

## 4.2.2. Hustota energetických stavov

*Definícia:*

***hustota energetických stavov*** – počet energetických stavov v jednotke objemu kovu, s energiami  $(E, E+dE)$ , delené šírkou intervalu  $dE$ .

( $\equiv$  počet stavov na jednotu objemu a jednotkový interval energií),

teda:

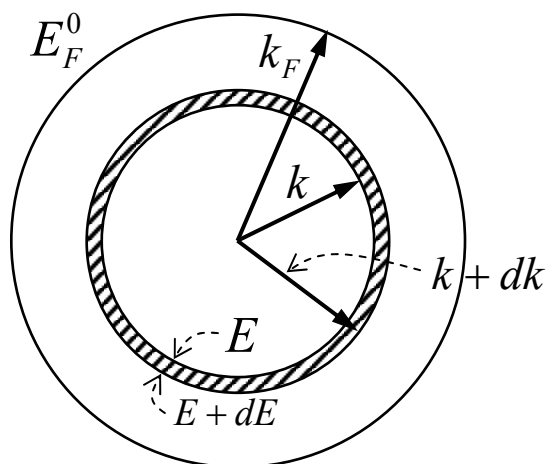
$$D(E) = \frac{1}{V} \frac{dz}{dE} .$$

Veličina  $D(E)$  je potrebná k rôznym výpočtom, napr.:

- celková energia elektrónového plynu,
- stredné hodnoty energií,
- výpočet koncentrácie elektrónov, atď.

***Výpočet hustoty energetických stavov  $D(E)$  pre súbor voľných elektrónov v kove.***

Uvažujme znázornenie energetických stavov v  $\vec{k}$ -priestore (viď. obr.):



Počet stavov medzi sférami s polomerami  $k$ , resp.  $k + dk$  (s energiami  $E$  až  $E+dE$ ) je

$$dz = \frac{4\pi k^2 dk}{\frac{1}{2} (2\pi)^3} = \frac{V}{\pi^2} k^2 dk . \quad (*)$$

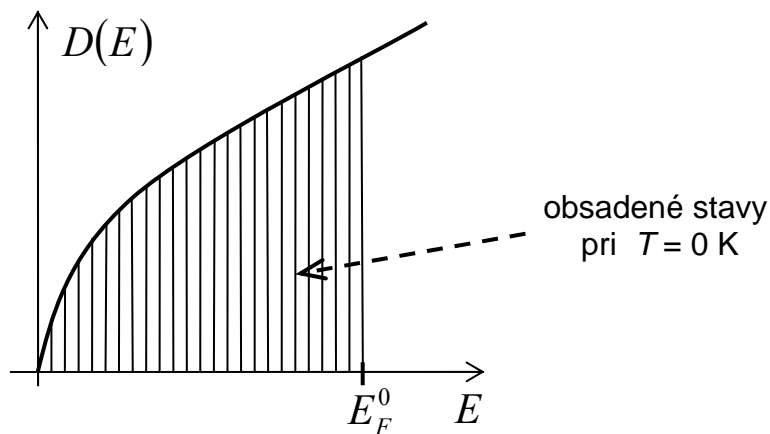
Prechod k premennej  $E$  :

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 \Rightarrow k = \left( \frac{2mE}{\hbar^2} \right)^{1/2} \Rightarrow dk = \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{1/2} \cdot \frac{1}{2} E^{-1/2} dE ,$$

po dosadení do (\*)  $\Rightarrow dz = \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2} dE$  a teda:

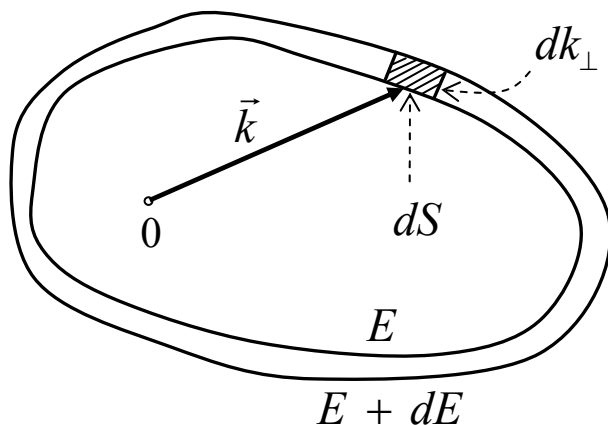
$$D(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2} .$$

V grafe:



### ***Odvodenie všeobecného vzťahu pre hustotu energetických stavov.***

Rozoberme prípad nesférických (všeobecných) izoenergetických hladín v  $\vec{k}$ -priestore (viď. obr.) , počítajme  $D(E)dE = dz/V$  .



Uvažujme vyšrafovaný objemový element v  $\vec{k}$ -priestore

$$d\tau_{\vec{k}} = dS \cdot dk_{\perp}$$

(veličina malá 3.rádu).

V uvažovanom objeme je počet možných energetických stavov

$$\frac{dS \cdot dk_{\perp}}{\frac{1}{2} \left( \frac{2\pi}{L} \right)^3} = \frac{2V}{(2\pi)^3} dS \cdot dk_{\perp} \quad ,$$

v celej medzivrstve (v  $\vec{k}$ -priestore medzi izoenergetickými hladinami  $E$  a  $E+dE$ ) je počet stavov

$$dz = \int_S \frac{2V}{(2\pi)^3} dS \cdot dk_{\perp} \quad . \quad (**)$$

Platí:

$$dE = (\text{grad}_{\vec{k}} E) d\vec{k} = |\text{grad}_{\vec{k}} E| dk_{\perp} \quad \Rightarrow \quad dk_{\perp} = \frac{dE}{|\text{grad}_{\vec{k}} E|} \quad ,$$

dosadením do (\*\*), a využitím definičného vzťahu pre  $D(E)$  získame:

$$D(E) dE = \frac{2}{(2\pi)^3} \int_S \frac{dS dE}{|\text{grad}_{\vec{k}} E|} \quad .$$

*Pozn.:*

Z vyššie uvedeného vzťahu je vidieť, že hustotu energetických stavov môžeme vypočítať ak je známy disperzný vzťah  $E = E(\vec{k})$ .

Použitie funkcie  $D(E)$  pre elektrónový plyn v základnom stave:

a) **výpočet koncentrácie elektrónov v plyne**  $(n = \frac{N}{V})$

$$n = \int_0^{E_F^0} D(E) dE = \int_0^{E_F^0} \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2} dE = \dots = \frac{1}{3\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E_F^0)^{3/2} \quad ,$$

koncentrácia elektrónov s energiami od  $E_1$  do  $E_2$ :

$$n' = \int_{E_1}^{E_2} D(E) dE \quad , \quad \text{a pod.}$$

b) **celková energia elektrónového plynu pri  $T = 0$  K**

$$E_{celk} = V \int_0^{E_F^0} D(E) E dE = \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^{E_F^0} E^{3/2} dE = \dots = \frac{3}{5} N E_F^0 ,$$

c) **stredná hodnota energie pripadajúca na 1 elektrón pri  $T = 0$  K**

$$\bar{E} = \frac{E_{celk}}{N} = \frac{3}{5} E_F^0 .$$

### 4.2.3. Vplyv teploty na rozdelenie voľných elektrónov

Pri teplotách  $T > 0$  dochádza k tepelnej excitácii elektrónov do vyšších energetických stavov ( do stavov s  $E > E_F^0$  ). Pri nemennej koncentrácii  $n$  preto niektoré stavy s  $E < E_F^0$  ostávajú neobsadené.

**Pravdepodobnosť obsadenia stavov** s rôznymi energiami pri teplotách  $T > 0$  rieši **kvantová štatistika**.

Obsadenie sa riadi tzv. rozdeľovacími funkciami (podľa typu častíc),

pre: fermióny – Fermi-Diracova ,  
bozóny – Bose-Einsteinova .

*Pozn.:* V prípade nedegenerovaného plynu fermiónov či bozónov (vysvetlenie v ďalšom texte) – prechádzajú ich rozdeľovacie funkcie na Boltzmanovu rozdeľovaciu funkciu – známu z klasickej štatistiky.

**Pravdepodobnosť obsadenia stavu s energiou  $E$**  je u voľných elektrónov v kovoch (ide o fermióny) daná

**Fermi-Diracovou rozdeľovacou funkciou:**

$$f_F(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{kT}} + 1} , \quad (*)$$

kde  $k$  – Boltzmannova konštanta,  
 $E_F$  – Fermiho energia pri teplote  $T$ .

Parameter rozdelenia -  $E_F$

– sa niekedy označuje  $\mu$  a nazýva sa chemický potenciál (v prípade prítomnosti elektr. poľa – elektrochemický potenciál).

Pozn.: Veličina chemický potenciál je zavedená v termodynamike

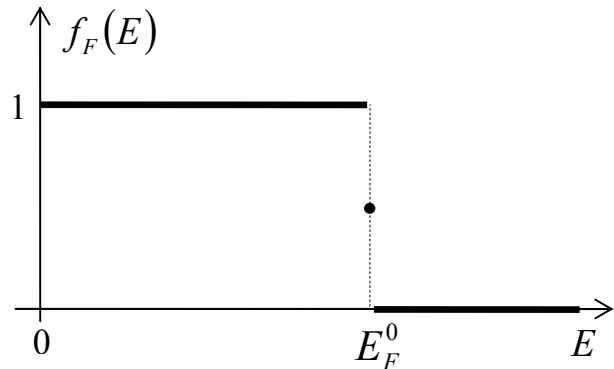
$$\text{vzťahmi } \mu = \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_{S,V}, \text{ resp. } \mu = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V}.$$

**Vlastnosti Fermi-Dirakovej rozdeľovacej funkcie :**

Nech  $T = 0 \text{ K}$ ,

potom  $E_F = E_F(T = 0) = E_F^0$  a podľa (\*)  $\Rightarrow$

$$\begin{aligned} f_F(E) &= 1 \quad \text{pre } E < E_F^0 \\ &= \frac{1}{2} \quad \text{pre } E = E_F^0 \\ &= 0 \quad \text{pre } E > E_F^0 \end{aligned}$$

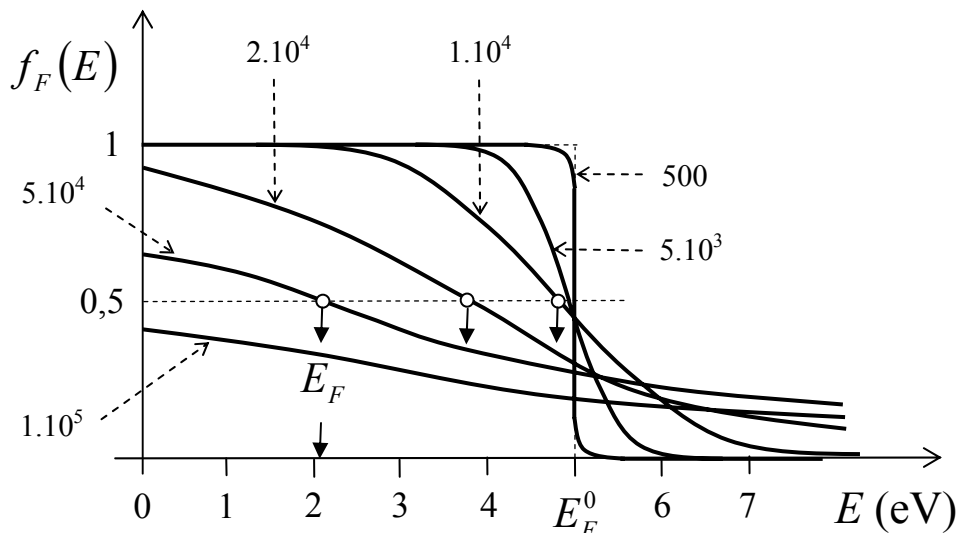


Nech  $T \neq 0 \text{ K}$ ,

potom  $E_F = E_F(T)$ .

Pozn.: Pre silne degenerovaný plyn (napr. elektróny v kovoch) je táto závislosť slabá (ukážeme neskôr). Bez ohľadu na degeneráciu však vždy platí  $f_F(E = E_F) = 1/2$ .

Grafy závislosti  $f_F(E)$  pre zvolené  $E_F^0 = 5 \text{ eV}$  a rôzne teploty  $T$  (v K):





Pozn.: Uvažujme vzťah (\*\*\*) za bežných podmienok.

$$\text{Nech } T = 300 \text{ K} \Rightarrow kT \approx 0,03 \text{ eV} ,$$

s uvážením, že u kovov  $E_F^0 \approx 5 \text{ eV} \Rightarrow$  v mnohých prípadoch je možné teplotnú závislosť Fermiho energie zanedbať

a uvažovať  $E_F \cong E_F^0$  .

V mnohých konkrétnych prípadoch je možné integrál v (\*\*) zjednodušiť – závisí to od hodnôt všetkých veličín v rovnici, t.j. od  $n, m, T, E_F$  .

Rozoberme prípad ak pre energie elektrónov platí

$$e^{\frac{E-E_F}{kT}} \gg 1 .$$

Pozn.: Nerovnosť platí ak  $E - E_F \gg kT$  pre všetky hodnoty  $E$  (resp. vždy pre „chvost“ rozdeľovacej funkcie).

V tomto prípade v  $f_F(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{kT}} + 1}$  je možné zanedbať jednotku

a pre rozdeľovaciu funkciu platí:

$$f_F \cong e^{\frac{E_F-E}{kT}} = e^{\frac{E_F}{kT}} \cdot e^{-\frac{E}{kT}} , \quad \text{t.j.} \quad f_F \cong A \cdot e^{-\frac{E}{kT}} .$$

Teda platí:

$$f_F \rightarrow f_B , \quad \text{kde } f_B - \text{ Boltzmannova rozdeľovacia funkcia.}$$

**Záver:** V tomto prípade je možné elektrónový plyn popísať pomocou klasickej štatistiky a takýto plyn nazývame **nedegenerovaný**.

**Súvis medzi koncentráciou elektrónov  $n$  a hodnotou Fermiho energie pre nedegenerovaný elektrónový plyn.**

Vychádzajme zo všeobecného vzťahu pre koncentráciu elektrónov v kryštáli

$$n = \int_0^{\infty} D(E) f_F(E) dE = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{E^{1/2}}{e^{\frac{E-E_F}{kT}} + 1} dE , \quad \text{v ktorom,}$$

podľa vyššie urobených úvah môžeme zanedbať 1 v menovateli.

Po úprave:

$$n = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} e^{\frac{E_F}{kT}} \int_0^\infty E^{1/2} e^{-\frac{E}{kT}} dE, \quad \text{substitúciou } \frac{E}{kT} = t$$

prevediem integrál  $\int_0^\infty \dots dE$  na tvar  $(kT)^{3/2} \int_0^\infty t^{1/2} e^{-t} dt$ .

Integrály tohto typu sa najľahšie riešia pomocou tzv. Gama funkcie.

Pozn.: definícia Gama funkcie  $\Gamma(x) = \int_0^\infty t^{x-1} e^{-t} dt$ .

Pre náš integrál platí:  $\int_0^\infty t^{1/2} e^{-t} dt = \Gamma(3/2) = \frac{1}{2} \Gamma(1/2) = \frac{1}{2} \sqrt{\pi}$ .

Po dosadení a úprave

$$n = 2 \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} e^{\frac{E_F}{kT}} \quad (\otimes)$$

### ***Kritérium pre nutnosť použitia kvantovej štatistiky, resp. možnosť použitia klasickej štatistiky pre súbor elektrónov***

Pozn.: V prvom prípade hovoríme o ***degenerovanom***, v druhom o ***nedegenerovanom*** plyne elektrónov.

Sformulujme toto kritérium tak, aby v ňom vystupovali iba veličiny  $n, m, T$  (nie  $E_F$ ).

Už sme ukázali, že klasickú štatistiku môžeme použiť ak  $e^{\frac{E-E_F}{kT}} \gg 1$  pre všetky hodnoty  $E$ .

Nech táto podmienka je splnená tak, že platí  $e^{\frac{E_F}{kT}} \gg 1$ .  $(\otimes \otimes)$

$$Z(\otimes) \Rightarrow e^{\frac{E_F}{kT}} = \frac{2}{n} \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2},$$

s uvážením  $(\otimes \otimes)$ , dostaneme hľadané kritérium:



$$\frac{2}{n} \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \gg 1$$

– pre *nedegenerovaný plyn*.

Opačná nerovnosť:

$$\frac{2}{n} \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \ll 1$$

platí pre *degenerovaný plyn*.

Podľa týchto vzťahov, degeneráciu plynu spôsobuje:

- vysoká koncentrácia častíc –  $n$  ,
- malá hmotnosť častíc (pozri  $m_{ef}$  u polovodičov) ,
- nízka teplota  $T$  .

*Príklad:*

- kovy** – uvažujme teploty  $T_1 = 300$  K , resp.  $T_2 = 2000$  K.  
 $m = 9,1 \cdot 10^{-31}$  kg ,  $n = 6 \cdot 10^{28}$  m<sup>-3</sup> .

Potom:

$$\text{pri } T_1 = 300 \text{ K} \quad \frac{2}{n} \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \cong 4 \cdot 10^{-4} \text{ ,}$$

$$\text{pri } T_1 = 2000 \text{ K} \quad \frac{2}{n} \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \cong 6 \cdot 10^{-3} \text{ ,}$$

⇒ elektrónový plyn v kovoch je vždy silne degenerovaný.

- polovodiče**

– bežné koncentrácie elektrónového plynu:

$$n \approx 10^{18} - 10^{24} \text{ m}^{-3} \text{ ,}$$

$$\Rightarrow \frac{2}{n} \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \approx 10^7 - 10^1 \quad \text{pri } T_1 = 300 \text{ K.}$$

(Pozn.: pri vyšších teplotách ešte vyššie hodnoty pravej strany.)

⇒ elektrónový plyn v polovodičoch je pri bežných podmienkach nedegenerovaný.

#### 4.2.4. Tepelná kapacita elektrónového plynu

Vypočítajme molárnu tepelnú kapacitu elektrónového plynu podľa klasickej teórie:

Ide o voľné elektróny (každý má 3 stupne voľnosti), teda stredná kinetická energia pripadajúca na 1 elektrón je

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2} k_B T \quad , \quad \text{kde } k_B \text{ je Boltzmannova konštanta.}$$

Pre 1 mol elektrónového plynu

$$E_{el} = \frac{3}{2} k_B T \cdot N_A = \frac{3}{2} RT \quad .$$

Pre molárnu tepelnú kapacitu elektrón. plynu  $C_{el} = \frac{\partial E_{el}}{\partial T}$  potom podľa

klasického prístupu platí  $C_{el} = \frac{3}{2} R$  .

Ak k tomuto výrazu pripočítame molárnu tepelnú kapacitu fononového plynu (pripadajúcu na kmity mriežky)  $C_V = 3R \Rightarrow$

**celková molárna tepelná kapacita kovov** (pri vysokých teplotách):

$$C = C_{el} + C_V = \frac{9}{2} R \quad . \quad (*)$$

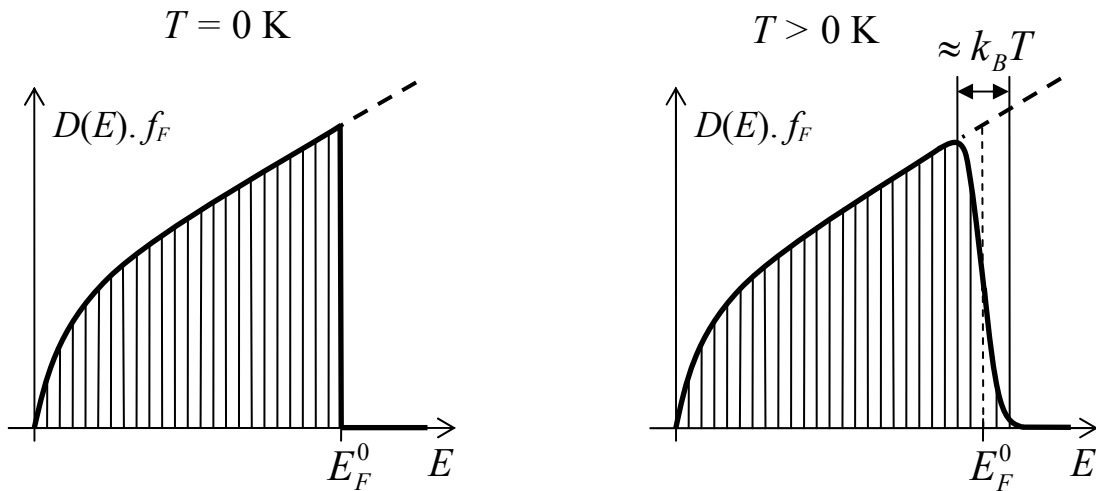
**Záver:** Podľa výsledku (\*) molárna tepelná kapacita kovov by mala byť o 50% vyššia ako u nekovov – čo úplne odporuje skutočnosti (príspevok elektrónov pri izbovej teplote je obvykle menší ako 1%  $C_V$ )

#### ***Výpočet molárnej tepelnej kapacity elektrónového plynu podľa Sommerfeldovej teórie a kvantovej štatistiky***

Uvažujme oblasť nízkych teplôt:

Podľa tejto teórie môžu byť tepelne excitované iba elektróny zo stavov v oblasti  $k_B T$  okolo Fermiho medze (iba pre tieto elektróny existujú vyššie ležiace prázdne energetické stavy – pozri obr.)

Hustota obsadených energetických stavov elektrónového plynu:



K presnému výpočtu  $C_{el}$  je potrebné vyčíslit' výraz  $C_{el} = \frac{\partial E_{el}}{\partial T}$ , kde

$$E_{el} = V \int_0^{\infty} D(E) f_F(E) E dE = \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{E^{3/2}}{e^{\frac{E-E_F}{kT}} + 1} dE .$$

Pre matematickú náročnosť tohto výpočtu uvádzam v ďalšom iba orientačný (kvalitatívny) výpočet  $C_{el}$ :

Pri  $T = 0$  – energia elektrónového plynu  $E_{el}^0 = \frac{3}{5} N E_F^0$ .

Pri tepelnej excitácii ( $T \neq 0$ ) každý excitovaný elektrón získa energiu  $\approx k_B T$ , preto zvýšenie energie elektrónového plynu bude

$$E'_{el} = N_{ef} \cdot k_B T , \text{ kde } N_{ef} \text{ – efektívny počet excitovaných elektrónov.}$$

Tepelne excitované sú iba elektróny z „pásma“ o šírke  $k_B T$  pod  $E_F^0 \Rightarrow$

$$N_{ef} \cong V \cdot D(E_F^0) k_B T = \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \left( \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{3/2} \right)^{1/2} k_B T = \frac{3}{2} \frac{N k_B T}{E_F^0} .$$

Teda vzrast energie tepelnou excitáciou pre 1 mol elektrónového plynu:

$$E'_{el} = N_{ef} \cdot k_B T = \frac{3}{2} \frac{N_A}{E_F^0} k_B^2 T^2 , \text{ s uvažovaním } C_{el} = \frac{\partial E_{el}}{\partial T} = \frac{\partial (E_{el}^0 + E'_{el})}{\partial T}$$

$$\Rightarrow \boxed{C_{el} \cong \frac{3Rk_B}{E_F^0} \cdot T \approx 10^{-2} C_V} , \text{ čo je dobrá zhoda s experimentom.}$$