

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

Žarko Tomičić

FIZIKALNI PROCESI U OTPORU

Diplomski rad

Zagreb, 2014.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

SMJER: Istraživački

Žarko Tomićić

Diplomski rad

Fizikalni procesi u otporu

Voditelj diplomskog rada: prof.dr.sc. Denis K. Sunko

Ocjena diplomskog rada: _____

Povjerenstvo: 1. _____

2. _____

3. _____

4. _____

Datum polaganja: _____

Zagreb, 2014.

Sadržaj

1	Uvod.....	4
2	Teorija vodljivosti	5
2.1	Drudeova teorija vodljivosti	5
2.2	Kristali	6
2.3	Stanje elektrona u metalu.....	8
2.4	Međudjelovanje elektrona.....	10
2.5	Fermijeva ploha	12
2.6	Mehanizmi relaksacije	15
2.7	Boltzmannova transportna jednažba	17
2.8	Aproksimacija relaksacijskog vremena	19
2.9	Produkcija entropije i varijacijski princip.....	24
3	Raspršenja	27
3.1	Vibracije kristalne rešetke.....	27
3.2	Sudari elektrona	29
3.3	Utjecaj nečistoća	30
3.4	Mathiessenovo pravilo	31
4	Proračun otpora jednostavnih metala	32
4.1	Primjena varijacijskog principa	32
4.2	Doprinos umklapp procesa	38
4.3	Raspršenja elektrona na elektronima	40
4.4	Aluminij i indij.....	41
4.5	Otpornost Na, Al i In	43
4.6	Kvadratni doprinos temperaturnoj ovisnosti otpornosti jednostavnih metala	48
5	Zaključak.....	50
6	Dodatci	51
6.1	Integracija varijacijskog integrala za umklapp doprinos[5].....	51
6.2	Probna funkcija[5]	54
6.3	Fermijevo zlatno pravilo[9]	54
6.4	Fononi[1]	57
7	Literatura	61

1 Uvod

Metali su skupina materijala koji pod utjecajem vanjskog električnog polja imaju odziv u obliku usmjerenog toka naboja. Nosioći naboja u metalima su slobodni elektroni koji su se odvojili od matičnih atoma te se gibaju čitavim uzorkom. Bez električnog polja ovo je gibanje posve nasumično te ne postoje nikakvi makroskopski učinci koji bi bili njegova posljedica. Struja koju je induciralo električno polje pokazuje međutim razne učinke, kao što su toplinski, svjetlosni, magnetski. Očito se ovdje radi o pretvorbi i potrošnji energije koja se raznim mehanizmima otpora crpi iz sistema elektrona. Koji su točno mehanizmi otpora i kako se ponašaju? Odgovor na ovo pitanje može dati poluklasična teorija koja se zasniva na tretiranju elektrona kao poluklasičnih čestica koje su u stanju normalne Fermijeve tekućine i Boltzmannovoj transportnoj jednadžbi koja nam daje statističku raspodjelu čestica u neravnotežnim uvjetima. Već su prve teorije uspjele reproducirati eksperimentalnu činjenicu linearne veze između nametnutog električnog polja i odziva u obliku gustoće struje, međutim, zadovoljavajući opis transporta pojavio se tek korištenjem kvantne teorije. U ovom radu analizirana je temperaturna ovisnost otpornosti za neke jednostavne metale uzimajući u obzir osnovne mehanizme raspršenja koji su dominantni kod svakog od njih. Prvo je dan teorijski opis metala i procesa raspršenja a zatim je provedena analiza za natrij, aluminij i indij. Ovdje je najbitnije bilo ponašanje otpora na niskim temperaturama gdje teorija daje najuvjerljivije rezultate. Ovi su rezultati zatim uspoređeni s eksperimentom.

2 Teorija vodljivosti

2.1 Drudeova teorija vodljivosti

Prvi pokušaj objašnjenja fenomena vodljivosti metala uslijedio je nedugo nakon otkrića elektrona, zaslugom Paula Drudea. On je formirao model metala baziran na ideji da su elektroni plin čestica koji se može tretirati preko kinetičke teorije. Pretpostavio je da su oni slobodne čestice koje se pod utjecajem gradijenta električnog i temperaturnog potencijala gibaju po Newtonovim jednadžbama nasumično se u vremenu sudarajući sa puno masivnijim nepokretnim ionima. Mehanizam gubitka odnosno relaksacije struje u model je uveden pomoću karakterističnog vremena τ to jest relaksacijskog vremena. Ono definira vremenski interval u kojem čestica kroz nasumične interakcije sa okolinom posve gubi korelaciju sa nekim svojim prethodnim stanjem gibanja. Uzmemo li da je recipročna vrijednost relaksacijskog vremena vjerojatnost sudara u jedinici vremena odnosno da je u nekom intervalu dt ta vjerojatnost dt/τ u biti smo odlučili kako je samo jedan sudar dovoljan za potpunu termalizaciju gibanja čestice. Izjednačimo li sile trenja koje relaksiraju struju sa silom električnog polja koje struju stvara imamo:

$$\mathbf{F}_{tr} = e\mathbf{E}. \quad (2.1)$$

Uzmimo sada da vrijedi:

$$\mathbf{F}_{tr} = \frac{\Delta\mathbf{p}(t)}{\tau}. \quad (2.2)$$

Iz ovoga možemo pisati:

$$\delta\mathbf{v} = \frac{\tau e\mathbf{E}}{m}. \quad (2.3)$$

S druge strane za gustoću struje po definiciji imamo:

$$\mathbf{j} = ne\delta\mathbf{v} \quad (2.4)$$

gdje je n gustoća elektrona. Dakle, slijedi:

$$\mathbf{j} = \frac{ne^2\tau}{m}\mathbf{E}, \quad (2.5)$$

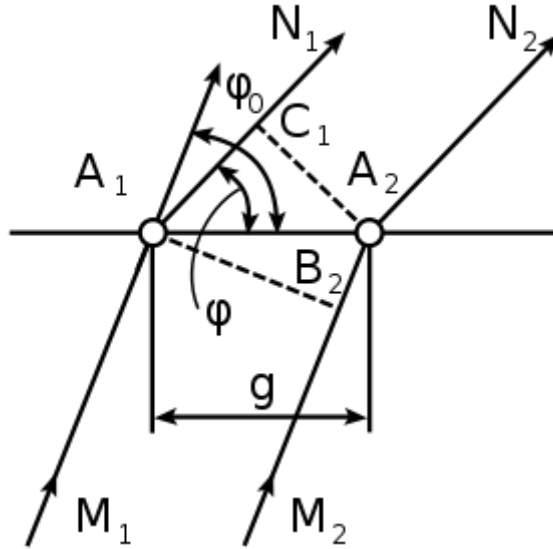
što je dobro poznati Ohmov zakon. Konstanta proporcionalnosti je veličina koju zovemo vodljivost (σ). Gustoća struje je stoga linearni odgovor sistema na pobudu u obliku vanjskog električnog polja. Za vodljivost vrijedi:

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m}. \quad (2.6)$$

Vidimo da veliko relaksacijsko vrijeme i velika gustoća elektrona znače i veću vodljivost dok je velika tromost nosilaca struje obrnuto proporcionalna vodljivosti. Drudeova teorija je smisljena ali je zaista preopćenita. Smijemo li zanemariti sve moguće interakcije u sistemu elektrona u metalu, interakcije koje zaista postoje? Usprkos činjenici da je ovaj jednostavni model reproducirao Ohmov zakon, što je sa relaksacijskim vremenom? Možemo li ga ikako izračunati ili eksperimentalno dobiti nekim drugim putem, i hoće li to relaksacijsko vrijeme zaista biti ono koje nam treba u proračunu vodljivosti materijala? Sa druge strane, ukoliko ga izmjerimo koristeći izraz (2.6) teško da smo time nešto potvrdili. Možemo zaključiti da za točnost samog Ohmovog zakona detalji sudara nisu bitni već je bitno postojanje bilo kakvog relaksacijskog mehanizma čiji se ukupni efekt može sumirati u jednoj jedinjoj veličina koja nam pored ostalih numeričkih vrijednosti karakterizira materijal, a to je relaksacijsko vrijeme.

2.2 Kristali

Kristali su, jednostavno rečeno, tvari čije su osnovne građevne jedinice s određenom geometrijskom pravilnošću raspoređene u prostoru. Ova periodičnost omogućava nam da po volji veliki komad materijala prikažemo malim brojem parametara. Kada neka vrsta periodičkog poremećaja, kao što je npr. elektromagnetski val, točnije, X-zraka, naleti na kristal, moguća je difrakcija i mogući su interferencijski efekti. Postoje razni pristupi difrakciji i interferenciji na kristalnoj strukturi. Braggov pristup temelji se na shvaćanju kristala kao skupa ravnina na kojima se događa zrcalna refleksija zračenja, na način da upadno zračenje pod nekim kutom na danoj ravnini biva pod tim istim kutom reflektirano. Zvuči sjajno i jednostavno, ali ako zamislimo koje sve moguće ravnine možemo uzeti kako bismo porcionirali kristal, vidimo da se stvar komplicira i da nismo izbjegli činjenicu postojanja mnogih smjerova u kojima zračenje može biti raspršeno. Nešto je ljepši Laueov pristup. On se sastoji u promatranju raspršenja zračenja na skupu identičnih točkastih centara koji mogu upadno zračenje dalje emitirati u svim smjerovima. U našem kristalu, upravo su čvorovi rešetke ti centri.



Slika 1. Geometrija raspršenja na dva centra.

Na slici 1. prikazana je geometrija situacije u kojoj se nalazimo. Kao i uvijek, zanima nas razlika putova. Ukoliko je ona jednaka cijelom broju valnih duljina imamo poklapanje u fazi i konstruktivnu interferenciju. Ovaj uvjet možemo napisati ovako:

$$g \cos \varphi_0 - g \cos \varphi = \vec{g}(\hat{n} - \hat{n}') = m\lambda. \quad (2.7)$$

Ovdje su sa n i n' označeni jedinični vektori u smjerovima upadne i raspršene zrake. U recipročnom prostoru ovaj uvjet možemo napisati ovako:

$$\vec{g}(\vec{k} - \vec{k}') = 2\pi m. \quad (2.8)$$

Vektor g u biti je vektor direktne rešetke a jednačba koja je gore napisana stavlja nam uvjet na promjenu valnog vektora koji glasi da ona mora biti jednaka iznosu vektora recipročne rešetke. Iz svega ovoga na kraju imamo uvjet konstruktivne interferencije koji je vrlo jednostavan i koji se nakon nekoliko transformacija može zapisati ovako:

$$\frac{1}{2}\vec{K} = \vec{k} \cdot \vec{R}. \quad (2.9)$$

Ovdje je \vec{K} vektor recipročne rešetke. Sjetimo se sada da se u kvantnoj fizici raspodjela materije u prostoru i njeno gibanje može promatrati kao rasprostiranje valnog poremećaja. Nalazi li se čestica, na primjer elektron, unutar kakve kristalne strukture, moguće je da će za određene valne vektore biti ispunjen gornji uvjet. Za ispunjen gornji uvjet događa se refleksija elektrona koja će na kraju imati efekt stvaranja energijskog procjepa odnosno, diskontinuiteta u funkciji koja opisuje ovisnost energije elektrona o njihovom valnom vektoru, dakle, diskontinuiteta disperzijske relacije. U recipročnom prostoru područje koje

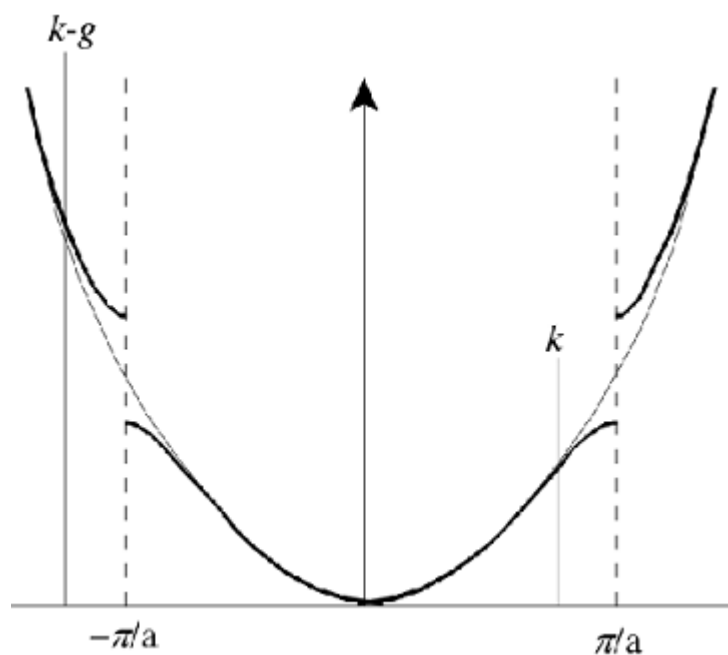
je omeđeno plohama koje su upravo na polovici udaljenosti do najbližih sljedećih centara unutar rešetke zove se Brillouinova zona (BZ). Na rubovima ove zone događa se Braggova refleksija te ona također sadrži potpunu fizikalnu informaciju o stanju elektrona u metalu. Svako područje dopuštenih energija odvojeno je od idućega energijskim procjepom. Ono se naziva vrpca. Znači da će unutar svake vrpce disperzijska relacija elektrona biti periodička funkcija valnog vektora.

2.3 Stanje elektrona u metalu

Stanje elektrona u metalu može se opisati jedino kvantnom fizikom, rješavanjem Schrödingerove jednadžbe za potencijal danog kristala. Jednostavni K-P model jednodimenzionalnog sustava potencijalnih barijera daje već energetske uvjete čija su posljedica područja zabranjenih energija to jest sustav vrpce koji postoji u metalu[2]. To su delokalizirana stanja koja se poput velikih molekularnih orbitala protežu čitavim uzorkom formirajući prostor mogućih stanja za vodljive elektrone. Za jednostavan prikaz nastajanja strukture vrpce čitatelj može pogledati u gotovo svaki udžbenik iz fizike čvrstog stanja. Na slici 2 vidi se disperzijska relacija elektrona u periodičkom potencijalu. Kao što je iz prikaza vidljivo, energetske procjepi javljaju se za vrijednosti valnog vektora $\pm \pi/R$ itd. u skladu Braggovim uvjetom refleksije. Bez obzira dolazi li valni poremećaj izvana u obliku EM zračenja ili neutrona ili iznutra, u obliku elektrona, ovaj uvjet jednako je primjenjiv pošto je fizika iza ovih procesa ista. Superpozicija reflektiranih i nadolazećih elektronskih valova stoji dakle iza ove strukture vrpce. Prema Blochovom teoremu za elektrone u idealnom kristalu vrijedi:

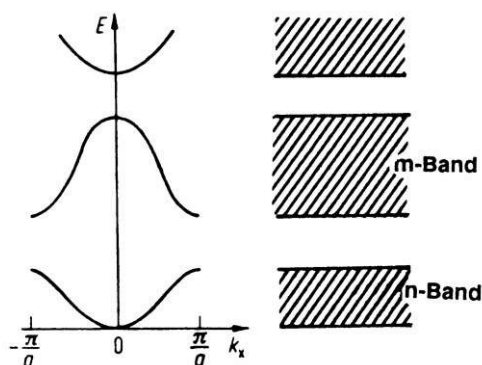
$$\psi_k(\mathbf{r}) = e^{ik\cdot\mathbf{r}}u(\mathbf{r}), \quad (2.13)$$

gdje je $u(\mathbf{r})$ periodička modulacija sa periodom rešetke. Iz izraza (2.13) proizlazi da će skup valnih vektora k koji odgovara različitim fizikalnim stanjima biti ograničen na raspon vrijednosti $2\pi/R$, što odgovara periodu recipročne rešetke.



Slika 2. Disperzija elektrona u periodičkom potencijalu.

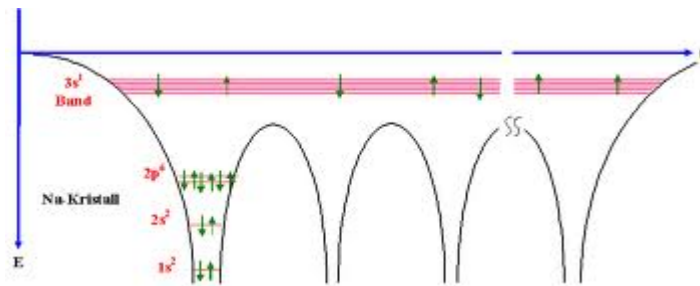
Stoga se prikaz na slici 2 može modificirati pomoću reducirane sheme kao na slici 3. Pošto su dimenzije uzorka uvijek konačne elektroni će se uvijek nalaziti u potencijalu koji nema savršenu translacijsku simetriju te koji na svojim krajevima ima visoke potencijalne zidove koji opisuju granice uzorka.



Slika 3. Reducirana shema.

Zato će Blochovi valni vektori biti kvantizirani. U proračunima se ova kvantizacija uvodi bez narušavanja simetrije kristala na način da se njegovi rubovi spoje i formiraju kružnicu u jednoj dimenziji, torus u dvije te neku vrstu trodimenzionalnog torusa u tri dimenzije. Ovo su poznati Born-von Karmanovi uvjeti. Na slici 4 prikazan je jednostavni model kristalnog potencijala o kojemu smo govorili. Ukoliko zanemarimo interakciju elektrona tada se model kristala čini jednostavnim. Elektroni koji su nam na raspolaganju

popunjavaju sva moguća stanja valnog vektora i spina poštujući pri tome Paulijev princip i Fermi-Diracovu statistiku pošto su fermioni. Maksimalno zauzeto stanje energije na 0 K zove se Fermijeva energija.



Slika 4. Model 1-D kristalnog potencijala

Ovaj način opisa elektrona vezan je uz uvođenje periodičkog potencijala putem perturbativnog računa kao već gotove strukture gdje je proces njenog nastajanja nebitan. Moguće je da je način na koji je ovaj potencijal nastao ipak u mnogim slučajevima bitan te se zato vrlo često proces nastajanja kristala opisuje putem aproksimacije čvrste veze gdje se zbog približavanja atoma valne funkcije elektrona preklapaju. Konačna pozitivna energetska bilanca ovog preklapanja izvor je metalne veze. U svakom slučaju stanja elektrona su stacionarna za dani potencijal te stoga već u njihovim valnim funkcijama imamo sadržanu izvjesnost postojanja kristalne rešetke. Pošto elektroni dakle čitavo vrijeme znaju gdje moraju biti postaje jasno da se oni neće raspršivati na kristalnoj rešetki koja je opisana jednostavnim periodičkim potencijalom koji je neovisan o vremenu. Ova jednostavna kvantnomehanička razmatranja dovela su nas do zaključka da je Drudeova pretpostavka raspršenja na ionima kriva. U idealnom kristalu elektronska struja se ne može relaksirati.

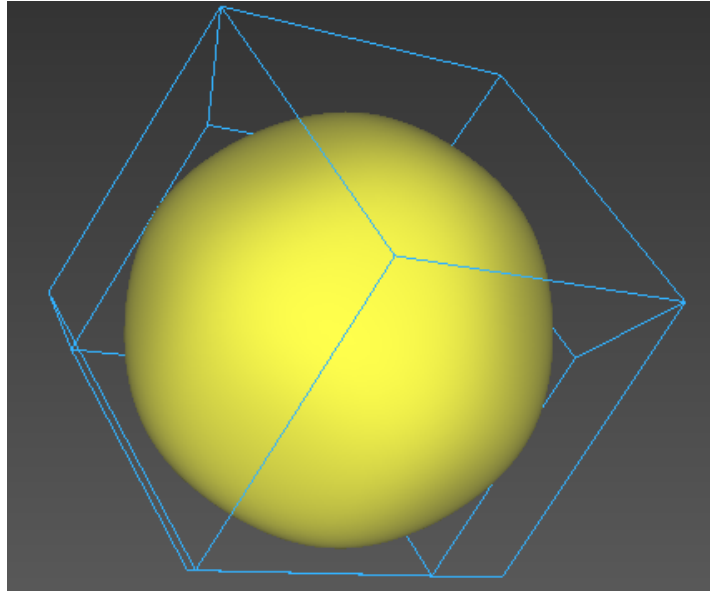
2.4 Međudjelovanje elektrona

Elektroni su negativno nabijene čestice između kojih vladaju jake Coulombske odbojne sile koje se ne bi smjele zanemariti. Pa ipak, čini se da je moguće elektronski kolektiv metala promatrati kao plin slabo međudjelujućih čestica. To znači da se procese koji se odvijaju unutar metala prilikom relaksacije struje i dalje može opisivati nekom slikom sa energetskim spektrom koji aproksimativno odgovara jednočestičnom. Poznato je da u sustavu mnoštva nabijenih čestica kao što su elektroni dolazi do pojave zasjenjenja koja je opisana jednostavno pomoću Thomas-Fermijeve teorije. Efektivna interakcija među česticama više nije kulonska već je takozvana Yukawina mezonska pošto se pojavljuje

dodatni faktor eksponencijalnog prostornog gušenja. Kako to da je ideja fermionskog plina ipak primjenjiva na elektrone u metalu? Odgovor na ovo pitanje dao je Lev D. Landau. Njegovo je pojašnjenje jednostavno ali zanimljivo. Promatrajući spektar pobuđenja sistema čestica bez interakcije Landau je pretpostavivši adijabatsko uključenje međudjelovanja uspio pokazati kako će promjena spektra biti kontinuirana te da se različiti jednočestični nivoi neće presijecati time u biti omogućavajući sistemu da zadrži jednočestični karakter. Dakle, egzaktna stanja sistema nezavisnih čestica prelaze u aproksimativna jednočestična stanja realnog sistema sa uključenom interakcijom. Ovo će se dogoditi za sisteme s odbojnom interakcijom i to bez obzira na to koliko je ona jaka. Naravno da prava vlastita stanja sistema nisu ovog jednočestičnog tipa ali ova kvazi-stanja efektivno su najutjecajnija u sistemu. Ovakva superpozicija podložna je raspadu u vremenu zbog rezidualne interakcije pošto se ne radi o ortogonalnim stanjima. Karakteristično vrijeme raspada daje nam vremensku skalu na kojoj možemo sistem promatrati kroz ovu kvazičestičnu sliku. Kolika je stabilnost ovih kvazičestičnih stanja? S obzirom na energije pobude koje su nama bitne a koje su jako male u odnosu na Fermijevu energiju ova stanja vrlo su stabilna zbog malog faznog prostora koji im je na raspolaganju s obzirom na Paulijev princip i zakon očuvanja energije. Niske energije znače zapravo maleni manevarski prostor za raspad stanja. Od kvantne tekućine elektrona na kraju imamo fermionski plin kvazičestica koje slabo međudjeluju i koje su i dalje opisive istim onim skupom kvantnih brojeva kao i nemeđudjelujući sistem. Stoga je i dalje moguće zadržati sliku praktički nezavisnih kvazičestica čija ćemo raspršenja onda promatrati. Sistemi u kojima je ovakva analiza moguća nazivaju se *normalne* ili *Fermijeve tekućine*. Elektroni u metalu u normalnim uvjetima ponašaju se kao Fermijeva tekućina. Oni su općenito kvantna tekućina pošto je za opis njihovog stanja bitna i kvantna statistika odnosno njihov fermionski karakter u ovom slučaju. Ovakva kvantna tekućina pri prijelazu u supravodljivu fazu pretvara se i opet u kvantnu tekućinu sličnu Bose-Einsteinovom kondenzatu. Općenito možemo zaključiti da odmaci u ponašanju sistema od normalne Fermijeve tekućine znače da su na djelu još neke sile koje narušavaju naše općenite pretpostavke. U teoriji supravodljivosti to je interakcija između elektrona posredovana fononima koja pogoduje nastanku Cooperovih parova, koji su bozoni.

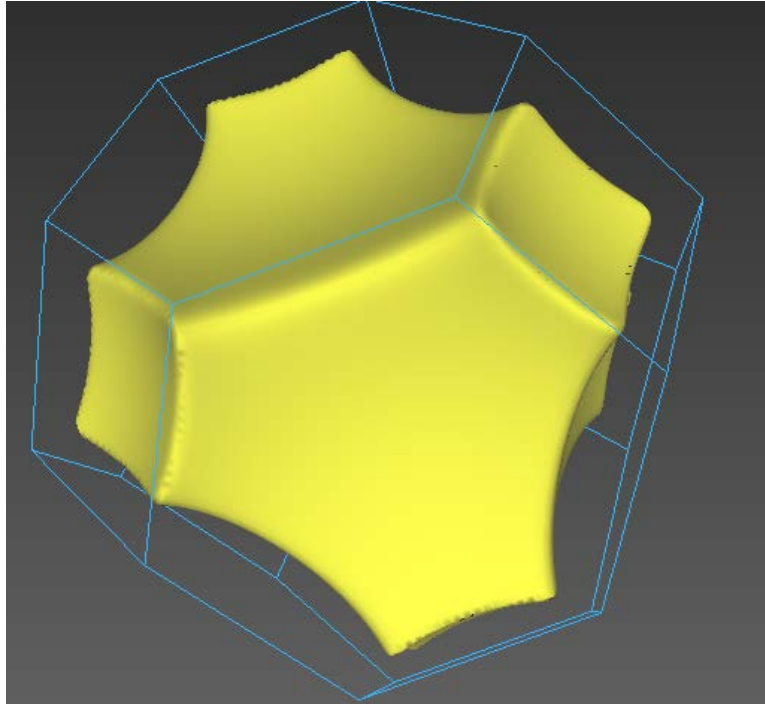
2.5 Fermijeva ploha

Na apsolutnoj nuli postoji jasno razgraničenje između zauzetih i slobodnih stanja. Elektroni redom popunjavaju sva stanja od najnižeg prema najvišem dok god ih ima dovoljno. Pošto veličina kristala određuje broj raspoloživih stanja i broj slobodnih elektrona i pošto su ove dvije veličine proporcionalne jasno je da će maksimalna energija do koje će elektroni popunjavati stanja biti određena ne njihovim brojem, niti brojem čvorova rešetke, već njihovom gustoćom, čineći time ovu maksimalnu energiju bitnom odrednicom materijala. Maksimalna energija koju dostižu elektroni zove se Fermijeva energija. Promatrajući određene disperzijske relacije elektrona u metalima može se uočiti kako je za dvodimenzionalnu rešetku skup svih vrijednosti valnog vektora elektrona za koje je njihova energija jednaka Fermijevoj krivulja, dok je u 3D prostoru očito ploha. Ova ploha zove se Fermijeva ploha (FP) te je vrlo važna u proučavanju odziva elektrona pri utjecaju vanjske sile u obliku električnog polja ili temperaturnog gradijenta. Promjena energije elektrona sa promjenom valnog vektora odnosno oblik disperzijske relacije očekivano je vrlo bitan za proučavanje dinamike sistema. Ukoliko tome dodamo činjenicu da su pobude elektrona vrlo male te stoga u jako uskoj okolini FP, možemo zaključiti kako je samo taj dio disperzijske relacije bitan, odnosno kako je oblik FP bitan u dinamici elektrona u metalu. Na granici BZ disperzijska relacija ima diskontinuitet pa ga ima i FP ukoliko prolazi tim dijelom grafa. Stoga FP može biti razlomljena kroz recipročnu rešetku kroz nekoliko BZ. Ovo opet ovisi o gustoći disociranih elektrona. Što je gustoća veća to je i FP veća. Pored Fermijeve energije može se još definirati i Fermijeva temperatura te Fermijev valni vektor. Svi ovi takozvani Fermijevi parametri korisni su u opisu metala. Usporedbe radi, spomenimo da su prosječne Fermijeve temperature vrlo velike, oko 10 000 K, dakle stotinu puta veće od temperatura na kojima ćemo mi promatrati metale. Dakle ovaj Fermijev parametar koristan je ukoliko želimo utvrditi koliko će termalne pobude zaista pobuditi sistem u odnosu na FP. Na sljedećoj slici možemo vidjeti FP natrija. Ona je gotovo posve sfernog oblika sa malim deformacijama u točkama koje su najbliže rubovima 1 BZ. Ove deformacije malo utječu na dinamiku tih elektrona te se oni u natriju ponašaju kao da su slobodni.

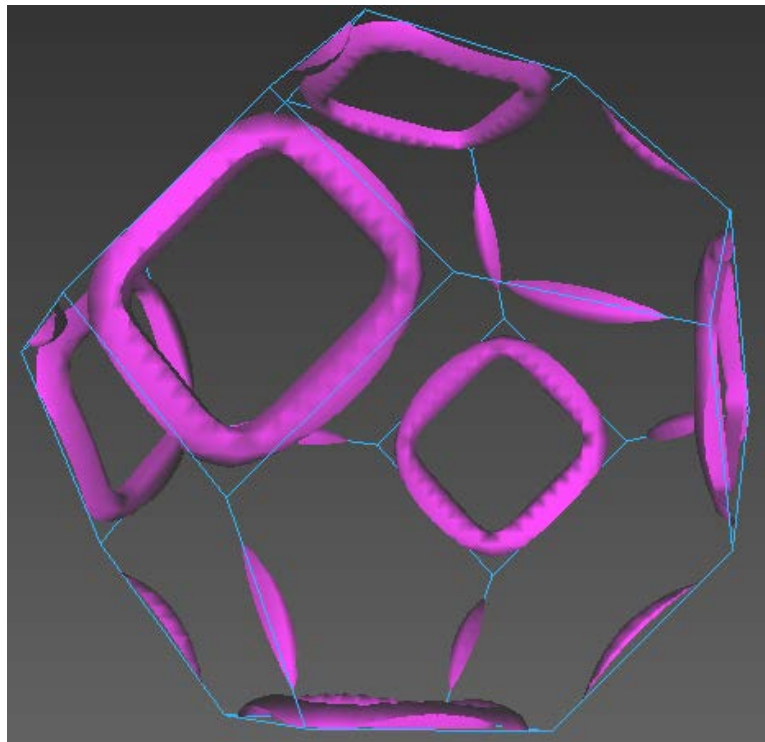


Slika 5. Fermijeva ploha natrija. Uočite blage deformacije plohe u blizini granice 1BZ.

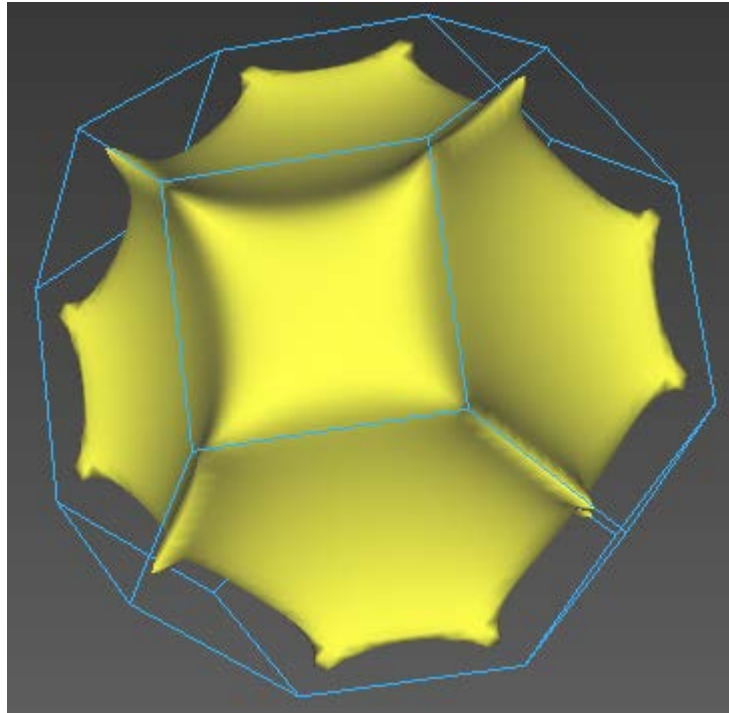
Ovdje ćemo često koristiti aproksimaciju gotovo slobodnih elektrona pojednostavljajući FP radi lakšeg računanja. Ukoliko se radi o izotropnoj situaciji ovo pojednostavljenje može biti kompenzirano prilagodbom mase elektrona. Na idućim slikama su FP aluminijska i indijska koje nisu tako jednostavne. One se prostiru sve do 3 BZ te su stoga složenije sa diskontinuitetima i deformacijama. Dakle, FP aluminijska nalazi se u drugoj i trećoj BZ. Sve je naravno prikazano u reduciranoj shemi u kojoj su plohe prebačene u 1BZ. Posljedice velike FP koja se prostire ovako daleko su vrlo važne i u vodljivosti aluminijska i indijska. S jedne strane, mogući su procesi koji znatno povećavaju otpor a s druge strane, velika gustoća nosilaca struje taj otpor smanjuje. Kod natrijska koji ima malu plohu, mala je gustoća nosilaca.



Slika 6. Fermijeva ploha aluminija, 2BZ.



Slika 7. Fermijeva ploha aluminija, 3BZ.



Slika 8. Fermijeva ploha Indija 2 BZ.

2.6 Mehanizmi relaksacije

Metali su općenito oni materijali koji posjeduju Fermijevu plohu. Elektroni u metalu, oni koji se nalaze u vodljivim vrpcama, slobodni su gibati se čitavim uzorkom. Brzina kojom se oni gibaju vrlo je velika ali ujedno je i nasumična te sveukupno, bez vanjskog polja, u metalu ne može postojati nikakva struja. Primjenom polja, istosmjernog ili izmjeničnog, nastaje električna struja. Elektroni se počinju gibati uzorkom bez relaksacije energije ili impulsa na rešetci. Kako se elektroni ubrzavaju tako dolaze do ruba BZ te se reflektiraju i opet pojavljuju sa druge strane. Možemo zamisliti kako čitava disperzijska relacija putuje i nestaje na rubu zone pojavljujući se opet sa druge strane. Dakle, na nasumično gibanje individualnih elektrona dodaje se njihov polagani kolektivni otklon u smjeru polja i ova brzina kojom se oni svi gibaju, poput gomile ljudi koja se giba ulicom, zove se driftna brzina. Vrlo brzo nakon uključenja polja uspostavlja se stacionarno stanje konstantne driftne brzine odnosno konstantne struje. Naime, osim električnog polja koje struju inducira, djeluju i drugi mehanizmi, koji ju reduciraju. Najvažniji takav mehanizam su vibracije kristalne rešetke. Treba spomenuti da u modelu vrpce posve pune vrpce ne vode struju. U takvom sistemu promjene ukupnog stanja nisu moguće pošto su sva stanja već zauzeta a ona stanja iznad energetskog procjepa su jednostavno izvan dohvata. Vremenski promjenjivo polje može djelovati kao učinkovit mehanizam raspršenja u sistemu. Termalne

vibracije električki nabijene rešetke jedno su takvo polje. Pod utjecajem ovih vibracija otvara se mogućnost razmjene impulsa i energije između sustava elektrona i sustava rešetke. Može se reći da Blochova stanja plaćaju cijenu svoje ovisnosti o periodičnosti same rešetke. Svako narušavanje ove periodičnosti djeluje kao mehanizam raspršenja odnosno relaksacije struje. Raspršenja elektrona na raznim defektima stoga su također moguća, i ona također relaksiraju struju. To mogu biti dodane nečistoće u obliku nekih drugih atoma, defekti kristalne strukture, pa i sami rubovi kristala odnosno njegova površina. Osim toga, relaksaciju mogu uzrokovati i raspršenja na drugim elektronima, iako je taj doprinos vrlo malen pošto raspršenja unutar sistema čija nas relaksacija zanima ne mogu nikako relaksirati struju. Moguće je samo da se kroz elektron-elektron umklapp raspršenje relaksira impuls ali ovaj proces je opet u biti raspršenje u kojem bitnu ulogu ima rešetka. Kod polivalentnih metala moguća su i raspršenja u inertna, lokalizirana stanja nekih drugih vrpce, na primjer d-vrpce. Raspršenja elektrona na raznim takvim preprekama moramo tretirati kvantnomehanički preko vremenski zavisnog računa smetnje. Unutar tog računa dobije se veličina koja opisuje vjerojatnost raspršenja iz jednog stanja u drugo po jedinici vremena. Ukoliko sumiramo po svim mogućim procesima možemo dobiti veličinu koja je proporcionalna frekvenciji raspršenja a to nije ništa drugo nego recipročna vrijednost relaksacijskog vremena koje smo uveli još sa Drudeovom teorijom na početku poglavlja. Za vjerojatnost prijelaza po jedinici vremena imamo

$$w_{kk'} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{kk'}|^2 \rho_k(E), \quad (2.14)$$

te sve skupa vrijedi:

$$\frac{1}{\tau} \sim \sum_{k'} w_{kk'}. \quad (2.15)$$

Na ovaj način uspjeli smo se približiti određenju relaksacijskog vremena u našem sustavu. Da li je ovo relaksacijsko vrijeme bitno ili nije za relaksaciju struje? Prema našim razmatranjima uzimamo kao bitno vrijeme između dva sudara koje je u prosjeku, kako smo rekli, jednako τ . Ovo vrijeme međutim ne može biti uzeto kao relevantno odnosno ne može svaki prijelaz iz naše sume (2.15) biti jednako vrijedan. Prijelazi koji ne mijenjaju smjer gibanja čestice nisu nam jednako bitni kao oni koji ga mijenjaju. Nije dakle svaki sudar jednako efikasan u relaksaciji i to je za nas bitna opservacija. Možemo dakle definirati tri osnovna relaksacijska vremena. Prvo, to je prosječno vrijeme između sudara. Drugo, nešto duže, je vrijeme relaksacije impulsa odnosno gubitka ikakve veze sa nekim početnim impulsom u sustavu. Treće, i najduže vrijeme je vrijeme relaksacije energije pošto je broj

sudara koji relaksiraju energiju manji od broja sudara koji relaksiraju impuls odnosno svaki sudar koji relaksira energiju nužno relaksira i impuls dok obratno ne vrijedi. Primijetimo da je nama najbitnije upravo vrijeme relaksacije impulsa pošto ionako računamo da se sva raspršenja događaju vrlo blizu Fermijeve plohe. Relaksacija energije stoga je manje bitan proces.

2.7 Boltzmannova transportna jednačba

Pošto je Boltzmannova teorija vrlo dobro razrađena jasno je kada bi trebala biti primjenjiva a kada ne te je stoga vrlo korisna kao alat za analizu dinamike raznih sistema, između ostalog i elektrona u metalu. Boltzmann je ovu teoriju razvio s ciljem analize plinova a Drude i Lorentz primijenili su ju na elektrone u metalu. Kvantnu verziju teorije razvili su Sommerfeld i Bloch. Bloch-Boltzmannova teorija dobra je aproksimacija sistema ukoliko je srednji slobodni put dovoljno velik kako bi čestica saznala da se nalazi u periodičnoj rešetci čime se njeno stanje može karakterizirati i valnim vektorom. Isto tako, širina stanja ne smije biti tako velika da se preklapa sa drugim stanjima istog valnog vektora tako da se danom stanju može pripisati određena energija i grupna brzina putem disperzijske relacije. Glavni objekt u opisu sistema je funkcija distribucije $F(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t)$ koja nam daje vjerojatnost zaposjednutosti područja $d\mathbf{r}d\mathbf{k}$ oko točke (\mathbf{r}, \mathbf{k}) u faznom prostoru u danom trenutku. Koristeći ovu funkciju gustoća struje može se zapisati pomoću jednočestičnih struja na sljedeći način:

$$\mathbf{j} = \left(-\frac{e}{\Omega}\right) \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{v}_{\mathbf{k}} F(\mathbf{k}). \quad (2.16)$$

Poluklasična jednačba gibanja elektrona glasi:

$$\hbar \dot{\mathbf{k}} = -e\vec{E}. \quad (2.17)$$

Raspodjela bez polja poznata nam je i u biti je to Fermi-Diracova raspodjela za kvazičestice. Ukoliko pretpostavimo da je efekt djelovanja polja samo translacija ove funkcije to jest translacija koordinatnog sustava imamo sljedeći rezultat:

$$j_{\alpha} = \left(-\frac{e}{\Omega}\right) \sum_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k} - \dot{\mathbf{k}}\tau) \quad (2.18)$$

$$\sigma_{\alpha\beta} = \left(\frac{n}{m^*}\right)_{\alpha\beta} e^2 \tau \quad (2.19)$$

$$\left(\frac{n}{m^*}\right)_{\alpha\beta} = \Omega^{-1} \sum_k v_{k\alpha} v_{k\beta} \left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon_k}\right). \quad (2.20)$$

Uz pretpostavku kubične simetrije sva tri osnovna smjera u kristalu su ekvivalentna te se vodljivost može zapisati na sljedeći način:

$$\sigma = \frac{e^2}{3\Omega} \sum_k v_k l_k \delta(\varepsilon_k) = \frac{e^2}{12\pi^3 \hbar} \int dS_k l_k \quad (2.21)$$

gdje smo derivaciju ravnotežne funkcije zapisali kao delta-funkciju. Vidimo da je vodljivost proporcionalna Fermijevoj plohi (u biti ovdje je skrivena činjenica da je vodljivost proporcionalna gustoći nosilaca) i srednjem slobodnom putu l_k . Promatramo li ravnotežnu funkciju raspodjele, znamo da će bez promjene okolnih uvjeta, ona također biti nepromijenjena. Sudari koji se odvijaju u sustavu, kao i sve druge interakcije, upravo definiraju ravnotežno stanje a ukoliko se dogodi neka pobuda, teže tome da ga u to stanje i vrate. Vremenska promjena ravnotežne raspodjele može se dogoditi dakle samo ukoliko se nametnu vanjske pobude, u obliku neke sile ili gradijenta temperature. Ukoliko te sile postoje možemo zamisliti da će one translirati čestice te da će pod njihovim utjecajem stanje u okolini neke početne točke u nekom početnom trenutku biti samo translirano u neku drugu točku u nekom odabranom završnom trenutku pod uvjetom da se, naravno, ne dogode sudari koji bi omeli gibanje čestica. Ukoliko poznajemo relaksacijsko vrijeme možemo i izračunati kako ovisi vjerojatnost sudara u tim međurazdobljima. Sudari pak djeluju u suprotnom smjeru, vraćajući funkciju iznova i iznova u početno stanje. Ovo natjecanje definirati će na kraju novu funkciju raspodjele za koju će se jednostavno izjednačiti promjena zbog sudara sa promjenom zbog gradijenata temperature ili potencijala. Formulirajmo ove ideje matematički. Neka je funkcija koja nas zanima $f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$. Pod utjecajem vanjskih sila valni vektor \mathbf{k} mijenja se po poluklasičnim jednadžbama[1]:

$$\dot{\mathbf{k}} = \frac{e}{\hbar} \left(\mathbf{E} + \frac{1}{c} \mathbf{v}_k \times \mathbf{H} \right), \quad (2.22)$$

ukoliko se radi o električnom i magnetskom polju. Promjena funkcije raspodjele zbog ove promjene valnog vektora biti će onda dana sljedećim izrazom:

$$\dot{f}_k = -\frac{e}{\hbar} \left(\mathbf{E} + \frac{1}{c} \mathbf{v}_k \times \mathbf{H} \right) \cdot \frac{\partial f_k}{\partial \mathbf{k}}. \quad (2.23)$$

Raspodjela se također mijenja i u prostoru, difuzijom:

$$\dot{f}_k = \mathbf{v}_k \cdot \frac{\partial f_k}{\partial \mathbf{r}}. \quad (2.24)$$

Kao što smo spomenuli, sudari također utječu na promjenu. Kako točno izgleda ova promjena? Prema nacrtu koji smo dali u prethodnom poglavlju vremenska promjena funkcije distribucije može se sve skupa ovako napisati:

$$\dot{f}_k = \int \{w_{kk'} f_k (1 - f_{k'}) - w_{k'k} f_{k'} (1 - f_k)\} dk'. \quad (2.25)$$

Ukoliko sad malo preuredimo izraze u zagradi te iskoristimo činjenicu da ravnotežna funkcija f_k^0 ne ovisi o k , možemo dobiti puno pogodniji izraz za ovaj integral raspršenja. Imamo dakle:

$$\dot{f}_k = \int w_{kk'} \{(f_k - f_k^0) - (f_{k'} - f_{k'}^0)\} dk'. \quad (2.26)$$

Ukoliko je razlika između funkcija f_k i f_k^0 mala, razlika između njihovih derivacija biti će još manja. Stoga se u izrazima (2.23) i (2.24) može svuda upotrijebiti ravnotežna funkcija. Naravno, problem je kod izraza (2.24) u neovisnosti ravnotežne funkcije o položaju, ali to možemo riješiti tako da pretpostavimo da se neravnotežna funkcija u danoj točki ne razlikuje mnogo od ravnotežne pri lokalnoj temperaturi. Za (2.24) onda imamo:

$$\mathbf{v}_k \cdot \frac{\partial f_k}{\partial \mathbf{r}} \approx \mathbf{v}_k \cdot \frac{\partial f_k^0}{\partial T} \nabla T, \quad (2.27)$$

te sve skupa na kraju možemo zapisati kao Boltzmannovu transportnu jednadžbu na sljedeći pogodan način:

$$\begin{aligned} \mathbf{v}_k \cdot \frac{\partial f_k^0}{\partial T} \nabla T + \mathbf{v}_k \cdot e \frac{\partial f_k^0}{\partial \mathcal{E}_k} \mathbf{E} \\ = - \int w_{kk'} \{(f_k - f_k^0) - (f_{k'} - f_{k'}^0)\} dk'. \end{aligned} \quad (2.28)$$

Ova „integro-diferencijalna“ jednadžba općenito nije lako rješiva. Međutim, uz određena pojednostavljenja, ima egzaktno analitičko rješenje. Jedno od tih pojednostavljenja zove se *aproksimacija relaksacijskog vremena*, i u sebi uključuje nekoliko pretpostavki.

2.8 Aproksimacija relaksacijskog vremena

U prijevodu na engleski, *Relaxation Time Approximation*, na kraju se svodi na zamjenu integrala sa desne strane jednadžbe članom oblika:

$$\dot{f}_k = - \frac{f_k - f_k^0}{\tau} \quad (2.29)$$

što izgleda dosta jednostavno. Kako možemo opravdati ovu zamjenu? Svakako možemo pretpostaviti da će sudari relaksirati neravnotežnu raspodjelu to jest oni će ju vraćati natrag na ravnotežnu. Ukoliko vrijedi da je za neki r : $f_k(r) > f_k^0$, tada će se relaksacija dogoditi jedino ako će se čestice raspršivati na način da im se koncentracija oko točke r smanjuje. Ovo će se sve, pretpostavimo tako, dogoditi u nekom relaksacijskom vremenu τ te je stoga ukupna promjena u vremenu dana jednadžbom (2.29). Stroga matematička formulacija i također argumentacija počiva kao prvo na pretpostavci da je raspodjela nakon sudara posve nekorelirana sa raspodjelom prije sudara. Ovo je naravno aproksimacija jer očito nije istina. Također, pretpostavimo onda, da je raspodjela u nekoj točki prostora dana upravo onom ravnotežnom raspodjelom koja odgovara lokalnoj temperaturi u toj točki. Ni ovo nije posve točno već je aproksimacija, koja pomalo podsjeća po toj lokalno ravnotežnoj ideji na LDA aproksimaciju. Ukoliko pretpostavimo lokalno ravnotežnu raspodjelu, sudari ju neće mijenjati. Razmotrimo onda elektrone u okolici točke (\mathbf{r}, t) koji su doživjeli sudare u intervalu $(t, t + dt)$ i sada izranjaju preraspodjeljeni. Neka je njihova raspodjela sada dana nekom funkcijom $df(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$. Ova raspodjela ne ovisi, prema našoj aproksimaciji, o raspodjeli netom prije sudara. Stoga možemo uzeti da je ta raspodjela bilo koja, ali opet, neka bude neka najjednostavnija. Na primjer, zašto ne bi bila baš lokalno-ravnotežna raspodjela? Jer ukoliko je lokalno ravnotežna tada ju po definiciji ekvilibrija, sudari neće mijenjati! Prisjetimo li se našeg relaksacijskog vremena τ možemo njegovu definiciju kao prosječnog vremena između dva sudara izreći i preko jezika vjerojatnosti, odnosno, možemo reći da je vjerojatnost sudara u našem vremenskom intervalu upravo $\frac{dt}{\tau}$ a to je onda ujedno i udio elektrona koji su bili raspršeni. Pošto želimo održati ekvilibrij moramo pretpostaviti da je broj elektrona koji su se raspršili iz danog stanja u vrpci jednak broju elektrona koji se raspršio u to stanje. Možemo to zapisati ovako:

$$df(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) = \frac{dt}{\tau} f^0(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t). \quad (2.30)$$

Ovo je temelj RTA aproksimacije. Možemo sada koristeći ovaj izraz doći do početnog izraza (2.29) koji se na ovoj aproksimaciji i bazira. Za takozvana „in“ raspršenja vrijedi:

$$\frac{df}{dt} = \frac{f^0}{\tau}, \quad (2.31)$$

dok pak za „out“ raspršenja imamo:

$$\frac{df}{dt} = -\frac{f}{\tau}. \quad (2.32)$$

Ukupna bilanca koja je razlika ova dva izraza onda je upravo izraz (2.29). Ova aproksimacija uglavnom će dati dobre rezultate ako detalji sudara nisu bitni jer upravo se to implicira u svim njenim pretpostavkama. Najbolje funkcionira ukoliko se radi o izotropnim sustavima u kojima su raspršenja elastična. Možemo ju primijeniti recimo pri proračunu transportnih svojstava natrija ili općenito alkalijskih elemenata. Posebno treba naglasiti da ukoliko se radi o elastičnim izotropnim raspršenjima na nečistoćama, rješenja u okviru RTA aproksimacije postaju ujedno i egzaktna rješenja Boltzmannove jednadžbe. Međutim, originalno ova jednadžba nije izvedena za vezane kvantno-mehaničke sisteme već za klasične sisteme, kao što je klasični plin čvrstih kuglica. Ovaj plin ima točno određeno stanje koje se može definirati jednočestičnom raspodjelom pošto je moguće svakoj čestici pridružiti definitivni položaj i moment. Međutim, fermionski sustav u kojem čestice međudjeluju ne mora imati ovakav opis te je onda upitno koliko su točni transportni koeficijenti izračunati s tim pretpostavkama. Ovakva statistička analiza u okviru Boltzmannove jednadžbe primjenjiva je za dobro lokalizirane valne pakete čiji je srednji slobodni put duži od njihove valne duljine. Ukoliko bi taj put bio kraći teško da bismo mogli provesti neku konzistentnu analizu raspršenja. Nadalje, prisjetimo se da je naš sistem zapravo jako međudjelujući ali da smo se uspjeli izvući iz problema jer se ispostavilo da se spektar njegovih stanja može prikazati kao jednočestični te ga se može onda opet promatrati kao rijedak plin kvazi-čestica za koje će vrijediti opet jednočestična raspodjela i koje će biti stabilne upravo u okolini Fermijevog nivoa, što je za proračun otpornosti zapravo dovoljno, jer su pobude koje promatramo u biti male i u njima sudjeluju samo stanja u njegovoj blizini. Pogledajmo sada kako se može riješiti Boltzmannova jednadžba u okviru RTA aproksimacije. Glavna pretpostavka je dakle da se član sa raspršenjima koji je u biti integral može zamijeniti članom kao u izrazu (2.29). Ovo nam uvelike pojednostavljuje Boltzmannovu jednadžbu. Ukoliko još zanemarimo difuziju i magnetsko polje, ostaje nam samo električno. Pretpostavimo da je ono uniformno. Boltzmannova jednadžba sad glasi:

$$\frac{e\mathbf{E}}{\hbar} \cdot \frac{\partial f^0(k)}{\partial \mathbf{k}} = \frac{f^0 - f}{\tau_k}. \quad (2.33)$$

Iz ovoga se može vidjeti da za f vrijedi:

$$f(k) = f^0 + \frac{e\mathbf{E}\tau_k}{\hbar} \cdot \frac{\partial f^0}{\partial \mathbf{k}}, \quad (2.34)$$

gdje smo uzeli da vrijedi $\frac{\partial f}{\partial \mathbf{k}} = \frac{\partial f^0}{\partial \mathbf{k}}$. Sada iz svega navedenoga aproksimativno vrijedi:

$$f(k) = f^0\left(\mathbf{k} + \frac{e\mathbf{E}\tau_k}{\hbar}\right). \quad (2.35)$$

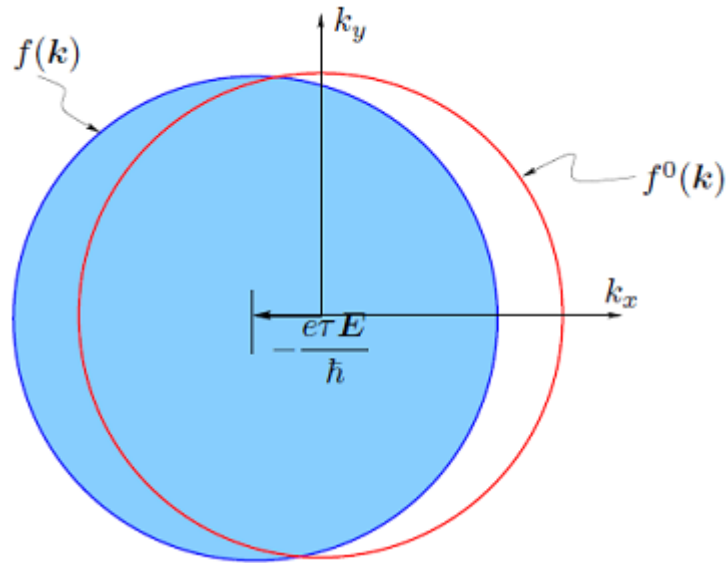
Ovdje smo na kraju dobili da je naša raspodjela identična onoj u ekvilibrijumu ali translirana za faktor proporcionalan iznosu polja. Sada struja više ne može biti sveukupno jednaka nuli, kao što bi bila da smo ju išli računati koristeći raspodjelu bez ovog pomaka. Za struju imamo:

$$\mathbf{j} = \frac{1}{2\pi^3} \int -e\mathbf{v} \cdot \frac{e\tau_k \mathbf{E}}{\hbar} \frac{\partial f^0}{\partial k} d^3k. \quad (2.36)$$

Iz ovoga je sada lako dobiti vodljivost koristeći osnovnu formulu. Nadalje, ukoliko pretpostavimo sfernu Fermijevu plohu relaksacijsko vrijeme više neće toliko ovisiti o valnom vektoru pa ga možemo izvući iz integrala. Temperaturna ovisnost vodljivosti ili otpornosti skrivena je u relaksacijskom vremenu. Pogledajmo kako se može doći do izraza za ovo vrijeme u okviru RTA aproksimacije. Integral raspršenja možemo napisati na sljedeći način:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{-1}{2\pi^3} \int w_{kk'} (f_k - f_{k'}) d^3k', \quad (2.37)$$

$$(f_k - f_{k'}) = \frac{-\tau e}{\hbar} \frac{\partial f^0}{\partial \mathcal{E}} (\mathbf{v}_k - \mathbf{v}_{k'}) \cdot \mathbf{E}. \quad (2.38)$$



Slika 9. Pomak Fermijeve plohe.

Sada se iz ovoga za relaksacijsko vrijeme dobiva:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{(2\pi)^3} \int w_{kk'}(1 - \cos\theta)d^3k', \quad (2.39)$$

gdje je θ kut između vektora k i k' . Vidimo dakle da sudari koji su elastični a ne mijenjaju smjer valnog vektora ne doprinose otporu pošto čitav izraz postaje jednak nuli ukoliko su ulazni i izlazni valni vektor paralelni. Također, ovaj izraz možemo shvatiti kao izraz za relaksaciju impulsa u sistemu. Ovdje se izraz u zagradi pojavljuje kao težinski faktor koji mjeri koliko je zaista konkretni prijelaz definiran matričnim elementom doprinio relaksaciji. Veličina koja će se najsporije relaksirati svakako je energija jer za to su potrebni neelastični sudari koji bi ju odvodili putem rešetke.

Boltzmannova jednačina bila je dakle namijenjena, kao što smo već spomenuli, proračunu transportnih svojstava klasičnih plinova oslanjajući se vrlo jednostavno rečeno, na popisivanje svih „in“ i „out“ raspršenja u sustavu koja ga u biti relaksiraju. Fizičari Paul Drude i Hendrik Lorentz primijenili su ovu teoriju na elektrone u metalu ali promatrajući ih kao slobodni plin. Iako je fizika u Drudeovom modelu daleko drugačija od one koju smo opisali do sada, pošto je on zapravo pretpostavio da raspršenja na rešetci dovode do otpora, to jest sudari elektrona na ionima, ipak njegov model daje neke dobre rezultate, što je uistinu zanimljivo. Jedna od glavnih razlika u proračunu otpora nalazi se u nemogućnosti Drudeovog modela da opiše ovisnost otpornosti o temperaturi. Osim toga, račun sa klasičnim elektronima ne može nikako obuhvatiti sve moguće procese, kao što su, kako ćemo vidjeti, umklapp procesi. Ipak, tu je Ohmov zakon koji je on na osnovu svog modela izveo. Lev Landau je pokazao, nadalje, da se jako interagirajući sistem, poput elektrona u metalu, može promatrati po spektru pobuđenja, kao gotovo slobodan plin fermiona. Ovo se opet može iskoristiti u proračunu transportnih svojstava ali treba imati na umu da sveukupna jednočestična teorija bazirana na Boltzmannovoj jednačini i konceptu Fermijeve tekućine ne može uvijek biti dobra. Na primjer, srednji slobodni put naših čestica ne smije biti prekratak u smislu da kvazielektroni ne otkriju da se nalaze u periodičnoj rešetci. Granica za ovo je, čini se, oko 10 \AA [7]. Također, u tekućim ili amorfnim metalima, opisani model ne daje dobre rezultate. Jedan primjer je hafnij, element za koji se na visokim temperaturama, na primjer na oko 1350 K, krivulja otpornosti naglo spušta. Treba istaknuti da se ovo događa upravo na temperaturi koja, u Boltzmannovoj teoriji, daje srednji slobodni put od oko 10 \AA . Iz svega ovoga može se zaključiti da je proračun zasnovan na ovom poluklasičnom modelu u dosta slučajeva vrlo dobar te da postoji niz sistema u kojima ova teorija funkcioniše i daje zadovoljavajuće rezultate.

2.9 Produkcija entropije i varijacijski princip

Entropija sistema je u ekvilibriju maksimalna te je ujedno i stacionarna. Ukoliko se dogodi da je sistem pod utjecajem neke vanjske sile očekujemo naravno i promjenu entropije, točnije, očekujemo njenu produkciju u skladu sa činjenicom da termodinamički sistem dobiva pristup većem faznom prostoru pošto mu se predaje energija koja onda disipira u obliku Jouleove topline. Glavni princip kojim se ovdje vodimo jest maksimalizacija produkcije entropije za konstantno polje. Prema Onsagerovom teoremu vrijedi veza između neke generalizirane struje J_1 i generalizirane sile X_1 [1]:

$$J_i = \sum L_{ij} X_j. \quad (2.40)$$

Ukoliko su struje i sile definirane da vrijedi:

$$\dot{S} = \sum X_i J_i \quad (2.41)$$

tada vrijedi $L_{ij} = L_{ji}$. Ukoliko je struja j upravo generalizirana struja tada vrijedi za silu X_1 :

$$X_1 = \frac{E}{T}. \quad (2.42)$$

Vratimo se sada Boltzmannovoj jednadžbi i definirajmo funkciju koja mjeri odmak f_k od funkcije f_k^0 :

$$f_k = f_k^0 - \frac{\partial f_k^0}{\partial \varepsilon_k} \phi_k. \quad (2.43)$$

Za slučaj F-D raspodjele vrijedi

$$-\frac{\partial f_k}{\partial \varepsilon_k} = \frac{f_k^0(1 - f_k^0)}{kT},$$

iz čega imamo:

$$\begin{aligned} -v_k \frac{\partial f_k^0}{\partial T} \nabla T - v_k e \frac{\partial f_k^0}{\partial \varepsilon_k} E \\ = \frac{1}{kT} \int (\Phi_k - \Phi_{k'}) f_k^0 (1 - f_k^0) w_{kk'} dk' \\ = \frac{1}{kT} \int (\Phi_k - \Phi_{k'}) P_{kk'} dk'. \end{aligned} \quad (2.44)$$

Ovo je kanonski oblik jednadžbe gdje je $P_{kk'}$ operator koji u sebi ima uključenu i termodinamičku vjerojatnost prijelaza koja je nužna da bi se zaista ocijenila frekvencija prijelaza uzimanjem u obzir samo onih procesa koji se zaista mogu odigrati. Generalno, Boltzmannova jednadžba može se zapisati kao jednadžba oblika:

$$X(k) = \int \{\Phi_k - \Phi_{k'}\} P(k, k') dk' . \quad (2.45)$$

Ukoliko definiramo unutarnji produkt dviju funkcija kao

$$\langle f, g \rangle = \int f(x)g(x)dx$$

te (2.45) apstraktnije zapišemo kao $X = P\phi$ za generaliziranu Boltzmannovu jednadžbu možemo pisati:

$$\langle \Phi, P\Phi \rangle = \langle \Phi, X \rangle. \quad (2.46)$$

Varijacijski princip kaže sada da od svih funkcija koje zadovoljavaju ovaj uvjet funkcija koja je rješenje integralne jednadžbe maksimalizira izraz $\langle \Phi, P\Phi \rangle$. Dokaz ovoga je elementaran. Također možemo reći da je rješenje jednadžbe ono koje minimizira izraz[1]

$$\frac{\langle \Phi, P\Phi \rangle}{\{\langle \Phi, X \rangle\}^2}.$$

Izborom pogodne funkcije ϕ i variranjem njenih parametara možemo se približiti egzaktnoj funkciji koja je rješenje Boltzmannove jednadžbe. Ima li ovaj princip ikakve veze sa termodinamikom, odnosno sa entropijom sistema? Iz diferencijalnog oblika Boltzmannove jednadžbe možemo formulirati sljedeće integrale:

$$\langle \Phi, P\Phi \rangle = - \int \phi_k \dot{f}_{kscatt} dk \quad (2.47)$$

$$\langle \Phi, X \rangle = \int \phi_k \{\dot{f}_{kfield} + \dot{f}_{kdifff}\} dk . \quad (2.48)$$

Sada ćemo pokazati da je ovakav izraz proporcionalan proizvodnji entropije u sistemu. Za entropiju fermionskog sustava možemo pisati:

$$S = -k \int \{f_k \ln f_k + (1 - f_k) \ln(1 - f_k)\} dk . \quad (2.49)$$

Derivacija ovog izraza po vremenu te razvoj po ϕ daju:

$$\dot{S} \approx -\frac{1}{T} \int \Phi_k \dot{f}_k dk + \frac{1}{T} \int E_k \dot{f}_k dk . \quad (2.50)$$

Za naša razmatranja promotrimo prvi član ovog izraza. On je zapravo integral sličan onima iz (2.44) i (2.45). Ravnoteža entropije između dva doprinosa mora biti održana. Doprinos od (2.44) možemo napisati ovako:

$$\dot{S}_{scatt} = \frac{1}{2kT} \int \{\Phi_k - \Phi_{k'}\} P_k^{k'} dk dk' . \quad (2.51)$$

Ovo je pozitivno definitno, kako prema drugom zakonu i treba biti. Sistem zbog raspršenja teži povećanju entropije. Ova jednadžba poznata je kao Boltzmannov H –teorem.

Produkcija entropije vezana uz polje suprotna je onoj koja je generirana Jouleovom toplinom:

$$\dot{S}_{field} = -\frac{1}{T} \mathbf{E} \cdot \mathbf{J}. \quad (2.52)$$

Funkcija ϕ može biti interpretirana kao generalna struja. Povežimo sada varijacijski princip i Onsagerovu teoriju. Vidimo kako su u stacionarnom stanju struje takve da je produkcija entropije maksimalna moguća u skladu sa njenim očuvanjem. Možemo reći kako je ovo fizikalna interpretacija varijacijskog principa.

3 Raspršenja

3.1 Vibracije kristalne rešetke

Najvažniji proces u kristalu je interakcija elektrona sa kristalom i sa kristalnim vibracijama. U situaciji odmaka od idealnog kristala Blochova stanja više nisu vlastita u sistemu elektrona već dolazi do prijelaza među njima. Ovi prijelazi između ostaloga utječu na relaksaciju struje. U analizi interakcije elektronskog i ionskog sistema pribjegava se Born-Openheimerovoj idealizaciji. Pretpostavljamo da se elektronski i ionski sustav mogu opisati odvojeno jedan od drugoga. Ovo je moguće zbog velike razlike u masi i pokretljivosti između iona i elektrona u vodljivoj vrpici. Tromi ioni sporo reagiraju na promjene u elektronskom sistemu tako da na kraju njihovo ponašanje ne odražava sve fluktuacije u elektronskom plinu pošto ionski sustav osjeća neko prosječno globalno stanje elektrona. S druge strane, pokretljivi i lagani elektroni mogu biti promatrani idealizirano ali upravo na drugom kraju raspona ove reaktivnosti, kao da trenutačno osjećaju svaku promjenu ionskog sustava te se beskonačno brzo prilagođavaju novonastalom stanju bez nekog razdoblja prijelaza. Time se njihovo stanje može opisivati izravno putem ionskih koordinata koje se pojavljuju kao skup parametara. Ukupna valna funkcija sistema ovisna je i o ionskim i o elektronskim koordinatama[10]:

$$\Psi(\{r_i\}; \{R_l^0\}). \quad (3.1)$$

Sada možemo za sistem elektrona napisati jednadžbu:

$$(H_{el} + H_{el-ion})\varphi(\{r_i\}; \{R_l^0\}) = E_{el-ion}\varphi(\{r_i\}; \{R_l^0\}). \quad (3.2)$$

Ukupno rješenje pune SJ može se razviti po skupu ovih valnih funkcija pošto se radi o ortonormiranom potpunom skupu. Preko raspisa pune valne funkcije:

$$\Psi(\{r_i\}; \{R_l^0\}) = \sum_n \Phi(\{R_l^0\})\varphi_n(\{r_i\}; \{R_l^0\}) \quad (3.3)$$

pojavljuju se matrični elementi, između ostaloga i:

$$M_{n,n'} = \frac{\hbar^2}{M_l} \int \varphi_{n'}^*(\{r_i\}; \{R_l^0\}) \frac{\partial \varphi_n(\{r_i\}; \{R_l^0\})}{\partial R_l} \prod_i dr_i. \quad (3.4)$$

Upravo ovi matrični elementi opisuju interakciju elektrona sa vibracijama kristalne rešetke. Međutim, postoji lakši način da se opiše te vibracije putem pomaka iona od svojih ravnotežnih položaja i Fourierove analize u kombinaciji sa formalizmom druge kvantizacije.

Najbolji pristup problemu bio bi da varijaciju kristalnog potencijala prikažemo kao linearnu u pomacima samih iona:

$$\delta U = \sum_{l,b} \eta_{l,b} \frac{\partial U}{\partial \eta_{l,b}}. \quad (3.5)$$

Ove pomake možemo zapisati u terminima normalnih koordinata pomoću operatora stvaranja i uništenja fonona te nakon sređivanja izraza dobivamo za vjerojatnost prijelaza po jedinici vremena pomoću Fermijevog zlatnog pravila izraz[10]:

$$w_{kk'} = (n_{qp})^{1/2} \left(\frac{\hbar}{2mNv_{qp}} \right)^{1/2} \delta_{G,k'-k-q} \mathcal{F}_{qp}(\mathbf{k}, \mathbf{k}'). \quad (3.6)$$

Ovdje vrijedi:

$$\mathcal{F}_{qp}(k, k') = \int \psi_k^* \left(e_{qp} \frac{\partial U}{\partial \eta} \right) \psi_{k'} dr. \quad (3.7)$$

Vidimo da je integral (3.7) glavni dio čitavog problema. Također je zanimljiva delta funkcija koju imamo u (3.6), a koja nam definira dopuštene procese preko zakona očuvanja:

$$\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k} - \mathbf{G}. \quad (3.8)$$

U slučaju da je $G = 0$ imamo raspršenje koje se odvija kao da smo u konstantnom potencijalu sa ravnim valovima i ovakva se raspršenja zovu normalna raspršenja. Međutim, kada G nije nula otvara se najednom čitav niz novih načina raspršenja koji će kod nekih metala bitno doprinijeti otporu. Dozvoljavamo dakle:

$$\mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{q} + \mathbf{G}. \quad (3.9)$$

Ovaj tip raspršenja nazivamo „Umklapp“-procesima pošto dolazi do preklopa resultantnog valnog vektora na drugu stranu promatrano u prvoj BZ. Ovo je novina koju uvodi kristalni potencijal. Vratimo se sada izrazu (3.7). Što se tiče interakcije elektrona sa ionima možemo zamisliti da se radi o interakciji opisanoj jednostavno preko atomskih potencijala individualnih iona koje stoga moramo smatrati krutima. Vrijedi dakle:

$$U_{el-ion}(\mathbf{r}; \{\mathbf{R}_l\}) = \sum_l U_a(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l). \quad (3.10)$$

Nadalje, vrijedi sljedeća relacija:

$$\frac{\partial U_{el-ion}}{\partial u(\mathbf{R}_l^0)} = - \frac{\partial U_a(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l^0)}{\partial \mathbf{r}}. \quad (3.11)$$

Ukoliko sada atomski potencijal Fourier- transformiramo prije derivacije izraz (2.7) postaje:

$$\mathcal{F}_{qp}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = e_{qp}(\mathbf{q} + \mathbf{G})U_a(\mathbf{q} + \mathbf{G}) \int u^* u dr \quad (3.12)$$

gdje je u periodička modulacija koja se pojavljuje u Blochovim valnim funkcijama. Čitav matrični element interakcije elektrona sa fononima sada poprima sljedeći oblik:

$$w_{kk'} = (n_{qp})^{1/2} \left(\frac{\hbar}{2mNv_{qp}} \right)^{1/2} \delta_{G, k'-k-q} e_{qp}(\mathbf{q} + \mathbf{G})U_a(\mathbf{q} + \mathbf{G}) \int u^* u dr. \quad (3.13)$$

Nadalje, može se pokazati da vrijedi[1]:

$$U(q) \int u^* u dr = \frac{2}{5} \varepsilon_F \mathcal{G}(qr_{WS}) \quad (3.14)$$

gdje je:

$$\mathcal{G}(x) = 3 \left(\frac{x \cos x - \sin x}{x^3} \right). \quad (3.15)$$

3.2 Sudari elektrona

Elektroni u metalu također će se međusobno raspršivati međutim ova interakcija neće biti od posebnog značaja za relaksaciju impulsa i energije pošto će većina sudara biti takva da će ove veličine ostajati očuvane u sistemu elektrona. Moguće je međutim da se i među elektronima dogode umklapp raspršenja koja će odnositi dio impulsa pošto se prilikom tih raspršenja radi o predavanju impulsa rešetci. Dakle, čak i u ovom slučaju rešetka je ta koja utječe na relaksaciju sistema. Općenito moramo naglasiti da za elektrone u savršeno čistim metalima nema drugog načina relaksacije impulsa osim putem kristalne rešetke. Pristupimo li problemu interakcije elektrona perturbativno, možemo reći da je elektronski plin perturbiran međusobnom interakcijom te da perturbacija, ukoliko nije jaka, samo pomiče funkciju gustoće stanja za neki iznos. Ukoliko je na nekom mjestu perturbacija iznosa U_0 a gustoća neperturbiranih stanja $n_0(E)$ tada će vrijediti:

$$n(E) = n_0(E - U_0). \quad (3.16)$$

Gustoća elektrona ukoliko su sva stanja popunjena je $n(E_F)$. Ova gustoća varira prateći varijaciju U_0 . Poissonova jednačba onda glasi:

$$\nabla^2 U_0 = -4\pi e^2 (n(E_F) - n_0(E_F)). \quad (3.17)$$

Dalje možemo pisati:

$$\nabla^2 U_0 \approx 4\pi e^2 U_0 \frac{\partial n_0}{\partial E} = 4\pi e^2 U_0 \mathcal{N}(E_F). \quad (3.18)$$

Ovdje se prirodno pojavljuje gustoća stanja na Fermijevoj plohi. Rješenje ove jednačbe je potencijal Yukawa tipa:

$$U_o = \frac{e^2}{r} \exp(-gr) \quad (3.19)$$

gdje je $g = 4\pi e^2 \mathcal{N}(E_F)$.

Ovime smo na elegantan način dobili bitan rezultat za elektron-elektron interakciju. Prilikom proračuna raspršenja koristimo ovaj izraz[1].

3.3 Utjecaj nečistoća

Nečistoće u svakoj kristalnoj strukturi povećavaju otpor te se pojavljuju kao svojevrsni parametar koji ostaje ukoliko ekstrapoliramo vrijednost otpora na apsolutnu nulu. Stoga se njihov doprinos otporu naziva još i rezidualni otpor. U većini mjerenja pokazalo se kako ovaj doprinos otporu nije temperaturno ovisan te da raste linearno sa povećanjem koncentracije nečistoće. I za ova raspršenja, ukoliko se radi o ionima, možemo reći da se odvijaju na zasjenjenom potencijalu, ali u RTA aproksimaciji temperaturna ovisnost nestaje pošto raspodjela nečistoća ne ovisi zaista o temperaturi. Međutim, iako je tako, koncentracija nečistoća i tip nečistoća mogu mijenjati vibracije kristala i time utjecati na elektron-fonon interakciju. Također ispada, kako ćemo vidjeti, da proračuni u okviru RTA aproksimacije mogu biti vrlo opravdani za nečiste metale pošto je moguće pretpostaviti prevladavanje izotropnosti raspršenja[5]. Postoje razne vrste nečistoća ili točnije nesavršenosti u kristalu. Osim praznih mjesta i dodanih intersticijskih nečistoća, postoje i efekti rubova, dislokacije itd. Naravno, naša osnovna pretpostavka je da se raspršenja na vibracijama i ona na nečistoćama mogu tretirati odvojeno, barem aproksimativno. Navedimo neka opažanja i pravila vezana uz koncentraciju nečistoća u metalu[1].

Nordheimovo pravilo:

Ukoliko imamo dvije vrste nečistoća rezidualni otpor će biti proporcionalan $x(1 - x)$ gdje je x koncentracija jedne vrste nečistoća a $1 - x$ druge vrste.

Norburyevo pravilo:

Rezidualni otpor povećava se sa valentnom razlikom između nečistoće i metala.

Postoji još jedan zanimljivi efekt u metalima, poznat pod nazivom *Kondo efekt*. Zamijećeno je u vrlo pažljivim mjerenjima da rezidualni otpor pokazuje čudnovat skok kako se temperatura smanjuje. Ovaj fenomen minimuma rezidualnog otpora uzrokovan je

raspršenjem elektrona na magnetskim nečistoćama. Ova pojava međutim nije tema ovog rada. Efekt nečistoća nebitan je u našoj analizi temperaturne ovisnosti otpora.

3.4 Mathiessenovo pravilo

Svi mehanizmi raspršenja ne mogu se istovremeno promatrati, uzimajući u obzir egzaktno sve njihove interakcije, te se stoga oslanjamo na ideju da svaki može biti uzet u obzir zasebno te da se na kraju svi mogu jednostavno zbrojiti. Time zapravo imamo formulu:

$$\rho = \rho_1 + \rho_2 \quad (3.20)$$

koja opisuje ovu nezavisnost mehanizama raspršenja te aditivnost operatora raspršenja. Prisetimo li se varijacijskog principa znamo da će činjenica da neka funkcija nije egzaktno rješenje Boltzmannove jednačbe povlačiti za sobom da ujedno neće dati minimalnu vrijednost varijacijskog integrala. Ovaj je integral, kako ćemo poslije vidjeti, povezan sa otpornošću sistema. Pravi otpor uvijek je manji ili jednak onome koji je dobiven pomoću varijacijskog principa. S tim na umu, možemo zaključiti da ne možemo istu funkciju koristiti za sve operatore raspršenja. Neka vrijedi za operatore raspršenja:

$$P_{TOT} = P_1 + P_2. \quad (3.21)$$

Tada će ukoliko koristimo istu funkciju za proračun za ukupni operator kao što smo koristili za posebno operatore 1 i 2 rezultat nužno biti veći ili jednak a ne strogo jednak zbroju kao u (3.16):

$$\rho \geq \rho_1 + \rho_2. \quad (3.22)$$

Jednakost vrijedi samo ukoliko je probna funkcija koja je rješenje za mehanizme 1 i 2 ujedno i rješenje za ukupni operator. Ukoliko tome nije tako, nema ni aditivnosti otpornosti. Pogreška ipak u većini slučajeva nije velika i *Mathiessenovo* pravilo aproksimativno vrijedi. U daljnjem tekstu koristit ćemo pretpostavku izotropnosti raspršenja čak i kod onih metala kod kojih ta pretpostavka i nije posve opravdana općenito. Ipak, ukoliko uzmemo da se radi o nečistim metalima sa visokom koncentracijom nečistoća, greška ove pretpostavke nije velika.

4 Proračun otpora jednostavnih metala

4.1 Primjena varijacijskog principa

Varijacijsku formulu možemo iskoristiti za izravni proračun otpora metala odnosno za što bolju ocjenu njegove gornje granice. Za entropiju možemo pisati[1]:

$$\dot{S} = \frac{\rho J^2}{T} \quad (4.1)$$

što je jednako S_{scatt} . Iz ove jednakosti slijedi izraz za otpornost:

$$\rho = \frac{\frac{1}{2kT} \iint \{\Phi_k - \Phi_{k'}\} P_k^{k'} dk dk'}{\left| \int e v_k \Phi_k \frac{\partial f_k^0}{\partial \mathcal{E}_k} \right|^2}. \quad (4.2)$$

U drugom poglavlju smo definirali ovakve integrale kao skalarne produkte sa određenim svojstvima te smo iskazali varijacijski princip. Vidimo da se i na izraz (4.2) ovaj princip može primijeniti pošto vrijedi:

$$\rho = \frac{\langle \Phi, P\Phi \rangle}{\{\langle \Phi, X(E=1) \rangle\}^2}. \quad (4.3)$$

Sada možemo minimalizacijom ovog izraza pronaći otpornost. Mi ovdje nećemo odabirati nikakvu višeparametarsku funkciju niti ćemo zaista minimalizirati izraz po tim parametrima već ćemo odabrati neku jednostavnu funkciju koja će nam dati dobru ocjenu otpornosti. Prava otpornost prema varijacijskom principu može biti samo manja od dobivene vrijednosti. Proračun koji slijedi pogodan je za metale prve skupine, monovalentne sa malom Fermijevom plohom uvučenom u prvu BZ, za koje vrijedi približno izotropno vrijeme raspršenja. Moguće je pronaći probnu funkciju koja je egzaktno rješenje Boltzmannove jednadžbe u uvjetima RTA aproksimacije te ćemo nju koristiti u našem proračunu. U ovom jednostavnom proračunu uzimamo samo raspršenja na vibracijama rešetke, koja i jesu dominantna. Također ćemo se zadržati samo na normalnim raspršenjima što će nam vjerojatno dodatno smanjiti otpor. Možemo spekulirati da će ovo smanjenje upravo kompenzirati prevelik iznos otpora dobiven zbog krive probne funkcije, koji će sigurno biti veći od realnog, ali teško je zaista reći točno o kojim se iznosima radi. Nadalje, ovim proračunom cilj nam je dobiti približno temperaturnu ovisnost otpornosti. Probna funkcija koju odabiremo je:

$$\Phi_k = \vec{k} \cdot \vec{u}, \quad (4.4)$$

gdje je \vec{u} jedinični vektor u smjeru električnog polja. Uz ovo pojednostavljenje nazivnik je lako integrirati. Rezultat te integracije je:

$$\int e v_k \Phi_k \frac{\partial f^0}{\partial \mathcal{E}_k} dk = \left(\frac{e k_f \mathcal{S}_f}{12\pi^3 \hbar} \right)^2 \quad (4.5)$$

i sada se možemo posvetiti brojniku.

Zapišimo prvo sveukupnu vjerojatnost prijelaza u jedinici vremena:

$$P_{k,q}^{k'} = \left(\frac{\pi}{mNv} \right) \delta_{g,k-k'-q} |w_{q,p}(k, k')|^2 \mathcal{O}(\mathcal{E}_k + \hbar\nu - \mathcal{E}_{k'}) n_q^0 f_k^0 (1 - f_k^0) \quad (4.6)$$

gdje je n_q^0 očekivani broj fonona u danom stanju, koji odgovara Bose-Einsteinovoj distribuciji. Za matični element prijelaza možemo pojednostavljeno pisati:

$$w_{q,p}(k, k') = e_{q,p}(k - k') \mathcal{C}(|k - k'|). \quad (4.7)$$

Za brojnik izraza (4.3) imamo:

$$\frac{\pi}{kT} \iiint \frac{(\vec{K}\vec{u})^2 (\vec{K}\vec{e})^2 c^2(K)}{mNv} \mathcal{O}(\mathcal{E}_k + \hbar\nu - \mathcal{E}_{k'}) n_q^0 f_k^0 (1 - f_k^0) \delta_{g,k-k'-q} dk dk' dq. \quad (4.8)$$

Pokrata $\mathbf{K} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$ iskorištena je ovdje. Riješimo li se delta funkcije jednostavno nam ostaje uvjet očuvanja impulsa odnosno uvjet na valni vektor koji za normalne procese glasi $\mathbf{q} = \mathbf{K} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$. Nadalje, možemo odmah riješiti i član očuvanja energije integracijom po varijabli k' što nas ostavlja sa sljedećim izrazom:

$$\begin{aligned} \int \mathcal{O}(\mathcal{E}_k + \hbar\nu - \mathcal{E}_{k'}) dk' &= \frac{1}{8\pi^3} \int \mathcal{O}(\mathcal{E}_k + \hbar\nu - \mathcal{E}_{k'}) \frac{d\mathcal{E}_{k'}}{\hbar v_{k'}} dS'_F \\ &= \frac{1}{8\pi^3 \hbar} \int \frac{dS'_F}{v_{k'}}. \end{aligned} \quad (4.9)$$

Integraciju po varijabli k možemo riješiti na sljedeći način. Pogledajmo posebno ovaj dio integrala:

$$\int f_k^0 (1 - f_k^0) dk.$$

Integrand u ovom izrazu možemo gotovo svesti na delta funkciju ukoliko imamo na umu da su vektori k i k' povezni fononskim valnim vektorom koji je, u odnosu na njih, jako mali. Energija fonona je u biti omeđena maksimalnom energijom koja je u odnosu na nekoliko elektronvolti energije elektrona mala i ostavlja valni vektor nakon raspršenja gotovo na istoj plohi. Uzmemo li da su zaista na istoj plohi možemo pisati za integrand $f_k^0 (1 - f_k^0)$ što je gotovo isto što i delta funkcija centrirana oko vrijednosti Fermijeve energije. Ovime smo smanjili broj mogućih valnih vektora na one koji leže na fermijevoj plohi. Na osnovu ovog razmatranja slijedi:

$$\begin{aligned}
& \int f_k^0(1 - f_{k'}^0) dk \\
&= \frac{1}{4\pi^3} \iint \frac{1}{(e^{(\varepsilon_k - \xi)/kT} + 1)(1 + e^{-(\varepsilon_k + \hbar\nu - \xi)/kT})} \frac{dS_f}{\hbar v_k} d\varepsilon_k \\
&= \frac{kT}{4\pi^3} \frac{z}{1 - e^{-z}} \int \frac{dS_f}{\hbar v_k}.
\end{aligned} \tag{4.10}$$

Ovdje je $z = \frac{\hbar\nu}{kT}$. Sada možemo sve ove dijelove posložiti u varijacijski integral i prihvatiti se posla dvostrukog integriranja po Fermijevim plohama:

$$\rho = \frac{9\pi\hbar}{2e^2 m N k T} \frac{1}{k_F^2 S_F^2} \iint \frac{(\vec{K}\vec{u})^2 (\vec{K}\vec{e})^2 c^2(K)}{(1 - e^{-\hbar\nu/kT})(e^{\hbar\nu/kT} - 1)} \frac{dS_F}{v} \frac{dS'_F}{v'}. \tag{4.11}$$

Pošto je $K = q$ možemo integral zapisati i pogodnije na sljedeći način:

$$\rho = \frac{3\pi\hbar}{2e^2 m N k T} \frac{1}{k_F^2 S_F^2} \iint \frac{q^4 c^2(K)}{(1 - e^{-\hbar\nu/kT})(e^{\hbar\nu/kT} - 1)} \frac{dS_F}{v} \frac{dS'_F}{v'}. \tag{4.12}$$

Ovo naravno vrijedi za normalne procese u kojima je vektor recipročne rešetke jednak nuli. Nadalje, iz geometrije normalnih raspršenja slijedi jednostavno pomoću kosinusovog poučka izraz koji povezuje kut raspršenja i valni vektor fonona:

$$q^2 = k^2 + k'^2 - 2kk' \cos\theta = 2k_F^2 - 2k_F^2 \cos\theta = 2k_F^2(1 - \cos\theta).$$

Zatim ukoliko deriviramo taj izraz imamo $q dq = k_F^2 \sin\theta d\theta$. Ukoliko se sjetimo izraza za diferencijalni element površine sfere u sfernim koordinatama vidimo da je upravo ovaj diferencijal njegov dio:

$$dS_F = k_F^2 \sin\theta d\theta d\varphi. \tag{4.13}$$

Ukoliko sada napravimo odgovarajuće supstitucije diferencijala na kraju dobivamo naš izraz za otpornost u obliku sljedećeg integrala:

$$\rho = \frac{3\pi\hbar}{4e^2 m N k T} \frac{1}{k_F^4 v_F^2} \iint \frac{q^5 c^2(K) dq}{(1 - e^{-\hbar\nu/kT})(e^{\hbar\nu/kT} - 1)}. \tag{4.14}$$

Nadalje, znamo da je valni vektor povezan sa frekvencijom fonona te se opet može provesti supstitucija i eksponenti u nazivniku zapisati također preko varijable q . Eksplicitno, možemo pisati:

$$\frac{\hbar\nu}{kT} = \frac{q\theta_D}{R_D T}. \tag{4.15}$$

Za disperzijsku relaciju vrijedi:

$$v_{q,p} = s_p \frac{2R_D}{\pi} \sin \frac{\pi q}{2R_D}, \tag{4.16}$$

dok za male vrijednosti argumenta sinusa imamo $v_{q,p} = s_p q$. Nadalje onda slijedi:

$$k\theta_D = \hbar s_p R_D \quad (4.17)$$

a na osnovu ove relacije možemo dalje lako pokazati da vrijedi (4.14). Ovdje je R_D Debyejev radijus, θ_D Debyejeva temperatura, a s_p je brzina zvuka. Nakon ove zamjene varijabli i kad stavimo $z = \frac{q\theta_D}{R_D T}$, dobijemo:

$$\rho = \frac{3\pi\hbar}{4e^2 m N k T} \frac{1}{k_F^4 v_F^2} \frac{R_D^6 T^6}{\theta_D^6} \int_0^{\theta_D/T} \frac{\mathcal{C}^2(K) z^5 dz}{(1 - e^{-z})(e^z - 1)}. \quad (4.18)$$

Za integral preklopa može se pisati za N-procese $\mathcal{C}(K) = \mathcal{C}(0) = \frac{n}{\mathcal{N}(\mathcal{E}_F)}$ gdje je $\mathcal{N}(\mathcal{E}_F)$ gustoća stanja u energiji na Fermijevoj energiji. Tako na kraju dobivamo izraz:

$$\rho = \frac{3\pi\hbar}{4e^2 m N k T} \frac{1}{k_F^4 v_F^2} \frac{R_D^6 T^6}{\theta_D^6} \mathcal{C}^2(0) \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{z^5 dz}{(1 - e^{-z})(e^z - 1)}. \quad (4.19)$$

Integral u izrazu (4.18) možemo računati u dva režima, režimu niskih i režimu visokih temperatura gdje je granična upravo Debyejeva temperatura. U režimu visokih temperatura možemo nazivnik razviti u red i zadržati samo potencije manje od četvrtie čime dobivamo integral oblika $\int z^3 dz$. Ovo očito vodi na linearnu ovisnost otpornosti o temperaturi. U režimu niskih temperatura gornja granica integrala teži u beskonačnost a sam integral teži konkretnom broju, 124.4. Otpornost stoga postaje proporcionalna petoj potenciji temperature. Međutim, ne možemo nastaviti dalje bez da se zadržimo još malo na integralu u izrazu (4.18). Klasa funkcija definiranih preko ovog integrala poznata je još pod nazivom Debyejeve funkcije. Za ove integrale bilo je teško naći eksplicitnu reprezentaciju. Takve reprezentacije, međutim, postoje. Konkretno, naš integral može se zapisati na sljedeći način[4]:

$$I = 5! \zeta(5) - \left(5! Li_5(e^{-x}) + 5! x Li_4(e^{-x}) + 60x^2 Li_3(e^{-x}) + \dots + x^5 Li_0(e^{-x}) \right). \quad (4.20)$$

U (4.20) članovi oblika $Li_n(t)$ su polilogaritmi koji se u integralnoj formi mogu zapisati na sljedeći način[4]:

$$Li_{n+1}(z) = \int_0^z \frac{Li_n(t)}{t} dt. \quad (4.21)$$

Nadalje, pojavljuje se i funkcija poznata kao Riemannova zeta funkcija, $\zeta(x)$, koju se definira na sljedeći način:

$$\zeta(x) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^x}. \quad (4.22)$$

Čitava zagrada teži u nulu kada argument x teži u beskonačno tako da nam ostaje samo prvi član odnosno produkt Zeta funkcije izračunate za vrijednost svojeg argumenta jednaku pet i 5! što je sve skupa onda upravo 124.4, kao što smo rekli. Za niske temperature tako dobivamo:

$$\rho = \frac{3\pi\hbar}{4e^2mNkT} \frac{1}{k_F^4 v_F^2} \frac{R_D^6 T^6}{\theta_D^6} \left(\frac{n}{\mathcal{N}(\mathcal{E}_F)} \right)^2 \times 124.4. \quad (4.23)$$

Formula koju smo dobili u (4.19) a koja uzima u obzir samo normalne procese raspršenja zove se Bloch-Gruneisen formula. Kao što vidimo, ona generira linearnu ovisnost na visokim temperaturama te ovisnost na petu potenciju na niskim temperaturama. Ukoliko želimo odrediti iznos otpora rešetke na sobnoj temperaturi, recimo na 300 K, možemo srediti numeričke faktore u Bloch-Gruneissen formuli te imamo izraz:

$$\rho = \frac{\pi^3 \hbar^3 k_F^2 T}{4e^2 m k \theta^2 n}. \quad (4.24)$$

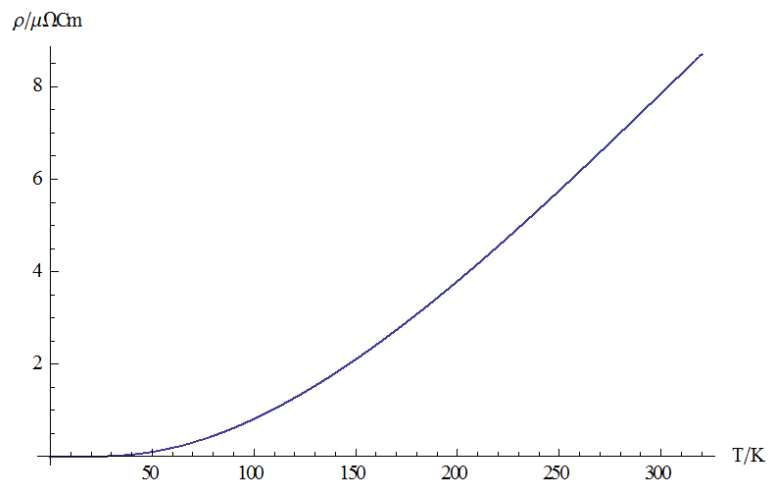
Na osnovu ovog izraza možemo za monovalentne metale usporediti teoriju sa eksperimentom. Kada se unesu numerički podaci za razne metale dobije se rezultat koji je veći od eksperimentalnih mjerenja. U sljedećoj tablici navodimo rezultate za neke metale:

	θ_R	$\rho_T(300\text{ K})$	$\rho_{exp}(300\text{ K})$	ρ_{exp}/ρ_T
Natrij	180	5.63	4.34	0.77
Litij	330	6.67	9.32	1.4
Kalij	114	6.78	5.44	0.8
Rubidij	65	8.76	11.50	1.31
Cezij	45	10.92	16.42	1.5
Bakar	320	0.991	1.86	1.87
Srebro	200	1.392	1.61	1.16
Zlato	200	0.761	2.48	3.26

Tablica 1. Teorijske i eksperimentalne vrijednosti otpora rešetke navedene u $\mu\Omega\text{cm}$ te omjeri teorijskih vrijednost naspram eksperimentalnih.

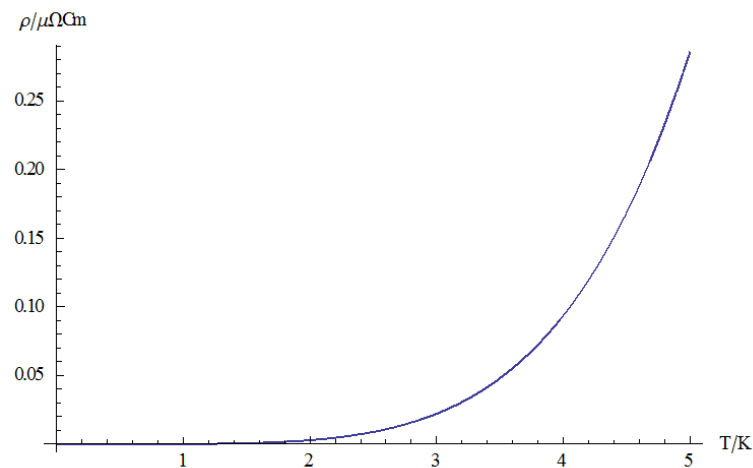
Parametar u prvom stupcu je vrijednost Debyejeve temperature koju smo uzeli u proračunu. Za očekivati je da će teorijske vrijednosti biti manje od eksperimentalnih zbog zanemarenja U-procesa. Međutim, vidimo da tome baš i nije tako. Na 300 K za natrij i kalij dobili smo vrijednosti koje su veće od eksperimentalnih. Nije li moguće da su probne

funkcije bile toliko pogrešne da su jednostavno ne samo poništile nego i premašile efekte U-procesa koje smo zanemarili? S druge strane, za metale kao što su bakar, srebro i zlato, ocjena otpornosti je premala. Ovdje su ipak umklapp procesi odnijeli prevagu. Usporedimo li pak samu temperaturnu ovisnost koja je dobivena teorijski sa eksperimentalnim podacima vidi se da je zaista moguće za monovalentne metale prilagoditi podatke polinomijalnoj ovisnosti oblika $A + BT + CT^5$.



Slika 10. Temperaturna ovisnost otpornosti natrija.

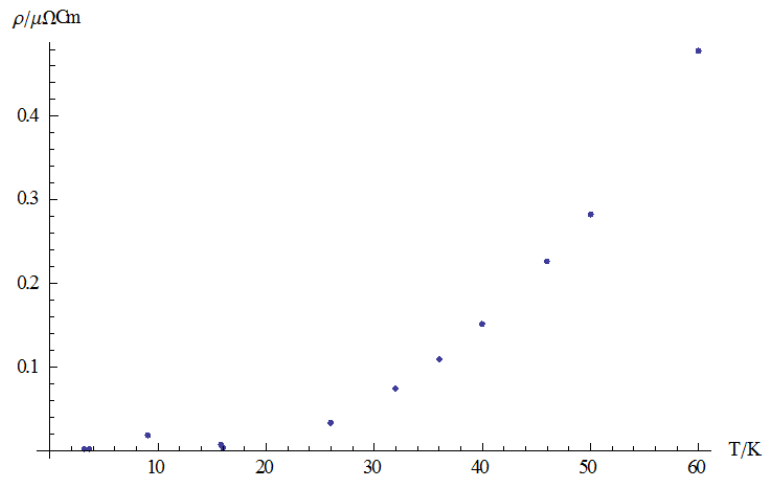
Na niskim temperaturama prevladava peta potencija temperature:



Slika 11. Ovisnost otpornosti natrija na niskim temperaturama.

Možemo pogledati sada i eksperimentalne podatke koji zapravo iznenađujuće dobro prate teorijsku krivulju. Možemo zaključiti da su glavni problemi ovdje uistinu samo vezani uz izbor numeričkih faktora. Dok neke od njih sigurno znamo, neke smo ipak morali

aproksimirati te smo dobili očito pogrešne iznose ali ipak možemo biti zadovoljni sa temperaturnom ovisnošću.



Slika 12. Eksperimentalni podatci za otpornost Na.

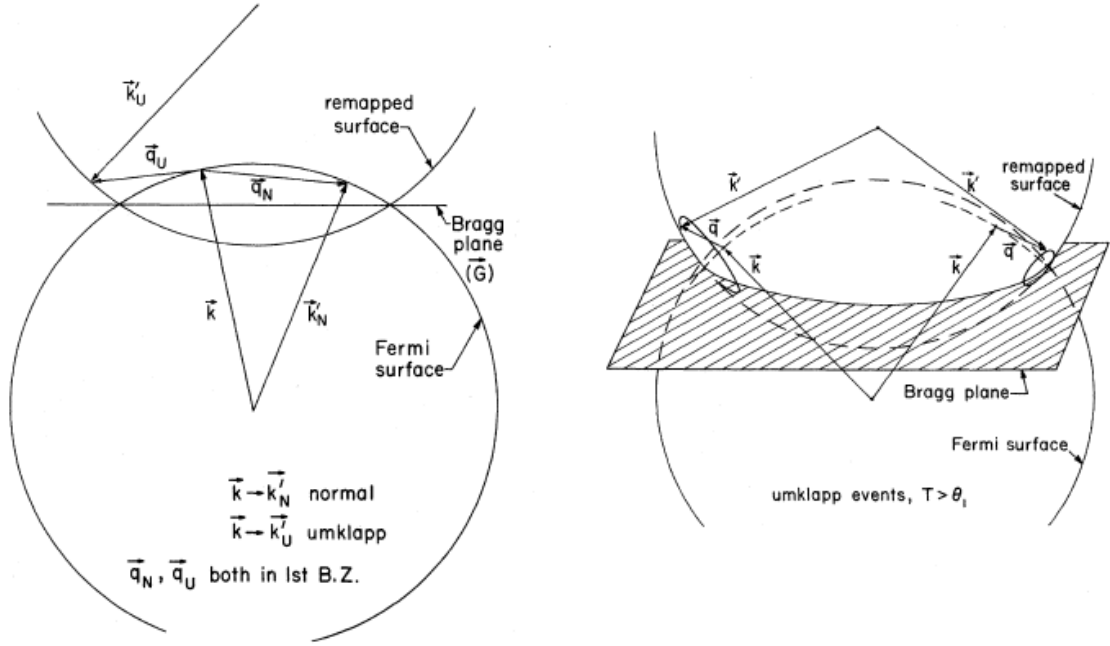
Na svim ovim grafovima nije bio uzet u obzir rezidualni otpor. Možemo dakle zaključiti da je ovaj opis jednostavnih normalnih metala dobar te da sve naše pretpostavke i aproksimacije nisu daleko od istine.

4.2 Doprinos umklapp procesa

Istaknimo još jednom specifičnost raspršenja unutar kristala to jest, prijelaze koji su mogući između stanja. Uobičajene prijelaze koji su takvi da je razlika ulaznog i izlaznog kristalnog momenta jednaka upravo momentu fonona zovemo normalnim procesima i za njih smo u prethodnom odjeljku odredili geometriju raspršenja te dostupan fazni prostor. Međutim, još jedna vrsta procesa je dopuštena u kristalu a to su oni u kojima se osim raspršenja na fononima događa i raspršenje na samoj rešetci odnosno vrijedi relacija:

$$\mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{q} + \mathbf{G}. \quad (4.25)$$

Ovdje je G vektor recipročne rešetke. Uz ovakvu relaciju mijenja se rezultatni vektor raspršenja koji je sada praktički preklopljen na suprotnu stranu Fermijeve plohe, odakle i naziv umklapp procesi. Kako ova promjena završnog faznog prostora utječe na temperaturnu ovisnost otpornosti? Na sljedećoj slici prikazani su normalni i umklapp procesi u svrhu ilustracije naših geometrijskih razmatranja. Glavno je pitanje kakav je doprinos umklapp procesa na niskim temperaturama, manjim od Debyejeve, pošto je i taj doprinos na visokim temperaturama linearan, kao i za normalne procese. Poučeni integracijom za normalne procese pokušajmo prikazati faktore u integralu kao funkcije fononskog valnog vektora.



Slika 13. Geometrija N i U procesa

Ukoliko vrijedi da je doprinos integrandu koji je rezultat umnoška faznog prostora, prijenosa brzine i matričnog elementa jednak $q^n dq$, tada za temperaturnu ovisnost vrijedi T^{n+1} što se može lako vidjeti ukoliko promotrimo na primjer izraz (4.19) na niskim temperaturama kada gornja granica integracije teži u beskonačno. Naime, ostatak doprinosa dolazi još od funkcije $\frac{z}{(1-e^{-z})(e^z-1)}$ gdje je z proporcionalno q . Iako je funkcija (4.19) dobivena za normalne procese lako je zamisliti bilo koji oblik nazivnika proporcionalan $q^n dq$ te ponoviti postupak zamjene varijabli. Temperaturna ovisnost tada i sama mora biti proporcionalna potenciji kojoj je proporcionalan ukupni brojnik. Promotrimo sliku 13 na kojoj vidimo Fermijevu sferu i njenu kopiju. Vektor k'_U nalazi se na toj ponovljenoj sferi. Iz ovog prikaza jasno je da se proces raspršenja na susjednu sferu može dogoditi samo ako je početno stanje dovoljno blizu njenoj površini, a ovo ovisi o fononskom vektoru q . Skup svih ulaznih stanja je vrpca centrirana oko Braggove ravnine, točnije, oko dvije ravnine. Površina svake vrpce iznosi

$$\frac{4\pi q k_F^2}{G}$$

što se sada mora pomnožiti sa površinom koja odgovara skupu svih mogućih izlaznih stanja koja je jednaka $2\pi q dq$, te imamo[5]:

$$P_U = \frac{16\pi^2 k_F^2}{G} q^2 dq. \quad (4.26)$$

Međutim, ovaj doprinos od površine faznog prostora nije jedini. Bitan u cijelom procesu je i doprinos matričnog elementa te faktora $|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|^2$. Međutim, ovaj posljednji faktor vezan

uz razliku impulsa ukupno je proporcionalan samo vektoru recipročne rešetke G^2 (izraz 3.9). Zadnji doprinos koji je preostao je onaj matričnog elementa. Matrični element je:

$$|w_\lambda(\mathbf{k}, \mathbf{k}')|^2 = \frac{1}{q} |\langle k | \epsilon_{q,\lambda} \vec{\nabla} V | k' \rangle|^2, \quad (4.27)$$

te pošto možemo zanemariti q kod umklapp procesa, operator nabla daje na kraju opet samo faktor recipročne rešetke. To znači da je od matričnog elementa preostao samo još faktor $1/q$. Sve skupa za umklapp procese tada imamo kvadratni doprinos temperaturne ovisnosti na niskim temperaturama ukoliko se pomnože doprinos $1/q$ od (4.27), te doprinos od (4.26). Međutim, ovo nije jedini mogući kvadratni doprinos temperaturnoj ovisnosti otpornosti.

4.3 Raspršenja elektrona na elektronima

Razmotrimo kakav je doprinos elektron-elektron raspršenja ukupnom otporu metala. Za početak istaknimo nešto što bi trebalo biti očito, a to je da uobičajena raspršenja između čestica koje čine struju ne mogu istu i relaksirati zbog zakona očuvanja momenta. Jedini način da se ovo dogodi je raspršenje u neka druga pobuđenja koja ne vode struju, a drugi su umklapp raspršenja. Pitamo se stoga, kakav je doprinos elektron-elektron umklapp raspršenja? Interakcija elektrona za naše potrebe može biti opisana kao zasjenjena Coulombska putem izraza:

$$H = \frac{e^2}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} e^{\{-\varphi|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|\}}. \quad (4.28)$$

Pomoću Fermijevog zlatnog pravila zapišimo kako izgleda matrični element prijelaza između ulaznih i izlaznih stanja:

$$\langle \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2 | H | \mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4 \rangle = \frac{4\pi e^2}{V} \frac{\delta_{Z01}}{|\mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_1|^2 + \varphi^2}. \quad (4.29)$$

Pošto imamo sveukupno četiri valna vektora po kojima moramo integrirati neće biti lako riješiti varijacijski integral. Međutim, znamo da se svi procesi mogu promatrati kao da su ograničeni na Fermijevu plohu te nam ostaje zapravo integracija po svim kombinacijama valnih vektora elektrona uz uvjet da im suma mora biti jednaka vektoru recipročne rešetke. Sam varijacijski integral koji je zapravo brojnik izraza za otpornost, izgleda ovako[1]:

$$\begin{aligned}
\langle \Phi, P \Phi \rangle &= \frac{1}{8kT} \int \{\phi_1 + \phi_2 - \phi_3 - \phi_4\}^2 dk_1 dk_2 dk_3 dk_4 \\
&= \frac{1}{8kT} \int \{\vec{g} \cdot \hat{u}\}^2 \left\{ \frac{4\pi e \mathcal{G}}{|k_3 + k_1|^2 + \mathcal{G}^2} \right\}^2 \frac{2\pi}{\hbar} \mathcal{O}(\mathcal{E}_1 \\
&\quad + \mathcal{E}_2 - \mathcal{E}_3 - \mathcal{E}_4) \delta_{g, k_1+k_2-k_3-k_4} f_1^0 f_2^0 (1 \\
&\quad - f_3^0)(1 - f_4^0) dk_1 dk_2 dk_3 dk_4.
\end{aligned} \tag{4.30}$$

Nakon manipulacije ovim izrazom koja je rutinska i podsjeća na one prilikom integracije kod otpora rešetke možemo istaknuti sljedeću formulu čija forma nam je poznata:

$$\begin{aligned}
I &= \frac{1}{96\pi^2} \frac{e^2 g \mathcal{G}^2}{\hbar^5 v_F^4} (kT)^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^z z^2 dz}{(e^z - 1)^2} \\
&\quad \times \int \frac{\delta dS_1 dS_2 dS_3 dS_4}{\{|k_3 - k_1|^2 + \mathcal{G}^2\}^2}.
\end{aligned} \tag{4.31}$$

Rješavanjem dakle ovih integrala za raspršenje elektrona na elektronima imamo:

$$\rho \sim 5 \times 10^{-3} \mathcal{G}^2 \left(\frac{g k_F}{\mathcal{G}^2} \right) \left(\frac{kT}{\mathcal{E}_F} \right)^2. \tag{4.32}$$

Ovdje je $\mathcal{G} = 4\pi e^2 \mathcal{N}(E_F)$ faktor prostornog gušenja koji dolazi od zasjenjenog potencijala. Koliki je zaista doprinos ovog izraza sveukupnoj otpornosti metala? Optimistične ocjene kažu da bi trebao biti negdje blizu $0.5 \mu\Omega cm$ ali mjerenja ukazuju na to da je daleko ispod te vrijednosti, toliko daleko da kvadratni doprinos otpornosti kod natrija na primjer nije ni opažen[1] [6].

4.4 Aluminij i indij

Integracija raspršenja koja se odvijaju na FP mukotrpan je posao za slučaj U-procesa. U svojem članku iz 1972. godine Lawrence i Wilkins[5] analiziraju doprinos ovih procesa niskotemperaturnoj otpornosti kod Al i In na tragu ideje da bi elektron-elektron doprinos morao kod Na biti isti kao i kod Al i In, te pokazuju kako kod Al i In glavni doprinos imaju elektron-fonon procesi dajući kvadratnu ovisnost temperature ili barem ovisnost blisku kvadratnoj. Čitav matricni element prijelaza razvijen je po Fourierovim komponentama elektron-fonon potencijala. Imamo:

$$\rho = \frac{m}{ne^2} \left(\frac{3\pi N m}{n M} S \right) \tag{4.33}$$

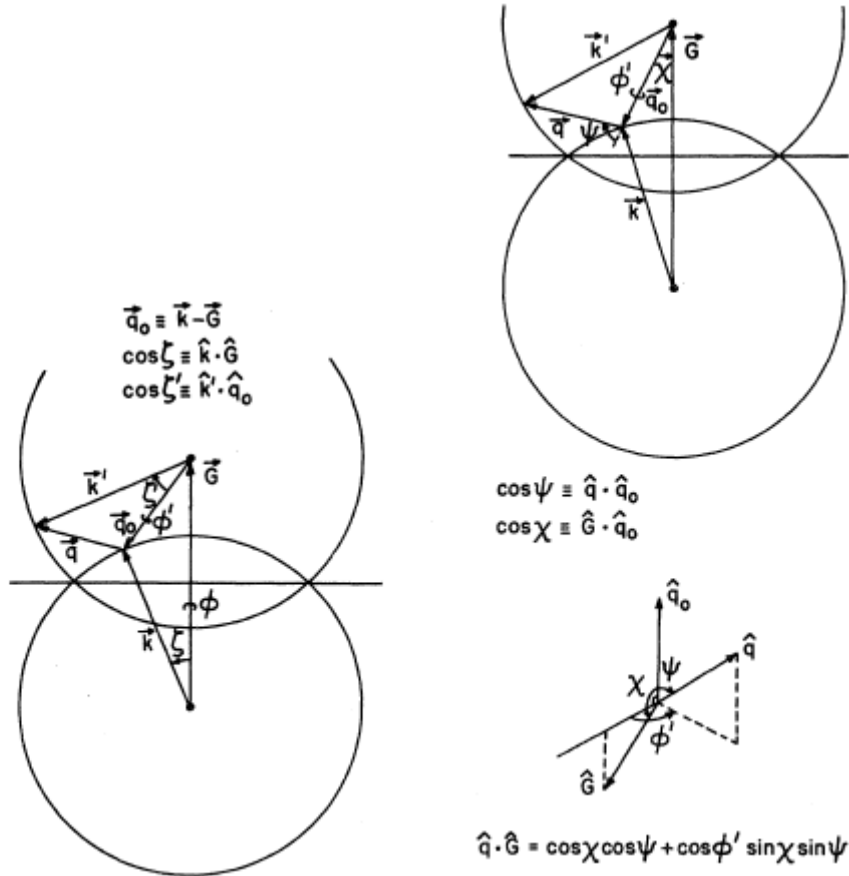
$$S = \frac{\pi}{\hbar} (2\pi R_D^2)^3 \iint \frac{dS dS'}{v_k v_{k'}} \sum_{\lambda} (\hbar\omega_{q\lambda})^{-1} f \left(\frac{\hbar\omega_{q\lambda}}{kT} \right) \frac{\hbar^2}{m^2} \Pi_{\lambda}(k, k'). \tag{4.34}$$

$$\Pi_{\lambda}(k, k') = \frac{m^2}{\hbar^2} |\vec{v}' - \vec{v}|^2 |w_{\lambda}(k, k')|^2. \quad (4.35)$$

Izraz (4.36) može se prikazati kao polinom četvrtog stupnja ukoliko razvijemo Fourierovu komponentu u red[5]:

$$V(|\vec{q} + \vec{G}|) = V(G) + \vec{q}\hat{G}V'(G), \quad V'(G) = \frac{dV(x)}{dx}. \quad (4.36)$$

Ovime se integral (4.35) može razviti u sumu jednostavnijih integrala po potencijama fononskog valnog vektora q . Ukoliko zatim i faktor $dSdS'$ prikažemo pomoću fononskog valnog vektora bitno ćemo pojednostaviti integraciju. Nadalje koristeći geometriju te kosinsov poučak ovo će izgledati vrlo slično integraciji kod normalnih procesa iako je krajnji izraz ipak drugačiji i složeniji. Važnu ulogu imaju članovi polinoma koji su proporcionalni nultoj i drugoj potenciji fononskog valnog vektora, to su S^0 te S^2 , koji produciraju temperaturnu ovisnost proporcionalnu drugoj odnosno četvrtoj potenciji temperature. Doprinos U-procesa dominantan je u oba slučaja i daleko veći od doprinosa N-procesa stoga je očito koliko velika greška bi bila, i kvalitativno i kvantitativno, ukoliko bismo zanemarili ove procese za aluminij i indij. Također, član proporcionalan četvrtoj potenciji kod aluminija može potisnuti onaj sa drugom potencijom te je moguće da se eksperimentalno druga potencija teško razluči u odnosu na istu kod indija. Zaključak koji se nameće jest da je u otpornosti metala najvažniji doprinos onaj koji nastaje elektron-fonon interakcijom. Doprinos elektron-elektron interakcije je zanemariv dok je efekt nečistoća ovdje bitan utoliko što nam omogućava proračun otpornosti za nečiste metale pomoću probne funkcije koja egzaktno odgovara RTA te izotropnom relaksacijskom vremenu. Možda najvažnije od svega jest dokaz kolektivnog stanja elektrona u metalima kao stanja normalne Fermijeve tekućine putem reprodukcije kvadratnog doprinosa na niskim temperaturama.



Slika 14. Geometrija raspršenja za integraciju U-procesa.

4.5 Otpornost Na, Al i In

Možemo sada pokušati uvrstiti konkretne numeričke faktore i izračunati neke niskotemperaturne otpornosti odabranih metala. Ogledni primjerak pogodan za Bloch-Gruneisenovu formulu je zbog svoje jednostavnosti natrij. Natrij je jednovalentan metal čija gustoća elektrona stoga mora odgovarati gustoći samih iona dobivenoj preko volumena jedinične rešetke. Njegova FP uvučena je duboko u 1 BZ te je gotovo sfernog oblika. Također, na niskim temperaturama kod natrija U-procesi trnu pošto prosječni fononski valni vektor nije dovoljno velik da inducira umklapp prijelaz. Dakle, natrij je pogodan upravo za provjeru niskotemperaturne ovisnosti normalnih procesa. Polazišna točka je formula (4.13) s tim da je integracija provedena za geometriju normalnih procesa. Kao što znamo, glavni faktor koji producira temperaturnu ovisnost je Debyejev integral:

$$J = \int_0^{\frac{\theta_R}{T}} \frac{z^5 dz}{(1 - e^{-z})(e^z - 1)} \quad (4.37)$$

Kao što smo već spomenuli, niskotemperaturni limes ovog izraza je konkretan broj, za slučaj pete potencije u brojniku, taj broj je 124.4. Kada se srede svi numerički faktori za otpornost se dobije ovaj izraz:

$$\rho(T) = 124.4 \frac{m}{ne^2} \frac{3\pi N}{n} \frac{mV^2(0)}{M\hbar k_B \theta_R} \left(\frac{T}{\theta_R}\right)^5. \quad (4.38)$$

Uvrstimo li numeričke podatke gustoće elektrona, elektronske efektivne mase, Fermijeve energije, mase samih iona koju smo izjednačili s masom atoma, te temperature $\theta_R[1]$ za natrij dobije se:

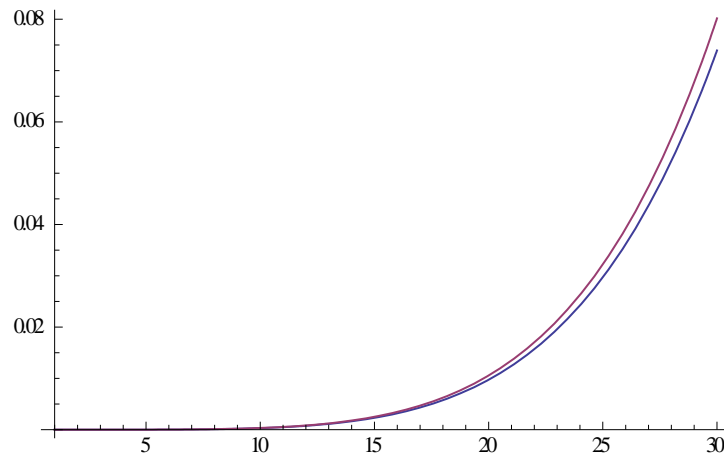
$$\rho(T) = 3.3 \times 10^{-9} \times T^5 \mu\Omega cm \quad (4.39)$$

gdje smo odmah numerički faktor prilagodili da se rezultat dobije u $\mu\Omega cm$. Napomenimo samo da je za efektivnu masu elektrona u kristalu natrija uvrštena masa slobodnog elektrona upravo zbog mogućnosti aproksimacije disperzije na dnu vrpce parabolom koja odgovara disperziji slobodnih elektrona ali ne nužno sa njihovom masom. Na osnovu nekoliko setova podataka iz raznih mjerenja možemo formirati tablicu niskotemperaturne otpornosti te ju usporediti sa dobivenim izrazom (3.19).

Na sljedećoj stranici je tablica eksperimentalnih vrijednosti kao i grafička usporedba izraza (4.39) i krivulje koja se dobije na osnovu podataka iz tablice.

T/K	$\rho/\mu\Omega cm$	T/K	$\rho/\mu\Omega cm$
1		11	0.00097
2	1.3×10^{-7}	12	0.00148
3	1.1×10^{-6}	13	0.00214
4	5.0×10^{-6}	14	0.00302
5	1.59×10^{-5}	15	0.00414
6	4.12×10^{-5}	16	0.00555
7	9.26×10^{-5}	18	0.00934
8	1.87×10^{-4}	20	0.0147
9	3.49×10^{-4}	25	0.0361
10	6.03×10^{-4}	30	0.0702

Tablica 2. Eksperimentalni podatci za otpornost natrija navedeni u $\mu\Omega cm$.



Slika 15. Grafički prikaz eksperimentalnih podataka (plava krivulja) i funkcije (4.40). Na y osi je otpornost navedena u $\mu\Omega\text{cm}$ dok je na x osi temperatura navedena u K.

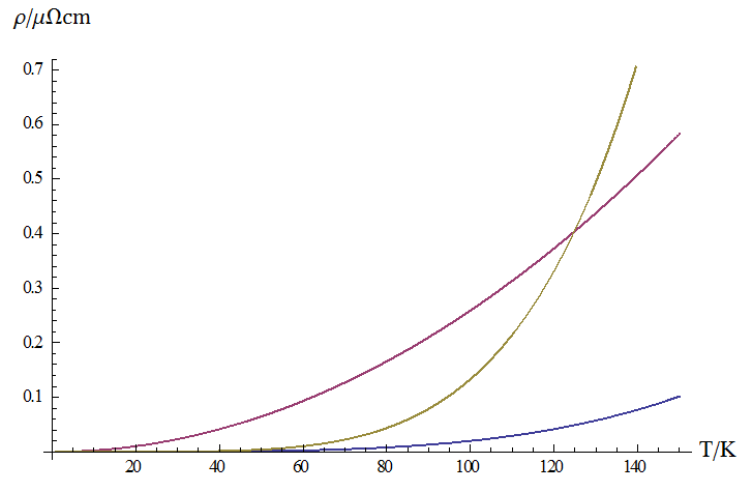
Prilagodba podataka iz tablice 2. na polinom petog stupnja dala je izraz:

$$\rho(T) = 3.042 \times 10^{-9} T^5 \quad (4.40)$$

što je barem što se reda veličine tiče isto kao izraz (4.40). U grubo, naš koeficijent je malo veći od ovog. Pregledom podataka može se nadalje utvrditi kako je ovisnost s petom potencijom dobar opis niskotemperaturnog ponašanja do oko 30 K te se nakon toga uspostavlja trend porasta sličan linearnom. Smatram da se može nedvojbeno potvrditi da je na niskim temperaturama kod natrija dominantan upravo taj normalni doprinos otpornosti. Drugi od tri odabrana metala je aluminij, trovalentni element čija FP stoga prodire kroz prvu i drugu BZ omogućavajući time U procese i na niskim temperaturama. Kristalna struktura je FCC tako da u jednoj ćeliji imamo ukupno tri iona na osnovu čega jedna ćelija u nekom uzorku daje devet elektrona. Na osnovu gustoće elektrona onda možemo lako odrediti gustoću ćelija. Kao što je poznato, za normalne procese koristimo opet Bloch-Gruneisen formulu te na osnovu numeričkih podataka možemo izračunati koeficijent uz petu potenciju temperature. Raspon temperatura koji nas zanima kod aluminija je od 3 do 100 K. Koristeći izraze za otpornost koje smo naveli u prethodnom odjeljku te u dodatku 6.1 za aluminij se dobije polinom petog stupnja koji opisuje ukupnu otpornost na niskim temperaturama:

$$\rho(T) = 2.59 \times 10^{-5} T^2 + 2 \times 10^{-10} T^4 + 1.33 \times 10^{-11} T^5. \quad (4.41)$$

Usporedbe radi svaku komponentu smo prikazali grafički na slici 17. iz koje je vidljivo da je normalni doprinos daleko najmanji. Osim toga vidljivo je natjecanje komponente s drugom i one sa četvrtom potencijom temperature.

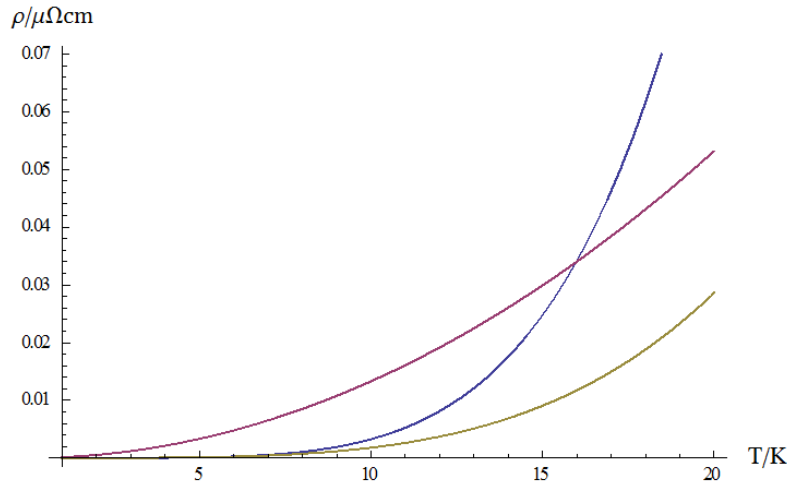


Slika 16. Grafički prikaz raznih fononskih doprinosa ukupnoj otpornosti Al u $\mu\Omega\text{cm}$. Plava krivulja je normalni doprinos, crvena je kvadratni umklapp doprinos a zelena predstavlja doprinos sa četvrtom potencijom temperature.

Nakon aluminija pogledajmo i posljednji metal, indij. Za indij smo ponovili isti postupak te smo prikazali odvojene komponente polinoma

$$\rho(T) = 1.33 \times 10^{-4}T^2 + 1.79 \times 10^{-7}T^4 + 3.26 \times 10^{-8}T^5 \quad (4.42)$$

grafički na slici 17.



Slika 17. Grafički prikaz raznih fononskih doprinosa ukupnoj otpornosti In u $\mu\Omega\text{cm}$. Zelena krivulja je normalni doprinos, crvena krivulja je kvadratni umklapp doprinos a plava predstavlja doprinos sa četvrtom potencijom temperature.

Teoretski postoji dakle raspon temperatura od 5 pa do 10 K unutar kojega se može razlučiti kvadratni doprinos otpornosti pošto su ostali doprinosi potisnuti u tom rasponu. Također se čini da je na tim niskim temperaturama kvadratni doprinos kod aluminija teže razlučiti od istog tog doprinosa kod indija što se donekle slaže sa zaključcima mjerenja Garlanda i Bowersa. U ovim razmatranjima zaboravili smo ipak još jedan efekt koji je vidljiv na

niskim temperaturama a to je osjetljivost fononskog valnog vektora na distorzije FP. Ova osjetljivost može znatno utjecati na niskotemperaturnu otpornost tjerajući nas da kvadratni doprinos potražimo na nekim malo većim temperaturama gdje se počinju miješati i ostali članovi u izrazima (4.41) i (4.42). Na osnovu ovih razmatranja i mjerenja koja smo promotrili možemo posredno zaključiti kako je doprinos elektron-elektron raspršenja uistinu jako malen. Ocjene temperature pri kojoj je fononski valni vektor dovoljno malen da distorzija FP postane utjecajna baziraju se jednostavno na omjeru Fermijeve energije materijala i iznosa energetskog procjepa[5]:

$$\theta_1 \sim \theta_D \frac{V(G)}{E_F}. \quad (4.43)$$

Za indij ova temperatura je oko 7 K dok je za aluminij oko 26 K. Dakle, sve do 26 K kod aluminija distorzija plohe ometa nas u promatranju ove kvadratne komponente. Pogledamo li sliku 16 opažamo kako nakon te temperature počinje porast ostalih doprinosa ali sve do 60 K on i nije toliko zabrinjavajući. Za indij koji ima puno nižu temperaturu θ_1 utjecaj distorzije s obzirom na sliku 18 morao bi biti nešto manji. S druge strane, kao što smo rekli, kvadratna komponenta kod indija je izraženija. Relaksacijska vremena koja se mogu dobiti na osnovu podataka otpornosti odnosno vodljivosti na ovim niskim temperaturama odnose se ponajviše na relaksaciju impulsa. Ona sa temperaturom padaju, baš kao i vodljivost. Ova ovisnost može biti vrlo jednostavna ukoliko povjerujemo u jednostavan oblik tenzora efektivne mase elektrona što smo donekle već i učinili prihvativši sfernu FP kao aproksimaciju. U okviru RTA Drudeov rezultat (2.6)

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

može biti koristan u proračunu relaksacije s tim da uvijek moramo imati na umu da umjesto jednostavnog m mora stajati efektivna masa koja sugerira drugačiju fiziku na mikroskopskoj skali, odnosno sugerira da elektroni u metalu nisu slobodni već su njihova svojstva određena između ostaloga disperzijskom relacijom. Na sredini vrpce druga derivacija funkcije koja opisuje disperziju elektrona je mala dok je na dnu vrpce ona blizu recipročne mase slobodnih elektrona pošto se na dnu vrpce disperzija može aproksimirati parabolom koja odgovara onoj koja opisuje slobodne elektrone.

4.6 Kvadratni doprinos temperaturnoj ovisnosti otpornosti jednostavnih metala

Teorijski proračuni pokazuju kako je moguće razlučiti kvadratni doprinos temperaturnoj ovisnosti otpornosti. Mjerenja Garlanda i Bowersa[6] pokazuju kako kvadratni doprinos zaista postoji i to upravo kod Al i In dok kod K i Na nije opažen. Eksperimentalni podatci koje su dobili mogu se prikazati preko polinoma

$$A + BT^2 + CT^5. \quad (2.10)$$

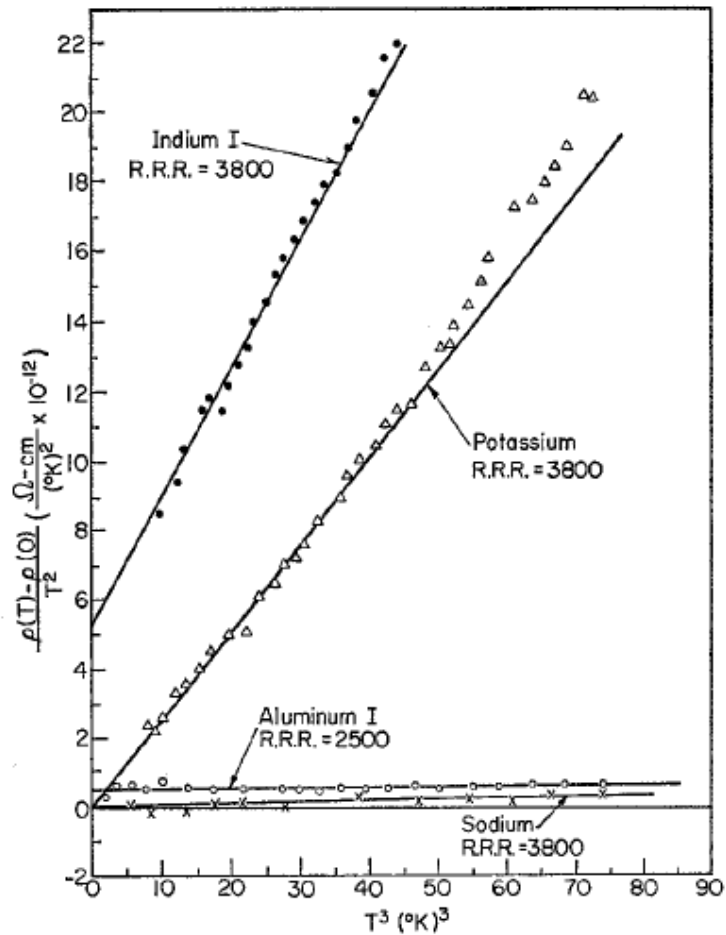
Ukoliko se ograničimo samo na umklapp raspršenja elektrona na fononima jasno je da će na niskim temperaturama za Na i K ovaj doprinos biti nevidljiv. Međutim, postavlja se pitanje, što je sa doprinosom od elektron-elektron umklapp raspršenja? Nisu li ova raspršenja mogući uzrok opažene kvadratne ovisnosti? Garland i Bowers u svojem članku razmišljaju upravo na tom tragu te se čini kako olako odbacuju mogući fononski doprinos. Lawrence i Wilkins[5] ocjenjuju kako bi elektron-elektron umklapp doprinos kod Al i In morao biti istog reda veličine kao i kod Na, te bi se očekivalo da onda, ukoliko je opaženi doprinos zaista od e-e raspršenja, isti bude prisutan i kod Na. Naime, ne možemo očekivati da će elektron-elektron umklapp procesi trnuti jednako brzo kao elektron-fonon umklapp procesi pošto su elektroni, čak i na apsolutnoj nuli, zapravo na Fermijevoj energiji koja je u odnosu na pobuđenja vrlo visoka. To za fonone nije slučaj, te njihova prosječna energija zaista postaje nedovoljna za umklapp raspršenja. U tablici 3 prikazani su doprinosi dobiveni proračunom (dodatak 6.1) za sva tri metala, dok je na slici 14 grafički prikaz mjerenja Garlanda i Bowersa preuzet izravno iz [6].

	T^2	T^4	T^5
Na	0	0	3.3×10^{-9}
Al	2.59×10^{-5}	2×10^{-10}	1.33×10^{-11}
In	1.33×10^{-4}	1.79×10^{-7}	3.26×10^{-8}

Tablica 3. Prikaz raznih temperaturnih doprinosa ukupnoj otpornosti Na, Al i In.

Što opažamo? Jasno je da razni doprinosi iz tablice stoje u sličnim odnosima kao isti doprinosi sa slike 18. Doprinos T^5 je manji kod Al i Na nego kod In, dok je kvadratni doprinos isto tako veći kod In nego kod Al. Može se također opaziti da je spomenuti T^5 doprinos kod Na veći nego kod Al. Slika 14 gledana u svjetlu svega dobivenog u

prethodnom odjeljku postaje potvrda ili barem ohrabrenje kako je pretpostavka o fononskom porijeklu kvadratnog doprinosa točna.



Slika 18. Pažljivo izolirani T^2 i T^5 doprinosi za Al, Na, In te K[6].

Na slici 18 koeficijent smjera pravca odgovara petoj dok odsječak na y-osi odgovara doprinosu druge potencije. Rezidualni otpor je oduzet.

5 Zaključak

Usporedba eksperimentalnih mjerenja i teorijske analize otpornosti normalnih metala daje dobre rezultate. U većini slučajeva pokazuje se da su odstupanja objašnjiva kao posljedica naših aproksimacija, kao što je na primjer odabir probne funkcije prilikom korištenja varijacijskog principa. Dakle, usprkos ovim odstupanjima teorijski opis metala i njegove otpornosti je potvrđen. Elektroni koji vode struju zaista se ponašaju kao normalna Fermijeva tekućina dok se temperaturna ovisnost procesa njihovog raspršenja može uspješno objasniti sa pretpostavljenim mehanizmima. To su ponajprije raspršenja elektrona na vibracijama kristalne rešetke, zatim raspršenja na nečistoćama i uostalom bilo kakvim aperiodičnostima unutar kristala, te na kraju i elektron-elektron raspršenja, koja daju najmanji doprinos. Dominantni mehanizmi na niskim temperaturama su umklapp raspršenja ukoliko metal ima Fermijevu plohu koja prelazi granice prve BZ, dok za alkalne metale normalni procesi odnose prevagu sa svojom petom potencijom. Vrlo se lijepo vidi kako se naša teorijska predviđanja pojavljuju u eksperimentalnim podacima te kako se određeni procesi uključuju i isključuju sa promjenom temperature.

6 Dodatci

6.1 Integracija varijacijskog integrala za umklapp doprinos[5]

Doprinos faznog prostora ukupnom integralu pojavljuje se u obliku:

$$\iint dSdS' = \frac{4\pi k_F^2}{G} \int_{G-2k_F}^{q_D} dp \int_{|p|}^{q_D} q dq \int_0^{2\pi} d\phi' \quad (6.1)$$

gdje je $\mathbf{p} = \mathbf{q}_0 - \mathbf{k}_F$. Integracija po kutu i po varijabli p po kojoj integriramo parcijalno čitav izraz daje na kraju:

$$\iint dSdS' = \frac{8\pi k_F^2}{G} \int_0^{q_D} q^2 dq \left[1 + \min\left(1, \frac{q_2}{q}\right) \right]. \quad (6.2)$$

Ovdje je $q_2 = 2k_F - G$. Pri ovoj integraciji zbog jednostavnosti smo pretpostavili da integrand ne ovisi o p i ϕ' iako to naravno nije istina. Sjetimo se početnog izraza:

$$S = \frac{\pi}{\hbar} (2\pi R_D^2)^3 \iint \frac{dSdS'}{v_k v_{k'}} \sum_{\lambda} (\hbar\omega_{q\lambda})^{-1} f\left(\frac{\hbar\omega_{q\lambda}}{kT}\right) \frac{\hbar^2}{m^2} \Pi_{\lambda}. \quad (6.3)$$

Iz ovog je izraza očita ovisnost o p i ϕ' preko $\Pi_{\lambda}(k, k') = \frac{m^2}{\hbar^2} |\vec{v}' - \vec{v}|^2 |m_{\lambda}(k, k')|^2$. Za male vrijednosti valnog vektora q Fourierove komponente mogu se razviti u red:

$$V(|\vec{q} + \vec{G}|) = V(G) + \vec{q} \hat{G} V'(G), \quad V'(G) = \frac{dV(x)}{dx}.$$

Nadalje, koristeći izraz

$$\vec{v}' - \vec{v} = \frac{\hbar}{m} (\vec{q} - \vec{G}), \quad (6.4)$$

vidimo da će $\Pi_{\lambda}(k, k')$ biti polinom četvrtog stupnja u argumentu q pa ga onda možemo rastaviti po svim potencijama i integrirati svaki član posebno. U skladu s time i izraz (6.3) rastavljamo na članove $S_{\lambda}^{(n)}$ gdje n označava potenciju. Ukoliko se raspišu svi članovi može se vidjeti da su oni oblika $q^n (\vec{q} \vec{G})^m$. Pomoću adicijskog teorema može se pokazati da vrijedi:

$$\hat{q} \cdot \hat{G} = \cos\chi \cos\psi + \cos\phi' \sin\chi \sin\psi. \quad (6.5)$$

Do prvog reda u q/k_F kutove možemo pisati na sljedeći način:

$$\cos\chi = \frac{G}{2k_F} \quad (6.6)$$

$$\cos\psi = \frac{p}{q} \quad (6.7)$$

gdje je $\mathbf{p} = \mathbf{q}_0 - \mathbf{k}_F$. Uzmimo sada slučaj kada je $m = 2$ i integrirajmo izraz:

$$\iint dS dS' [1 - (\hat{q} \cdot \hat{G})^2] \left(\sinh \frac{1}{2} \beta \hbar \omega \right)^{-2}. \quad (6.8)$$

Prije svega obavimo integraciju po kutu φ' :

$$\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi' (\hat{q} \cdot \hat{G})^2 = \cos^2\chi \frac{p^2}{q^2} + \frac{1}{2} \sin^2\chi \left(1 - \frac{p^2}{q^2} \right), \quad (6.9)$$

a zatim integrirajmo ovo parcijalno po varijabli p . Imamo:

$$\begin{aligned} \int_{-q_2}^{R_D} dp \int_{|p|}^{R_D} q dq \left(\frac{p^2}{q^2} \right) \\ = \frac{1}{3} q_2^3 \int_{q_2}^{R_D} \frac{dq}{q} + \frac{1}{3} \left(\int_0^{R_D} q^2 dq + \int_0^{q_2} q^2 dq \right). \end{aligned} \quad (6.10)$$

Uvrštavanjem svega ovoga u (6.8) dobiva se rezultat iz kojega se odmah mogu iščitati temperaturne ovisnosti. Slijedi, iz (6.8), (6.9) i (6.10):

$$\begin{aligned} \frac{8\pi^2 k_F^2}{G} \left[\frac{2}{3} \left(\int_0^{R_D} q^2 dq + \int_0^{q_2} q^2 dq \right) \right. \\ \left. + \left(1 - \frac{1}{2} \sin^2\chi \right) q_2 \int_{q_2}^{R_D} q dq \right. \\ \left. - \frac{1}{3} \left(\cos^2\chi - \frac{1}{2} \sin^2\chi \right) q_2^3 \int_{q_2}^{R_D} \frac{dq}{q} \right] \left(\sinh \frac{1}{2} \beta \hbar \omega \right)^{-2} \\ = \frac{8\pi^2 k_F^2}{G} \frac{4}{3} \int_0^{R_D} q^2 dq \left(\sinh \frac{1}{2} \beta \hbar \omega \right)^{-2} P_2 \left(\frac{\theta_2}{T}, \frac{\theta_D}{T} \right). \end{aligned} \quad (6.11)$$

Funkcija $P_2 \left(\frac{\theta_2}{T}, \frac{\theta_D}{T} \right)$ definirana je na sljedeći način:

$$P_2(x, y) = \frac{1}{2} + \frac{3}{2\pi^2} \int_0^y \frac{z dz \min(z, x)}{4 \sinh^2 \frac{1}{2} z}. \quad (6.12)$$

Izraz (6.11) proporcionalan je T^3 na niskim temperaturama dok je $S_\lambda^{(2)}$, $\lambda = T$, proporcionalan T^2 . Glavni doprinosi ukupnom otporu dolaze od članova $S^{(0)}$ i $S^{(2)}$ dok su ostali puno manji. U ovoj analizi nisu uračunati efekti distorzije fermijeve plohe.

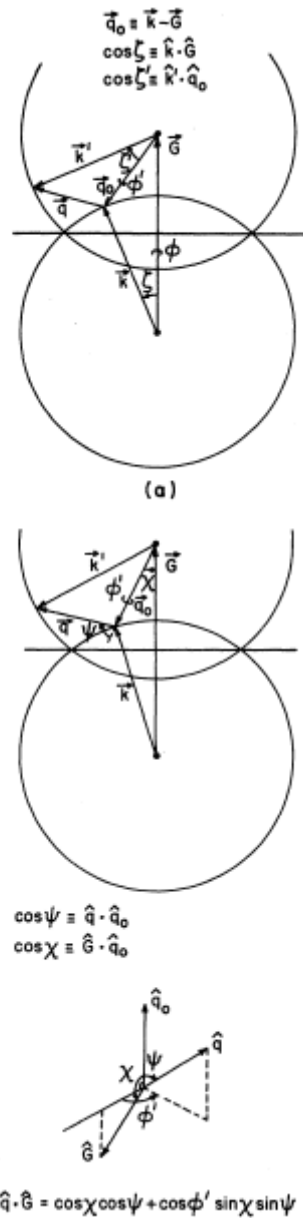
Na osnovu ovog izraza slijedi formula za kvadratni doprinos:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S^{(0)} = \frac{2\pi^2 V^2(G)}{3 \hbar k_B} \left(\frac{G}{q_D} \right)^3 \left(\frac{T}{\theta_{DL}} \right)^2 \left[\frac{1}{3} + \frac{2}{3} \left(\frac{\theta_{DL}}{\theta_{DT}} \right)^3 \right]. \quad (6.13)$$

Nadalje, doprinos T^4 je:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S^{(2)} = \frac{4}{15} \frac{24\pi^4}{90} \frac{G}{q_D} \left(\frac{T}{\theta_{DT}} \right)^4 \frac{[GV']^2}{\hbar k_B \theta_{DT}} \times \left[1 - \frac{4V(G)}{GV'} + \frac{5}{2} \left(\frac{V(G)}{GV'} \right)^2 \right]. \quad (6.14)$$

Na osnovu ova dva izraza izračunati su koeficijenti iz tablice 3. koji su korišteni također i u 4.6 te 4.5 odjeljcima.



Slika 19. Varijable angularne integracije uz dodatak 6.1[5]

6.2 Probna funkcija[5]

Anizotropnost umklapp procesa u odnosu na normalne brani nam korištenje funkcije (4.4) kao probne funkcije u proračunu otpornosti za Al i In. Međutim, njeno korištenje može biti opravdano ukoliko se radi o uzorcima sa većom koncentracijom nečistoća pošto tada relaksacija postaje više izotropna te RTA aproksimacija postaje dovoljno dobra[5]. Dakle, koristimo funkciju oblika $\psi_0 = \vec{v}\hat{E}$. Gledajući varijacijsku jednadžbu

$$\rho \leq \frac{\langle \Phi, P\Phi \rangle}{\{\langle \Phi, X(E=1) \rangle\}^2}$$

ukoliko za Φ uzmemo baš rješenje jednadžbe $X = P\Phi$ imamo jednakost. Naša probna funkcija ipak nije rješenje ove jednadžbe. Kada bismo za probnu funkciju uzeli egzaktno rješenje povezano sa operatorom raspršenja umklapp procesa za relativno čiste uzorke u kojima je umklapp raspršenje dominantno svakako bi vrijedilo:

$$\rho_U(\psi_0) > \rho_U(\psi_U) \quad (6.15)$$

pošto bi probna funkcija ψ_U bila puno bolja ocjena od funkcije ψ_0 . Dakle, uvrštavanjem umklapp funkcije umjesto one za nečistoće smanjili smo doprinos umklapp mehanizma ali istovremeno povećali doprinos raspršenja na nečistoćama. Međutim, pošto umklapp doprinos zaista je najveći doprinos, njegovo smanjenje daleko je veće od povećanja preostalih mehanizama. Sve skupa tada vrijedi:

$$\rho(\psi_U) < \rho(\psi_0). \quad (6.16)$$

Ukoliko sada uzmemo da je rješenje sa umklapp funkcijom ψ_U zapravo bliže onome za čisti metal a rješenje ψ_0 bliže onome za nečisti uzorak možemo zaključiti da vrijedi:

$$\rho_{pure} < \rho_{dirt} - \rho_{imp}. \quad (6.17)$$

Svakako treba rezultate proračuna u kojima se koristila probna funkcija ψ_0 usporediti sa eksperimentalnim rezultatima koji odgovaraju $\rho_{dirt} - \rho_{imp}$ a ne sa onima koji odgovaraju mjerenjima na čistim uzorcima.

6.3 Fermijevo zlatno pravilo[9]

Vremenska evolucija kvantnog sistema određena je Schrödingerovom jednadžbom. Ukoliko opišemo vremenski zavisnu valnu funkciju preko djelovanja operatora vremenske evolucije $\hat{S}(t)$,

$$\psi(r, t) = \hat{S}(t)\psi(r, 0), \quad (6.18)$$

vidimo da, uvrstivši to u Schrodingerovu jednadžbu, dobivamo za operator vremenske evolucije izraz:

$$i\hbar \frac{\partial \hat{S}}{\partial t} - H\hat{S} = 0. \quad (6.19)$$

Rješenje je, naravno, u eksponencijalnom obliku:

$$\hat{S} = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}. \quad (6.20)$$

Operator možemo razviti u red, baš kao i funkciju $\psi(r, 0)$, i to po vlastitim stanjima Hamiltonijana:

$$H\psi_n = E_n\psi_n. \quad (6.21)$$

Imamo stoga:

$$\psi(r, t) = \hat{S}\psi(r, 0) = \sum_n a_n \hat{S}\psi_n = \sum_n a_n \sum_k \frac{1}{k!} \left(\frac{-i}{\hbar}\hat{H}t\right)^k \psi_n = \sum_n a_n e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t}.$$

Razvijemo li istu tu funkciju po stanjima nekog operatora \hat{L} imamo:

$$\psi(r, t) = \sum_n b_n(t)\varphi_n(r) \sum_n \hat{S}b_n(0)\varphi_n(r). \quad (6.22)$$

Pomnožimo li ovo sa φ_m^* i integriramo dobivamo:

$$b_m(t) = \sum_n S_{mn}b_n(0) \quad (6.23)$$

$$S_{mn} = \int \varphi_m^* \hat{S}\varphi_n. \quad (6.24)$$

Ukoliko je sistem bio pripremljen baš u stanju n tada vrijedi $b_n(0) = 1$, te za matrični element imamo:

$$b_m = S_{mn}. \quad (6.25)$$

Čini se da je matrični element S_{mn} operatora vremenske evolucije u biti amplituda prijelaza iz stanja n u stanje m . Vremenski zavisna smetnja očito će uzrokovati prijelaze sistema. Tretiramo ju preko vremenski zavisnog računa smetnje. Schrodingerova jednadžba našeg problema je:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = H_0\psi + V(r, t)\psi. \quad (6.26)$$

Problem smo separirali na vremenski nezavisni dio H_0 i vremenski zavisni $V(r, t)$. Definirajmo vlastite funkcije operatora H_0 :

$$H_0\psi_k = E_k\psi_k. \quad (6.27)$$

Za vremenski ovisna rješenja problema možemo pisati:

$$\psi_k(r, t) = \psi_k(r)e^{-\frac{i}{\hbar}E_k t}. \quad (6.28)$$

Ovo je potpuni skup pa se i rješenja početne jednadžbe mogu prikazati preko tog skupa:

$$\psi(r, t) = \sum_k a_k(t)\psi_k(r)e^{-\frac{i}{\hbar}E_k t}. \quad (6.29)$$

Nakon uvrštavanja u početnu jednadžbu i množenja stanjem ψ_m^* imamo rezultat:

$$\begin{aligned} i\hbar \sum_k \frac{da_k}{dt} \psi_m^* \psi_k e^{-\frac{i}{\hbar}(E_k - E_m)t} \\ = \sum_k a_k(t) \psi_m^* V \psi_k e^{-\frac{i}{\hbar}(E_k - E_m)t}. \end{aligned} \quad (6.30)$$

Uz odgovarajuće pokrate možemo ovo ljepše zapisati[9]:

$$i\hbar \frac{da_m}{dt} = \sum_k a_k(t) V_{mk}(t) e^{i\omega_{mk}t}, \quad (6.31)$$

$$\langle \psi_m | \psi \rangle = a_m e^{-\frac{i}{\hbar}E_m t}. \quad (6.32)$$

Ukoliko smo sistem pripremili u stanju ψ_n tada je ovo u biti vjerojatnost prijelaza u neko stanje ψ_m :

$$W_{mn}(t) = |a_m(t)|^2. \quad (6.33)$$

Sada nam preostaje odrediti koeficijente a_k . Ovaj problem riješiti ćemo aproksimativno i na neki način rekurzivno uvrštavajući u naše jednadžbe probne koeficijente. Prvi korak je uvrštavanje koeficijenata oblika:

$$a_k^0(t) = \delta_{nk}. \quad (6.34)$$

Imamo sada:

$$i\hbar \frac{da_n^1}{dt} = V_{nn}(t) e^{i\omega_{nn}t}. \quad (6.35)$$

Ovaj postupak možemo nastavljati do po volji visokog stupnja točnosti odnosno reda. Nama je dovoljan i prvi red računa. Za koeficijente se u prvom redu na kraju dobije rješenje:

$$a_m^1 = \frac{2\pi}{i\hbar} V_{mn}(\omega_{mn}). \quad (6.36)$$

Za vjerojatnost prijelaza iz toga slijedi:

$$W_{mn}(t) = \frac{4\pi^2}{\hbar^2} |V_{mn}(\omega)|^2 \text{ za } t \geq T. \quad (6.37)$$

Ovdje je interval $[0, T]$ vrijeme trajanja perturbacije. Ukoliko umjesto diskretnog spektra imamo i kontinuirani izvod se nešto razlikuje te se ukazuje potreba za definiranjem gustoće stanja u energiji. Ovdje ćemo samo napisati glavni rezultat:

$$\frac{dW_{\beta \rightarrow B}}{dt} = w_{\beta \rightarrow B} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{\alpha\beta}|^2 \rho_\alpha(E), \quad (6.38)$$

gdje je $\rho_\alpha(E)$ gustoća stanja. Upravo ovaj izraz poznat je pod nazivom Fermijevo zlatno pravilo. To je vjerojatnost raspršenja po jedinici vremena koju, kao što smo postulirali, povezujemo sa recipročnom vrijednošću relaksacijskog vremena τ .

6.4 Fononi[1]

Neka je općenito hamiltonijan sistema:

$$H = \sum \frac{p_l^2}{2m} + V(x_1, x_2, \dots, x_l, \dots). \quad (6.39)$$

Uzmimo jednodimenzionalnu rešetku sa po jednim atomom u bazi. Čitava rešetka može se opisati izrazom:

$$\vec{l} = l\hat{a}. \quad (6.40)$$

Ovdje je \hat{a} jedinični vektor baze u direktnom prostoru. Pretpostavimo da svaki atom međudjeluje samo sa svoja dva prva susjeda. Tada možemo za kristalni potencijal pisati:

$$V(x_1, \dots, x_N) = \sum_l f(x_{l+1} - x_l). \quad (6.41)$$

Koordinate x_l općenite su koordinate položaja atoma u nekom trenutku dok za pomake van položaja ravnoteže pišemo:

$$\eta_l = x_l - l\hat{a}. \quad (6.42)$$

Ove koordinate ćemo od sada i koristiti. Za početak razvijmo kristalni potencijal u Taylorov red oko nule do kvadratnog člana:

$$V(\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_N) = V_0 + \frac{1}{2} \sum \eta_l \eta_{l'} \frac{\partial^2 V}{\partial \eta_l \partial \eta_{l'}} + \dots \quad (6.43)$$

Uočimo da ovdje nema člana sa prvom derivacijom. To je zato jer je ona za položaj ravnoteže jednaka nuli. Ovaj izraz možemo zapisati i ovako:

$$V = V_0 + \frac{1}{2} \sum_l g(\eta_{l+1} - \eta_l)^2, \quad (6.44)$$

i to je naša harmonička aproksimacija kojom dolazimo do opisa sistema preko skupa nezavisnih harmoničkih oscilatora. U kvantnoj mehanici vrijede fundamentalne komutacijske relacije između operatora položaja i impulsa:

$$[\eta_l, p_l] = i\hbar\delta_{ll'}. \quad (6.45)$$

Pristupimo sada pronalaženju vlastitih stanja i vlastitih vrijednosti hamiltonijana. Od velike pomoći nam je opet translacijska simetrija kristala kao i zatvaranje lanca u prsten tj. uvođenje cikličkih rubnih uvjeta. Jasno je da su fizikalni uvjeti na svakom čvoru rešetke jednaki jer se svaki čvor nalazi u identičnoj okolini. Neka sad postoji vlastita funkcija koja opisuje stanje kristala. Jasno je da će i funkcija čije su koordinate ciklički zamijenjene također biti vlastita funkcija i to iste energije. To se može ovako pokazati:

$$E[\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_N] = H(\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_2)[\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_N]. \quad (6.46)$$

Pošto je hamiltonijan invarijantan na cikličku zamjenu koordinata onda imamo:

$$E[\eta_{l+1}, \eta_{l+2}, \dots, \eta_{l+N}] = H(\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_2)[\eta_{l+1}, \eta_{l+2}, \dots, \eta_{l+N}]. \quad (6.47)$$

Postoje, dakle, dvije mogućnosti: ili je sustav N-struko degeneriran ili su sve ove funkcije identične. Ukoliko se radi o istim fizikalnim stanjima valne funkcije smiju se razlikovati najviše za fazni faktor. Neka je taj faktor takav da vrijedi:

$$[\eta_2, \eta_3, \dots, \eta_1] = e^{iq}[\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_N]. \quad (6.48)$$

Naravno, onda za cikličku zamjenu koju smo proveli N puta vrijedi:

$$[\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_N] = e^{iqN}[\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_N] \Rightarrow q = \frac{2\pi n}{N}. \quad (6.49)$$

Ovo nas podsjeća na valni vektor elektrona u kristalu ali za razliku od tog valnog vektora za koji smo rekli da ga možemo reducirati na prvu Brillouinovu zonu ipak imajući na umu da ima smisla koristiti i vrijednosti izvan te zone, za veličinu q to ipak ne vrijedi, to jest, zaista nema smisla uvoditi vrijednosti koje su izvan intervala $[-\pi, \pi]$. Pogledajmo sada koja funkcija može zadovoljiti naše zahtjeve. To mora biti linearna funkcija a lako se vidi da može biti ovog oblika:

$$\eta_q = c(e^{iq} + e^{i2q} + \dots + e^{iNq}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l \eta_l e^{iq l} \quad (6.50)$$

Ideja je da su upravo ovakvi koeficijenti, u biti operatori, normalne koordinate našeg sustava. Originalne pomake možemo zapisati preko novih koordinata ovako:

$$\eta_l = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_q \eta_q e^{-iq l}. \quad (6.51)$$

Kako bi naš prijelaz na normalne koordinate bio potpun potrebno je definirati i skup operatora momenta konjugiranih normalnim koordinatama položaja. Točne komutacijske relacije dobiju se za ovako definirane impulse:

$$\beta_q = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l p_l e^{-iq l}. \quad (6.52)$$

Sada možemo odmah napisati hamiltonijan u novim koordinatama:

$$H = \frac{1}{2m} \sum_q \beta_q \beta_{-q} + g \sum_q \eta_q \eta_{-q} (1 - \cos q). \quad (6.53)$$

Ovaj prikaz hamiltonijana preko novih razvezanih koordinata daleko je jednostavniji ali postoji još jedan korak koji možemo učiniti a to je druga kvantizacija harmoničkog oscilatora pomoću koje se stanje oscilatora prikazuje kompaktno preko operatora stvaranja i uništenja. Iz gornje jednadžbe vidimo da će za frekvencije modova vrijediti:

$$\nu_q = \sqrt{\{2g(1 - \cos q)/m\}} \quad (6.54)$$

Definicija ovih operatora je jednostavna linearna kombinacija operatora impulsa i pomaka β_q i η_q :

$$a_q = \sqrt{\frac{1}{2m\nu_q \hbar}} \beta_q - i \sqrt{\frac{g(1 - \cos q)}{\nu_q \hbar}} \eta_q^*. \quad (6.55)$$

Ovo je operator uništenja za koji se definira a_q^* kao operator stvaranja. Kao što znamo ovi operatori stvaraju i uništavaju kvante pobude titrajućeg sistema čija je energija definirana ovako:

$$E = \sum_q \left(n_q + \frac{1}{2} \right) \hbar \nu_q. \quad (6.56)$$

Ovdje je n_q operator broja čestica za koji vrijedi:

$$n_q = a_q^* a_q . \quad (6.57)$$

Vlastita stanja hamiltonijana ujedno su i vlastita stanja operatora broja čestica. Zaključujemo da se vibracijsko stanje kristala može prikazati putem normalnih modova koji su nezavisni te ekvivalentni jednostavnim harmoničkim oscilatorima. Sve ove zaključke možemo generalizirati na trodimenzionalnu rešetku gdje će se kao dodatni modovi pojaviti između ostaloga i prostorni stupnjevi slobode.

7 Literatura

- [1] Zimman, J.M., *Electrons and Phonons: The Theory of Transport Phenomena in Solids*, Oxford University Press, Oxford, 1960.
- [2] Kittel, Charles, *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley and Sons Inc., New York, 1996.
- [3] N.E.Hussey, Normal State Properties, *Handbook of High Temperature Superconductivity*, edited by J.Robert Schrieffer and James S.Brooks, Springer Science and Business Media, New York, 2007.
- [4] A.E.Dubinov and A.A.Dubinova, Exact Integral-Free Expressions for the Integral Debye Functions, *Technical Physics Letters*, 2008., Vol.34, No.12, pp. 999-1001
- [5] W.E.Lawrence and J.W.Wilkins, Umklapp Electron-Phonon Scattering in the Low Temperature Resistivity of Polyvalent Metals, *Physical Review B*, Vol.6, No.12, 4471-4473, 15. december 1972.
- [6] James C. Garland and R. Bowers, Observations of a Quadratic Temperature Dependence in the Low Temperature Resistivity of Simple Metals, *Phys. kondens. materie* 38-41, 1969.
- [7] Philip B. Allen, Boltzmann Theory of Resistivity of Metals, *Quantum Theory of Real Metals*, edited by P.P. Chelekowsy and S.G. Lonie, Chapter 17, pp.219-250, Kluwer, Boston, 1996.
- [8] Neil W. Ashcroft and N. David Mermin, *Solid State Physics*, Cornell University, Saunders College Publishing, 1976.
- [9] Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu, Frank Laloe, *Quantum Mechanics Vol.2*, Wiley-Vch, 1977.
- [10] Jenő Sólyom, *Fundamentals of the Physics of Solids: Vol.1, Structure and Dynamics*, Springer-Verlag, 2007.
- [11] Jenő Sólyom and Attila Piróth, *Fundamentals of the Physics of Solids: Vol.2, Electronic Properties*, Springer-Verlag, 2009

