجه ی اعمال این پتانسیل، الکترون ها در داخل نمونه محبوس می شوند. برطبق این مدل به جز بازتاب های اندکی که الکترون ها از سطح نمونه می کنند الکترون های رسانش، بدون هیچ برخوردی، در داخل نمونه حرکت می کنند و این رفتار خیلی شبیه به رفتار یک گاز ایده آل است. به همین دلیل ما صحبت از گاز الکترون آزاد می کنیم.



شکل ۲-۴ پتانسیل در مدل الکترون آزاد.

## تفاوت گاز الکترون آزاد با گاز معمولی

گاز الکترون آزاد در فلزات از جنبه های مهمی با گاز معمولی تفاوت دارد. اول این که گاز الکترون آزاد باردار است (در گازهای معمولی مولکول ها اغلب خنثی هستند) بنابراین گاز الکترون آزاد در واقع مشابه پلاسما است. دوم چگالی الکترون ها در فلزات زیاد است ( $n = 10^{29}$  الکترون /  $m^3$ ) و چگالی گاز معمولی:  $n = 10^{25}$  مولکول /  $m^3$  است. بنابراین می توان گفت: گاز الکترون آزاد یک پلاسمای چگال است.

## رسانایی الکتریکی در فلزات

قانون رسانایی الکتریکی در فلزات (قانون اهم) به صورت زیر است.

$$I = \frac{V}{R} \quad (4-2)$$

که  $I$  جریان و  $V$  اختلاف پتانسیل و  $R$  مقاومت سیستم است. می خواهیم این قانون را به شکلی بیان کنیم که مستقل از طول و سطح مقطع سیم باشد، زیرا این فاکتورها به مبنای فیزیکی رسانش مرتبط نیستند. فرض کنیم که  $L$  و  $R$  به ترتیب طول و سطح مقطع سیم باشند:

$$J = \frac{I}{A}, \quad \varepsilon = \frac{V}{L}, \quad R = \rho \frac{L}{A} \quad (4-3)$$

که  $J$  چگالی جریان (جریان برواحد سطح) و  $\varepsilon$  میدان الکتریکی و  $\rho$  مقاومت ویژه الکتریکی است. معکوس مقاومت ویژه رسانایی نامیده می شود که با  $\sigma$  نمایش داده می شود.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (4-4)$$

وقتی روابط (۴-۳) و (۴-۴) را در رابطه ی (۴-۲) جایگزین کنیم خواهیم داشت:

$$J = \sigma \varepsilon \quad (4-5)$$

این شکلی از قانون اهم است که آن را به کار خواهیم برد. از آن جا که بعد  $\rho$ ، اهم - متر و بعد  $\sigma$ ،  $\text{ohm}^{-1} - \text{m}^{-1}$  است، می خواهیم  $\sigma$  را بر حسب خواص میکروسکوپی مربوط به الکترون های رسانش بیان کنیم.

### **الکترونهای آزاد و پدیده رسانش - چرا یونها در رسانش مشارکت ندارند؟**

جریان الکتریکی در اثر حرکت الکترون های رسانش تحت تأثیر یک میدان الکتریکی، به وجود می آید به دلیل این که این ذرات باردارند، حرکت آن ها منجر به ایجاد یک جریان الکتریکی می شود. حرکت ذرات خنثی منجر به ایجاد میدان الکتریکی نمی شود. این الکترون های رسانش هستند که مسئول جریان الکتریکی اند زیرا یون ها به یک دیگر متصل و مقیدند و بنابراین نمی توانند سهمی در جریان الکتریکی داشته باشند.

## حرکت الکترونهاي رسانش در میدان الکتریکی

حال حرکت الکترون های رسانش را در یک میدان الکتریکی بررسی می کنیم.

یک الکترون نوعی را در نظر می گیریم. از طرف میدان الکتریکی، نیروی  $e\mathcal{E}$  - بر الکترون اعمال می شود. هم چنین یک نیروی اصطکاک وجود دارد که مربوط به برخورد الکترون با بقیه ی محیط است. فرض می کنیم که این نیروی اصطکاک به شکل  $m^*v/\tau$  باشد که  $v$  سرعت الکترون و  $\tau$  مقدار ثابتی است که زمان برخورد نامیده می شود. با استفاده از قانون دوم نیوتن داریم:

$$m^* \frac{dv}{dt} = -e\mathcal{E} - m^* \frac{v}{\tau} \quad (4-6)$$

۱- جرم موثر الکترون در یک فلز که به  $m^*$  نمایش داده می شود در حالت کلی با جرم الکترون آزاد که معمولاً به  $m$  یا  $m_0$  نشان داده می شود متفاوت است. هم چنان که در بخش ۱۵-۵ خواهیم دید این اختلاف به برهم کنش الکترون با شبکه مربوط می شود جرم موثر در فلزات مختلف در جدول ۱-۴ آمده است.

که  $m^*$  جرم موثر الکترون است. ملاحظه می شود که برخورد نیز مانند نیروهای اصطکاک یا چسبناکی منجر به کاهش سرعت ذره به صفر می شود. ما علاقه مند به حل حالت پایا<sup>۱</sup> هستیم یعنی جایی که  $dv/dt = 0$ . حل مناسب (۴-۶) در این حالت چنین است:

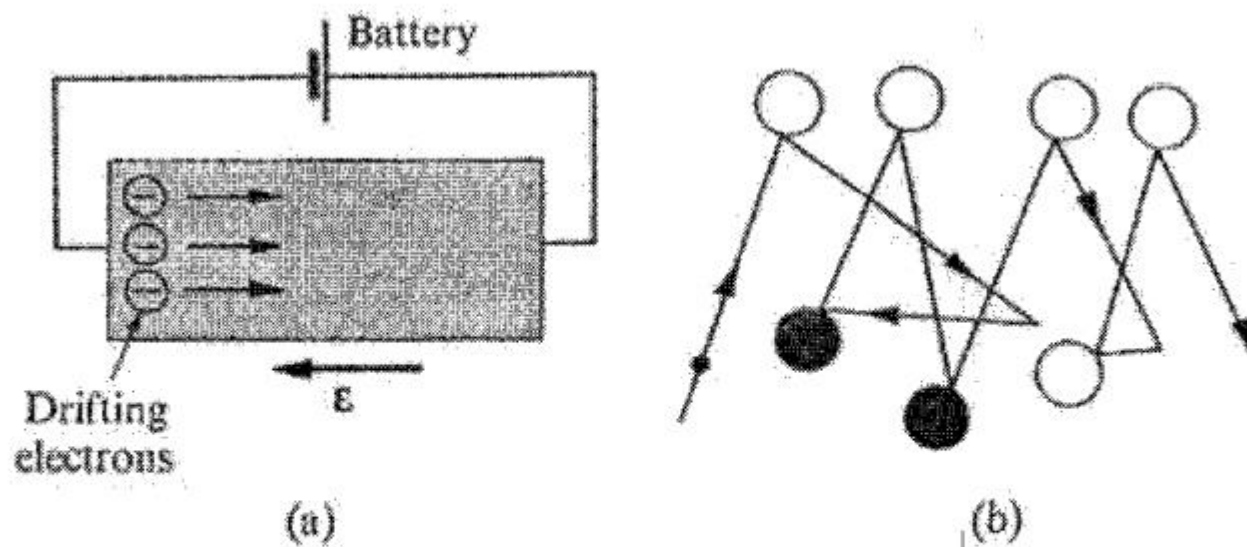
$$v = -\frac{e\tau}{m^*} \varepsilon \quad (4-7)$$

این سرعت حالت پایای الکترون است (که در بحث اصطکاک معمولاً سرعت حد نامیده می شود). این سرعت در خلاف جهت  $\varepsilon$  است زیرا بار الکترون منفی است.

## سرعت سوق و سرعت کاتوره ای

باید تمایزی بین دو سرعت مربوط به الکترون قائل شویم. سرعتی که در رابطه ی (۴-۷) ظاهر می گردد سرعت رانش یا سرعت سوق نامیده می شود. این سرعت با سرعت بزرگ تری که سرعت کاتوره ای نام دارد و مربوط به حرکت کاتوره ای الکترون است برهم نهاده می شود.

درست مانند یک گاز معمولی، الکترون ها حتی در غیاب میدان، حرکت کاتوره ای دارند. این مربوط به این واقعیت است که الکترون ها حرکت می کنند، گاهی پراکنده شده و تغییر جهت می دهند. حرکت کاتوره ای در میدان الکتریکی سهم نیست، و در غیاب میدان الکتریکی نیز وجود دارد. ولی در این صورت هم چنان که در رابطه ی (۷-۴) بیان شد یک سرعت خالص در خلاف جهت میدان وجود دارد. تمایز بین حرکت های کاتوره ای و رانشی در شکل (۴-۴) نشان داده شده است. این سرعت ها را با  $U_r$  و  $U_d$  نشان می دهیم و بعداً نشان خواهیم داد:  $U_d \ll U_r$ .



شکل ۴-۴ (الف) یک میدان الکتریکی به یک سیم فلزی اعمال شده است (ب) حرکت کاتوره ای و حرکت رانشی الکترونها دایره ها نمایان گر مراکز پراکندگی هستند.



## مقایسه سرعت سوق و سرعت کاتوره ای

حال بزرگی های  $v_d$  و  $v_r$  را باهم مقایسه می کنیم.  $v_r$  مقداری در حدود  $10^6 \text{ m/s}$  دارد. از طرف دیگر  $v_d$  را می توان از رابطه ی (۴-۷) محاسبه کرد، اگر مقادیر  $e \cong 10^{-19} \text{ coul}$ ،  $\tau = 10^{-14} \text{ s}$ ،  $m^* = 10^{-31} \text{ kg}$  و  $\mathcal{E} = 10 \text{ V/m}$  را در رابطه ی (۴-۷) جای گزین نمائیم مقدار  $v_d \cong 10^{-2} \text{ m/s}$  به دست می آید. بنابراین  $\frac{v_d}{v_r} = 10^{-8}$  که مقدار خیلی کوچکی است.

## محاسبه رسانایی

چگالی جریان  $J$  را می توان از رابطه ی (۴-۷) محاسبه کرد. از آن جا که یک بار الکتریکی  $(Ne)$  بر واحد حجم وجود دارد و هر الکترون یک سرعت سوق دارد که با رابطه ی (۴-۷) بیان می شود؛ در نتیجه مقدار باری که از واحد سطح در واحد زمان می گذرد برابر است با:

$$J = (-Ne)v_d = (-Ne)\left(-\frac{e\tau}{m^*}\varepsilon\right) = \frac{Ne^2\tau}{m^*}\varepsilon \quad (4-8)$$

جریان الکتریکی موازی میدان است. با مقایسه ی رابطه ی (۴-۸) با قانون اهم (رابطه ی ۴-۵) عبارت زیر برای رسانایی به دست می آید:

$$\sigma = \frac{Ne^2\tau}{m^*} \quad (4-9)$$

همان عبارتی است که به دنبال آن بودیم. ملاحظه می کنیم که با افزایش  $N$ ،  $\sigma$  نیز افزایش می یابد.

## وابستگی کمیت رسانایی به چگالی الکترونی، جرم و زمان واهلش

ملاحظه می‌کنیم که با افزایش  $N$ ،  $\sigma$  نیز افزایش می‌یابد. این نکته قابل قبول است؛ زیرا چنانچه  $N$  (یا چگالی) افزایش یابد حامل‌های بار بیشتری وجود دارند. رسانائی  $\sigma$  نسبت عکس با  $m^*$  دارد که این هم قابل انتظار است، زیرا هرچه  $m^*$  بزرگ‌تر باشد، ذرات کندترند و برای آن‌ها حرکت مشکل‌تر است. متناسب بودن  $\sigma$  با  $\tau$  به این دلیل است که  $\tau$  در واقع زمان بین دو برخورد متوالی یعنی عمر آزاد متوسط است بنابراین هرچه  $\tau$  بزرگ‌تر باشد، الکترون زمان بیش‌تری برای شتاب گرفتن تحت تاثیر میدان دارد و بنابراین سرعت سوق (رابطه‌ی ۴-۷) بیش‌تر و  $\sigma$  بزرگ‌تر می‌شود.

## وابستگی کمیت رسانایی به سرعت کاتوره‌ای

حال رابطه‌ی (۴-۹) را به گونه‌ای بازنویسی می‌کنیم که بعضی از ملاحظات فیزیکی واضح‌تر گردد، از آن‌جا که  $\tau$  زمان بین دو برخورد متوالی است آن را می‌توان به صورت زیر بیان کرد:

$$\tau = \frac{1}{v_r} \quad (4-11)$$

که  $l$  فاصله ی بین دو برخورد متوالی و  $v_r$  سرعت کاتوره ای آن است. برحسب این کمیت ها  $\sigma$  به صورت زیر در می آید:

$$\sigma = \frac{Ne^2 l}{m^* v_r} \quad (4-12)$$

حال نتایج به کارگیری این فرمول را برای فلزات و نیمه رساناها مقایسه می کنیم. برای فلزات همان گونه که ملاحظه شد  $\sigma = 5 \times 10^7 (\text{ohm.m})^{-1}$  در حالی که برای نیمه رساناها  $\sigma = 1 (\text{ohm.m})^{-1}$  این اختلاف را می توان با استفاده از رابطه ی (4-12) محاسبه کرد. اولاً: در نیمه رساناها  $N = 10^{20} \text{m}^{-3}$  در حالی که در فلزات  $N = 10^{29} \text{m}^{-3}$ . این باعث می شود که  $\sigma$  در نیمه رساناها با یک ضریب  $10^9$  کمتر از  $\sigma$  در فلزات باشد. ثانیاً:  $v_r$  در فلزات از مرتبه سرعت فرمی است. بخش (4-7) و حدود  $10^6 \text{m/s}$  است در حالی که برای نیمه رساناها فقط  $10^4 \text{m/s}$  است. اگر مقادیر  $N$  و  $v_r$  را اثر دهیم مرتبه ی بزرگی رسانائی در نیمه رساناها، به دست می آید.

عنصر	$\sigma$ $\text{ohm}^{-1}\text{m}^{-1}$	N $\text{m}^{-3}$	$\tau$ s	$v_F$ m/s	l Å	$E_F$ eV	$E_F(\text{ob})$ eV	$m^*/m_0$
Li	$1.07 \times 10^7$	$16 \times 10^{28}$	$0.9 \times 10^{-14}$	$1.3 \times 10^6$	110	4.7	3.7	1/2
Na	2.11	2.5	3.1	1.1	350	3.1	2.5	1/2
K	1.39	1.3	4.3	0.85	370	1.3	1.9	1/1
Rb	0.8	1.1	2.75	0.8	220	1.8	---	---
Cs	0.5	0.85	---	0.75	160	1.5	---	---
Cu	5.88	8.45	2.7	1.6	420	7	7	1
Ag	6.21	5.85	1.4	1.4	570	5.5	---	---
Au	4.55	5.9	2.9	1.4	410	5.5	---	---
Zn	1.69	13.10	---	1.82	---	9.4	11	0.85
Cd	1.38	9.28	---	1.62	---	7.5	---	---
Hg	0.1	---	---	---	---	---	---	---
Al	3.65	18.06	---	2.02	---	11.6	11.8	---
Ga	0.67	15.3	---	1.91	---	10.3	---	---
In	1.14	11.5	---	1.74	---	8.6	---	---

## مقایسه رسانندگی و سایر پارامترهای مرتبط در خصوص برخی از فلزات