

VODLJIVOST

- Drudeov model

Kod opisivanja transporta elektrona teško je odrediti kad se kvantna teorija može zamijeniti klasičnom. Osnovni fizikalni argument je dovoljno precizno određivanje položaja i impulsa, a da se pri tome ne naruši princip neodređenosti. Relacije neodređenosti ne dopuštaju da se elektron lokalizira uz točnost od 1 \AA . Obzirom da elektroni nisu vezani uz ione, takva lokalizacija nije potrebna.

U svom najjednostavnijem obliku kinetička teorija tretira molekule plina kao identične tvrde sfere koje se gibaju po ravnim linijama dok se ne sudare jedna s drugom. Pretpostavlja se da je vrijeme trajanja jednog sudarazanemarivo i da osim sila koje trenutno djeluju za vrijeme sudara, druge sile ne djeluju između čestica. Valentni elektroni se slobodno gibaju po metalu, a metalni ioni su nepokretni. Drude je primjenio kinetičku teoriju plinova na vodljive elektrone, koji se gibaju spram pozadine nepokretnih metalnih iona. Drudeov model transporta elektrona kroz kristalnu rešetku je najjednostavniji model, koji se temelji na četiri bazične pretpostavke:

1. Između sudara interakcija promatranog elektrona sa ostalim elektronima i ionima je zanemariva. Prema tome se elektron unutar kristala giba jednoliko u stohastički određenim smjerovima. Pri narinutom vanjskom električnom polju, smjer kretanja elektrona određen je kulonskom interakcijom.
2. Sudari u Drudeovom modelu, kao i u kinetičkoj teoriji mijenjaju smjer gibanja elektrona. Prema ovom modelu sudari se odvijaju na ionima, dok se elektron - elektron raspršenje zanemaruje. Može se pokazati da je elektron – elektron raspršenje jedan od najmanje važnih mehanizama raspršenja u metalima.
3. Ovakav model pretpostavlja postojanje relaksacijskog vremena koje definiramo kao srednje slobodno vrijeme između dva sudara.
4. Pretpostavlja se da elektroni postižu termalnu ravnotežu sa svojom okolinom samo preko sudara

Kvantna mehanika je pokazala nedostatke ovog modela. Električni otpor materijala nije povezan sa raspršenjima na ionima, već ovisi isključivo o nečistoćama i raspršenjima elektrona na fononima. Sudari sa statičkim ionima su već uračunati u Schroedingerovoj jednadžbi, čija su rješenja Blochove valne funkcije.

Ovaj efekt je lako objasniti ako se usredotočimo na valnu prirodu elektrona. Val se može propagirati bez atenuacije kroz periodičan raspršivač zbog koherentne konstruktivne interferencije raspršenih valova.

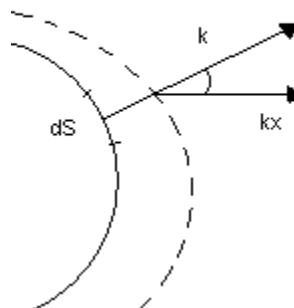
- Boltzmannov model

Da bi mogli primjeniti Boltzmannov model, potrebno je prvo spomenuti ograničenja ovakvog formalizma. Elektronska raspršenja uzrokovana su nečistoćama, nepravilnostima rešetke i fononima. Dakle, elektron se neko vrijeme neometan giba kroz rešetku, a zatim se raspršuje na diskontinuetu. Da bi takvo gibanje opisali Boltzmannovim modelom, duljina prosječnog slobodnog puta l mora biti mnogo veća od polovine valne duljine elektrona.

Električno polje djeluje na elektron u stanju određenom valnim vektorom \vec{k} . Promjena valnog vektora, određena je Coulombovim zakonom:

$$\frac{d\vec{k}}{dt} = \frac{e\vec{E}}{\hbar} \quad (1.1)$$

Elektronska stanja su prikazana fermijevom kuglom skiciranoj na slici 1.1. Ukoliko imamo narinuto električno polje iznosa E u x – smjeru, fermijeva kugla je pomaknuta, a zbog raspršenja se pomaknuta kugla vraća u prvotni oblik.



slika 1.1

Kugla se u pomaknutom položaju nalazi kroz vrijeme τ , koje zovemo relaksacijsko vrijeme. Fermijeva ploha se tako pomiče za slijedeći iznos:

$$\delta k_x = \frac{eE\tau}{\hbar} \quad (1.2)$$

Infinitezimalni dio plohe doprinosi gustoći struje iznosom:

$$j = \frac{1}{4\pi^3\hbar} dS e^2 E \tau v \cos^2 \theta \quad (1.3)$$

$$\cos \theta = \frac{k_x}{k} \quad (1.4)$$

Doprinos vodljivosti infinitezimalnog dijela plohe je sada određena relacijom:

$$d\sigma = \frac{1}{4\pi^3\hbar} dS e^2 \tau v \cos^2 \theta \quad (1.5)$$

Umnožak brzine i relaksacijskog vremena nam daje srednji slobodni put l . Integriranjem prethodna relacija prelazi u slijedeći oblik:

$$\sigma = \frac{1}{4\pi^3\hbar} \int e^2 l \cos^2 \theta dS \quad (1.6)$$

Rješenje jednadžbe za slučaj konstantne vrijednosti srednjeg slobodnog puta iznosi:

$$\sigma = \frac{S_F e^2 l}{12\pi^3\hbar} \quad (1.7)$$

Uvrštavanjem relacije za površinu fermijeve kugle dobiva se konačni izraz za vodljivost:

$$\sigma = \frac{e^2 (k_F l)^2}{3\pi^2 \hbar l} \quad (1.8)$$

- Kubo – Greenwoodova formulacija

Ukoliko nije zadovoljen uvjet za duljinu prosječnog slobodnog puta, Boltzmannovu relaciju za vodljivost mijenjamo Kubo – Greenwoodovim izrazom:

$$\sigma(E) = \frac{2\pi e^2 \hbar^3}{m^2} |D_E|_{AV}^2 [N(E)]^2 \quad (1.9)$$

gdje je D_E matrični element :

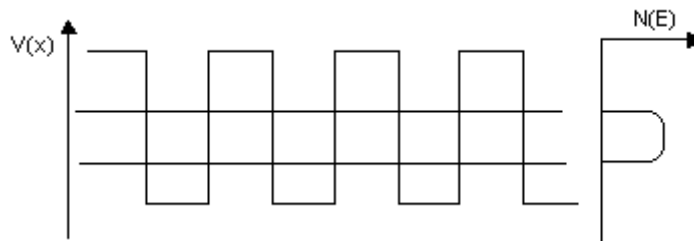
$$D_E = \int \psi_i^* \frac{\partial}{\partial x} \psi_l d^3x \quad (1.10)$$

Indeksi l i l' valnih funkcija označavaju multiplete, situaciju u kojoj primjerice ista energijska stanja mogu imati različite orbitalne momente. Indeks 'av' u relaciji 1.9 označava srednju vrijednost matričnog elementa po svim različitim stanjima s istom energijom.

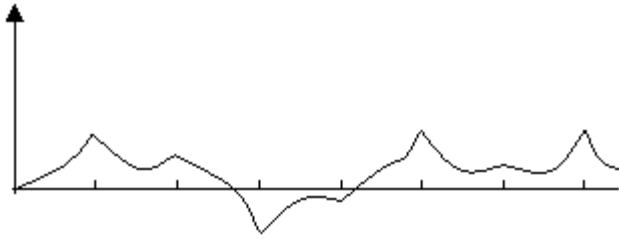
Zamislimo sad situaciju u kojoj je srednji slobodni put jednak međuatomskom razmaku. Valna funkcija bi usljed raspršenja na čvorovima imala slučajne vrijednosti amplituda i faza između svakog čvora:

$$\psi = \sum_n C_n e^{i\phi_n} \psi(r - a_n) \quad (1.11)$$

Slika 1.2 a prikazuje potencijal pravilne kristalne strukture sa distribucijom broja stanja, dok je na slici 1.2 b prikazana pripadajuća elektronska valna funkcija.



slika 1.2 a

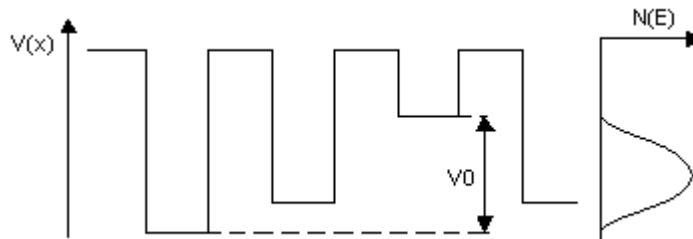


slika 1.2 b

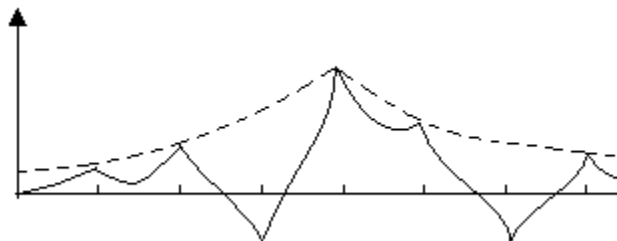
Razmotrimo sad materijale koji nemaju tako jednostavnu i uniformnu strukturu. Njih karakterizira variranje ionskog potencijala, a sustav opisujemo novim parametrom V_0 koji označava razliku između najnižeg i najvišeg potencijala zastupljenog u materijalu. Pojavljuju se lokalizirana stanja:

$$\psi = e^{-r/\xi} \sum_n c_n e^{i\phi_n} \psi_n(r-a) \quad (1.12)$$

Slika 1.3 prikazuje potencijale i pripadajuću valnu funkciju za slučaj pojave lokalizacije.

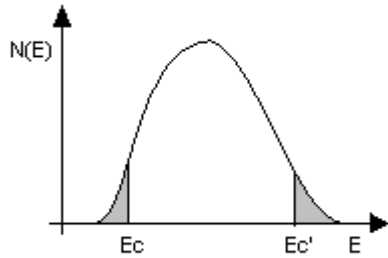


slika 1.3 a



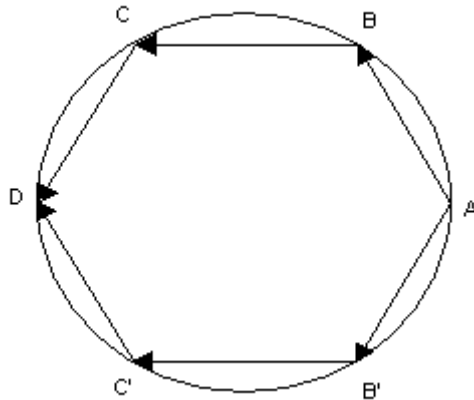
slika 1.3 b

Ukoliko su oscilacije u dubini potencijalnih jama prevelike, sve valne funkcije će biti lokalizirane, a makroskopski efekt ove pojave je vodljivost iznosa nula na temperaturi $T=0\text{ K}$. Ukoliko te oscilacije nisu veće od kritične, lokalizirana stanja će se pojaviti na rubovima krivulje raspodjele stanja po energijama, kako je prikazano na slici 1.4



slika 1.4

Ovaj proces se može razmatrati i u recipročnom prostoru. Elektronska valna funkcija se pri raspršenju rasprostire unatrag. Povratak iz točke A na slici 1.5 u točku B se osim direktnog raspršenja unatrag, može ostvariti i višestrukim raspršenjima. Na slici su prikazana dva puta, ACDB i AC'D'B. Obzirom da je valovima faza nepromijenjena, dolazi do konstruktivne interferencije u točki povratka B. Valna funkcija je direktno povezana sa vjerojatnosti nalaženja čestice u prostoru, pa nam pozitivna interferencija u ovom slučaju znači duplo veću vjerojatnost povratka elektrona u točku B. Bitno je napomenuti da se promatrana koherencija može realizirati jedino ukoliko su raspršenja elastična.



slika 1.5

Boltzmannova vodljivost materijala zbog ovog efekta se smanjuje :

$$\sigma = \sigma_B \left[1 - \frac{1}{(k_F l)^2} \left(1 - \frac{l}{L} \right) \right] \quad (1.14)$$

L nam u ovom izrazu predstavlja prosječnu duljinu puta između dva neelastična raspršenja, a σ_B predstavlja Boltzmannovu vodljivost.

Postoje pojave u materijalu koje narušavaju efekt lokalizacije. Među takve efekte ubrajamo spin – flip interakciju, gdje interagiraju spin elektrona i spin iona rešetke. Na koherenciju slično destruktivno djeluje i spin – orbit interakcija. Ukoliko su uračunati i ovi efekti, prema Fukuyama i Hoshinou vodljivost se modificira:

$$\sigma = \frac{e^2}{2\pi^2\hbar} \left[3 \cdot \left(\frac{1}{D\tau_{so}} + \frac{1}{4D\tau_i} \right)^{1/2} - \left(\frac{1}{4D\tau_i} \right)^{1/2} \right] \quad (1.15)$$

gdje smo sa τ_{so} označili relaksacijsko vrijeme spin – orbit interakcije, sa D difuzijsku konstantu, a sa τ_i relaksacijsko vrijeme neelastičnog raspršenja.

- Ziman – Faberova teorija vodljivosti

Ziman – Faberova teorija vodljivosti se pokazala kao veoma uspješan model pri proučavanju svojsta metalnih stakala, a primjenjuje se u slučaju kad je srednji slobodni put elektrona mnogo veći od međuatomskog razmaka. Model se bazira na Botzmannovoj teoriji. Otpornost je dana relacijom:

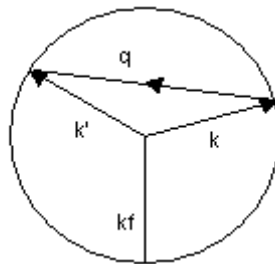
$$\rho = \frac{m^*}{ne^2\tau} \quad (1.16)$$

Raspršenje u recipročnom prostoru je skicirano na slici 1.6. Ukoliko sa W označimo vjerojatnost prijelaza u ovisnosti o kutu, vrijeme relaksacije iz početne formule se može izraziti kao:

$$\frac{1}{\tau} = \int (1 - \cos \theta) W(\theta) d\theta \quad (1.17)$$

gdje je:

$$1 - \cos \theta = 2 \left(\frac{q}{2k_F} \right)^2 \quad (1.18)$$



slika 1.6

Matrični element prijelaza između stanja k i k' je:

$$V(\vec{k} - \vec{k}') = \langle \vec{k} | V | \vec{k}' \rangle = \frac{1}{V_0} \int V(r) e^{-i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}} d^3 r \quad (1.19)$$

Sada možemo zapisati i vjerojatnost prijelaza:

$$W(\theta) = \frac{2\pi}{h} \left| \langle \vec{k} | V | \vec{k}' \rangle \right|^2 \frac{1}{2} N(E_F) \frac{1}{4\pi} \quad (1.20)$$

Ukoliko V zapišemo kao sumaciju potencijala svih iona i uvrstimo u relaciju 1.19, matrični element pokazuje zanimljiva svojstva:

$$\langle \vec{k} | V | \vec{k}' \rangle = \frac{1}{V_0} \sum_i \int V(\vec{r} - \vec{R}_i) e^{-i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}} d^3 r = v(\vec{q}) \frac{1}{N} \sum_i e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_i} \quad (1.21)$$

Pošto smo prepoznali transformacijska svojstva prethodne jednadžbe, dobili smo zgodan izraz u recipročnom prostoru. Sada možemo matrični element povezati sa strukturnim faktorom, veličinom koju i eksperimentalno možemo dobiti:

$$S(q) = \frac{1}{N} \left\langle \left| \sum e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_i} \right|^2 \right\rangle \quad (1.22)$$

Na osnovu dobivenih izraza sada se lako može doći i do modificiranog izraza za otpornost kojim se koristimo u analizi neprijelaznih tekućih metala:

$$\rho = \frac{12\pi V_0}{e^2 \hbar v_F^2} \int |v(q)|^2 |S(q)|^3 d\left(\frac{q}{2k_F}\right) \quad (1.23)$$

Ova relacija će zahtijevati određene promjene kad istražujemo materijale drukčijeg sastava.

Ukoliko istražujemo binarne slitine, podintegralni umnožak $|v(q)|^2 |S(q)|$ se mora zamijeniti izrazom:

$$c_A c_B |v_A - v_B|^2 + c_A^2 |v_A|^2 S_{AA} + c_B^2 |v_B|^2 S_{BB} + 2c_A c_B |v_A v_B| S_{AB} \quad (1.24)$$

gdje su sa c označene koncentracije komponenti, sa v odgovarajući pseudopotencijali, a sa S parcijalni strukturni faktori.

Kad tekući metal sadrži prijelazne metale, raspršenja se definiraju matricom prijelaza koja uključuje fazne pomake za raspršenje na Fermijevoj plohi za potencijale koji se ne preklapaju, pa se u podintegralnoj funkciji član $|v(q)|^2$ mijenja sa:

$$t(\vec{k}, \vec{k}') = \frac{2\pi\hbar^3}{m(2mE_F)^{1/2}V_0} \sum_l (2l+1) \sin \eta_l(E_F) e^{i\eta_l(E_F)} P_l(\cos \theta)$$

gdje je $\eta_l(E_F)$ fazni pomak za orbitalni kvantni broj l izračunat na Fermijevom nivou