Note sulla conducibilitá elettrica e termica nei metalli

Anna Benini

Marzo 2002

1 Conducibilitá e struttura microscopica nei metalli

Questa relazione si propone di studiare la relazione tra le proprietá microscopiche dei metalli e la loro conducibilitá elettrica e termica dovute alla presenza di elettroni liberi, illustrando teorie successive fra la fine dell'Ottocento e la metá del Novecento. Lo schema che seguiremo é il seguente:

- Teoria di Drude
- Metodo di Lorentz (Solo alcuni cenni e risultati)
- Statistica di Fermi
- Metodo di Lorentz applicato da Sommerfeld alla statistica di Fermi (cenni)

La lezione é basata essenzialmente sul libro di Becker, "Teoria della elettricitá" Sansoni ed. scientifiche (Firenze) al quale si rimanda per approfondimenti.

Le prime due teorie presuppongono che la distribuzione della velocitá degli elettroni sia uguale a quella di Maxwell-Boltzmann per le molecole di un gas perfetto:

$$f(\vec{v}) = Ae^{-\beta v^2}$$

con:

$$A = N\left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{3/2} = N\,(m/2\pi kT)^{3/2}$$

$$\beta = \frac{m}{2kT}$$

dove k é la costante di Boltzmann, T la temperatura assoluta e, nel nostro caso, m é la massa dell'elettrone.

É facile dimostrare le seguenti relazioni, valide per i valori medi:

$$\overline{v^2} = \frac{3kT}{m}$$

$$\overline{|v_x|} = \sqrt{\frac{2kT}{\pi m}}$$

$$\overline{\left(\frac{1}{v}\right)} = 2\sqrt{\frac{m}{2\pi kT}}$$

$$\overline{v} = 2\overline{|v_x|}$$

2 Teoria di Drude

Cnsideriamo un conduttore metallico. Schematizziamo gli ioni positivi come fissi nel reticolo cristallino, e gli elettroni di conduzione completamente liberi di muoversi. Sia N il numero di elettroni per cm^3. Questi, durante il loro moto di agitazione termica, interagiscono con il reticolo cristallino. Supporremo che le interazioni siano solo dovute agli urti con gli ioni positivi e che sia possibile schematizzarle introducendo il concetto di cammino libero medio (l) degli elettroni.

All' interno del metallo gli elettroni si muovono con velocitá variabili. Definiamo una funzione $f(\vec{v})$ in modo tale che $f(\vec{v})d\vec{v}$ rappresenti il *numero* di elettroni che, nell'unitá di volume del materiale, hanno velocitá comprese tra $\vec{v}$ e $\vec{v}+d\vec{v}$.

Chiaramente nel caso in cui sia presente un gradiente di temperatura, o nel caso di un materiale non omogeneo, la funzione f dipenderá dalla posizione $\vec{x}$ oltre che da v.

Si ha ovviamente:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(\vec{v})d\vec{v} \;=\; \int_{-\infty}^{+\infty} f(v_x, v_y, v_z)dv_x dv_y dv_z \;=\; N$$

con N il numero di elettroni per unitá di volume.

Fatta questa premessa, vediamo di calcolare la conducibilitá termica σ_T e quella elettrica σ_e definite da:

$$\sigma_e \vec{E} \;=\; \vec{J}$$

$$\sigma_T \frac{\partial T}{\partial x} \;=\; -W_x$$

dove $\vec{J}$ é il vettore densitá di corrente, e dove W_x rappresenta l'energia termica che attraversa nell'unitá di tempo una superficie unitaria perpendicolare alla direzione (x) del gradiente di temperatura.

$\vec{J}$ é dato da:

$$\vec{J} \;=\; \int_{-\infty}^{+\infty} e\vec{v} f(\vec{v})d\vec{v} \tag{1}$$

Per ció che riguarda il flusso di energia W_x, l'unica differenza rispetto al caso elettrico é nel fatto che gli elettroni trasportano una energia $E = mv^2/2$ anziché una carica e. Si ha dunque:

$$W_x \;=\; \frac{m}{2}\int_{-\infty}^{+\infty} v_x v^2 f(\vec{v})d\vec{v} \tag{2}$$

Per calcolare $\vec{J}$ non é indispensabile far uso dell'espressione appena scritta. Basta ricordare che é:

$$\vec{J} \;=\; eN\vec{v} \tag{3}$$

che, prendendo l'asse x nella direzione del campo, si scrive:

$$J_x \;=\; eN\overline{v}_x \;=\; eN\overline{v^t}_x + eN\overline{v^d}_x \tag{4}$$

dove abbiamo separato la velocitá nella somma del termine legato al moto di agitazione termica (v^t) e di quello legato al moto di drift (v^d).

Notiamo che il contributo dovuto alla velocitá termica si annulla mediando su molti elettroni, mentre la velocitá "ordinata" (quella determinata dal campo elettrico) segue la legge lineare $v_x = a_x t$, con $a_x = E_x e/m$. Indicheremo con τ l'intervallo di tempo medio che intercorre tra un urto ed il successivo. Indicando con l il cammino libero medio, cioé il tragitto coperto in media da un elettrone tra due urti consecutivi, avremo allora:

$$\overline{v}_x = \frac{E_x e \tau}{2m} \tag{5}$$

dove $\tau = \frac{l}{\overline{v}}$.

Si ha quindi:

$$J_x = \frac{e^2 \tau}{2m} E_x = \frac{e^2 l}{2m\overline{v}} E_x \tag{6}$$

da cui infine:

$$\sigma_e = \frac{e^2 l N}{2m} \overline{(\frac{1}{v})} \tag{7}$$

Passiamo ora al calcolo della σ_T.

Esaminando le espressioni della corrente date sopra, si vede che il numero di elettroni che attraversa per unitá di tempo una superficie unitaria posta perpendicolarmente all'asse x é:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} v_x f(\vec{v}) d\vec{v} = N\overline{v}_x$$

Qui non stiamo considerando un flusso di elettroni ordinato che attraversa la superficie in una sola direzione, ma il movimento disordinato dovuto all'agitazione termica, per cui il numero di elettroni che attraversa la superficie in ciascuno dei due versi dell'asse x é mediamente lo stesso, ed é pari a $(N/2)\overline{v}_x$. Non é invece uguale l'energia trasportata, se la temperatura ha un gradiente nella direzione dell'asse x. Infatti in tal caso gli elettroni provenienti dalla regione a temperatura piú elevata avranno mediamente un'energia cinetica piú elevata di quelli che provengono dalla regione a temperatura piú bassa.

Considerando il disegno di figura 1, e ricordando che la temperatura non é uniforme si ha che il flusso netto di potenza, differenza delle energie trasportate per unitá di superficie e di tempo.

e di tempo nei due versi, á dato da:

$$W = \frac{N\overline{v}_x}{2} \left(\frac{1}{2} m \overline{v^2}_B - \frac{1}{2} m \overline{v^2}_C \right)$$

dove abbiamo indicato con $\overline{v^2}_B$ la velocitá quadratica media degli elettroni nella zona B ed analogamente nella zona C. Ricordando la distribuzione di Maxwell-Boltzmann per cui $\overline{v^2} = 3kT/m$:

$$W = \frac{N\overline{v}_x}{4} (3kT_B - 3kT_C) = -\frac{3}{4} N k \overline{v}_x \frac{\partial T}{\partial x} \cdot 2h$$

Resta da determinare h.

Gli elettroni che attraversano la superficie in un determinato punto devono aver subito il loro ultimo urto entro una semisfera centrata nel punto e di raggio uguale

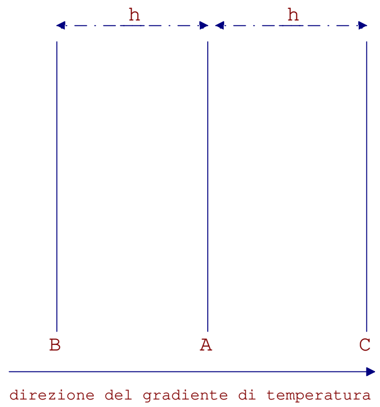

Figura 1:

al libero cammino medio l. Calcolando il valor medio della distanza dei punti della semisfera dalla superficie in considerazione si trova che h deve essere pari a $\frac{2}{3}l$. Sostituendo e ricordando che $\overline{v}_x = \frac{1}{2}\overline{v}$ si ottiene:

$$W = -\frac{3}{2}Nk\overline{v}_x\frac{2}{3}l\frac{\partial T}{\partial x} = -\frac{Nkl}{2}\overline{v}\frac{\partial T}{\partial x} =$$

da cui segue per la conducibilitá termica:

$$\sigma_T = \frac{Nkl\overline{v}}{2} \tag{8}$$

E quindi per il rapporto delle conducibilitá si ottiene:

$$\frac{\sigma_T}{\sigma_e} = \frac{mk}{e^2}\frac{\overline{v}}{\overline{(1/v)}} = \frac{mk\overline{v^2}}{e^2} \tag{9}$$

e, facendo uso della relazione:

$$\overline{v^2} = \frac{3kT}{m}$$

si ha:

$$\frac{\sigma_T}{\sigma_e} = \frac{3k^2}{e^2}T \tag{10}$$

La ragione per cui questo rapporto é importante é nel fatto che si era trovato che esso era costante per tutti i metalli (legge di Wiedemann-Franz) ed esisteva quindi un interesse teorico a comprendere il motivo di questa regolaritá.

3 Metodo di Lorentz

Abbiamo fin qui implicitamente supposto che la presenza del campo non alterasse la funzione di distribuzione delle velocitá $f(\vec{x}, \vec{v})$ (dipendente in generale anche dalla posizione $\vec{x}$) degli elettroni.

Per ottenere la forma di tale funzione nel caso generale in cui sia presente un campo elettrico e/o una disomogeneitá (quale ad esempio quella causata da un gradiente di temperatura) Lorentz fece ricorso ad un metodo perturbativo, in cui l'effetto del campo era quello di introdurre un termine aggiuntivo, lineare nella componente della velocitá parallela alla direzione del campo (asse x), al termine $f_0(x,v)$, che rappresenta la distribuzione in assenza del campo:

$$f(x,v) = f_0(x,v) + \dot{x}\chi(x,v) \tag{11}$$

dove f_0 rappresenta la funzione di distribuzione delle velocitá che avremmo in assenza del campo e la funzione $\chi(x,v)$ é determinata in modo che la distribuzione risulti stazionaria.

É importante notare che il termine f_0 non contribuisce né alla conducibilitá elettrica né a quella termica, che sono determinate solo dalla χ. Come peró vedremo, a sua volta la funzione χ dipende dalla parte "non-perturbata" f_0.

Del metodo di Lorentz daremo qui solo alcuni brevi cenni e riassumeremo i risultati per ció che concerne la conducibilitá elettrica e termica.

Il risultato dato da Lorentz per la funzione χ é:

$$\chi(x,v) = -\frac{l}{v}\left(\frac{\partial f_0}{\partial x} + \frac{X}{v}\frac{\partial f_0}{\partial v}\right)$$

dove:

$$X \equiv \frac{e}{m}E_x$$

La densitá di corrente J ed il flusso di calore W possono esser calcolati a partire da tale funzione χ:

$$J = e\int\int\int v_x^2\chi dv_x dv_y dv_z$$

$$W = \frac{m}{2}\int\int\int v^2 v_x^2\chi dv_x dv_y dv_z$$

Si trova, dopo laboriosi calcoli:

$$j = \frac{2}{3}\frac{e^2 lN}{m}\overline{\left(\frac{1}{v}\right)}E_x \tag{12}$$

Questa differisce dalla 6 per il fatto che il fattore numerico 1/2 che figurava in quell'espressione é ora 2/3.

Il termine

$$\overline{\left(\frac{1}{v}\right)}$$

che figura nella 12 puó esser facilmente calcolato a partire dalla distribuzione di Maxwell-Boltzmann:

$$\overline{\left(\frac{1}{v}\right)} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} 4\pi\int_0^\infty e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v dv = 2\sqrt{\frac{m}{2\pi kT}}$$

Ne segue per la conducibiltá elettrica:

$$\sigma_e = \frac{4}{3}\frac{e^2 lN}{\sqrt{2\pi mkT}}$$

Per il flusso di calore si trova:

$$W = -\frac{8}{3}\frac{lNk^2T}{\sqrt{2\pi mkT}}\frac{dT}{dx} \tag{13}$$

Da cui si ottiene per la conducibilitá termica:

$$\sigma_T = \frac{8}{3}\frac{lNk^2T}{\sqrt{2\pi mkT}} \tag{14}$$

Dal rapporto delle conducibilitá si ottiene poi, per l'analogo della 9 (legge di Wiedemann e Franz):

$$\frac{\sigma_T}{\sigma_e} = 2\frac{k^2}{e^2}T \tag{15}$$

Cioé un'espressione identica alla 10 se non per il fatto che il fattore 3 in quell'equazione é ora diventato 2. Notiamo che il fattore 3 é in miglior accordo con i dati sperimentali di quanto non lo sia il risultato appena fornito. Tuttavia, come ormai ben noto, entrambi i risultati sono errati, poiché é inappropriato, come vedremo tra poco, applicare la statistica di Maxwell-Boltzmann agli elettroni in un metallo.

Cercheremo ora di dare un'idea del perché la distribuzione classica non funzioni e di proporre un'alternativa plausibile.

4 Statistica di Fermi applicata ai metalli

Per il principio di esclusione di Pauli due elettroni non posssono avere tutti i numeri quantici uguali. Questo nell'atomo porta ad avere una distribuzione su livelli energetici con energia media piú alta di quella che ci si potrebbe aspettare classicamente. In un blocco di metallo accade qualcosa di analogo, anche se su scala assai diversa. Nel caso dell'atomo immaginiamo di esaminare tutte le orbite permesse e di ordinare le loro energie in modo crescente $E_1 \cdots E_N$.

Ognuno di questi livelli energetici pu essere occupato da un solo elettrone, cosicché se ci sono N elettroni, nello stato di minima energia saranno occupati i primi N livelli e l'energia totale sará $\sum_{i=1}^{N} E_i$.

Se immaginiamo di avere un elevatissimo numero di atomi, come nel caso di un blocco di metallo, la distribuzione dei livelli energetici non é piú discreta, ma continua. Anziché dire di avere una celletta per un determinato valore di energia, si definisce una funzione $Z(E)$ che rappresenta il numero di celle disponibili con energie comprese tra E ed $E + dE$.

Qui si puó cominciare a comprendere l'origine del problema nella distribuzione di Maxwell-Boltzmann: se troppi elettroni si addensano attorno ad un certo valore di energia rispetto ai posti disponibili, nella statistica di Fermi essi sono costretti a ripiegare su valori di energia differenti, mentre nel caso della distribuzione di Maxwell-Boltzmann le celle sono in numero infinito ed il problema non si pone. Poiché adesso gli elementi che si giocano l'equilibrio sono sia la distribuzione statistica che l'impossibilitá per gli elettroni di occupare contemporaneamente la stessa cella, possiamo definire un indice di occupazione medio $w(E)$ relativo ad una cella di energia E. Tale indice rappresenta il numero di elettroni che *mediamente* occupa tale cella.

Per dare un'idea, se E é molto alta o molto bassa rispetto all'energia media, $w(E)$ sará molto piccolo, se E é prossima all'energia media, $w(E)$ tenderá ad 1.

La grandezza $w(E)Z(E)dE$ rappresenta il numero di elettroni di energia compresa nell'intervallo $E, E + dE$, e l'energia totale sará:

$$\int_0^{+\infty} Ew(E)Z(E)dE$$

Come curiositá notiamo che nel caso dell'atomo, se fossimo nella configurazione di energia minima (ovvero allo zero assoluto) si avrebbe che $w = 1$ per $E < K$, con K tale che:

$$\int_0^{K} Z(E)dE = N$$

dove N é il numero di elettroni presenti, e $w = 0$ per $E > K$.

Poiché ad una certa energia corrisponde una determinata velocitá, la distribuzione in velocitá degli elettroni é in corrispondenza biunivoca con la distribuzione in energia e questa a sua volta sará nota una volta determinata la distribuzione delle energie $Z(E)$ e la corrispondente probabilitá di occupazione.

4.1 Distribuzione delle energie

Ricordiamo che lo spazio delle fasi é uno spazio a 2k dimensioni con k il numero dei gradi di libertá del sistema.

Consideriamo un elettrone come un corpo a tre gradi di libertá, per cui la sua fase é identificata dalle sei componenti di $(\vec{x}, \vec{p})$ dove con $\vec{p}$ indichiamo l'impulso dell'elettrone.

Per volume nell spazio delle fasi si intende la grandezza $d\vec{x}d\vec{p}$, esattamente come si farebbe in uno spazio a 6 dimensioni fissata una base.

Adesso cerchiamo di sfruttare questo concetto per determinare Z(E). Se si sceglie una porzione di spazio definita da $V = dxdydz$, e dalla condizione che il modulo della quantitá di moto sia minore di p, il volume totale della porzione considerata é il prodotto dei due volumi, ovvero:

$$\Phi \ = \ \frac{4\pi}{3} V p^3$$

Abbiamo detto che la statistica di Maxwell-Boltzmann non funziona perché in meccanica quantistica entra in gioco il principio di esclusione di Pauli. Nello spazio delle fasi tale principio implica che una cella di volume h^3 puó contenere al massimo due elettroni (con spin opposti). Infatti il principio di indeterminazione, nell'asserire che $\Delta x \Delta p_x \geq h$ (con analoghe relazioni per le componenti y e z), dice che se due particelle nello spazio delle fasi sono piú vicine tra loro di $\Delta\vec{x}\Delta\vec{p}$ esse saranno indistinguibili in base alla posizione e quantitá di moto, quindi per il principio di esclusione di Pauli non possono occupare la stessa cella nello spazio delle fasi a meno che non abbiano spin opposto (altrimenti avrebbero tutti i numeri quantici uguali). Ne segue che in una cella dello spazio delle fasi, di volume h^3 possono esservi al massimo due elettroni.

Poiché il volume totale é:

$$\Phi \ == \frac{4\pi}{3} V p^3$$

nel volume spaziale V e per impulsi inferiori a p il numero totale di celle é:

$$\frac{\Phi}{h^3} \ = \ \frac{4\pi}{3} \frac{V p^3}{h^3}$$

Ricordando ora che (non relativisticamente) é:

$$E = \frac{p^2}{2m}$$

Si trova per il numero totale di celle con energia minore di E:

$$\frac{\Phi}{h^3} = \frac{4\pi}{3}\frac{V}{h^3}(2mE)^{3/2}$$

In ciascuna di tali celle puó esservi al piú due elettroni.

Per trovare poi il numero di celle di energia compresa tra E ed $E + dE$ differenziamo l'espressione ottenuta ed otteniamo:

$$Z(E)dE = 4\pi\frac{V}{h^3}(2m)^{3/2}E^{1/2}dE$$

Ci rimane da calcolare l'indice di occupazione delle celle.

In assenza di campi o altre perturbazoni esterne gli elettroni si spostano da una cella di energia all'altra attraverso urti elastici del tipo

$$E_1 + E_2 \Longleftrightarrow E_1' + E_2' \tag{16}$$

all'equilibrio il numero di urti che fanno passare gli elettroni da una parte all'altra in questa equazione deve essere bilanciato. Sia S il numero degli urti nella direzione sinistra-destra ed S' il numero di quelli nella direzione opposta. Ovviamente S dovrá essere proporzionale al numero $w(E_1)$ di elettroni aventi energia E_1 nonché al numero $w(E_2)$:

$$S \simeq w(E_1)w(E_2)$$

Analogamente:

$$S' \simeq w(E_1')w(E_2')$$

Queste relazioni sono valide sia nel caso classico che in quello quantistico. In quest'ultimo caso peró notiamo che la funzione $w(E)$ puó al massimo valere 1 e che, qualora sia uguale ad 1 $w(E_1')$ o $w(E_2')$, la S deve annullarsi, essendo in tal caso l'indice d'occupazione relativo ad uno dei due termini a secondo membro della 16 giá massimo.

Si ha quindi:

$$S = Cw(E_1)w(E_2)(1 - w(E_1'))(1 - w(E_2'))$$

$$S' = C'w(E_1')w(E_2')(1 - w(E_1))(1 - w(E_2))$$

Si puó dimostrare inoltre che $C = C'$. Perché all'equilibrio si abbia un bilanciamento, deve essere S=S'. Si ottiene allora:

$$\left(\frac{1}{w(E_1')} - 1\right)\left(\frac{1}{w(E_2')} - 1\right) = \left(\frac{1}{w(E_1)} - 1\right)\left(\frac{1}{w(E_2)} - 1\right)$$

Che, ponendo:

$$F(E) \equiv \left(\frac{1}{w(E)} - 1\right)$$

Potremo scrivere nella forma:

$$F(E_1)F(E_2) \;=\; F(E_1')F(E_2')$$

Poiché deve inoltre conservarsi l'energia, cioé:

$$E_1 + E_2 \;=\; E_1' + E_2'$$

si ha che se E_1 aumenta di X ($E_1' = E_1 + X$), E_2 deve diminuire della medesima quantitá: ($E_2' = E_2 - X$) e viceversa. Con ció, l'ultima equazione diventa:

$$F(E_1)F(E_2) \;=\; F(E_1 + X)F(E_2 - X)$$

Derivando primo e secondo membro di questa equazione rispetto ad X e ponendo poi $X = 0$, troviamo:

$$\frac{dF(E_1)}{dE_1}F(E_2) - \frac{dF(E_2)}{dE_2}F(E_1) \;=\; 0$$

Cioé, ponendo:

$$F'(E) = \frac{dF(E)}{dE}$$

$$\frac{F'(E_1)}{F(E_1)} \;=\; \frac{F'(E_2)}{F(E_2)}$$

che deve essere soddisfatta per tutti i valori di E_1 ed E_2. Ne segue per la funzione F(E):

$$\frac{F'(E)}{F(E)} \;=\; costante$$

Integrando:

$$F(E) \;=\; Ae^{\beta E}$$

Per la funzione w(E) si ha allora:

$$\left(\frac{1}{w(E)} - 1\right) \;=\; Ae^{\beta E}$$

per cui:

$$w(E) \;=\; \frac{1}{Ae^{\beta E} + 1}$$

La funzione di distribuzione dell'energia dell'elettrone si ottiene ora moltiplicando per la w(E) la funzione Z(E):

$$Z(E) \;=\; 4\pi\frac{V}{h^3}(2m)^{3/2}E^{1/2}$$

Si ottiene:

$$G(E) \;=\; 4\pi\frac{V}{h^3}(2m)^{3/2}E^{1/2}\frac{1}{Ae^{\beta E} + 1}$$

Da questa distribuzione Sommerfeld, seguendo il metodo di Lorentz ha ricavato il valore corretto del coefficiente ($\pi^3/3$), che essendo prossimo al valore 3, spiega perché la teoria di Drude desse risultati in buon accordo con i dati sperimentali.