

15. Vodivosť kovov

Boltzmannova rovnica

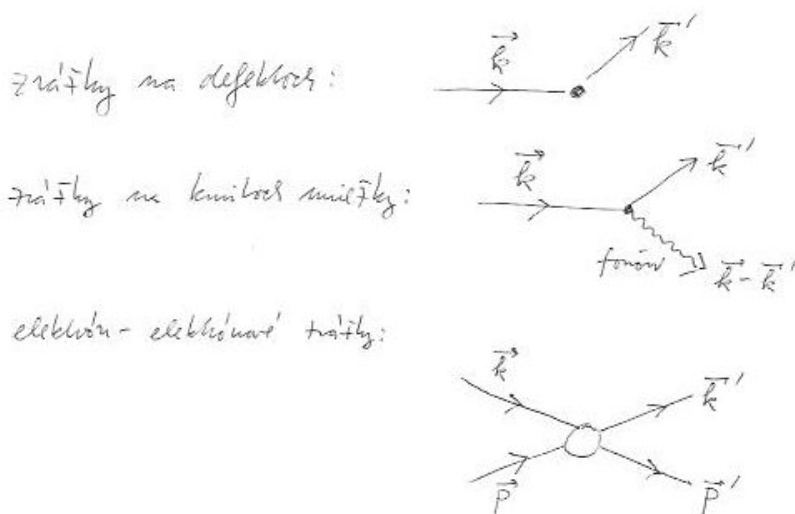
Ústrednou veličinou kváziklasickej teórie transportných vlastností je tzv. distribučná funkcia $f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$, ktorá udáva rozloženie vlnových balíkov v 6-rozmernom fázovom priestore. Distribučnú funkciu možno definovať pre akýkoľvek typ častíc, napr. pre elektróny, fonóny, atď. Pre konkrétnosť budeme študovať distribučnú funkciu pre elektróny, pretože naším cieľom je opis transportných vlastností kovov, a v kovoch elektrónový príspevok dominuje. Okrem toho elektrická vodivosť je takmer výlučne daná prenosom náboja elektrónmi, dokonca aj v izolantoch.

Skúmame pohyb elektrónov vo vzorke. Predpokladáme, že v čase $t - dt$ sa elektrón nachádza v bode $\mathbf{r} - \mathbf{v}_k dt$ a jeho vlnový vektor je $\mathbf{k} - \frac{\mathbf{F}}{\hbar} dt$. Okamžitá rýchlosť elektrónu je $\mathbf{v}_k$ a sila, ktorá naň pôsobí, je $\mathbf{F}$. Po uplynutí času dt sa preto elektrón premiestni do bodu $\mathbf{r}$ a jeho vlnový vektor bude $\mathbf{k}$. Preto distribučná funkcia musí spĺňať rovnicu

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) = f\left(\mathbf{r} - \mathbf{v}_k dt, \mathbf{k} - \frac{\mathbf{F}}{\hbar} dt, t - dt\right) + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}} dt$$

Posledný (tzv. zrážkový) člen opisuje zrážkové procesy: elektrón v stave $\mathbf{k}, \mathbf{r}$ sa môže pod vplyvom zrážky s nejakou poruchou (alebo s iným elektrónom) rozptýliť do iného stavu, alebo naopak elektrón z iného stavu môže po zrážke skončiť v stave $\mathbf{k}, \mathbf{r}$. Rovnicu pre časový vývoj distribučnej funkcie možno písať v diferenciálnom tvare (Boltzmannova rovnica)

$$\mathbf{v}_k \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}}{\hbar} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{k}} + \frac{\partial f}{\partial t} = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}}, \quad \mathbf{F} = -e(\mathbf{E} + \mathbf{v}_k \times \mathbf{B})$$



Venujme sa teraz analýze zrážkového člena. Obmedzíme sa pritom na rozptyl elektrónov na prímiesných atómov alebo na kmitoch mriežky.¹ K zrážkovému členu prispievajú aj zrážky elektrónov. V takom prípade má zrážkový člen zložitejší tvar, preto sa elektrón-elektrónovými rozptylmi nebudeme zaoberať. Budeme predpokladať, že zrážka je lokálna v $\mathbf{r}$ priestore. Zrážkový člen dostaneme v tvare

$$\left(\frac{\partial f_k}{\partial t}\right)_{\text{coll}} = \sum_{\mathbf{k}'} [W_{\mathbf{k}'\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}'} (1 - f_{\mathbf{k}}) - W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} f_{\mathbf{k}} (1 - f_{\mathbf{k}'})]$$

Pravdepodobnosť rozptylu z $\mathbf{k}$ do $\mathbf{k}'$ sme označili ako $W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ a započítali sme Pauliho vylučovací princíp: rozptyl z $\mathbf{k}$ do $\mathbf{k}'$ je úmerný pravdepodobnosti $f_{\mathbf{k}}$ obsadenia stavu $\mathbf{k}$, ako aj pravdepodobnosti toho, že stav $\mathbf{k}'$ je voľný, $1 - f_{\mathbf{k}'}$.

¹V oboch prípadoch totiž možno poruchu popísať ako dodatočný potenciál, ktorý je výrazne odlišný od nuly iba v blízkosti poruchy, napr. prímiesného atómu alebo fonónového vlnového balíka.

Všimnime si, že Boltzmannova rovnica je vo všeobecnosti zložitou nelineárnou integro-diferenciálnou rovnicou pre funkciu $f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$.

Linearizovaná Boltzmannova rovnica

Ak sú aplikované polia malé oproti interným poliam, bude distribučná funkcia elektrónov $f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$ iba málo odlišná od lokálnej rovnovážnej Fermiho-Diracovej distribučnej funkcie $f_{\mathbf{k}}^0 = [\exp(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)/T + 1]^{-1}$. Budeme predpokladať, že ako teplota T , tak aj chemický potenciál μ môžu byť pomaly sa meniacimi funkciami polohy $\mathbf{r}$. Budeme študovať odchýlky distribučnej funkcie od $f_{\mathbf{k}}^0$, ktoré označíme $g(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$:

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) = f_{\mathbf{k}}^0 + g(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$$

Odchýlková funkcia $g_{\mathbf{k}}$ bude aspoň lineárnou funkciou aplikovaných polí $\mathbf{E}, \mathbf{B}, \nabla T, \nabla \mu$. Naším cieľom bude zjednodušiť Boltzmannovu rovnicu zanedbaním druhej a vyšších mocnín aplikovaných polí. Na ľavej strane Boltzmannovej rovnice využijeme, že s presnosťou do lineárnych členov v aplikovaných poliach

$$\mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} = \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot \nabla T \frac{\partial f^0}{\partial T} + \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot \nabla \mu \frac{\partial f^0}{\partial \mu} = -\mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot (\nabla \mu + \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu}{T} \nabla T) \frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon}, \quad \frac{\mathbf{F}}{\hbar} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{k}} = \frac{\mathbf{F}}{\hbar} \cdot \frac{\partial f^0}{\partial \mathbf{k}} = \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{F} \frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon}$$

Preto linearizovanú Boltzmannovu rovnicu pre stacionárne (časovo nezávislé) javy možno písať v tvare

$$\mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot (\mathbf{F} - \nabla \mu - \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu}{T} \nabla T) \frac{\partial f_{\mathbf{k}}^0}{\partial \varepsilon} = \left(\frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial t} \right)_{\text{coll}}$$

Na ľavej strane už nevystupuje neznáma funkcia $g_{\mathbf{k}}$, ide teda o integrálnu rovnicu pre $g_{\mathbf{k}}$. Úloha sa teda výrazne zjednodušila, ale ešte stále nie je priamočiara.

Priblíženie relaxačného času

V priblížení relaxačného času nahradíme zrážkový člen výrazom

$$\left(\frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial t} \right)_{\text{coll}} = -\frac{g_{\mathbf{k}}}{\tau_{\mathbf{k}}},$$

kde $\tau_{\mathbf{k}}$ je tzv. relaxačný čas. Fyzikálny zmysel relaxačného času vidno z nasledovnej úvahy. Predpokladajme, že študovaný systém sa nenachádza v žiadnom externom poli, ale vznikne v ňom odchýlka od rovnováhy $g_{\mathbf{k}}$. Potom časový vývoj tejto odchýlky bude daný Boltzmannovou rovnicou $\partial g_{\mathbf{k}} / \partial t = -g_{\mathbf{k}} / \tau_{\mathbf{k}}$ s riešením $g_{\mathbf{k}}(t) = g_{\mathbf{k}}(0) \exp(-t/\tau_{\mathbf{k}})$, teda odchýlka zaniká na časovej škále $\tau_{\mathbf{k}}$.²

V priblížení relaxačného času možno linearizovanú Boltzmannovu rovnicu explicitne riešiť. Riešenie má tvar

$$g_{\mathbf{k}} = \left(-\frac{\partial f_{\mathbf{k}}^0}{\partial \varepsilon} \right) \tau_{\mathbf{k}} \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot (\mathbf{F} - \nabla \mu - \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu}{T} \nabla T)$$

Všimnime si, že vďaka faktoru $-\partial f / \partial \varepsilon$ je odchýlková funkcia lokalizovaná na blízke okolie Fermiho plochy.

Elektrická vodivosť

Analyzujeme najprv prípad, kedy systém je priestorovo homogénny a jediným aplikovaným poľom je elektrické pole $\mathbf{E}$. V systéme tečie elektrický prúd

$$\mathbf{j} = \frac{-e}{\Omega} \sum_{\mathbf{k}\sigma} f_{\mathbf{k}\sigma} \mathbf{v}_{\mathbf{k}} = \frac{-2e}{\Omega} \sum_{\mathbf{k}} g_{\mathbf{k}} \mathbf{v}_{\mathbf{k}} = \frac{2e^2}{\Omega} \sum_{\mathbf{k}} \left(-\frac{\partial f_{\mathbf{k}}^0}{\partial \varepsilon} \right) (\mathbf{E} \cdot \mathbf{v}_{\mathbf{k}}) \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \tau_{\mathbf{k}}$$

Transformujme teraz sumu cez $\mathbf{k}$ na trojrozmerný integrál, ktorý počítame ako integrál cez ekvienietergetickú plochu pri energii ε krát integrál v smere $k_{\perp}$ kolmom na ekvienietergetickú plochu:

$$\frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{k}} = \int \frac{d^3 \mathbf{k}}{(2\pi)^3} = \int dk_{\perp} \oint_{\varepsilon_{\mathbf{k}}=\varepsilon} \frac{d^2 \mathbf{k}}{(2\pi)^3} = \int d\varepsilon \oint_{\varepsilon_{\mathbf{k}}=\varepsilon} \frac{d^2 \mathbf{k}}{(2\pi)^3 \hbar v_{\mathbf{k}}} \quad (1)$$

kde sme využili vzťah pre prírastok energie $d\varepsilon = \hbar v_{\mathbf{k}} dk_{\perp}$.

²Relaxačný čas môže závisieť od tvaru funkcie $g_{\mathbf{k}}$. Rôznym procesom (napr. elektrickej vodivosti, tepelnej vodivosti, atď.) zodpovedajú rôzne odchýlky od rovnováhy $g_{\mathbf{k}}$, preto im treba priradiť rôzne relaxačné časy.

Definujeme tenzor elektrickej vodivosti vzťahom $j_i = \sigma_{ij}E_j$. Potom máme

$$\sigma_{ij} = 2e^2 \int d\varepsilon \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} \right) \oint_{\varepsilon_{\mathbf{k}}=\varepsilon} \frac{d^2\mathbf{k}}{(2\pi)^3 \hbar v_{\mathbf{k}}} v_{\mathbf{k}}^i v_{\mathbf{k}}^j \tau_{\mathbf{k}} = \frac{e^2}{4\pi^3 \hbar} \oint_{\text{FS}} \frac{d^2\mathbf{k}}{v_{\mathbf{k}}} v_{\mathbf{k}}^i v_{\mathbf{k}}^j \tau_{\mathbf{k}}$$

kde $\oint_{\text{FS}} d^2\mathbf{k}$ označuje integráciu pozdĺž Fermiho plochy. Využili sme, že integrál cez súčin derivácie $-\partial f^0/\partial \varepsilon$ a pomaly sa meniacej funkcie $F(\varepsilon)$ možno počítat cez Sommerfeldov rozvoj:

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon F(\varepsilon) \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} \right) = F(\mu) + \frac{\pi^2}{6} F''(\mu) T^2 + \dots \quad (2)$$

v ktorom sme sa obmedzili na prvý člen.

Symetria tenzora σ_{ij} je diktovaná symetriou kryštálu. V kubických kryštáloch je tenzor vodivosti izotropný, $\sigma_{ij} = \sigma \delta_{ij}$, ale v kryštáloch s nižšou symetriou vodivosť nie je izotropná a prúd vo všeobecnosti nemá smer aplikovaného poľa. Z formuly pre σ_{ij} však vidno, že tenzor σ_{ij} je vždy symetrický, $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$.

Cvičenie. Ukážte, že pre izotropný disperzný zákon $\varepsilon = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m^*}$ a izotropný relaxačný čas $\tau_{\mathbf{k}}$ je vodivosť plynu elektrónov s koncentráciou n popísaná izotropným tenzorom vodivosti $\sigma_{ij} = \sigma \delta_{ij}$, kde veľkosť vodivosti je daná Drudeho formulou

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

Hoci vo všeobecnom prípade Drudeho formula kvantitatívne neplatí, často sa používa na kvalitatívnu analýzu transportných meraní. Teplotná závislosť vodivosti sa napr. interpretuje teplotnou závislosťou relaxačného času τ : čím vyššia teplota, tým viac vybudených fonónov, tým viac rozptylových procesov, tým kratší relaxačný čas. Takto možno jednoducho vysvetliť, prečo merný odpor kovov rastie s teplotou.

Tepelná vodivosť

Predpokladajme teraz, že na vzorku je aplikovaný konečný teplotný gradient ∇T , ale $e\mathbf{E} + \nabla\mu = 0$, t.j. vo vzorke je konštantný elektrochemický potenciál. Počítajme prúd tepla generovaný vo vzorke. Zo zákona zachovania energie $TdS = dU - \mu dN$ vyplýva, že tok tepla treba počítat ako tok energie zmenšený o tok častíc násobený μ ,

$$\mathbf{j}^Q = \frac{2}{\Omega} \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} \mathbf{v}_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}} - \frac{2\mu}{\Omega} \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{v}_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}} = \frac{2}{\Omega} \sum_{\mathbf{k}} (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu) \mathbf{v}_{\mathbf{k}} g_{\mathbf{k}} = \frac{2}{T\Omega} \sum_{\mathbf{k}} (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)^2 \left(-\frac{\partial f_{\mathbf{k}}^0}{\partial \varepsilon} \right) \mathbf{v}_{\mathbf{k}} [\tau_{\mathbf{k}} \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot (-\nabla T)]$$

kde v poslednej rovnici sme použili vzťah pre $g_{\mathbf{k}}$ odvodený v priblížení relaxačného času. Definujme tenzor tepelnej vodivosti vzťahom $j_i^Q = \kappa_{ij}(-\partial_j T)$. Ak opäť použijeme vzťah (1), dostaneme

$$\kappa_{ij} = \frac{2}{T} \int d\varepsilon (\varepsilon - \mu)^2 \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} \right) \oint_{\varepsilon_{\mathbf{k}}=\varepsilon} \frac{d^2\mathbf{k}}{(2\pi)^3 \hbar v_{\mathbf{k}}} v_{\mathbf{k}}^i v_{\mathbf{k}}^j \tau_{\mathbf{k}} = \frac{1}{e^2 T} \int d\varepsilon (\varepsilon - \mu)^2 \sigma_{ij}(\varepsilon) \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} \right)$$

kde $\sigma_{ij}(\varepsilon)$ je vodivosť systému s Fermiho hladinou posunutou na hodnotu ε . Využívajúc Sommerfeldov rozvoj (2) pre funkciu $F(\varepsilon) = (\varepsilon - \mu)^2 \sigma_{ij}(\varepsilon)$, dostaneme napokon

$$\kappa_{ij} = \frac{\pi^2}{3} \frac{T}{e^2} \sigma_{ij}$$

Teda tepelná vodivosť je s elektrickou vodivosťou zviazaná cez fundamentálne konštanty a teplotu. Tento vzťah medzi tepelnou a elektrickou vodivosťou sa nazýva Wiedemannov-Franzov vzťah.

Termoelektrické javy

V prítomnosti nenulového gradientu elektrochemického potenciálu $\mathbf{E}' = \mathbf{E} + \nabla\mu/e = \nabla(-\phi + \mu/e)$ okrem elektrického prúdu môže v princípe tiecť aj nenulový tepelný prúd, a tak sa stane v prípade, kedy elektrický prúd je nesený v rôznej miere elektrónmi nad a pod Fermiho plochou. Podobne v prítomnosti teplotného gradientu môže tiecť elektrický prúd. Preto okrem elektrickej a tepelnej vodivosti musíme definovať dva ďalšie tenzory vodivosti K, L :

$$\begin{aligned} \mathbf{j} &= \sigma \mathbf{E}' + K(-\nabla T) \\ \mathbf{j}^Q &= L \mathbf{E}' + \kappa(-\nabla T) \end{aligned}$$

Cvičenie. Použitím definičných vzťahov pre $\mathbf{j}$ a $\mathbf{j}^Q$ a vzťahu pre $g_{\mathbf{k}}$ v priblížení relaxačného času ukážte, že tenzory K, L nie sú nezávislé, ale že platí $L = TK$. Zároveň ukážte, že

$$L_{ij} = \frac{-2e}{\Omega} \sum_{\mathbf{k}} (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu) \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} \right) v_{\mathbf{k}}^i v_{\mathbf{k}}^j \tau_{\mathbf{k}} = -\frac{1}{e} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon (\varepsilon - \mu) \sigma_{ij}(\varepsilon) \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} \right) = -\frac{\pi^2}{3} \frac{T^2}{e} \sigma'_{ij}(\mu)$$

kde v poslednom kroku treba použiť Sommerfeldov rozvoj (2) pre funkciu $F(\varepsilon) = (\varepsilon - \mu) \sigma'_{ij}(\varepsilon)$.

Termonapätie. Skúmame kus materiálu, povedzme v tvare tyče, s aplikovaným teplotným gradientom ∇T . Teplotný gradient vyvolá elektrický prúd. Predpokladáme, že materiál je elektricky izolovaný, preto na jeho koncoch sa nahromadí náboj, ktorý vyvolá pole $\mathbf{E}'$ vo vzorke. Hromadenie náboja sa ukončí, keď silové pôsobenie poľa $\mathbf{E}'$ presne vykompenzuje tepelne generovaný prúd. V rovnováhe teda $\mathbf{j} = 0$ vnútri vzorky a vo vzorke je generované pole $\mathbf{E}' = S \nabla T$, kde S je tzv. Seebeckov koeficient. Preto

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}' - K \nabla T = 0, \quad S = \frac{K}{\sigma} = -\frac{\pi^2}{3} \frac{T}{e} \frac{\sigma'}{\sigma}$$

Ak vodivosť je dominovaná elektrónmi s energiou $\varepsilon > \mu$, potom $\sigma' > 0$ a termonapätie je záporné, $S < 0$. Naopak, ak je vodivosť dominovaná elektrónmi s energiou $\varepsilon < \mu$ (t.j. dierami pod Fermiho plochou), potom $S > 0$. Znamienko termonapätia je teda meradlom znamienka náboja voľných nosičov. Typická hodnota Seebeckovho koeficientu pri izbovej teplote je 1-10 $\mu\text{V/K}$.

Seebeckov jav možno použiť na generáciu napätia pomocou gradientu teplôt. Naozaj, uvažujme dva drôty a, b z rôznych kovov so Seebeckovými koeficientmi S_a a S_b . Nech drôty sú na jednom konci vodivo spojené a teplota spoja nech je T_1 . Druhé konce drôtov nech sú obidva v oblasti s teplotou T_2 , ale nech tieto konce nie sú vodivo spojené. Po ustálení rovnováhy v systéme netečú prúdy, a preto pozdĺž oboch drôtov musí platiť $\mathbf{E}' = S_{a,b} \nabla T$. Ak túto rovnicu integrujeme pozdĺž drôtu a , dostaneme

$$\int_1^{2a} \mathbf{E}' \cdot d\mathbf{r} = S_a \int_1^2 \nabla T \cdot d\mathbf{r}, \quad U_1 - U_{2a} = S_a(T_2 - T_1)$$

pretože $\mathbf{E}' = -\nabla U$. Koniec 2 drôtu a sme označili $2a$. Podobne pre drôt b dostaneme $U_1 - U_{2b} = S_b(T_2 - T_1)$. Odčítaním rovníc pre oba drôty dostaneme

$$U_{2b} - U_{2a} = (S_a - S_b)(T_2 - T_1)$$

čiže medzi koncami $2a$ a $2b$ spojeného drôtu existuje konečné napätie, ktoré je generované aplikovaným rozdielom teplôt $T_2 - T_1$. Inverzný jav možno použiť na generáciu teplotného rozdielu aplikovaním vonkajšieho napätia (napr. v chladničke).

