Lecture 6.

Theory of Metals.

สมบัติเชิงกายภาพของโลหะ

*✓ 1. นำความร้อนได้ดี

*✓ 2. นำไฟฟ้าได้ดี ✓

3. มีความเหนียว ยืดยาวหรือตีให้เป็นแผ่นบาง

4. ผิวที่เป็นเงา.

Drude Theory ของโลหะ

Paul Drude ในปี ค.ศ. 1900

อิงมาจาก kinetic theory of gases.

ให้ electron เป็น non-interacting gas.

↳ คล้ายกับ ideal gas.

=> electron จะเคลื่อนที่เป็นเส้นตรง จนกว่ามันจะชนกับ impurity ในโครงสร้าง หรือ nuclei

=> ระยะเวลาระหว่างชน สั้นมาก เมื่อเปรียบเทียบกับเวลาที่ electron ใช้ในการเคลื่อนที่ หรือ เวลาระหว่างการชน.

=> electron จะไม่ชนกันเอง.

จากการทดลอง. electron จะชนกับ defects หรือ impurities แต่จะไม่ค่อยชนกับ nuclei หรือ electrons.

1. electrons จะเคลื่อนที่ในบริเวณที่ nuclei มี

การจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบ (periodic arrangement)

ใน quantum mechanics e^- อธิบายได้โดย wave function ← โอกาสที่จะเจอ e^- บริเวณที่มี nuclei อยู่จะน้อย

2. เนื่องจาก Pauli exclusion principle e^- 2 ตัวจะไม่อยู่บริเวณเดียวกัน

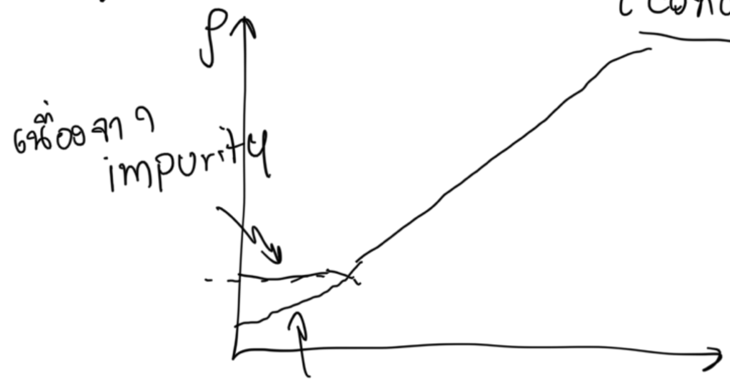
electron เป็น fermion ที่จะไม่อยู่ใน quantum state เดียวกัน. => ลดโอกาสที่ e^- จะชนกัน.

ใน perfect crystal ระยะทางเฉลี่ยที่ e^- เคลื่อนที่โดยไม่เกิด collision 10^8 interatomic distance (10^{-10} m)

=> ~1 cm

electrons ใน atoms.
- core electons, ติดอยู่กับ nucleus.
- valence electrons ✓ (conduction electr

impurity :



Drude ⟷ kinetics theory of gases

e^- dilute gas.

density ของ e ~ 1000 เท่า เทียบกับ gas density

<u>สรุป</u> สมมติฐานของ Drude model ← free electron model

1. - independent electron approximation
   ↳ ไม่มี $e^- - e^-$ interaction.

   ✓ - free-electron approximation ⁎
   ↳ ไม่มี <u>e^--nucleus</u> interaction.

2. e^- จะไม่ชนกับ e^- ตัวอื่น แต่จะชนกับ impurities (*) หรือ nuclei

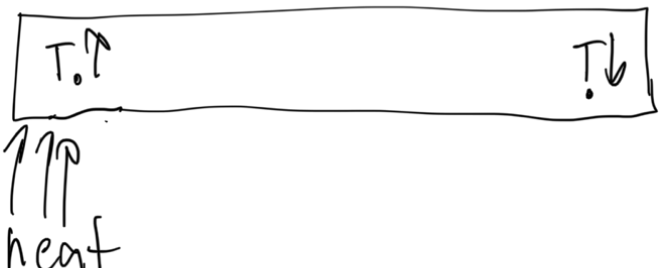
   conductivity จะไม่ขึ้นกับ process ของการชน.

3. ระยะเวลาเฉลี่ยระหว่างการชน 2 ครั้งที่ติดกัน เท่ากับ τ, mean free time.
   ↳ e^- จะเคลื่อนที่เป็นเส้นตรง.

   τ จะไม่ขึ้นกับตำแหน่งและความเร็วของ e^-

4. e^- อยู่ใน thermal equilibrium กับ lattice โดยการ exchange พลังงานความร้อนผ่านการชนกับ nuclei.

   ⇒ ความเร็วของ e^- หลังจากการชน จะขึ้นกับ local temperature ที่เกิดการชน



DC conductivity ของโลหะ

จากนิยามของ resistivity ρ. ($\rho = \frac{1}{\sigma}$)

$$\vec{j} \propto \vec{E}$$

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

$$\Rightarrow \boxed{\vec{E} = \rho\vec{j}}$$

$\vec{E}$ เป็น electric field และ $\vec{j}$ current den

$$\boxed{\vec{j} = \frac{I}{A}}$$

$$V = E\ell$$

$$\Rightarrow \frac{V}{\ell} = \rho \cdot \frac{I}{A}$$

(ohm's law

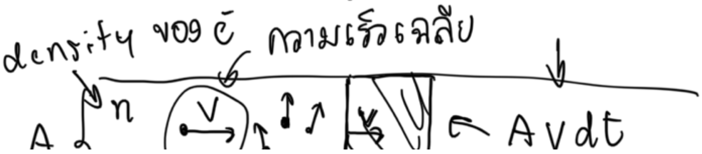
$$V = \left(\frac{\rho\ell}{A}\right) I = RI$$

$$\Rightarrow \boxed{R = \frac{\rho\ell}{A}}$$

หา ρ = ?

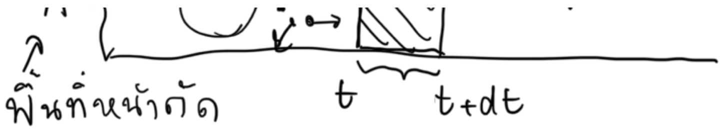
สมบัติ การเคลื่อนที่ ของ e^- เป็นไปตาม Drude model

จากนิยามของ j.



จำนวนของ e^- = nAv_d

ประจุ = $-enAv_dt$



$$I = \frac{-enAv\cancel{dt}}{\cancel{dt}}$$

$$\vec{j} = \frac{I}{A} = \frac{-enAv}{A} = -ne\vec{v}$$

ความเร็วเฉลี่ย.

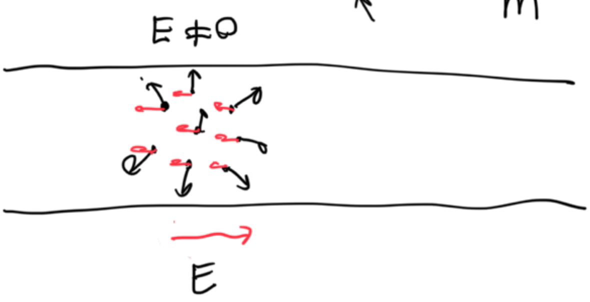
ถ้า $E = 0 \Rightarrow v = 0$

$E \neq 0 \Rightarrow v = ?$

จาก Newton's 2^{nd} law.

$$\boxed{\begin{aligned} \vec{F} &= m\vec{a} \\ -eE &= m\frac{dv}{dt} = m\frac{v_{avg}}{\tau} \end{aligned}}$$

$$\Rightarrow v_{avg} = \frac{-eE\tau}{m}$$



$$j = -nev_{avg} = -ne\cdot\left(\frac{-eE\tau}{m}\right)$$

$$= \left(\frac{ne^2\tau}{m}\right)E = \sigma E$$

$$\Rightarrow \boxed{\sigma = \frac{ne^2\tau}{m}}$$

$\rightarrow \boxed{\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{m}{ne^2\tau}}$

ให้ $\rho \sim 10^{-6}\ \Omega \cdot m$ ที่อุณหภูมิห้อง

$\Rightarrow \underline{\underline{\tau}} = 10^{-14} - 10^{-15}$ sec. คำนวณจากอุณหภูมิได้

mean free path : $\ell = v\tau$

$\frac{1}{2}mv^2 = \frac{3}{2}k_B T$ (kinetic theory ของ gas

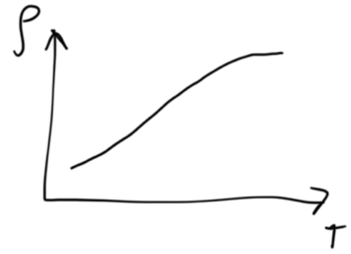
$\underline{\underline{v}} = 10^7$ cm/s.

$\Rightarrow \ell \simeq 1 - 10\ \mathring{A}$.

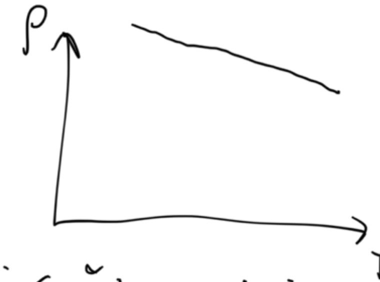
τ ไม่ขึ้นกับอุณหภูมิ แต่เรารู้ว่า v ลดลงกับอุณหภูมิ.

ℓ ลดลงกับอุณหภูมิ

การทดลอง $\begin{cases} 300\,K & \ell = 1 - 10\ \mathring{A} \\ \text{แต่ที่อุณหภูมิ} & \ell \sim 1\ cm. \end{cases}$



จาก Drude Model. $\Rightarrow$



ที่อุณหภูมิต่ำ e^- เกือบจะไม่ชนกับ nuclei เลย.

ρ จะถูก dominated โดยการชนของ e^- กับ impurity.

ปรับปรุง model โดยให้สมการของแรงขึ้นกับเวลาด้วย.

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

$\frac{}{dt}\Sigma$

$\Rightarrow \quad \vec{j} = \frac{-ne\vec{p}(t)}{m}$

เราต้องการกำหนด การเปลี่ยนแปลงของ momentem และหา

$$p(t+dt) = \left(1-\frac{dt}{\tau}\right)\left[p(t) + \vec{f}(t)\,dt\right]$$

ถ้า พจน์ $\frac{dt}{\tau} \to 0$

ความน่าจะเป็นที่จะไม่มี collision ใน
ช่วงเวลา dt

$$\Delta p = p(t+dt) - p(t) = \vec{f}(t)\,dt$$

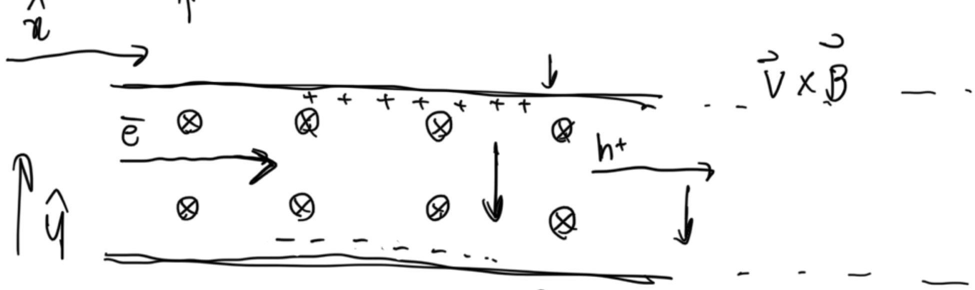
$$p(t+dt) = p(t) - \frac{dt}{\tau}p(t) + f(t)\,dt - \cancel{\frac{f(t)}{\tau}}$$

$$\underbrace{\frac{p(t+dt) - p(t)}{dt}}_{} = \underbrace{-\frac{p(t)}{\tau} + \vec{f}(t)}_{}$$

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

$$\boxed{\left(\frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau}\right)\vec{p}(t) = \vec{f}(t).}$$

Hall effect และ magnetoresistance.



ใน Hall effect.

- อัตราส่วนระหว่าง applied E field ในทิศ x. กับ $\vec{j}$ ในทิศ x.

สนามแม่เหล็ก

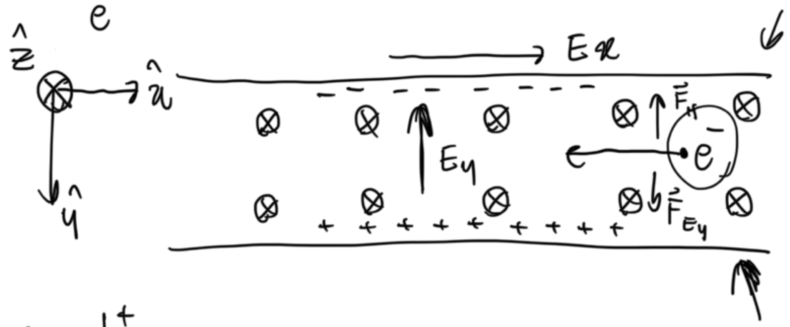
$$\boxed{\rho(H) = \frac{E_x}{j_x}} \quad ; \quad \vec{j} = \sigma\vec{E}, \quad \vec{E} = \rho\vec{j}$$

magnetoresistance

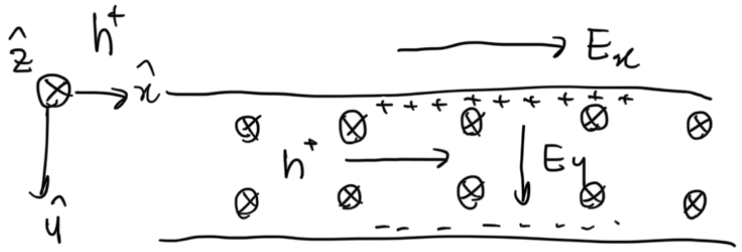
- อัตราส่วนระหว่าง $\vec{E}$ field E_y กับ j_x และ H

$$\boxed{R_H = \frac{E_y}{j_x H}}$$

Hall coefficient.



⇒ $\vec{E}_y$ มีทิศเป็น $-\hat{y}$



⇒ $\vec{E}_y$ มีทิศเป็น $+\hat{y}$

ถ้า $R_H > 0$ ⇒ charge carrier มีประจุบวก

$R_H < 0$ ⇒ charge carrier มีประจุลบ.

Lorentz force.

$$f = -e(\vec{E} + \vec{v}\times\vec{H}).$$

ใช้สมการจาก Drude model.

$$\frac{d\vec{p}}{dt} = -e\left(\vec{E} + \frac{\vec{p}}{m} \times \vec{H}\right) - \frac{\vec{p}}{\tau}$$

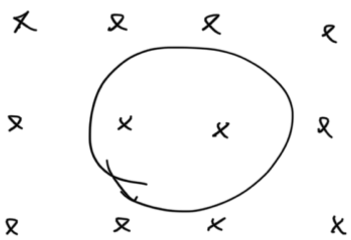
พิจารณาเฉพาะ p_x และ p_y เพราะประจุเคลื่อนที่ในระนาบ xy เท่านั้น. (Note: $\vec{E} = E_x\hat{x}$ applied และ $\vec{H} = H\hat{z}$)

กำหนดให้อยู่ใน steady state. $\frac{d\vec{p}}{dt} = 0$. $E_y\hat{y}$ โดน induced

ใน $\hat{x}$ axis ; $0 = -eE_x - \frac{eH}{m}p_y - \frac{p_x}{\tau}$

ใน $\hat{y}$ axis : $0 = -eE_y + \frac{eH}{m}p_x - \frac{p_y}{\tau}$

ให้ $\omega_c = \frac{eH}{m}$ cyclotron frequency



$\hat{x}$: $eE_x = -\omega_c p_y - \frac{p_x}{\tau}$

คูณด้วย $\frac{ne\tau}{m}$

$p_y/m = v_y$; $ne\vec{v} = \vec{j}$

$$\frac{ne^2\tau}{m}E_x = -\frac{ne\tau}{m}\omega_c p_y - \frac{ne\cancel{\tau}}{m}\cdot\frac{p_x}{\cancel{\tau}}$$

$$\boxed{\sigma_0 E_x = \omega_c \tau j_y + j_x}$$

$\hat{y}$: $$\boxed{\sigma_0 E_y = -\omega_c \tau j_x + j_y}$$

ใน steady state ; $j = 0$

ใน steady state : $j_y = 0$.

$$\Rightarrow \hat{y}: \quad \sigma_0 E_y = -\omega_c \tau j_x.$$

$$E_y = -\frac{\omega_c \tau}{\sigma_0} j_x = -\frac{\cancel{e}H}{\cancel{m}}\left(\frac{ne^{\cancel{2}}}{\cancel{m}}\right)^{-1} j_x$$

$$E_y = -\frac{H}{ne} j_x$$

$$\Rightarrow \boxed{R_H = \frac{E_y}{j_x H} = -\frac{1}{ne}}$$ สำหรับ e^-.

$$\boxed{R_H = \frac{1}{nq}}$$ ประจุของ charge carrier.

magneto conductivity.

จาก $\hat{x}: \quad \sigma_0 E_x = j_x$.

$$\boxed{\sigma_0 = \frac{j_x}{E_x}}$$

AC electrical conductivity ของโลหะ.

$$\vec{E}(t) = \mathrm{Re}\left[\vec{E}(\omega) e^{-i\omega t}\right]$$

ใน steady state :

$$\vec{p}(t) = \mathrm{Re}\left[\vec{p}(\omega) e^{-i\omega t}\right].$$

จาก $\quad \frac{d\vec{p}}{dt} = \vec{f}(t) - \frac{\vec{p}}{\tau}$

$$= -e\vec{E}(t) - \frac{\vec{p}}{\tau}.$$

$$-i\omega\vec{p}(\omega) = -e\vec{E}(\omega) - \frac{\vec{p}(\omega)}{\tau}$$

$$\Rightarrow \quad \vec{p}(\omega) = \frac{-e\vec{E}(\omega)}{\frac{1}{\tau} - i\omega}.$$

คำนวณ $\vec{j}$

$$j(t) = \mathrm{Re}\left[j(\omega) e^{-i\omega t} \right]$$

$$\Rightarrow \quad j(\omega) = \frac{-ne\vec{p}(\omega)}{m} = \underbrace{\frac{(ne^2/m)}{\frac{1}{\tau} - i\omega}}_{\sigma(\omega)}\vec{E}(\omega)$$

$$\Rightarrow \quad \boxed{\sigma(\omega) = \frac{\sigma_0}{1 - i\omega\tau}}$$

Heat capacity สำหรับ free electron model.

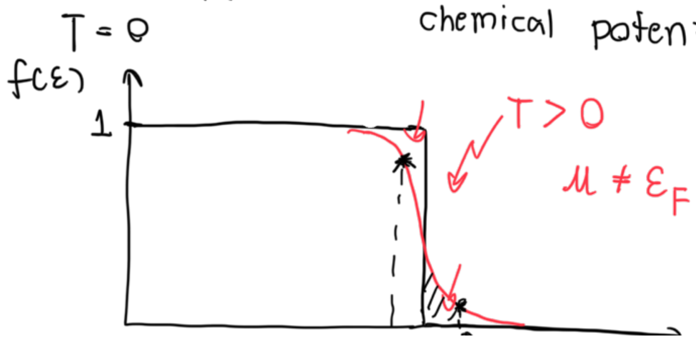
- คำนวณ total energy ของ free electron โดยใช้ Fermi-Dirac distribution function

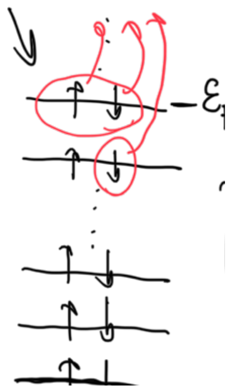
$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon - \mu)/k_B T} + 1}$$

ความน่าจะเป็น

chemical potential

T = 0





$\varepsilon = \varepsilon_F \qquad \longrightarrow \varepsilon$

$$\frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/k_B T}+1} \xrightarrow{T\to 0} \begin{cases} 0 & \varepsilon > \mu = \varepsilon_F \\ 1 & \varepsilon < \mu = \varepsilon_F \end{cases}$$

หา $U = ?$

$$U = \int_0^\infty d\varepsilon\, \mathcal{D}(\varepsilon)\, \varepsilon\, f(\varepsilon)$$

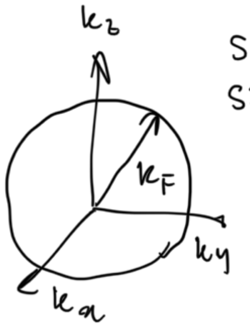
หา density of states ของ e^- $\mathcal{D}(\varepsilon) = ?$ ✓

ให้ N เป็นจำนวน e^- ทั้งหมดในระบบ. $\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3$ จะมี 1 sta

$$N = \frac{2 \cdot \frac{4}{3}\pi k_F^3}{(2\pi/L)^3} \quad \text{ที่ } T=0$$

spin-up
spin-down

$L^3 = V$



$$\Rightarrow N = \frac{V}{3\pi^2} k_F^3 \qquad T = 0$$

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

ใช้ $\varepsilon = \frac{p^2}{2m} = \frac{(\hbar k)^2}{2m}$

$$\Rightarrow \varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \cdot k_F^2 = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{3\pi^2 N}{V}\right)^{2/3}$$

ใช้ $p = \hbar k \Rightarrow mv = \hbar k \Rightarrow v = \hbar k / m$

$$\Rightarrow v_F = \frac{\hbar k_F}{m} = \frac{\hbar}{m}\left(\frac{3\pi^2 N}{V}\right)^{1/3}$$

จะหา $\mathcal{D}(\varepsilon)$ ต้องหา $N(\varepsilon)$ ก่อน แล้ว

$$\mathcal{D}(\varepsilon) = dN$$

$$\overline{d\varepsilon}$$

$$N(\varepsilon) = \frac{V}{3\pi^2} k^3 \quad \text{แต่} \quad k = \left(\frac{2m\varepsilon}{\hbar^2}\right)^{1/2}$$

$$\Rightarrow N(\varepsilon) = \frac{V}{3\pi^2}\left(\frac{2m\varepsilon}{\hbar^2}\right)^{3/2} \leftarrow$$

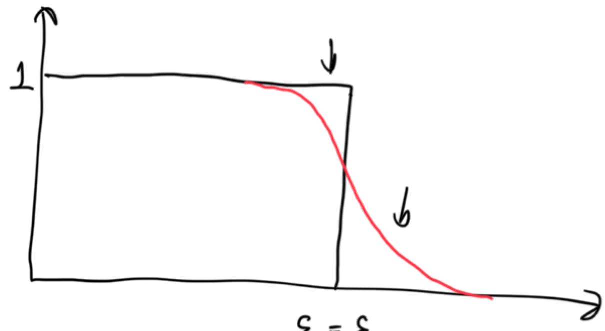
$$\mathcal{D}(\varepsilon) = \frac{V}{\cancel{3}\pi^2} \cdot \frac{\cancel{3}}{2} \cdot \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \cdot \varepsilon^{1/2}.$$

$$\boxed{\mathcal{D}(\varepsilon) = \frac{V}{2\pi^2} \cdot \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \cdot \varepsilon^{1/2}}$$

$$= \frac{3}{2} \cdot \underbrace{\left(\frac{V}{3\pi^2} \cdot \left(\frac{2m\varepsilon}{\hbar^2}\right)^{3/2}\right)}_{=N} \cdot \frac{1}{\varepsilon}$$

$$\Rightarrow \boxed{\mathcal{D}(\varepsilon) = \frac{3N}{2\varepsilon}}$$

จากกราฟข้างบน เราต้องการหาผลต่างของพลังงานระหว่างกราฟสีดำกับสีแดง



$\varepsilon = \varepsilon_F$

$$\Rightarrow U = \int_0^{\infty} d\varepsilon \cdot \varepsilon\, \mathcal{D}(\varepsilon) f(\varepsilon) - \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon\, \varepsilon\, \mathcal{D}(\varepsilon) \cdot 1$$

ต้องการคำนวณ $C_V = \dfrac{dU}{dT}$

พิจารณา

$$\boxed{N = \underbrace{\int_0^{\infty} d\varepsilon\, \mathcal{D}(\varepsilon) f(\varepsilon)}_{T \neq 0} = \underbrace{\int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon\, \mathcal{D}(\varepsilon)}_{T = 0}}$$

จากสมการด้านบน $\times\ \varepsilon_F$

$$\left(\int_0^{\varepsilon_F} + \int_{\varepsilon_F}^{\infty}\right) d\varepsilon\, \varepsilon_F \mathcal{D}(\varepsilon) f(\varepsilon) = \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon\, \varepsilon_F \mathcal{D}(\varepsilon)$$

$$U = \left(\int_0^{\varepsilon_F} + \int_{\varepsilon_F}^{\infty}\right) d\varepsilon\, \varepsilon\, \mathcal{D}(\varepsilon) f(\varepsilon) - \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon\, \varepsilon\, \mathcal{D}(\varepsilon)$$

$$= \left(\int_0^{\varepsilon_F} + \int_{\varepsilon_F}^{\infty}\right) d\varepsilon\, \varepsilon\, \mathcal{D}(\varepsilon) f(\varepsilon)$$

$$- \left(\int_0^{\varepsilon_F} + \int_{\varepsilon_F}^{\infty}\right) d\varepsilon\, \varepsilon_F \mathcal{D}(\varepsilon) f(\varepsilon)$$

$$- \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon\, \varepsilon\, \mathcal{D}(\varepsilon) + \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon\, \varepsilon_F \mathcal{D}(\varepsilon)$$

$$U = \int_{\varepsilon_F}^{\infty} d\varepsilon\, (\varepsilon - \varepsilon_F)\, \mathcal{D}(\varepsilon) f(\varepsilon)$$

$$+ \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon\, \mathcal{D}(\varepsilon) \Big[\underbrace{(\varepsilon f(\varepsilon) - \varepsilon_F f(\varepsilon))(-\varepsilon + \varepsilon_F)}_{(\varepsilon_F - \varepsilon)(1 - f(\varepsilon))} \Big]$$

$$U = \int_{\varepsilon_F}^{\infty} d\varepsilon\,(\varepsilon-\varepsilon_F)\,\mathcal{D}(\varepsilon)\,f(\varepsilon) + \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon\,\mathcal{D}(\varepsilon)\,(\varepsilon_F-\varepsilon)\,(1-f(\varepsilon))$$

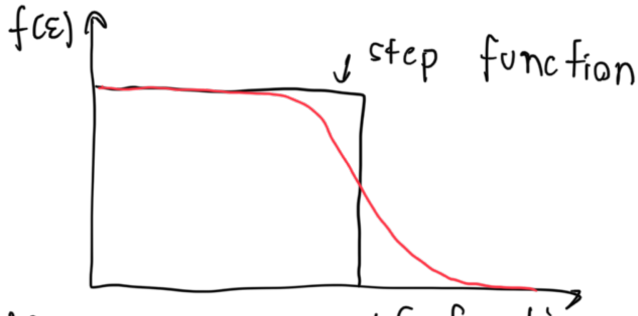
$$\frac{dU}{dT} = \int_{\varepsilon_F}^{\infty} d\varepsilon\,(\varepsilon-\varepsilon_F)\,\mathcal{D}(\varepsilon)\,\frac{df}{dT} + \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon\,\mathcal{D}(\varepsilon)\,(\varepsilon_F-\varepsilon)\left(-\frac{df}{dT}\right)$$

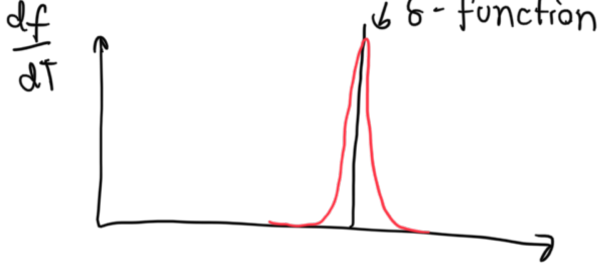
$$= \left(\int_0^{\varepsilon_F} + \int_{\varepsilon_F}^{\infty}\right) d\varepsilon\,(\varepsilon-\varepsilon_F)\,\mathcal{D}(\varepsilon)\,\frac{df}{dT}$$

$$\Rightarrow \quad C_{V,e} = \frac{dU}{dT} = \int_0^{\infty} d\varepsilon\,(\varepsilon-\varepsilon_F)\,\mathcal{D}(\varepsilon)\,\frac{df}{dT}$$

$\sim \mathcal{D}(\varepsilon_F)$

มี peak ที่ centered อยู่ที่ $\varepsilon = \varepsilon_F$





$\frac{df}{dT}$ ที่ $T \to 0$ จะเข้าใกล้ δ-function.

$$C \sim \mathcal{D}(\varepsilon_F) \int^{\infty} d\varepsilon\,(\varepsilon-\varepsilon_F)\,df = ?$$

$C_{V,e} \quad \int_0 \quad \varepsilon_F \left(\frac{}{dT} \right)$

ให้ $\tau = k_B T$

$$\frac{df}{dT} = \frac{d}{dT}\left(\frac{1}{e^{(\varepsilon-\varepsilon_F)/\tau}+1}\right)$$

$$= -\frac{1}{\left(e^{(\varepsilon-\varepsilon_F)/\tau}+1\right)^2} \cdot e^{(\varepsilon-\varepsilon_F)/\tau} \left[\frac{-(\varepsilon-\varepsilon}{\tau^2}\right. \cdot k_B$$

$$\frac{df}{dT} = \frac{\varepsilon-\varepsilon_F}{\tau^2} \cdot \frac{e^{(\varepsilon-\varepsilon_F)/\tau}}{\left(e^{(\varepsilon-\varepsilon_F)/\tau}+1\right)^2} \cdot k_B$$

$$\Rightarrow C_{V,e} \simeq k_B \mathcal{D}(\varepsilon_F) \int_0^\infty d\varepsilon \, \frac{(\varepsilon-\varepsilon_F)^2}{\tau^2} \cdot \frac{e^{(\varepsilon-\varepsilon_F)/\tau}}{\left(e^{(\varepsilon-\varepsilon_F)/\tau}+1\right)^2}$$

เปลี่ยนตัวแปร ให้ $x = \frac{\varepsilon-\varepsilon_F}{\tau}$ (unitless variable).

$$C_{V,e} \simeq \mathcal{D}(\varepsilon_F) \cdot k_B \tau \int_{-\varepsilon_F/\tau}^{\infty} dx \, x^2 \cdot \frac{e^x}{(e^x+1)^2}$$

$= k_B T$

$$\simeq k_B^2 T \mathcal{D}(\varepsilon_F) \int_{-\varepsilon_F/\tau}^{\infty} dx \, x^2 \frac{e^x}{(e^x+1)^2}$$

จะพบว่า $\varepsilon_F \gg k_B T$

$$\Rightarrow \varepsilon_F / k_B T \to \infty$$

$$\Rightarrow C_{V,e} \simeq k_B^2 T \mathcal{D}(\varepsilon_F) \int_{-\infty}^{\infty} dx \, x^2 \frac{e^x}{(e^x+1)^2}$$

$$\underbrace{\qquad\qquad}_{=\pi^2/3}$$

$$\Rightarrow \quad C_{V,e} \simeq k_B^2 T \cdot \mathcal{D}(\varepsilon_F) \cdot \frac{\pi^2}{3}$$

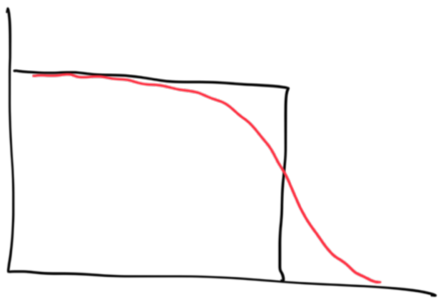
$$\mathcal{D}(\varepsilon) = \frac{3N}{2\varepsilon} \quad \Rightarrow \quad \mathcal{D}(\varepsilon_F) = \frac{3N}{2\varepsilon_F}$$

$$\Rightarrow \quad C_{V,e} = \frac{\pi^2}{\cancel{3}} k_B^2 T \cdot \frac{\cancel{3}N}{2\varepsilon_F}$$

ให้ $\varepsilon_F = k_B T_F$ ← Fermi Temperature

$$\Rightarrow \quad \boxed{C_{V,e} = \frac{\pi^2}{2} \cdot N k_B \frac{T}{T_F}}$$

$$C_{V,e} \propto T$$



จำนวนของ e^- ที่โดน excited โดย heat

$$N \frac{T}{T_F}$$

$$U \sim N \frac{T}{T_F} \cdot k_B T = N k_B \frac{T^2}{T_F}$$

$$C_{V,e} = \frac{dU}{dT} \sim 2 N k_B \frac{T}{T_F}$$