

Wykład 5

Równanie Boltzmanna

Przewodnictwo elektryczne metali jest związane z ruchem elektronów swobodnych. Pod wpływem pola elektrycznego zachodzi swoiste przegrupowanie elektronów, wskutek czego rozkład Fermiego, który jest niezależny od współrzędnych elektronu, modyfikuje się i przechodzi w rozkład zależny od współrzędnych przestrzennych. Aby wyznaczyć ten nowy rozkład $f(\vec{r}, \vec{k})$ rozważmy zmianę funkcji f w czasie od t do $t + \Delta t$. Załóżmy, że w dowolnej chwili t elektron znajdował się w miejscu określonym wektorem wodzącym \vec{r} i posiadał pęd $\vec{p} = \hbar \vec{k}$. Wtedy w polu elektrycznym \vec{E} w nieobecności zderzeń ten elektron w czasie $t + \Delta t$ będzie miał współrzędne: $(\vec{r} + \vec{v}(\vec{k})\Delta t)$, $\hbar \vec{k} + (-e\vec{E}) \cdot \Delta t$. Jeżeli czas Δt jest mały i zmiany funkcji $f(\vec{r}, \vec{k})$ są również małe, możemy zapisać zmiany tej funkcji w postaci szeregu Taylora

$$f[\vec{r} + \vec{v}(\vec{k})\Delta t; \hbar \vec{k} - (e\vec{E}/\hbar)\Delta t] = f(\vec{r}, \vec{k}, t) + \left(\frac{\partial f}{\partial x} v_x + \frac{\partial f}{\partial y} v_y + \frac{\partial f}{\partial z} v_z \right) \Delta t - \frac{e}{\hbar} (E_x \frac{\partial f}{\partial k_x} + E_y \frac{\partial f}{\partial k_y} + E_z \frac{\partial f}{\partial k_z}) \Delta t + O(\Delta t^2) . \quad (5.1)$$

Z równania (5.1) łatwo znaleźć równanie ruchu dla funkcji rozkładu $f(\vec{r}, \vec{k})$

$$\frac{df}{dt} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{f[\vec{r} + \vec{v}(\vec{k})\Delta t; \hbar \vec{k} - (e\vec{E}/\hbar)\Delta t] - f(\vec{r}, \vec{k})}{\Delta t} = \left(\frac{\partial f}{\partial x} v_x + \frac{\partial f}{\partial y} v_y + \frac{\partial f}{\partial z} v_z \right) - \frac{e}{\hbar} (E_x \frac{\partial f}{\partial k_x} + E_y \frac{\partial f}{\partial k_y} + E_z \frac{\partial f}{\partial k_z}) . \quad (5.2)$$

Otrzymane równanie musimy uzupełnić dodatkowym członem, ponieważ elektrony mogą być rozpraszane na drganiach (fononach) i defektach sieci krystalicznej. Ten człon wybierzemy w sposób fenomenologiczny w tak zwanym *przybliżeniu czasu relaksacji*

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_r = - \frac{f - f_0}{\tau} . \quad (5.3)$$

Tu f_0 - funkcja rozkładu równowagowego, czyli rozkładu Fermiego. W ogólnym przypadku czas relaksacji τ zależy od \vec{r} i \vec{k} .

Z uwzględnieniem (5.3) ze wzoru (5.2) otrzymujemy jedno z fundamentalnych równań w fizyce – *równanie Boltzmann*

$$\frac{df}{dt} - \left(\frac{\partial f}{\partial x} v_x + \frac{\partial f}{\partial y} v_y + \frac{\partial f}{\partial z} v_z \right) + \frac{e}{\hbar} (E_x \frac{\partial f}{\partial k_x} + E_y \frac{\partial f}{\partial k_y} + E_z \frac{\partial f}{\partial k_z}) = \frac{f_0 - f}{\tau} . \quad (5.4)$$

Równanie Boltzmann stanowi punkt wyjścia do rozważań różnych zagadnień transportu w ciele stałym. Równanie Boltzmann umożliwia przybliżone obliczenie stacjonarnego rozkładu nierównowagowego. Na przykład, jeżeli funkcja rozkładu $f(\vec{r}, \vec{k})$ nie zależy od \vec{r} (ośrodek jednorodny), ze wzoru (5.4) przy $(df/dt) = 0$ mamy

$$\frac{e}{\hbar} (E_x \frac{\partial f}{\partial k_x} + E_y \frac{\partial f}{\partial k_y} + E_z \frac{\partial f}{\partial k_z}) = \frac{f_0 - f}{\tau} . \quad (5.5)$$

Skąd

$$f(\vec{k}) = f_0(\vec{k}) - \frac{e}{\hbar} \tau(\vec{k}) (E_x \frac{\partial f}{\partial k_x} + E_y \frac{\partial f}{\partial k_y} + E_z \frac{\partial f}{\partial k_z}) . \quad (5.6)$$

Oznaczając

$$\Delta k_x \equiv \frac{e}{\hbar} \tau(\vec{k}) E_x , \quad \Delta k_y \equiv \frac{e}{\hbar} \tau(\vec{k}) E_y , \quad \Delta k_z \equiv \frac{e}{\hbar} \tau(\vec{k}) E_z ,$$

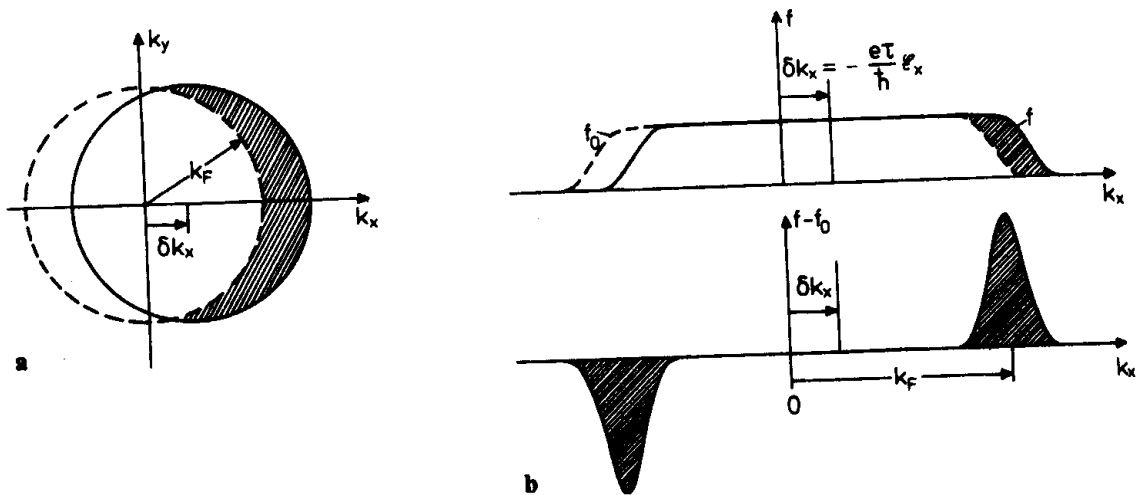
wzór (5.6) możemy zapisać w postaci

$$f(\vec{k}) = f_0(\vec{k}) - \left(\frac{\partial f}{\partial k_x} \Delta k_x + \frac{\partial f}{\partial k_y} \Delta k_y + \frac{\partial f}{\partial k_z} \Delta k_z \right) . \quad (5.7)$$

Dla małych odchyłeń od stanu równowagi termicznej, czyli dla małych pól elektrycznych, wzór (5.7) możemy zapisać w postaci

$$f(\vec{k}) = f_0(\vec{k}) - \left(\frac{\partial f_0}{\partial k_x} \Delta k_x + \frac{\partial f_0}{\partial k_y} \Delta k_y + \frac{\partial f_0}{\partial k_z} \Delta k_z \right) \equiv f_0(\vec{k} - \Delta \vec{k}) . \quad (5.8)$$

Ze wzoru (5.8) wynika, że wpływ słabego stałego pola elektrycznego na rozkład elektronów sprowadza się do przesunięcia kuli Fermiego rozkładu równowagowego o wielkość $\Delta\vec{k} = (e\tau\vec{E}/\hbar)$ (rys.5.1a). Nowy rozkład Fermiego f różni się w sposób istotny od rozkładu równowagowego f_0 tylko w pobliżu energii (promienia) Fermiego.



Rys.5.1. Wpływ pola stałego elektrycznego na rozkład elektronów

Przewodnictwo elektryczne metali

Korzystając z równania Boltzmann'a rozważmy przewodnictwo elektryczne gazu elektronów. Gęstość prądu elektrycznego, jak wiadomo z podstaw fizyki, jest określona wzorem

$$\vec{j} = \frac{1}{V} \sum_i e\vec{v}_i . \quad (5.9)$$

Sumowanie w (5.9) przebiega po wszystkich elektronach. Sumowanie po elektronach można zastąpić przez całkowanie po energii, używając do tego celu funkcję rozkładu (5.29)

$$G(E) = f(E)g(E)$$

$$\vec{j}(\vec{r}) = \frac{e}{V} \int_0^{\infty} \vec{v}(E) f(E) g(E) dE . \quad (5.10)$$

Przypuśćmy, że pole elektryczne jest skierowane wzdłuż osi Ox . Wtedy, w przypadku ośrodka izotropowego $j_y = j_z = 0$ i korzystając z przybliżenia (5.8) otrzymujemy dla x -składowej gęstości prądu

$$j_x = \frac{e}{V} \int_0^{\infty} v_x(E) \cdot g(E) \cdot [f_0(E) - \frac{e}{\hbar} \tau(\vec{k}) E_x \frac{\partial f_0}{\partial k_x}] dE . \quad (5.11)$$

Łatwo udowodnić, że całka z $v_x(E) f_0(E) g(E)$ w (5.11) znika, a zatem

$$j_x = -\frac{e^2 E_x}{V \hbar} \int v_x \cdot g(E) \cdot \tau(\vec{k}) \frac{\partial f_0}{\partial k_x} dE . \quad (5.12)$$

Funkcja Fermiego $f_0(E)$ zmienia gwałtownie swoją wartość przy $E \approx E_F$, czyli przy $\vec{k} \approx \vec{k}_F$, gdzie \vec{k}_F - wektor falowy Fermiego. Zatem w dobrym przybliżeniu możemy zapisać

$$\frac{\partial f_0}{\partial k_x} = \frac{\partial f_0}{\partial E} \frac{\partial E}{\partial k_x} = \frac{\partial f_0}{\partial E} \hbar v_x \rightarrow -\hbar v_x \cdot \delta(E - E_F) , \quad (5.13)$$

gdzie $\delta(x)$ jest delta funkcja Diraca. Tu skorzystaliśmy z równości $\partial E / \partial k_x = \hbar^2 k_x / m = \hbar v_x$ oraz $\partial f_0 / \partial E = -\delta(E - E_F)$.

Po podstawieniu (5.13) do wzoru (5.12) znajdujemy

$$j_x = \frac{e^2 E_x}{V} \int v_x^2 \cdot \tau(\vec{k}) \cdot g(E) \cdot \delta(E - E_F) dE . \quad (5.14)$$

Wykorzystując właściwości δ -funkcji Diraca otrzymujemy

$$j_x = \sigma E_x , \quad (5.15)$$

gdzie przewodnictwo elektryczne σ wzdłuż osi Ox wynosi

$$\sigma \cong \frac{e^2}{V} v_x^2(E_F) g(E_F) \tau_F . \quad (5.16)$$

Tu τ_F - czas relaksacji na powierzchni Fermiego.

Ponieważ (patrz wzór (4.28))

$$g(E_F) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E_F}, \quad (5.17)$$

zakładając, że

$$v_x^2(E_F) = \frac{1}{3} v^2(E_F) = \frac{1}{3} \left(\frac{2E_F}{m} \right), \quad (5.18)$$

ze wzoru (5.16) otrzymujemy

$$\begin{aligned} \sigma &\cong \frac{e^2}{V} v_x^2(E_F) g(E_F) \tau_F = \frac{e^2}{V} \cdot \frac{1}{3} \left(\frac{2E_F}{m} \right) \cdot \frac{V}{2\pi^2} \cdot \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E_F^{1/2} \tau_F = \\ &= \frac{e^2}{3\pi^2 m} \cdot \left(\frac{2mE_F}{\hbar^2} \right)^{3/2} \tau_F. \end{aligned} \quad (5.19)$$

Uwzględniając (patrz wzór (4.8)), że

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 \cdot n)^{2/3} \rightarrow 3\pi^2 \cdot n = \left(\frac{2mE_F}{\hbar^2} \right)^{3/2}.$$

przekształćmy wzór (5.19) do postaci

$$\sigma \cong \frac{e^2}{3\pi^2 m} \left(\frac{2mE_F}{\hbar^2} \right)^{3/2} \tau_F = \frac{e^2 \tau_F}{m} n. \quad (5.20)$$

Wzór (5.20) nie zawiera stałej Plancka, a zatem może być wyprowadzony na podstawie fizyki klasycznej. Udowodnił to po raz pierwszy Drude około roku 1900, na długo za nim powstała mechanika kwantowa.

Wielkość

$$\mu = \frac{e\tau_F}{m} \quad (5.21)$$

nosi nazwę *ruchliwości elektronów*.

Z uwzględnieniem (5.21) wzór (5.20) przyjmuje postać

$$\sigma = e\mu n . \quad (5.22)$$

Ze wzorów (5.22) i (5.21) wynika, że zależność temperaturową oporu metali określa temperaturowa zależność czasu relaksacji τ_F . Czas relaksacji τ_F określa prawdopodobieństwo rozproszenia elektronu, które jest odwrotnie proporcjonalne do τ_F . Rozproszenie elektronów w ciele stałym zachodzi na drganiach i defektach sieci krystalicznej. Jeżeli założymy, że oba mechanizmy rozproszenia są od siebie niezależne, to całkowite prawdopodobieństwo rozproszenia jest sumą prawdopodobieństw rozproszenia elektronu na defektach i fononach

$$\frac{1}{\tau_F} = \frac{1}{\tau_{def}} + \frac{1}{\tau_{fon}} . \quad (5.23)$$

Czas relaksacji τ_F można z grubsza określić jako średni czas swobodnego przelotu, czyli bez rozpraszania, elektronu. Można przypuszczać, że czasy τ_{def} i τ_{fon} są odwrotnie proporcjonalne do iloczynów odpowiednich przekroju czynnego na rozpraszanie Ω i średniej prędkości elektronu v :

$$\tau \propto \frac{1}{v \cdot \Omega} . \quad (5.24)$$

W przypadku metali wkład w przewodnictwo pochodzi od elektronów znajdujących się na poziomie Fermiego, a zatem v jest po prostu prędkością elektronu na poziomie Fermiego $v(E_F)$ i słabo zależy od temperatury, gdyż sama energia Fermiego jest słabo zależna od temperatury. Dla defektów nie ma podstawy przypuszczać, że przekrój czynny zależy od temperatury, a zatem dla defektów

$$\frac{1}{\tau_{def}} \approx const . \quad (5.25)$$

W przypadku rozpraszania na drganiach sieci krystalicznej przekrój czynny jest proporcjonalny do średniego kwadratu amplitudy drgań $\langle u_n^2(\vec{k}) \rangle$ o wektorze falowym \vec{k} i częstotliwości $\omega(\vec{k})$. Można wykazać, że przy $T \gg T_D$ (gdzie T_D jest tak zwana temperatura Debye'a)

$$\frac{1}{\tau_{fon}} \approx \alpha \cdot T . \quad (5.26)$$

A zatem, zgodnie z (5.20) , (5.23) – (5.26), możemy dla oporu właściwego metalu zapisać

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{m}{e^2 n} \frac{1}{\tau_F} = \rho_{def} + \rho_{fon}(T) . \quad (5.27)$$

Niezależny od temperatury opór, wynikający z rozpraszania elektronów na defektach, ρ_{def} nazywa się *oporem właściwym resztkowym*. Opór właściwy, związany z rozpraszaniem elektronów na drganiach sieci $\rho_{fon}(T)$ w niskich temperaturach zmienia się jak T^5 . Dla temperatur wysokich $\rho_{fon}(T)$ jest wprost proporcjonalny do temperatury.

Przewodność cieplna metali

W kinetycznej teorii gazów przewodność cieplna gazu jest określona wzorem

$$\kappa = \frac{1}{3} C_v \langle v \rangle \cdot \langle l \rangle , \quad (5.28)$$

gdzie $\langle v \rangle$ - średnia prędkość cząstki gazu, a $\langle l \rangle$ - średnia droga swobodna cząstki między zderzeniami , C_v - pojemność cieplna gazu na jednostkę objętości.

Główny wkład w przewodnictwo pochodzi od elektronów znajdujących się w pobliżu powierzchni Fermiego, a zatem zakładając, że $\langle v \rangle = v_F$, a $\langle l \rangle = v_F \tau_F$, ze wzoru (5.28) otrzymujemy

$$\kappa = \frac{1}{3} C_{el} v_F^2 \cdot \tau_F . \quad (5.29)$$

Wzór na pojemność cieplną na jednostkę objętości gazu elektronowego otrzymaliśmy na Wykładzie 4 (wzór (4.44))

$$C_{el} = \frac{3^{1/2} \pi^{2/3} m}{2 \hbar^2} \cdot (n_e)^{1/3} \cdot k^2 \cdot T = \frac{\pi^2 n_e k^2}{m v_F^2} T . \quad (5.30)$$

Po podstawieniu (5.30) do (5.28) otrzymujemy

$$\kappa = \frac{1}{3} C_{el} v_F^2 \cdot \tau_F = \frac{\pi^2 n_e k^2 \tau_F}{3m} T . \quad (5.31)$$

Korzystając ze wzorów (5.31) oraz (5.20) znajdujemy

$$L = \frac{\kappa_{el}}{\sigma T} = \frac{\pi^2 n_e k^2 \tau_F}{3m} \cdot \frac{m}{e^2 \tau_F n_e} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k}{e} \right)^2 = 2.45 \cdot 10^{-8} W \cdot \Omega / K . \quad (5.32)$$

Wzór (5.32) wyraża *prawo Wiedemanna – Franza*: stosunek przewodności cieplnej do przewodności elektrycznej jest wprost proporcjonalny do temperatury, przy czym współczynnik proporcjonalności nie zależy od rodzaju metalu. Liczba L we wzorze (5.32) nosi nazwę *liczby Lorenza*.

Emisja termiczna elektronów z metalu. Wzór Richardsona - Dushmana

Zjawisko *emisji termicznej elektronów* polega na tym, że w metalu ogrzanym do wysokiej temperatury elektrony przewodnictwa mogą osiągnąć prędkości wystarczające do pokonania bariery potencjalnej na powierzchni metalu i wydostać się na zewnątrz metalu. Jeżeli między powierzchniami metalu przyłożyć różnice potencjałów przyspieszającą elektrony, to w zamkniętym obwodzie powstanie prąd termoelektryczny. Maksymalna wartość gęstości prądu termoelektrycznego j_s , która nazywa się *prądem nasycenia*, jest określona liczbą elektronów emitowanych z 1 cm^2 powierzchni metalu w ciągu 1 s . Oszacujemy wartość prądu nasycenia w modelu gazu elektronów swobodnych. Dla tego, żeby elektron mógł opuścić metal jego energia kinetyczna musi być większa niż poziom Fermiego o Φ (rys.5.2). Energia Φ nosi nazwę *pracy wyjścia elektronu*.

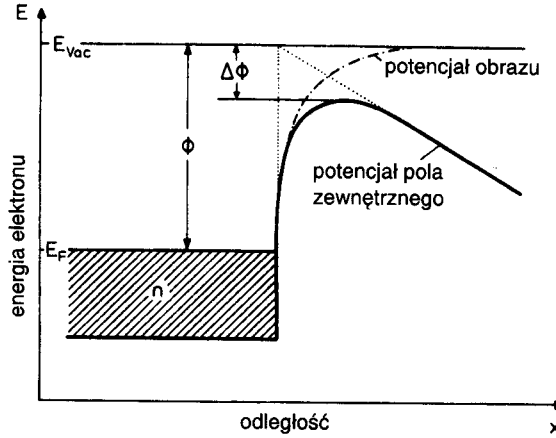
Jeżeli wybierzemy oś Ox prostopadle do powierzchni metalu, to dla składowej gęstości prądu termicznego wzdłuż tej osi możemy zapisać

$$j_s = \frac{e}{V} \int_{E_{\min}}^{\infty} v_x(\vec{k}) \cdot G(E(\vec{k})) d\vec{k} . \quad (5.33)$$

Tu

$$G(E(\vec{k})) = g(\vec{k}) f(E(\vec{k})) = \frac{V}{8\pi^3} \cdot \frac{1}{e^{(E(\vec{k})-\mu)/kT} + 1} \quad (5.34)$$

jest funkcją, określającą gęstość stanów obsadzonych przez elektrony. Pierwszy mnożnik w (5.34) - $V/(2\pi)^3$, określa gęstość stanów w przestrzeni \vec{k} ; drugi – rozkład Fermiego – Diraca.



Rys.5.2. Termiczna emisja elektronów

W całce po \vec{k} w (5.33) dolna granica oznacza, że tylko elektrony posiadające energie kinetyczną wzdłuż osi Ox większą niż $E_{\min} = (E_F + \Phi)$ mogą wydostać się z powierzchni metalu. kinetyczną większą niż $E_{\min} = (E_F + \Phi)$ mogą wydostać się z powierzchni metalu. Ponieważ zwykle energie emitowanych elektronów znacznie przewyższają energie Fermiego możemy zaniedbać we wzorze (5.34) jedynkę i zapisać

$$G(\vec{k}) = \frac{V}{8\pi^3} \cdot e^{\mu/kT} \cdot \exp\left[-\frac{\hbar^2}{2m \cdot kT} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)\right] . \quad (5.35)$$

Po podstawieniu (5.35) do wzoru (5.33) i uwzględnieniu, iż $v_x = \hbar k_x / m$ otrzymujemy

$$j_s = \frac{e\hbar}{8\pi^3 m} e^{\mu/kT} \int_{-\infty}^{\infty} dk_z \cdot \exp\left(-\frac{\hbar^2 k_z^2}{2m \cdot kT}\right) \times \\ \times \int_{-\infty}^{\infty} dk_y \cdot \exp\left(-\frac{\hbar^2 k_y^2}{2m \cdot kT}\right) \int_{k_{x,\min}}^{\infty} d(k_x^2) \cdot \exp\left(-\frac{\hbar^2 k_x^2}{2m \cdot kT}\right) . \quad (5.36)$$

Tu $k_{x\min}^2 = 2m(E_F + \Phi)/\hbar^2$. Oznaczając $x = \hbar^2 k_x^2 / (2mkT)$, $y = \hbar k_y / \sqrt{2mkT}$, $z = \hbar k_z / \sqrt{2mkT}$, zapiszmy (5.36) w postaci

$$j_s = \frac{4em}{h^3} e^{\mu/kT} (kT)^2 \int_{-\infty}^{\infty} dz \cdot \exp(-z^2) \cdot \int_{-\infty}^{\infty} dy \cdot \exp(-y^2) \int_{k_{x\min}}^{\infty} d(x) \cdot \exp(-x). \quad (5.37)$$

Biorąc pod uwagę, że $\mu \cong E_F$, oraz $\int_{-\infty}^{\infty} dy \cdot \exp(-y^2) = \sqrt{\pi}$, ze wzoru (5.37) otrzymujemy wzór, który jest znany od dawna jako *wzór Richardsona – Dushmana*

$$j_s = A \cdot (kT)^2 e^{-\Phi/kT}, \quad (5.38)$$

gdzie $A = \left(\frac{4\pi me}{h^3} \right)$.

Zadania do Wykładu 5

5.1. Udowodnić, że

$$\int_0^{\infty} v_x(E) \cdot g(E) \cdot f_0(E) dE = 0.$$

5.2. Udowodnić wzór (5.13).

5.3. Udowodnić wzór (5.30).

5.4. Obliczyć energie Fermiego E_F i temperaturę Fermiego $T_F = E_F / k$ dla miedzi. $n_e = 8.5 \cdot 10^{26}$.

5.5. Przewodność elektryczna miedzi w temperaturze pokojowej wynosi $\sigma = 6 \cdot 10^7 \Omega^{-1} m^{-1}$, koncentracja elektronów przewodnictwa $n_e = 8.5 \cdot 10^{26} m^{-3}$. Ile wynosi czas relaksacji τ_F i różliwość elektronów w miedzi?

5.6. Oszacować średnią prędkość ruchu elektronów na poziomie Fermiego oraz ich średnią drogę swobodną jeżeli energia Fermiego $E_F = 7 \text{ eV}$; $\sigma = 6 \cdot 10^7 \Omega^{-1} m^{-1}$ i $n_e = 8.5 \cdot 10^{26} m^{-3}$.

5.7. Dla złota Au liczba Lorenza przy $T = 100C$ jest równa $L = 2.40 \cdot 10^{-8} W \cdot \Omega / K^2$. Natomiast przy $T = 0^0 C$ liczba Lorenza $L = 2.35 \cdot 10^{-8} W \Omega / K^2$. Z czym może być związane zmniejszenie liczby Lorenza?

5.8. Udowodnić, że we wzorze Richardsona – Dushmana $A \cdot k^2 = 120 \text{ A}/(\text{K}^2 \cdot \text{cm}^2)$.

5.9. Dla miedzi prąd nasycenia przy $T = 2000\text{K}$ jest równy $2 \cdot 10^{-6} \text{ A}$. Ile wynosi praca wyjścia elektronu dla miedzi?

5.10. Dla wolframu praca wyjścia elektronu jest równa $\Phi = 4.63 \text{ eV}$. Przy jakiej temperaturze prąd nasycenia będzie równy $6 \cdot 10^{-3} \text{ A}$?