

Semiklassinen johtavuusmalli

Metalleissa vastus aiheutuu virrankuljettajien törmäyksistä, joita karakterisoi relaksaatioaika τ . Oletetaan, että

- infinitesimaalisella aikavälillä dt elektronin törmäystodennäköisyys on dt/τ (kuten Druden mallissakin).
- relaksaatioaika τ riippuu elektronin vyöindeksistä n ja elektronin paikasta faasiavaruudessa, ts.

$$\tau = \tau_n(\mathbf{r}, \mathbf{k}).$$

Määritellään jakaumafunktio $g_n(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$ siten, että vyöllä n hetkellä t faasiavaruuden tilavuudessa $d\mathbf{r} d\mathbf{k}$ pisteen $(\mathbf{r}, \mathbf{k})$ ympäristössä olevien elektronien lukumäärä on $g_n(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) d\mathbf{r} d\mathbf{k} / 4\pi^3$. Termisessä tasapainossa jakaumafunktio redusoituu Fermi-distributiofunktioksi $f(\mathcal{E}_n(\mathbf{k}))$, missä

$$f(\mathcal{E}) = \frac{1}{e^{(\mathcal{E}-\mu)/k_B T} + 1}.$$

Jakautumafunktion lasku

Jakaumafunktiosta oletamme, että

1. elektronin törmäyksen jälkeinen distributiofunktio on täysin riippumaton törmäystä välittömästi edeltävästä jakaumasta $g_n(\mathbf{r}, \mathbf{k})$. Törmäyksessä elektroni siis unohtaa kaiken sen tiedon, joka sillä mahdollisesti oli termisestä epätasapainosta.
2. jos elektronin jakauma pisteen $\mathbf{r}$ ympäristössä paikallisessa lämpötilassa $T(\mathbf{r})$ noudattaa tasapainodistributiota

$$\begin{aligned} g_n(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) &= g_n^0(\mathbf{r}, \mathbf{k}) \\ &= \frac{1}{e^{(\mathcal{E}_n(\mathbf{k}) - \mu(\mathbf{r}))/k_B T(\mathbf{r})} + 1}, \end{aligned}$$

niin törmäykset eivät muuta jakaumafunktion muotoa. Törmäykset siis pitävät yllä paikallista termistä tasapainoa.

Jakautumafunktion differentiaali $dg_n(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$ esittää niitä elektroneja, jotka törmättyään hetkellä t ovat aikavälillä dt sironneet pisteen $\mathbf{r}$ ympäristöön. Huomataan, että

- dg ei riipu jakaumafunktion yksityiskohtaisesta muodosta (oletus 1). Se voidaan niin ollen määrittää mitä tahansa jakaumaa käyttäen.
- koska tasapainojakauman muoto ei muutu törmäyksissä (oletus 2), yksinkertaisin tapa suureen dg määrittämiseksi on käyttää jakaumaa $g_n^0(\mathbf{r}, \mathbf{k})$.
- vyöllä n paikan $\mathbf{r}$ läheisyydessä olevista aaltovektorin $\mathbf{k}$ omaavista elektroneista aikavälillä dt siroavien osuus on $dt/\tau_n(\mathbf{r}, \mathbf{k})$.

- jotta tasapainojakauma säilyisi törmäyksistä huolimatta muuttumattomana, täytyy vyöllä n sironneiden elektronien lukumäärän olla sama kuin vyöltä sironneiden elektronien lukumäärä.

Saamme siis relaation

$$dg_n(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) = \frac{dt}{\tau_n(\mathbf{r}, \mathbf{k})} g_n^0(\mathbf{r}, \mathbf{k}). \quad (1)$$

Vyöllä n faasiavaruuden pisteen $(\mathbf{r}, \mathbf{k})$ lähistöllä tilavuudessa $d\mathbf{r} d\mathbf{k}$ hetkellä t olevien elektronien lukumäärä on

$$dN = g_n(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) \frac{d\mathbf{r} d\mathbf{k}}{4\pi^3}. \quad (2)$$

Olkoon $(\mathbf{r}_n(t'), \mathbf{k}_n(t'))$ se vyöhön n liittyvien semiklassisten liikeyhtälöiden ratkaisu, joka hetkellä $t = t'$ kulkee pisteen $(\mathbf{r}, \mathbf{k})$ kautta:

$$\mathbf{r}_n(t) = \mathbf{r}, \quad \mathbf{k}_n(t) = \mathbf{k}.$$

Jaetaan hetkellä t pisteen $(\mathbf{r}, \mathbf{k})$ ympäristössä tilavuudessa $d\mathbf{r} d\mathbf{k}$ vyöllä n olevat dN elektronia ryhmiin sen mukaan, milloin ne viimeksi törmäsivät:

- Semiklassisten liikeyhtälöiden perusteella elektroni, jonka viimeinen hetkeä t edeltävä törmäys sattui aikavälillä $(t', t' + dt')$, on peräisin pisteen $(\mathbf{r}_n(t'), \mathbf{k}_n(t'))$ ympäristön tilavuuselementistä $d\mathbf{r}' d\mathbf{k}'$.
- Relaksaatioaika-aproksimaation mukaan pisteen $(\mathbf{r}_n(t'), \mathbf{k}_n(t'))$ tilavuuselementistä $d\mathbf{r}' d\mathbf{k}'$ aikana dt' sironneiden elektronien lukumäärä on

$$dN' = \frac{dt'}{\tau_n(\mathbf{r}_n(t'), \mathbf{k}_n(t'))} g_n^0(\mathbf{r}_n(t'), \mathbf{k}_n(t')) \frac{d\mathbf{r}' d\mathbf{k}'}{4\pi^3}.$$

- Liouvillen teoreeman mukaan (semi)klassiset liikeyhtälöt säilyttävät faasiavaruuden tilavuuden, joten

$$d\mathbf{r}' d\mathbf{k}' = d\mathbf{r} d\mathbf{k},$$

ja siis

$$dN' = \frac{dt'}{\tau_n(\mathbf{r}_n(t'), \mathbf{k}_n(t'))} g_n^0(\mathbf{r}_n(t'), \mathbf{k}_n(t')) \frac{d\mathbf{r} d\mathbf{k}}{4\pi^3}.$$

- Osa elektroneista dN' siroaa ennen hetkeä t . Olkoon $P_n(\mathbf{r}, \mathbf{k}; t, t')$ todennäköisyys sille, että elektroni ei siroa aikavälillä (t, t') . Elektroneista dN' päätyy siis

$$\begin{aligned} &\frac{dt'}{\tau_n(\mathbf{r}_n(t'), \mathbf{k}_n(t'))} \\ &\times g_n^0(\mathbf{r}_n(t'), \mathbf{k}_n(t')) P_n(\mathbf{r}, \mathbf{k}; t, t') \frac{d\mathbf{r} d\mathbf{k}}{4\pi^3}. \end{aligned}$$

kappaletta hetkellä t pisteen $(\mathbf{r}, \mathbf{k})$ tilavuuselementtiin $d\mathbf{r} d\mathbf{k}$.

Jokainen elektroneista dN on peräisin jostakin viimeisestä siroonnasta, ts.

$$dN = \frac{d\mathbf{r} d\mathbf{k}}{4\pi^3} \int_{-\infty}^t \frac{dt' g_n^0(\mathbf{r}_n(t'), \mathbf{k}_n(t')) P_n(\mathbf{r}, \mathbf{k}; t, t')}{\tau_n(\mathbf{r}_n(t'), \mathbf{k}_n(t'))}.$$

Vertaamalla tätä lausekkeeseen (2) saadaan

$$g_n(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) = \int_{-\infty}^t \frac{dt' g_n^0(\mathbf{r}_n(t'), \mathbf{k}_n(t')) P_n(\mathbf{r}, \mathbf{k}; t, t')}{\tau_n(\mathbf{r}_n(t'), \mathbf{k}_n(t'))}.$$

Käytetään lyhyiden vuoksi merkintöjä

$$\begin{aligned} g(t) &= g_n(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) \\ g^0(t') &= g_n^0(\mathbf{r}(t'), \mathbf{k}(t')) \\ \tau(t') &= \tau_n(\mathbf{r}(t'), \mathbf{k}(t')) \\ P(t, t') &= P_n(\mathbf{r}, \mathbf{k}; t, t'). \end{aligned}$$

Distribuutiofunktio voidaan nyt kirjoittaa muotoon

$$g(t) = \int_{-\infty}^t \frac{dt'}{\tau(t')} g^0(t') P(t, t').$$

Tarkastellaan niitä vyön n elektroneja, joiden liikeradat hetkellä t kulkevat pisteen $(\mathbf{r}, \mathbf{k})$ kautta. Funktio $P(t, t')$ ilmoittaa, mikä on niiden elektronien osuus, jotka eivät törmää aikavälillä (t', t) . Koska aikavälillä $(t', t' + dt')$ törmäyksen todennäköisyys on $dt'/\tau(t')$, vähenee P tällä samalla aikavälillä kuten

$$P(t, t') = P(t, t' + dt') \left[1 - \frac{dt'}{\tau(t')} \right].$$

Tästä saadaan todennäköisyydelle differentiaaliyhtälö

$$\frac{\partial}{\partial t'} P(t, t') = -\frac{P(t, t')}{\tau(t')}.$$

Reunaehdon

$$P(t, t) = 1$$

toteuttava ratkaisu on

$$P(t, t') = e^{-\int_{t'}^t d\bar{t}/\tau(\bar{t})}.$$

Sijoittamalla differentiaaliyhtälö distribuutiofunktion lausekkeeseen saadaan

$$g(t) = \int_{-\infty}^t dt' g^0(t') \frac{\partial}{\partial t'} P(t, t').$$

Kun integroidaan osittain ja huomataan, että jokainen elektroni siroaa joskus, ts. $P(t, -\infty) = 0$, saadaan distribuutiofunktiolle lauseke

$$g(t) = g^0(t) - \int_{-\infty}^t dt' P(t, t') \frac{d}{dt'} g^0(t').$$

Distribuutiofunktio $g(t)$ on siis tasapainojakauman funktio $g^0(t)$ plus korjaustermi.

Tasapainojakauma $g^0(t)$ oli

$$g_n^0(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \frac{1}{e^{(\mathcal{E}_n(\mathbf{k}) - \mu(\mathbf{r}))/k_B T(\mathbf{r})} + 1}.$$

Sen aikariippuvuus on siis termeissä $\mathcal{E}_n(\mathbf{k}_n(t'))$, $T(\mathbf{r}_n(t'))$ ja $\mu(\mathbf{r}_n(t'))$, joten

$$\begin{aligned} \frac{dg^0(t')}{dt'} &= \frac{\partial g^0}{\partial \mathcal{E}_n} \nabla_{\mathbf{k}} \mathcal{E}_n \cdot \frac{d\mathbf{k}_n}{dt'} + \frac{\partial g^0}{\partial T} \nabla_{\mathbf{r}} T \cdot \frac{d\mathbf{r}_n}{dt'} \\ &\quad + \frac{\partial g^0}{\partial \mu} \nabla_{\mathbf{r}} \mu \cdot \frac{d\mathbf{r}_n}{dt'}. \end{aligned}$$

Semiklassisten liikeyhtälöiden mukaan on

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{r}_n}{dt'} &= \mathbf{v}_n(\mathbf{k}_n) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} \mathcal{E}_n \\ \hbar \frac{d\mathbf{k}_n}{dt'} &= -e \left[\mathbf{E}(\mathbf{r}_n, t') + \frac{1}{c} \mathbf{v}_n(\mathbf{k}_n) \times \mathbf{H}(\mathbf{r}_n, t') \right]. \end{aligned}$$

Nyt

$$\nabla_{\mathbf{k}} \mathcal{E}_n \cdot \frac{d\mathbf{k}_n}{dt'} = -e \mathbf{v} \cdot \left[\mathbf{E} + \frac{1}{c} \mathbf{v} \times \mathbf{H} \right] = -e \mathbf{v} \cdot \mathbf{E},$$

sillä nopeus $\mathbf{v}$ on kohtisuorassa Lorentz-voimaa $\mathbf{v} \times \mathbf{H}$ vastaan. Fermi-funktion

$$f(\mathcal{E}) = \frac{1}{e^{(\mathcal{E} - \mu)/k_B T} + 1}.$$

avulla jakauma g voidaan nyt kirjoittaa muotoon

$$\begin{aligned} g(t) &= g^0(t) + \int_{-\infty}^t dt' P(t, t') \\ &\quad \times \left[\left(-\frac{\partial f}{\partial \mathcal{E}} \right) \mathbf{v} \cdot \left(-e \mathbf{E} - \nabla \mu - \left(\frac{\mathcal{E} - \mu}{T} \right) \nabla T \right) \right]. \end{aligned}$$

Yksinkertaistuksia

1. Pieni sähkökenttä ja lämpötilagradientti

Oletetaan sähkökentän olevan niin heikon ja lämpötilagradientin niin pienen, että indusoituvan virran laskemiseksi on tarpeen ottaa huomioon vain näistä lineaarisesti riippuvat termit. Koska nämä esiintyvät jakaumafunktion $g(t)$ lausekkeessa jo eksplisiittisesti lineaarisina, ei kentän $\mathbf{E}$ tai gradientin ∇T riippuvuutta ole tarpeen enää ottaa mukaan todennäköisyyteen $P(t, t')$. Tämä voidaan siis laskea nollakentässä ja vakio­lämpötilassa.

2. Paikasta riippumaton kenttä, lämpötilagradientti ja relaksaatioaika

Distribuution $g(t)$ lausekkeen integrandi on nyt riippumaton paikkavektorista $\mathbf{r}_n(t')$. Ainoa ajasta t' riippuva suure on $\mathbf{k}_n(t')$ (mahdollisesti myös $\mathbf{E}$ ja ∇T), joka sekin riippuu ajasta vain, jos systeemiin vaikuttaa magneettikenttä. Fermifunktio f on sekin ajasta riippumaton, sillä se on ainoastaan magneettikentässä säilyvän liikevaktion $\mathcal{E}_n(\mathbf{k})$ funktio. Integrandin riippuvuus ajasta t' on siis pelkästään termeissä $P(t, t')$ ja $\mathbf{v}(\mathbf{k}_n(t'))$ (ja mahdollisesti kentässä $\mathbf{E}$ ja gradientissa ∇T).

3. Energiasta riippuva relaksaatioaika

Jos elektronien sironta riippuu merkittävästi aaltovektorista $\mathbf{k}$, niin koko relaksaatioaikamallin soveltuvuus on kyseenalaista. Siksi tässä mallissa usein oletetaan lisäksi, että τ riippuu aaltovektorista ainoastaan energian $\mathcal{E}_n(\mathbf{k})$ välityksellä. Koska $\mathcal{E}_n(\mathbf{k})$ säilyy

magnettikentässä, $\tau(t')$ ei riipu ajasta t' . Todennäköisyyden $P(t, t')$ lauseke voidaan nyt integroida:

$$P(t, t') = \exp \left(- \int_{t'}^t \frac{d\bar{t}}{\tau(\bar{t})} \right) = e^{-(t-t')/\tau(\mathcal{E}_n(\mathbf{k}))}.$$

Sijoittamalla tämä jakauman g lausekkeeseen saadaan

$$g(\mathbf{k}, t) = g^0(\mathbf{k}) + \int_{-\infty}^t dt' e^{-(t-t')/\tau(\mathcal{E}(\mathbf{k}))} \left(-\frac{\partial f}{\partial \mathcal{E}} \right) \times \mathbf{v}(\mathbf{k}(t')) \cdot \left[-e\mathbf{E}(t') - \nabla\mu(t') - \frac{\mathcal{E}(\mathbf{k}) - \mu}{T} \nabla T \right].$$

DC johtavuus

Jos magneettikenttä $\mathbf{H}$ on nolla, niin $\mathbf{k}(t')$ ei riipu ajasta t' . Sähkökentän ja lämpötilagradientin ollessa staattisia ja lämpötilan lisäksi paikasta riippumaton saadaan tällöin jakaumafunktioksi

$$g(\mathbf{k}) = g^0(\mathbf{k}) - e\mathbf{E} \cdot \mathbf{v}(\mathbf{k})\tau(\mathcal{E}(\mathbf{k})) \left(-\frac{\partial f}{\partial \mathcal{E}} \right).$$

Määritelmän mukaan $g(\mathbf{k})d\mathbf{r}d\mathbf{k}/4\pi^3$ oli tietyllä vyöllä pisteen $(\mathbf{r}, \mathbf{k})$ ympäristössä tilavuudessa $d\mathbf{r}d\mathbf{k}$ olevien elektronien lukumäärä. Paikassa $\mathbf{r}$ kyseisen vyön kontribuutio virtatiheyteen on siis

$$\mathbf{j} = -e \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \mathbf{v}(\mathbf{k})g(\mathbf{k}).$$

Virtatiheys riippuu siis lineaarisesti kentästä $\mathbf{E}$ ($g^0(\mathbf{k})$ on isotrooppinen, joten $\int g^0 \mathbf{v} d\mathbf{k} = 0$), ja voidaan kirjoittaa muotoon

$$\mathbf{j} = \sigma \cdot \mathbf{E}.$$

Kokonaisvirtatiheys saadaan summaamalla yli kaikkien osittain täytettyjen vöiden. Kirjoittamalla kokonaisvirtatiheys edelleen yo. muotoon johtavuustensori σ on summa

$$\sigma = \sum_n \sigma_n$$

eri vöitä vastaavista johtavuustensoreista

$$\sigma_n = e^2 \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \tau_n(\mathcal{E}_n(\mathbf{k})) \mathbf{v}_n(\mathbf{k}) \mathbf{v}_n(\mathbf{k}) \left(-\frac{\partial f}{\partial \mathcal{E}} \right)_{\mathcal{E}=\mathcal{E}_n(\mathbf{k})}.$$

Huom. 1. Tensori σ ei yleensä ole diagonaalinen, ts. virta ja sähkökenttä eivät ole yhdensuuntaisia. On kuitenkin helppo nähdä, että kuutiosymmetrisissä kiteissä virta ja indusoiva sähkökenttä ovat yhdensuuntaisia.

Huom. 2. Fermifunktion derivaatta on huomattavasti nolasta poikkeava aionastaan Fermipinnan $\mathcal{E}(\mathbf{k}) = \mathcal{E}_F$ läheisyydessä. Tämä on yhteensopiva sen aikaisemman havainnon kanssa, että täydet vyöt eivät kuljeta virtaa.

Huom. 3. Lämpötilan ollessa nolla Fermifunktio redusoituu askelfunktioksi ja sen derivaatta deltafunktioksi:

$$-\frac{\partial f}{\partial \mathcal{E}} = \delta(\mathcal{E} - \mathcal{E}_F).$$

Koska semiklassisten liikeyhtälöiden mukaan on

$$\mathbf{v}(\mathbf{k}) \left(-\frac{\partial f}{\partial \mathcal{E}} \right) = -\frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} f(\mathcal{E}(\mathbf{k})),$$

voidaan johtavuustensorin lausekkeessa integroida osittain:

$$\sigma = e^2 \tau(\mathcal{E}_F) \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3 \hbar} f(\mathcal{E}(\mathbf{k})) \nabla_{\mathbf{k}} \mathbf{v}(\mathbf{k}).$$

Koska f on askelfunktio $\theta(\mathcal{E}_F - \mathcal{E})$, integrointi ulottuu vain miehitettyjen tilojen yli. Efektiivinen massatensori määriteltiin kuten

$$\mathbf{M}^{-1}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} \mathbf{v}(\mathbf{k}).$$

Johtavuus voidaan siis kirjoittaa muotoon

$$\sigma = e^2 \tau(\mathcal{E}_F) \int_{\text{miehitetyt}} \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \mathbf{M}^{-1}(\mathbf{k}).$$

Koska $\mathbf{M}^{-1}$ on periodisen funktion gradientti, sen alkeiskopin yli laskettu integraali häviää. Voimme siis kirjoittaa myös

$$\sigma = e^2 \tau(\mathcal{E}_F) \int_{\text{miehittämättömät}} \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} (-\mathbf{M}^{-1}(\mathbf{k})).$$

Voidaan siis ajatella, että virtaa kuljettavatkin aukot, kunhan vaihdetaan efektiivisen massatensorin merkki.

Huom. 4. Jos $\mathbf{M}^{-1}$ on diagonaalinen, ts.

$$\mathbf{M}_{\mu\nu}^{-1} = \frac{1}{m^*} \delta_{\mu\nu}$$

ja riippumaton aaltovektorista $\mathbf{k}$, redusoituu johtavuus Druden mallin mukaiseksi lausekkeeksi

$$\sigma_{\mu\nu} = \frac{ne^2\tau}{m^*} \delta_{\mu\nu}.$$

AC johtavuus

Oletetaan, että sähkökentän aikariippuvuus on muotoa

$$\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}(\omega) e^{i\omega t}.$$

Distributiiofunktio on nyt

$$g(\mathbf{k}, t) = g^0(\mathbf{k}) + \int_{-\infty}^t dt' e^{-(t-t')/\tau(\mathcal{E}(\mathbf{k}))} \left(-\frac{\partial f}{\partial \mathcal{E}} \right) \times \mathbf{v}(\mathbf{k}(t')) \cdot \left[-e\mathbf{E}(\omega) e^{i\omega t'} - \nabla\mu(t') - \frac{\mathcal{E}(\mathbf{k}) - \mu}{T} \nabla T \right].$$

Jos magneettikenttä on nolla ja T ajasta ja paikasta riippumaton, saadaan jakaumaksi

$$g(\mathbf{k}) = g^0(\mathbf{k}) - \frac{e\mathbf{E}(\omega) \cdot \mathbf{v}(\mathbf{k})}{[1/\tau(\mathcal{E}(\mathbf{k})) - i\omega]} \left(-\frac{\partial f}{\partial \mathcal{E}} \right).$$

Johtavuus lasketaan aivan samoin kuin DC tapauksessakin. Vyön n kontribuutio johtavuuteen riippuu nyt frekvenssistä kuten

$$\begin{aligned} \sigma_n(\omega) &= e^2 \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \frac{\tau_n(\mathcal{E}_n(\mathbf{k})) \mathbf{v}_n(\mathbf{k}) \mathbf{v}_n(\mathbf{k})}{1 - i\omega\tau_n(\mathcal{E}_n(\mathbf{k}))} \\ &\quad \times \left(-\frac{\partial f}{\partial \mathcal{E}} \right)_{\mathcal{E}=\mathcal{E}_n(\mathbf{k})}. \end{aligned}$$

Tämä on sama kuin DC johtavuus jaettuna termillä $1 - i\omega\tau$.

Semiklassisen mallin paikkansapitävyys voidaan tarkistaa rajalla $\omega\tau \gg 1$. Mallin antama johtavuustensori on tällöin

$$\sigma_n(\omega) = -\frac{e^2}{i\omega} \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \mathbf{v}_n(\mathbf{k}) \mathbf{v}_n(\mathbf{k}) \left(-\frac{\partial f}{\partial \mathcal{E}} \right)_{\mathcal{E}=\mathcal{E}_n(\mathbf{k})}.$$

Kirjoittamalla jälleen $\hbar \mathbf{v}(\mathbf{k})(-\partial f/\partial \mathcal{E}) = -\nabla_{\mathbf{k}} f(\mathcal{E}(\mathbf{k}))$ ja integroimalla osittain saadaan johtavuuden komponenteiksi

$$\sigma_{\mu\nu}^{(n)}(\omega) = -\frac{e^2}{i\omega} \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} f(\mathcal{E}_n(\mathbf{k})) \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \mathcal{E}_n(\mathbf{k})}{\partial k_\mu \partial k_\nu}.$$

Ehto $\omega\tau \gg 1$ voidaan tulkita ehdoksi $\tau \rightarrow \infty$, ts. elektronit eivät törmäile. Toisaalta törmäyksettömässä tilanteessa on suhteellisen suoraviivaista laskea kvanttimekaanisesti ulkoisen sähkökentän aiheuttamat lineaariset korjaukset Blochin tiloihin. Kun korjatuissa Blochin tiloissa lasketaan virtaoperaattorin odotusarvot (pitäytyen vain sähkökentän lineaarisiin termeihin), päädytään johtavuustensorin kvanttimekaaniseen lausekkeeseen. Osoittautuu, että tämä on ekvivalentti semiklassisen tuloksen kanssa edellyttäen, että $\hbar\omega$ on pieni verrattuna kaikkien miehitettyjen vöiden energiarakoihin.

Terminen johtavuus

Tarkastellaan niin pientä kiinteän aineen aluetta, että lämpötilan T voidaan ajatella olevan siellä vakion. Tällä alueella lämpömäärän muutos on suoraan verrannollinen entropian muutokseen:

$$dQ = T dS.$$

Terminen virtatiheys $\mathbf{j}^q$ on siten lämpötilan ja entropiavirtatiheyden $\mathbf{j}^s$ tulo:

$$\mathbf{j}^q = T \mathbf{j}^s.$$

Termodynamiikan ensimmäisen pääsäännön mukaan on

$$T dS = dU - \mu dN.$$

Entropia-, energia- ja hiukkasvirtatiheyksille on siis vastaavasti voimassa

$$T \mathbf{j}^s = \mathbf{j}^\mathcal{E} - \mu \mathbf{j}^n.$$

Analogisesti varausvirtatiheyden

$$\mathbf{j} = \sum_n \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} (-e) \mathbf{v}_n(\mathbf{k}) g_n(\mathbf{k}),$$

kun elektronit kuljettavat varauksen $(-e)$ asemasta energiaa ($\mathcal{E}_n(\mathbf{k})$) tai lukumääräänsä (1), voidaan kirjoittaa

$$\begin{aligned} \mathbf{j}^\mathcal{E} &= \sum_n \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \mathcal{E}_n(\mathbf{k}) \mathbf{v}_n(\mathbf{k}) g_n(\mathbf{k}) \\ \mathbf{j}^n &= \sum_n \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \mathbf{v}_n(\mathbf{k}) g_n(\mathbf{k}). \end{aligned}$$

Sijoittamalla nämä termisen virtatiheyden lausekkeeseen saadaan

$$\mathbf{j}^q = \sum_n \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} [\mathcal{E}_n(\mathbf{k}) - \mu] \mathbf{v}_n(\mathbf{k}) g_n(\mathbf{k}).$$

Kun merkitään

$$\boldsymbol{\mathcal{E}} = \mathbf{E} + \frac{1}{e} \nabla \mu,$$

saadaan magneettikentässä $\mathbf{H} = 0$ ja tasaisessa sähkökentässä jakaumafunktiolle lauseke

$$\begin{aligned} g(\mathbf{k}) &= g^0(\mathbf{k}) + \tau(\mathcal{E}(\mathbf{k})) \left(-\frac{\partial f}{\partial \mathcal{E}} \right) \\ &\quad \times \mathbf{v}(\mathbf{k}) \cdot \left[-e\boldsymbol{\mathcal{E}} + \frac{\mathcal{E}(\mathbf{k}) - \mu}{T} (-\nabla T) \right]. \end{aligned}$$

Määritellään tensorit $\boldsymbol{\mathcal{L}}^{(\alpha)}$ siten, että

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\mathcal{L}}^{(\alpha)} &= \\ &= e^2 \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \left(-\frac{\partial f}{\partial \mathcal{E}} \right) \tau(\mathcal{E}(\mathbf{k})) \mathbf{v}(\mathbf{k}) \mathbf{v}(\mathbf{k}) (\mathcal{E}(\mathbf{k}) - \mu)^\alpha, \end{aligned}$$

ja matriisit $\mathbf{L}^{ij}$ siten, että

$$\begin{aligned} \mathbf{L}^{11} &= \boldsymbol{\mathcal{L}}^{(0)} \\ \mathbf{L}^{21} &= T \mathbf{L}^{12} = -\frac{1}{e} \boldsymbol{\mathcal{L}}^{(1)} \\ \mathbf{L}^{22} &= \frac{1}{e^2 T} \boldsymbol{\mathcal{L}}^{(2)}. \end{aligned}$$

Sekä varaus- että terminen virtatiheys voidaan kirjoittaa näiden matriisien avulla kuten

$$\begin{aligned} \mathbf{j} &= \mathbf{L}^{11} \boldsymbol{\mathcal{E}} + \mathbf{L}^{12} (-\nabla T) \\ \mathbf{j}^q &= \mathbf{L}^{21} \boldsymbol{\mathcal{E}} + \mathbf{L}^{22} (-\nabla T). \end{aligned}$$

Määrittelemällä apusuure

$$\boldsymbol{\sigma}(\mathcal{E}) = e^2 \tau(\mathcal{E}) \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \delta(\mathcal{E} - \mathcal{E}(\mathbf{k})) \mathbf{v}(\mathbf{k}) \mathbf{v}(\mathbf{k})$$

voidaan $\boldsymbol{\mathcal{L}}^{(\alpha)}$ kirjoittaa hieman yksinkertaisempaan muotoon

$$\boldsymbol{\mathcal{L}}^{(\alpha)} = \int d\mathcal{E} \left(-\frac{\partial f}{\partial \mathcal{E}} \right) (\mathcal{E} - \mu)^\alpha \boldsymbol{\sigma}(\mathcal{E}).$$

Huom. Metalleilla on $(-\partial f/\partial \mathcal{E}) = \delta(\mathcal{E} - \mathcal{E}_F)$ tarkkuudella $(k_B T/\mathcal{E}_F)^2$. Metallin DC johtavuus on siis samalla tarkkuudella $\boldsymbol{\sigma}(\mathcal{E}_F)$.

Tensori $\mathcal{L}^{(\alpha)}$ voidaan laskea soveltamalla *Sommerfeldin kehitelmää*

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} H(\mathcal{E}) f(\mathcal{E}) d\mathcal{E} \\ = \int_{-\infty}^{\mu} H(\mathcal{E}) d\mathcal{E} + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 H'(\mu) \\ + \frac{7\pi^4}{360} (k_B T)^4 H'''(\mu) + \mathcal{O}\left(\left(\frac{k_B T}{\mu}\right)^6\right) \end{aligned}$$

lausekkeeseen

$$\mathcal{L}^{(\alpha)} = \int d\mathcal{E} f(\mathcal{E}) \frac{d}{d\mathcal{E}} ((\mathcal{E} - \mu)^\alpha \sigma(\mathcal{E})).$$

Edelleen huomioidaan, että

- kemiallinen potentiaali toteuttaa ehdon $\mu \approx \mathcal{E}_F$.
- suure $(-\partial f / \partial \mathcal{E})$ poikkeaa merkittävästi nolasta vain alueella $\mathcal{O}(k_B T)$ energian $\mathcal{E} = \mu$ ympäristössä.
- tensoreissa $\mathcal{L}^{(1)}$ ja $\mathcal{L}^{(2)}$ esiintyvä tekijä saa niiden integrandit häviämään pisteessä $\mathcal{E} = \mu$.

Tällöin kertalukuun $(k_B T / \mathcal{E}_F)^2$ saakka saadaan matriiseille $\mathbf{L}$ lausekkeet

$$\begin{aligned} \mathbf{L}^{11} &= \sigma(\mathcal{E}_F) = \sigma \\ \mathbf{L}^{21} &= T \mathbf{L}^{12} = -\frac{\pi^2}{3e} (k_B T)^2 \sigma' \\ \mathbf{L}^{22} &= \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B^2 T}{e^2} \sigma, \end{aligned}$$

missä

$$\sigma' = \left. \frac{\partial \sigma(\mathcal{E})}{\partial \mathcal{E}} \right|_{\mathcal{E}=\mathcal{E}_F}.$$

Nämä lausekkeet ovat voimassa myös useamman osittain miehitetyn vyön tapauksessa. Tällöin matriisielementit $\sigma_{ij}(\mathcal{E})$ on laskettava summana yli kaikkien osittain miehitettyjen vöiden.

Oletetaan koejärjestelyn olevan sellaisen, että varausvirtaa

$$\mathbf{j} = \mathbf{L}^{11} \boldsymbol{\mathcal{E}} + \mathbf{L}^{12} (-\nabla T)$$

ei kulje, ts. $\mathbf{j} = \mathbf{0}$. Kenttä $\boldsymbol{\mathcal{E}}$ voidaan silloin kirjoittaa muotoon

$$\boldsymbol{\mathcal{E}} = -(\mathbf{L}^{11})^{-1} \mathbf{L}^{12} (-\nabla T).$$

Sijoitetaan tämä termisen virran lausekkeeseen

$$\mathbf{j}^q = \mathbf{L}^{21} \boldsymbol{\mathcal{E}} + \mathbf{L}^{22} (-\nabla T).$$

Kun merkitään

$$\mathbf{j}^q = \mathbf{K} (-\nabla T),$$

nähdään, että *terminen johtavuustensori* $\mathbf{K}$ on

$$\mathbf{K} = \mathbf{L}^{22} - \mathbf{L}^{21} (\mathbf{L}^{11})^{-1} \mathbf{L}^{12}.$$

Metalleilla termi σ' on tyypillisesti kertalukua $\sigma / \mathcal{E}_F$, joten tensorin $\mathbf{K}$ jälkimmäinen termi on kertalukua $(k_B T / \mathcal{E}_F)^2 \mathbf{L}^{22}$ verrattuna ensimmäiseen termiin.

Useimmissa tapauksissa (ei puolijohteissa) pitää niin ollen paikkansa

$$\mathbf{K} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 T \sigma.$$

Tämä on Wiedemann-Franzin laki.