Elektronok fémekben: termikus, mágneses és vezetési tulajdonságok

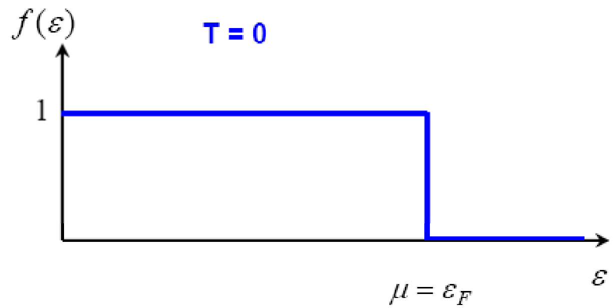
Véges hőmérsékleti (termikus) tulajdonságok $\rightarrow$ Statisztikus fizika

Eloszlásfüggvény: Mi a valószínűsége, hogy egy elektron egy adott kvantumállapotban van ?
vagy betöltöttség Az állapot energiájától függ!

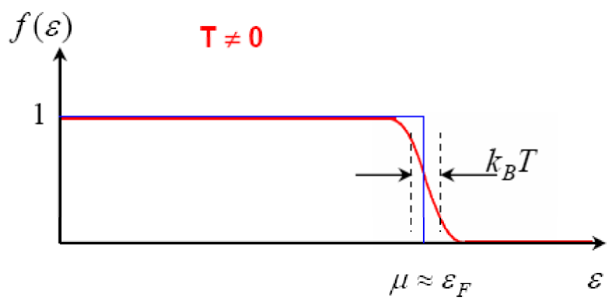
Fermi-Dirac eloszlásfüggvény

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

$\mu(T)$ kémiai potenciál
k_B Boltzmann állandó



$$T = 0 \Longrightarrow f(\varepsilon) = \begin{cases} 1 & \text{ha} \quad \varepsilon < \mu(0) \\ 0 & \text{ha} \quad \varepsilon > \mu(0) \end{cases} \qquad \varepsilon_F = \mu(0)$$



Bethe-Sommerfeld sorfejtés ($T \ll T_F \quad \varepsilon_F = k_B T_F$) :

$$\boxed{\int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon\, f(\varepsilon, T)\, g(\varepsilon) \simeq \int_{-\infty}^{\mu(T)} d\varepsilon\, g(\varepsilon) + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 \left.\frac{dg(\varepsilon)}{d\varepsilon}\right|_{\varepsilon=\mu(T)}}$$

Tipikus értékek: $T_F \sim$ 50.000-100.000 K

Az elektronok száma $$\boxed{N=\int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon\, f(\varepsilon,T)\, D(\varepsilon)}$$

Ebből meghatározható a kémiai potenciál hőmérsékletfüggése ($T \to 0$):

$$\int_{-\infty}^{\mu(T)} d\varepsilon\, D(\varepsilon)+\frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 \left.\frac{dD(\varepsilon)}{d\varepsilon}\right|_{\varepsilon=\mu(T)} \simeq \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} d\varepsilon\, D(\varepsilon)$$

$$\int_{\varepsilon_F}^{\mu(T)} d\varepsilon\, D(\varepsilon)+\frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 \left.\frac{dD(\varepsilon)}{d\varepsilon}\right|_{\varepsilon=\mu(T)} = 0$$

$$(\mu(T)-\varepsilon_F)\, D(\varepsilon_F)+\frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 \left.\frac{dD(\varepsilon)}{d\varepsilon}\right|_{\varepsilon_F} = 0$$

$$\boxed{\mu(T)=\varepsilon_F-\frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 \frac{1}{D(\varepsilon_F)} \left.\frac{dD(\varepsilon)}{d\varepsilon}\right|_{\varepsilon_F}}$$

Szabad elektronokra:

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

$$\varepsilon_F=\frac{\hbar^2}{2m}\left(3\pi^2 n\right)^{2/3}$$

$$\mu(T)=\varepsilon_F-\frac{\pi^2}{12}\frac{(k_B T)^2}{\varepsilon_F}=\varepsilon_F\left[1-\frac{\pi^2}{12}\left(\frac{T}{T_F}\right)^2\right]$$

Egy kis kitérő: a magas hőmérsékleti határeset (szabad elektronok)

$$T \to \infty \Longrightarrow f(\varepsilon) = e^{\mu(T)/k_B T} e^{-\varepsilon/k_B T}$$

$$N = e^{\mu(T)/k_B T} \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty e^{-\varepsilon/k_B T} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon$$

$$= e^{\mu(T)/k_B T} \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} (k_B T)^{3/2} \underbrace{\int_0^\infty e^{-x} \sqrt{x} dx}_{=0.88623}$$

$$e^{\mu(T)/k_B T} = \frac{0.7323\, \hbar^2}{m k_B T} n^{2/3}$$

Klasszikus ideális gáz: $\boxed{\mu(T) = -k_B T \ln\left(\frac{m k_B T}{0.7323\, \hbar^2 n^{2/3}}\right)}$

A klasszikus közelítés feltétele: $\frac{h^2}{2 m k_B T} n^{2/3} \ll 1$

egy elektronra jutó cella karakterisztikus kiterjedése $\to$ $\boxed{\ell_0 = \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3} \gg \Lambda(T)}$ ahol $\boxed{\Lambda(T) = \frac{h}{\sqrt{2 m k_B T}}}$

termikus de Broglie-hullámhossz

Megfordítva: Az elektron kvantumos természetét figyelembe kell venni, ha $\boxed{\ell_0 \ll \Lambda(T)}$

Fémek $\to$ nagy elektronsűrűség $\to$ kvantumos leírás
Félvezetők $\to$ kis elektron (lyuk)sűrűség $\to$ klasszikus leírás

Az elektronok energiája

$T = 0 \rightarrow$ $\boxed{E(0) = \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} d\varepsilon\, \varepsilon\, D(\varepsilon)}$

szabad elektronokra: $E(0) = \frac{V}{5\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \varepsilon_F^{5/2} = \frac{3}{5} N \varepsilon_F$

$T \neq 0 \rightarrow$ $\boxed{E(T) = \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon\, \varepsilon\, f(\varepsilon, T)\, D(\varepsilon)}$

$$\begin{aligned}
\underline{E(T)} &\simeq \int_{-\infty}^{\mu(T)} d\varepsilon\, \varepsilon\, D(\varepsilon) + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 \left[D(\varepsilon_F) + \varepsilon_F \left.\frac{dD(\varepsilon)}{d\varepsilon}\right|_{\varepsilon=\varepsilon_F} \right] \\
&= E(0) + (\mu(T) - \varepsilon_F)\, \varepsilon_F\, D(\varepsilon_F) + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 \left[D(\varepsilon_F) + \varepsilon_F \left.\frac{dD(\varepsilon)}{d\varepsilon}\right|_{\varepsilon=\varepsilon_F} \right] \\
&= E(0) - \frac{\pi^2}{6}\varepsilon_F (k_B T)^2 \left.\frac{dD(\varepsilon)}{d\varepsilon}\right|_{\varepsilon_F} + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 \left[D(\varepsilon_F) + \varepsilon_F \left.\frac{dD(\varepsilon)}{d\varepsilon}\right|_{\varepsilon=\varepsilon_F} \right] \\
&= \underline{E(0) + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 D(\varepsilon_F)}
\end{aligned}$$

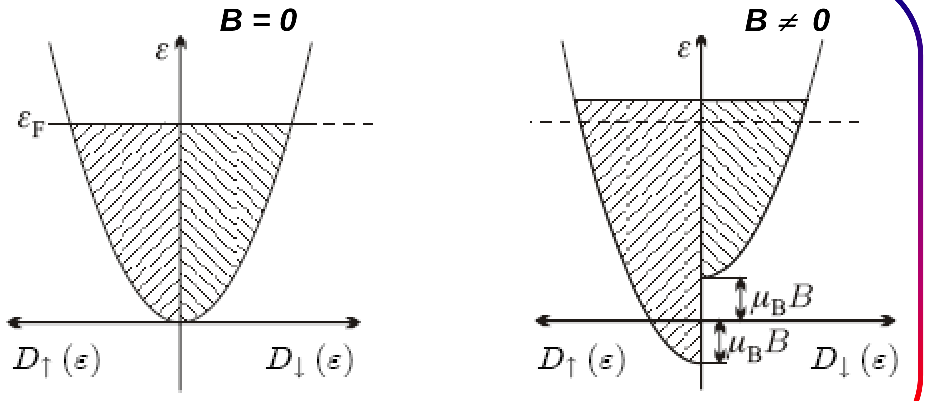
Hőtan I. főtétele: $dE = -pdV + dQ$ $\rightarrow$ **Hőkapacitás** $C_V = \left.\frac{dQ}{dT}\right|_{V=áll.} = \left.\frac{dE}{dT}\right|_{V=áll.}$

$\boxed{C_V = \gamma T}$

Sommerfeld együttható $\boxed{\gamma = \frac{\pi^2 k_B^2}{3} D(\varepsilon_F)}$

Paramágneses szuszceptibilitás: elektron spin-mágnesség

Külső mágneses tér hatása: $\boxed{\varepsilon_{\vec{k},\sigma} = \varepsilon_{\vec{k}} - \mu_B B\sigma \quad (\sigma = \pm 1)}$ Bohr-magneton $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m} = 9.274\ 10^{-24}\ \mathrm{J/T}$



$$D_\uparrow(\varepsilon) = \frac{1}{2}D(\varepsilon + \mu_B B) \simeq \frac{1}{2}D(\varepsilon) + \frac{1}{2}\frac{dD(\varepsilon)}{d\varepsilon}\mu_B B$$

$$D_\downarrow(\varepsilon) = \frac{1}{2}D(\varepsilon - \mu_B B) \simeq \frac{1}{2}D(\varepsilon) - \frac{1}{2}\frac{dD(\varepsilon)}{d\varepsilon}\mu_B B$$

$$N_\uparrow = \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon\, f(\varepsilon)\, D(\varepsilon) + \frac{\mu_B B}{2}\int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon\, f(\varepsilon)\frac{dD(\varepsilon)}{d\varepsilon}$$

$$N_\downarrow = \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon\, f(\varepsilon)\, D(\varepsilon) - \frac{\mu_B B}{2}\int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon\, f(\varepsilon)\frac{dD(\varepsilon)}{d\varepsilon}$$

Mágneses momentum: $\boxed{\mathrm{M} = \mu_B(N_\uparrow - N_\downarrow) = \mu_B^2 B\int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon\, f(\varepsilon)\frac{dD(\varepsilon)}{d\varepsilon}}$

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon\, f(\varepsilon)\frac{dD(\varepsilon)}{d\varepsilon} = -\int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \underbrace{\frac{df(\varepsilon)}{d\varepsilon}}_{\substack{(T=0) \\ -\delta(\varepsilon - \varepsilon_F)}} D(\varepsilon) + \underbrace{\left[f(\varepsilon)\, D(\varepsilon)\right]_{-\infty}^{\infty}}_{=0} = D(\varepsilon_F)$$

spin-mágneses szuszceptibiliás: $\boxed{\begin{array}{c}\mathrm{M} = \chi_P B \\ \chi_P = \mu_B^2 D(\varepsilon_F)\end{array}}$

Elektromos vezetés

Időfüggő Schrödinger egyenlet: szabad elektron külső elektromos térben

$$\boxed{i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\vec{r},t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + e\vec{E}\cdot\vec{r}\right]\psi(\vec{r},t)}$$

Megoldás $\quad \psi(\vec{r},t) = \frac{1}{\sqrt{V}}e^{i\vec{k}(t)\cdot\vec{r}}\exp\left\{-\frac{i}{\hbar}\int_0^t \frac{\hbar^2}{2m}k^2(t')\,dt'\right\}$ ahol $\boxed{\vec{k}(t) = \vec{k} - \frac{e}{\hbar}\vec{E}\,t}$

„Időfüggő energia” $\quad \boxed{\varepsilon_{\vec{k}}(t) = \int d^3r\,\psi^*(\vec{r},t)\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + e\vec{E}\cdot\vec{r}\right]\psi(\vec{r},t) = \frac{\hbar^2k^2(t)}{2m}}$

Bloch-elektron sebessége $\quad \boxed{\vec{v}_{\vec{k}}(t) = \frac{\hbar\vec{k}(t)}{m} = \frac{\hbar\vec{k}}{m} - \frac{e}{m}\vec{E}\,t}$

Töltésáram sűrűség $\quad \boxed{\vec{j}_{\vec{k}}(t) = -\frac{e}{V}\vec{v}_{\vec{k}}(t) = -\frac{1}{V}\frac{e\hbar\vec{k}}{m} + \frac{1}{V}\frac{e^2}{m}\vec{E}\,t}$

Teljes töltésáram sűrűség $\quad \boxed{\vec{j}_e = \frac{V}{(2\pi)^3}\int_{BZ} d^3k\, f\left(\vec{k},t\right)\vec{j}_{\vec{k}}(t)}$

ahol $f\left(\vec{k},t\right)$ a *nem-egyensúlyi valószínűség eloszlás (betöltöttség)*

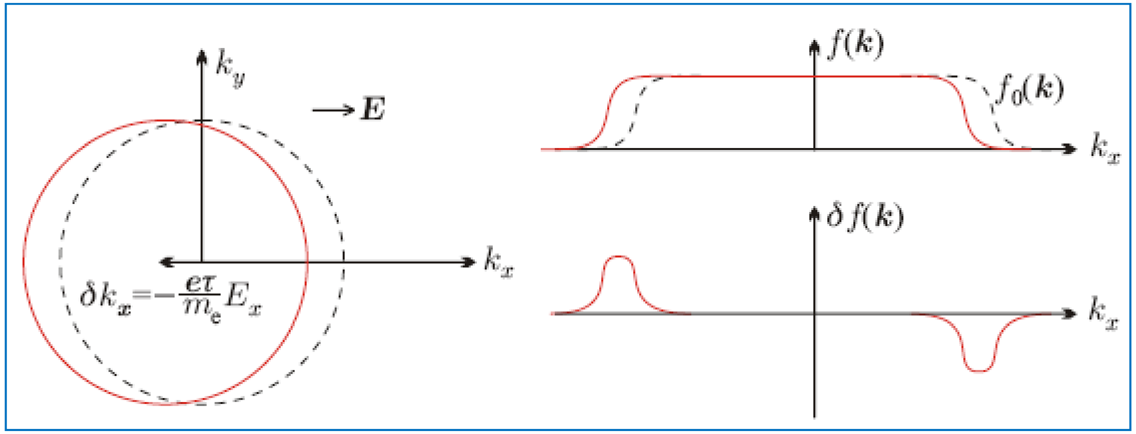
Probléma: egyenletesen gyorsuló elektronokat ír le (állandó tér hatására folyton növekvő áramsűrűség)
figyelembe kell venni a rácsmozgások és rácshibák miatt fellépő ütközéseket

Relaxációs idő közelítés

Relaxációs idő közelítés: az ütközések miatt csak egy átlagos τ ideig gyorsulnak az elektronok

$$\boxed{\delta\vec{v}_{\vec{k}} = -\frac{e}{m}\vec{E}\,\tau \qquad \delta\vec{k} = -\frac{e}{\hbar}\vec{E}\,\tau}$$

stacionárius (időben állandósult) állapot jön létre $\rightarrow$ $f\left(\vec{k},\cancel{t}\right)$



$$\boxed{\begin{aligned} f\left(\vec{k}\right) &\simeq f_0\left(\vec{k} - \delta\vec{k}\right) = f_0\left(\vec{k} + \frac{e}{\hbar}\vec{E}\,\tau\right) \\ &\simeq f_0\left(\vec{k}\right) + \frac{e\tau}{\hbar}\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon_{\vec{k}}}\left(\frac{\partial \varepsilon_{\vec{k}}}{\partial \vec{k}}\cdot\vec{E}\right)\end{aligned}}$$

Bloch-elektron sebessége: $\boxed{\vec{v}_{\vec{k}} = \frac{\hbar\vec{k}}{m} = \frac{1}{\hbar}\frac{\partial \varepsilon_{\vec{k}}}{\partial \vec{k}}}$

$$\boxed{f\left(\vec{k}\right) = f_0\left(\vec{k}\right) - e\tau\left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon_{\vec{k}}}\right)\vec{v}_{\vec{k}}\cdot\vec{E}}$$

Az elektromos térrel arányos járulék: $\boxed{\vec{j}_e = \frac{2e^2}{(2\pi)^3}\int d\varepsilon\left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\right)\tau(\varepsilon)\int_{BZ} d^3k\,\delta\left(\varepsilon_{\vec{k}} - \varepsilon\right)\left(\vec{v}_{\vec{k}}\cdot\vec{E}\right)\vec{v}_{\vec{k}}}$

Differenciális Ohm törvény $\boxed{j_e^{\alpha} = \sum_{\beta=x,y,z}\sigma^{\alpha\beta}E^{\beta} \qquad (\alpha = x,y,z)}$

Fajlagos vezetőképesség $\sigma^{\alpha\beta} = \int d\varepsilon\left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\right)\Sigma^{\alpha\beta}(\varepsilon)$ ahol $\Sigma^{\alpha\beta}(\varepsilon) = \frac{e^2}{4\pi^3}\tau(\varepsilon)\int_{BZ} d^3k\,\delta\left(\varepsilon_{\vec{k}} - \varepsilon\right)v^{\alpha}_{\vec{k}}\,v^{\beta}_{\vec{k}}$

alacsony hőmérsékleten $\boxed{\sigma^{\alpha\beta} \underset{T\to 0}{=} \Sigma^{\alpha\beta}(\varepsilon_F) = \frac{e^2}{4\pi^3}\tau(\varepsilon_F)\int_{BZ} d^3k\,\delta\left(\varepsilon_{\vec{k}} - \varepsilon_F\right)v^{\alpha}_{\vec{k}}\,v^{\beta}_{\vec{k}}}$

Hőáramlás inhomogén kémiai potenciál és hőmérséklet $\rightarrow$ $\mu(\vec{r}),\ T(\vec{r}) \rightarrow f(\vec{r},\vec{k})$

az előzőhöz hasonló okoskodással: $f(\vec{r},\vec{k}) = f_0(\vec{r} - \vec{v}_{\vec{k}}\tau, \vec{k})$ ahol $f_0(\vec{r},\vec{k}) = \dfrac{1}{e^{\frac{\varepsilon_{\vec{k}} - \mu(\vec{r})}{k_B T(\vec{r})}} + 1}$

összevonva az elektromos tér hatásával:

$$\boxed{f(\vec{r},\vec{k}) = f_0(\varepsilon_{\vec{k}}) + \tau\left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon_{\vec{k}}}\right)\vec{v}_{\vec{k}} \cdot \left[-e\vec{E} + \vec{\nabla}\mu + \frac{\varepsilon_{\vec{k}} - \mu}{T}\left(-\vec{\nabla}T\right)\right]}$$

Hőtan első főtétele $\rightarrow$ $dQ = dE - \mu dN$ $\rightarrow$ hőáram sűrűség $\boxed{\vec{j}_Q = \vec{j}_E - \mu\vec{j}_N = \vec{j}_E - \frac{\mu}{e}\vec{j}_e}$

energiaáram sűrűség

részecskeáram sűrűség

Lineáris válasz:
(izotróp közegre)

$$\vec{j}_e = \sigma\left(\vec{E} + \frac{\vec{\nabla}\mu}{e}\right) + \sigma_{12}\left(-\frac{\vec{\nabla}T}{T}\right)$$

$$\vec{j}_Q = \sigma_{21}\left(\vec{E} + \frac{\vec{\nabla}\mu}{e}\right) + \sigma_2\left(-\frac{\vec{\nabla}T}{T}\right)$$

Onsager reláció: $\boxed{\sigma_{12} = \sigma_{21}} = -\int d\varepsilon\left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\right)\Sigma(\varepsilon)(\varepsilon - \mu)$

$$\sigma_2 = \int d\varepsilon\left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\right)\Sigma(\varepsilon)(\varepsilon - \mu)^2$$

$$\sigma \underset{T\to 0}{=} \Sigma(\varepsilon_F)$$

$$\sigma_{12} \underset{T\to 0}{=} \frac{\pi^2}{3e}(k_B T)^2 \left.\frac{d\Sigma(\varepsilon)}{d\varepsilon}\right|_{\varepsilon_F}$$

$$\sigma_2 \underset{T\to 0}{=} \frac{\pi^2}{3e^2}(k_B T)^2\,\Sigma(\varepsilon_F)$$

Tiszta hővezetés hőáram hőmérsékleti gradiens hatására úgy, hogy nincs elektromos áram

$$\boxed{\vec{j}_e = 0} \rightarrow \boxed{\sigma\left(\vec{E} + \frac{\vec{\nabla}\mu}{e}\right) = \sigma_{12}\left(\frac{\vec{\nabla}T}{T}\right)} \rightarrow \boxed{\vec{j}_Q = \varkappa\left(-\vec{\nabla}T\right)}$$

Hővezetési együttható (Wiedemann-Franz törvény)

$$\boxed{\varkappa = \frac{1}{T}\left(-\frac{\sigma_{21}^2}{\sigma} + \sigma_2\right) \underset{T\to 0}{=} \underbrace{\frac{\pi^2 k_B^2}{3e^2}}_{L} T\,\sigma}$$

Lorenz-szám: L=2,45 • 10^{-8} V^2 K^{-2}

Seebeck effektus Egy fém két pontja között hőmérsékleti gradiens hatására elektromos feszültség keletkezik

$$\boxed{\vec{j}_e = 0} \rightarrow \boxed{\vec{E} + \frac{\vec{\nabla}\mu}{e} = S\,\vec{\nabla}T} \rightarrow \boxed{S = \frac{1}{T}\frac{\sigma_{12}}{\sigma}}$$

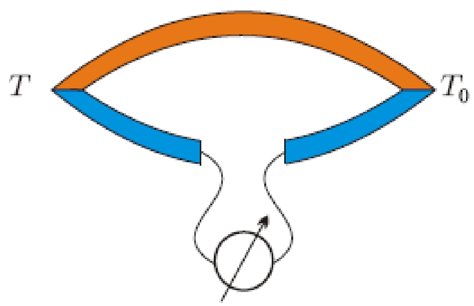
abszolút differenciális termofeszültség
(Seebeck együttható)

Peltier effektus Egy fém két azonos hőmérsékletű pontja között elektromos áram csak úgy folyhat, hogy az egyik ponton hőt ad le, a másik ponton pedig hőt táplálunk be

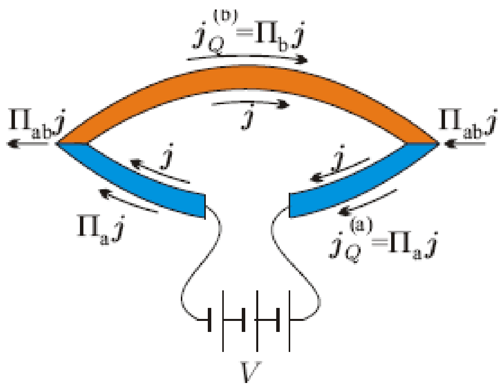
$$\boxed{\vec{\nabla}T = 0} \rightarrow \boxed{\vec{j}_Q = \frac{\sigma_{21}}{\sigma}\vec{j}_e = \Pi\,\vec{j}_e} \rightarrow \boxed{\Pi = S\,T}$$

Peltier együttható

Mérési elrendezések sematikus vázlata



Seebeck effektus



Peltier effektus