



Physik der Kondensierten Materie 1

**Rudolf Gross
WS 2020/2021
Teil 26**

Vorlesungsstunde: 11.02.2021

• **Ladungs- und Wärmetransport in Festkörpern**

$$\mathbf{J}_q = \frac{q}{4\pi^3} \int \mathbf{v}(\mathbf{k}) f(\mathbf{k}) d^3k \quad \mathbf{J}_h = \frac{1}{4\pi^3} \int \xi(\mathbf{k}) \mathbf{v}(\mathbf{k}) f(\mathbf{k}) d^3k \quad \mathbf{v}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon, \quad \xi(\mathbf{k}) = \varepsilon(\mathbf{k}) - \mu$$

→ außer **Bandstruktur** $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ wird **Verteilungsfunktion** $f(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t)$ unter Wirkung äußerer Kräfte benötigt

• **Boltzmann-Transportgleichung**

→ beschreibt die Änderung von $f(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t)$ durch Wechselspiel von

- (i) *antreibenden Kräften*
- (ii) *Diffusion*
- (iii) *relaxierenden Streuprozessen*

$$\frac{\partial f(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t)}{\partial t} + \mathbf{v}(\mathbf{k}) \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f - \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{r}} \varepsilon(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t) \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f = \left(\frac{\partial f(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t)}{\partial t} \right)_{\text{Streu}}$$

Diffusion
äußere Kräfte
Streuprozesse

komplizierte Integro-Differentialgleichung → Vereinfachung durch (i) **Linearisierung**
(ii) **Relaxationszeit-Näherung**

• **linearisierte Boltzmann-Transportgleichung**

→ Abweichung $\delta f(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t) = f(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t) - f_0(\mathbf{k})$ von Gleichgewichtsverteilung $f_0(\mathbf{k})$ soll klein sein

für die Gradienten gilt, da $f_0, \varepsilon_0, \mu_0, T_0$ räumlich und zeitlich konstant sind:

$$\nabla_{\mathbf{r}} f = \nabla_{\mathbf{r}} \delta f \quad \frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\partial \delta f}{\partial t} \quad \nabla_{\mathbf{k}} f \approx \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon = \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \hbar \mathbf{v} \quad \nabla_{\mathbf{r}} \varepsilon = \nabla_{\mathbf{r}} \delta \varepsilon$$

$$\frac{\partial \delta f(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t)}{\partial t} + \mathbf{v}(\mathbf{k}) \cdot \nabla_{\mathbf{r}} \delta f(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t) - \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \nabla_{\mathbf{r}} \delta \varepsilon(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{v}(\mathbf{k}) = \delta I_{\text{Streu}}$$

$$\delta \varepsilon(\mathbf{r}, t) = q\phi(\mathbf{r}, t) - q\mathbf{v} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$$

$$\mathbf{F} = -\nabla_{\mathbf{r}} \delta \varepsilon(\mathbf{r}, t) = q\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + q\mathbf{v} \times \mathbf{B}(\mathbf{r}, t)$$

• **Relaxationszeit-Näherung** für komplizierten Streuterm

$$\left(\frac{\partial \delta f(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t)}{\partial t} \right)_{\text{Streu}} = - \frac{f(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t) - f_0^{\text{loc}}(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t)}{\tau(\mathbf{k})} = - \frac{g(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t)}{\tau(\mathbf{k})}$$

$$g(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t) = f(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t) - f_0^{\text{loc}}(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t)$$

- Beschreibung aller Streuprozesse durch eine k -abhängige Streuzeit $\tau(\mathbf{k})$
- Verwendung von Abweichung $g(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t)$ lokaler Gleichgewichtsverteilungsfunktion $f^{\text{loc}}[\varepsilon(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t), \mu(\mathbf{r}, t), T(\mathbf{r}, t)]$

• **linearisierte Boltzmann-Transportgleichung für $g(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t)$**

$$g(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t) = \tau(\mathbf{k}) \varphi_k \mathbf{v} \cdot \left[q \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) - \nabla_{\mathbf{r}} \frac{\delta n(\mathbf{r}, t)}{D(\mu)/V} - \frac{\xi}{T} \nabla_{\mathbf{r}} \delta T(\mathbf{r}, t) \right]$$

verallgemeinerte Kraft: $\mathcal{A} = q\mathbf{E} - \nabla_{\mathbf{r}} \frac{\delta n}{D(\mu)/V} - \frac{\xi}{T} \nabla_{\mathbf{r}} \delta T$

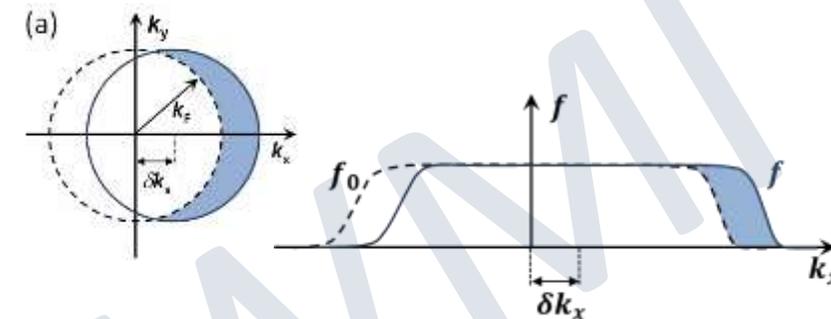
$$\varphi_k = \frac{1}{4k_B T \cosh^2 \frac{\xi}{2k_B T}} = - \frac{\partial f}{\partial \varepsilon}$$

Beispiel: homogener Fall, keine Temperaturgradienten: $\nabla_{\mathbf{r}} \delta n = 0, \nabla_{\mathbf{r}} \delta T = 0$

$$g = - \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \tau \mathbf{v} \cdot q \mathbf{E} = - \nabla_{\mathbf{k}} f \frac{\partial \mathbf{k}}{\partial \varepsilon} \tau q \mathbf{v} \cdot \mathbf{E} = - \frac{\partial f}{\partial k} \frac{qE\tau}{\hbar}$$

$$\text{da } f = f^{\text{loc}} + g = f^{\text{loc}} - \frac{\partial f}{\partial k} \frac{qE\tau}{\hbar} = f^{\text{loc}} - \frac{\partial f}{\partial k} \delta k \Rightarrow f = f^{\text{loc}} \left(k - \frac{qE\tau}{\hbar} \right) = f^{\text{loc}}(k - \delta k)$$

⇒ f entspricht einer um δk verschobenen Gleichgewichtsverteilung



• **allgemeine Transportgleichungen ($B = 0$, Relaxationszeitnäherung)**

→ es wirkt Kraft aufgrund von elektrischem Potentialgradient (\mathbf{E} -Feld) und Temperaturgradient (kein \mathbf{B} -Feld)

$$g(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t) = \tau(\mathbf{k}) \varphi_k \mathbf{v} \cdot \left[q \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) - \frac{\xi}{T} \nabla_{\mathbf{r}} \delta T(\mathbf{r}, t) \right]$$

$$\mathbf{J}_q = \frac{1}{4\pi^3} \int e \mathbf{v}(\mathbf{k}) g(\mathbf{k}) d^3 k$$

$$\mathbf{J}_h = \frac{1}{4\pi^3} \int \xi(\mathbf{k}) \mathbf{v}(\mathbf{k}) g(\mathbf{k}) d^3 k$$

→ Einsetzen in Ausdrücke für Stromdichten liefert elektrischen und Wärmestrom

9.5.1 Thermoelektrische Effekte

- elektrische Stromdichte

$$\mathbf{J}_q = \frac{q}{4\pi^3\hbar} \iint dS_\varepsilon d\varepsilon \frac{\tau(\mathbf{k}) \mathbf{v}(\mathbf{k}) \otimes \mathbf{v}(\mathbf{k})}{v(\mathbf{k})} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \cdot q\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + \frac{q}{4\pi^3\hbar} \iint dS_\varepsilon d\varepsilon \frac{\tau(\mathbf{k}) \mathbf{v}(\mathbf{k}) \otimes \mathbf{v}(\mathbf{k})}{v(\mathbf{k})} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \cdot \left[\frac{\xi(\mathbf{k})}{T} \nabla_{\mathbf{r}} T(\mathbf{r}, t) \right]$$

- Wärmestromdichte

$$\mathbf{J}_h = \frac{1}{4\pi^3\hbar} \iint dS_\varepsilon d\varepsilon \frac{\xi(\mathbf{k})\tau(\mathbf{k}) \mathbf{v}(\mathbf{k}) \otimes \mathbf{v}(\mathbf{k})}{v(\mathbf{k})} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \cdot q\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + \frac{1}{4\pi^3\hbar} \iint dS_\varepsilon d\varepsilon \frac{\xi(\mathbf{k})\tau(\mathbf{k}) \mathbf{v}(\mathbf{k}) \otimes \mathbf{v}(\mathbf{k})}{v(\mathbf{k})} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \cdot \left[-\frac{\xi(\mathbf{k})}{T} \nabla_{\mathbf{r}} T(\mathbf{r}, t) \right]$$

➔ Ladungstransport ist immer mit Wärmetransport verbunden und umgekehrt

thermoelektrische Kopplung

WMI

9.5.1.1 Allgemeine Transportkoeffizienten

- allgemeine Transportgleichungen

$$\mathbf{J}_q = L^{11} \mathbf{E} + L^{12} (-\nabla T/T) = L^{11} (-\nabla \phi) + L^{12} (-\nabla T/T)$$

$$\mathbf{J}_h = L^{21} \mathbf{E} + L^{22} (-\nabla T/T) = L^{21} (-\nabla \phi) + L^{22} (-\nabla T/T)$$

$$\begin{pmatrix} \mathbf{J}_q \\ \mathbf{J}_h \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} L^{11} & L^{12} \\ L^{21} & L^{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\nabla \phi \\ -\nabla T/T \end{pmatrix}$$

→ Ströme werden durch allgemeine **Transportkoeffizienten** L^{ij} mit Potenzialgradienten (Kräften) verbunden

→ die Koeffizienten der Matrix L^{ij} stellen **lineare Antwortgrößen** dar (im allgemeinen Tensoren 2. Stufe)

- **Onsager Reziprozitätsbeziehungen** (ohne Beweis, gilt nur im Bereich der linearen Antwort)

$$L^{ij}(\mathbf{B}_{\text{ext}}) = L^{ji}(-\mathbf{B}_{\text{ext}})$$

(resultieren aus der Zeitumkehrsymmetrie der zugrundeliegenden mikroskopischen Prozesse)

→ **nur drei der vier Transportkoeffizienten sind voneinander unabhängig**

- Historisch wurden Transportkoeffizienten (leider) anders eingeführt

$$\mathbf{E} = \rho \mathbf{J}_q + S \nabla T$$

$$\mathbf{J}_h = \Pi \mathbf{J}_q - \kappa \nabla T$$

$\sigma = \rho^{-1}$: elektrische Leitfähigkeit

κ : Wärmeleitfähigkeit

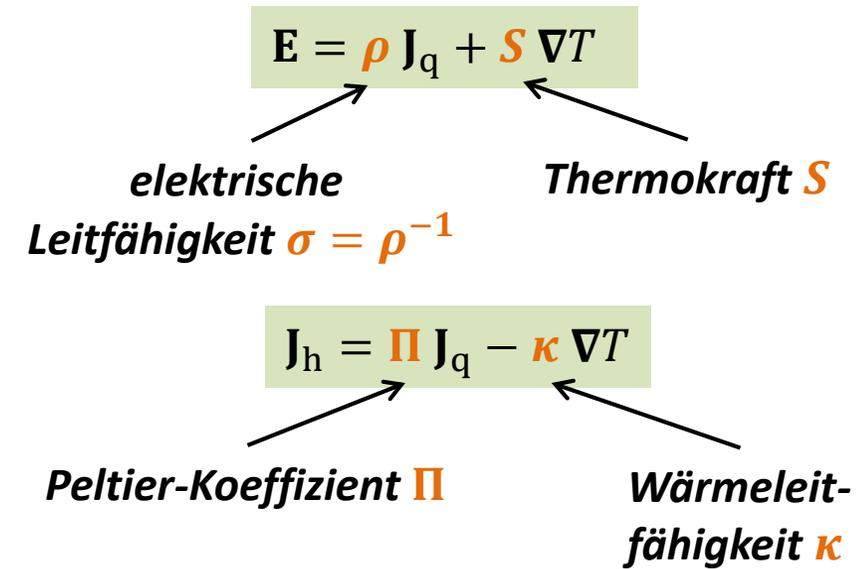
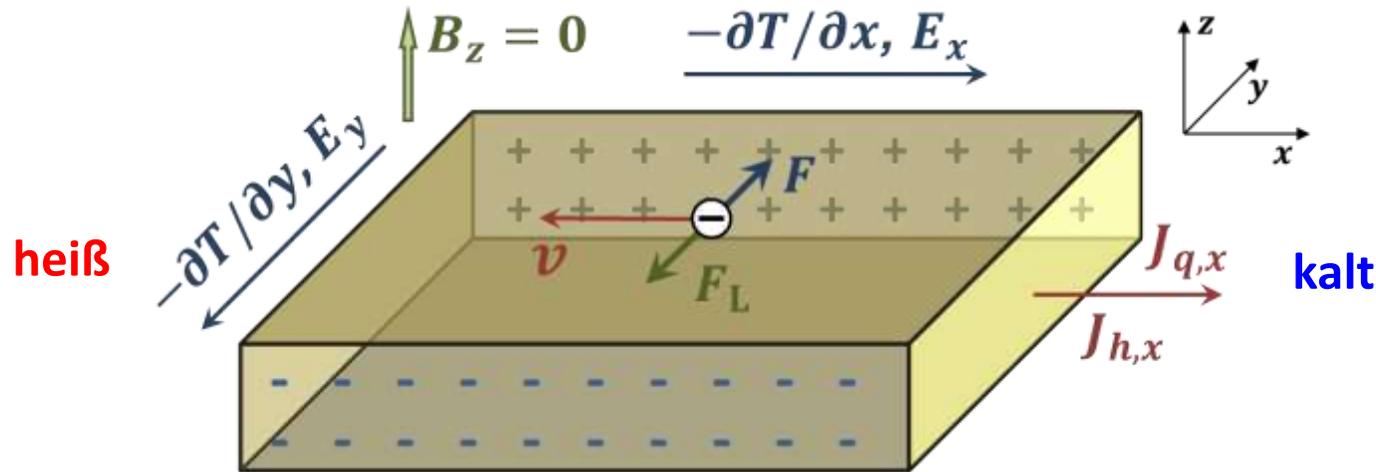
S : Seebeck-Koeffizient

Π : Peltier-Koeffizient

$$\begin{pmatrix} \mathbf{J}_q \\ \mathbf{J}_h \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma & \sigma TS \\ \sigma TS & T\sigma(\kappa/\sigma + TS^2) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\nabla \phi \\ -\nabla T/T \end{pmatrix}$$

9.5.1.1 Allgemeine Transportkoeffizienten

- allgemeine Transportgleichungen ($B = 0$)



$$\begin{pmatrix} J_q \\ J_h \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma & \sigma T S \\ \sigma T S & T \sigma (\kappa / \sigma + T S^2) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\nabla \phi \\ -\nabla T / T \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} J_q \\ J_h \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} L^{11} & L^{12} \\ L^{21} & L^{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\nabla \phi \\ -\nabla T / T \end{pmatrix}$$

$$\Pi = T \cdot S$$

9.5.1.1 Allgemeine Transportkoeffizienten

- allgemeine Transportkoeffizienten L^{ij} können über Transportintegrale ausgedrückt werden

$$\mathbf{J}_q = \frac{q}{4\pi^3\hbar} \iint dS_\varepsilon d\varepsilon \frac{\tau(\mathbf{k}) \mathbf{v}(\mathbf{k}) \otimes \mathbf{v}(\mathbf{k})}{v(\mathbf{k})} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \cdot q\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + \frac{q}{4\pi^3\hbar} \iint dS_\varepsilon d\varepsilon \frac{\tau(\mathbf{k}) \mathbf{v}(\mathbf{k}) \otimes \mathbf{v}(\mathbf{k})}{v(\mathbf{k})} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \cdot \left[\frac{\xi(\mathbf{k})}{T} \nabla_{\mathbf{r}} T(\mathbf{r}, t) \right]$$

$$\mathbf{J}_h = \frac{1}{4\pi^3\hbar} \iint dS_\varepsilon d\varepsilon \frac{\xi(\mathbf{k}) \tau(\mathbf{k}) \mathbf{v}(\mathbf{k}) \otimes \mathbf{v}(\mathbf{k})}{v(\mathbf{k})} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \cdot q\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + \frac{1}{4\pi^3\hbar} \iint dS_\varepsilon d\varepsilon \frac{\xi(\mathbf{k}) \tau(\mathbf{k}) \mathbf{v}(\mathbf{k}) \otimes \mathbf{v}(\mathbf{k})}{v(\mathbf{k})} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \cdot \left[-\frac{\xi(\mathbf{k})}{T} \nabla_{\mathbf{r}} T(\mathbf{r}, t) \right]$$

$$\begin{pmatrix} \mathbf{J}_q \\ \mathbf{J}_h \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} L^{11} & L^{12} \\ L^{21} & L^{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\nabla\phi \\ -\nabla T/T \end{pmatrix}$$

– mit $\mathcal{L}^{(\alpha)} = \frac{q^2}{4\pi^3\hbar} \iint dS_\varepsilon d\varepsilon \frac{\tau(\mathbf{k}) \mathbf{v}(\mathbf{k}) \otimes \mathbf{v}(\mathbf{k})}{v(\mathbf{k})} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \cdot [\xi(\mathbf{k})]^\alpha$ erhalten wir

$$L^{11} = \mathcal{L}^{(0)}$$

$$L^{21} = L^{12} = \frac{1}{q} \mathcal{L}^{(1)}$$

$$L^{22} = \frac{1}{q^2} \mathcal{L}^{(2)}$$



9.5.1.1 Allgemeine Transportkoeffizienten

- Diskussion von $\mathcal{L}^{(\alpha)}$

$$\mathcal{L}^{(\alpha)} = \frac{q^2}{4\pi^3 \hbar} \iint dS_\varepsilon d\varepsilon \frac{\tau(\mathbf{k}) \mathbf{v}(\mathbf{k}) \otimes \mathbf{v}(\mathbf{k})}{v(\mathbf{k})} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \cdot [\xi(\mathbf{k})]^\alpha = \int d\varepsilon \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) [\xi(\mathbf{k})]^\alpha \boldsymbol{\sigma}(\varepsilon)$$

mit $\boldsymbol{\sigma}(\varepsilon) = \frac{q^2}{4\pi^3 \hbar} \int_{\varepsilon(\mathbf{k})=\text{const}} dS_\varepsilon \frac{\tau(\mathbf{k}) \mathbf{v}(\mathbf{k}) \otimes \mathbf{v}(\mathbf{k})}{v(\mathbf{k})}$ \longleftrightarrow

$$\mathbf{J}_q = \frac{q^2}{4\pi^3 \hbar} \int_{\varepsilon=\varepsilon_F} dS_F \frac{\tau(\mathbf{k}) \mathbf{v}(\mathbf{k}) \otimes \mathbf{v}(\mathbf{k})}{v(\mathbf{k})} \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + \frac{q}{4\pi^3 \hbar} \int_{\varepsilon=\varepsilon_F} dS_F \frac{\tau(\mathbf{k}) \mathbf{v}(\mathbf{k}) \otimes \mathbf{v}(\mathbf{k})}{v(\mathbf{k})} \cdot \left[-\frac{\xi(\mathbf{k})}{T} \nabla_{\mathbf{r}} \delta T(\mathbf{r}, t) \right]$$

$\rightarrow \boldsymbol{\sigma}(\varepsilon_F) = \text{Tensor der elektrischen Leitfähigkeit}$

- bei Berechnung von $\mathcal{L}^{(\alpha)}$ nutzt man aus, dass $\left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right)$ nur in kleinem Bereich $k_B T$ um $\mu \simeq \varepsilon_F$ nicht vernachlässigbar klein ist

\rightarrow Sommerfeld-Entwicklung: $\int K(\varepsilon) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon = K(\varepsilon_F) + (k_B T)^2 \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{\partial^2 K(\varepsilon)}{\partial \varepsilon^2} \right)_{\varepsilon=\varepsilon_F} + \mathcal{O} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^4$

(siehe R. Gross, A. Marx Festkörperphysik, 3. Auflage, Anhang c)

$$L^{11} = \mathcal{L}^{(0)} = \boldsymbol{\sigma}(\varepsilon_F)$$

$$L^{21} = L^{12} = \frac{1}{q} \mathcal{L}^{(1)} = \frac{\pi^2 (k_B T)^2}{3 q} \frac{\partial \boldsymbol{\sigma}(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \Big|_{\varepsilon=\varepsilon_F}$$

$$L^{22} = \frac{1}{q^2} \mathcal{L}^{(2)} = \frac{\pi^2 (k_B T)^2}{3 q^2} \boldsymbol{\sigma}(\varepsilon_F)$$

9.5.1.2 Elektrische Leitfähigkeit

- Bestimmung des Leitfähigkeitstensors unter Randbedingung $\nabla T = 0$ (übliche Randbedingung bei elektrischen Transportmessungen)

$$\mathbf{J}_q = L^{11} \mathbf{E} + L^{12} (-\nabla T / T) \quad \Rightarrow \quad \mathbf{J}_q = L^{11} \mathbf{E} \quad \text{mit } L^{11} = \mathcal{L}^{(0)} = \boldsymbol{\sigma}(\varepsilon_F)$$

$$\boldsymbol{\sigma} = \boldsymbol{\sigma}(\varepsilon_F) = \frac{q^2}{4\pi^3 \hbar} \int_{\varepsilon=\varepsilon_F} dS_F \frac{\tau(\mathbf{k}) \mathbf{v}(\mathbf{k}) \otimes \mathbf{v}(\mathbf{k})}{v(\mathbf{k})}$$

elektrische Leitfähigkeit

- Zusammenhang mit Drude-Leitfähigkeit $\sigma = ne^2\tau/m$

- Drude-Leitfähigkeit wurde für isotropes Medium (freies Elektronengas) abgeleitet
- nehmen wir an, dass $\mathbf{J}_q, \mathbf{E} \parallel \hat{x}$, so können wir für ein isotropes Medium $[(\mathbf{v}(\mathbf{k}) \otimes \mathbf{v}(\mathbf{k})) \cdot \mathbf{E}]_x = v_x^2 E = \frac{1}{3} v_F^2 E$ sowie $\tau(\mathbf{k}) = \tau(\varepsilon_F) = \text{const.}$ und $\ell = v_F \tau(\varepsilon_F) = \text{const.}$ verwenden

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\sigma} = \boldsymbol{\sigma}(\varepsilon_F) &= \frac{q^2}{4\pi^3 \hbar} \frac{1}{3} \int_{\varepsilon=\varepsilon_F} \tau(\varepsilon_F) v_F dS_F = \frac{q^2}{4\pi^3 \hbar} \frac{\ell}{3} \int_{\varepsilon=\varepsilon_F} dS_F = \frac{q^2 \ell}{12\pi^3 \hbar} 4\pi k_F^2 = \frac{q^2 \ell}{12\pi^3 \hbar} \underbrace{4\pi \frac{3\pi^2}{k_F}}_{12\pi^3 \hbar} \underbrace{\frac{k_F^3}{3\pi^2}}_n \\ \boldsymbol{\sigma} &= \frac{nq^2 \ell}{mv_F} = \frac{nq^2 \tau}{m} \quad (q = -e \text{ für Elektronen}) \end{aligned}$$

➔ Leitfähigkeitstensor geht für isotropes Medium mit kugelförmiger Fermi-Fläche in Drude-Leitfähigkeit über

9.5.1.2 Elektrische Leitfähigkeit

- **Folgerung**

- Leitfähigkeit von Metallen mit in etwa kugelförmiger Fermi-Fläche kann gut mit einfacher Drude-Leitfähigkeit beschrieben werden
- mehr oder weniger starke Abweichungen bei komplexerer Fermi-Fläche

- **Hinweis**

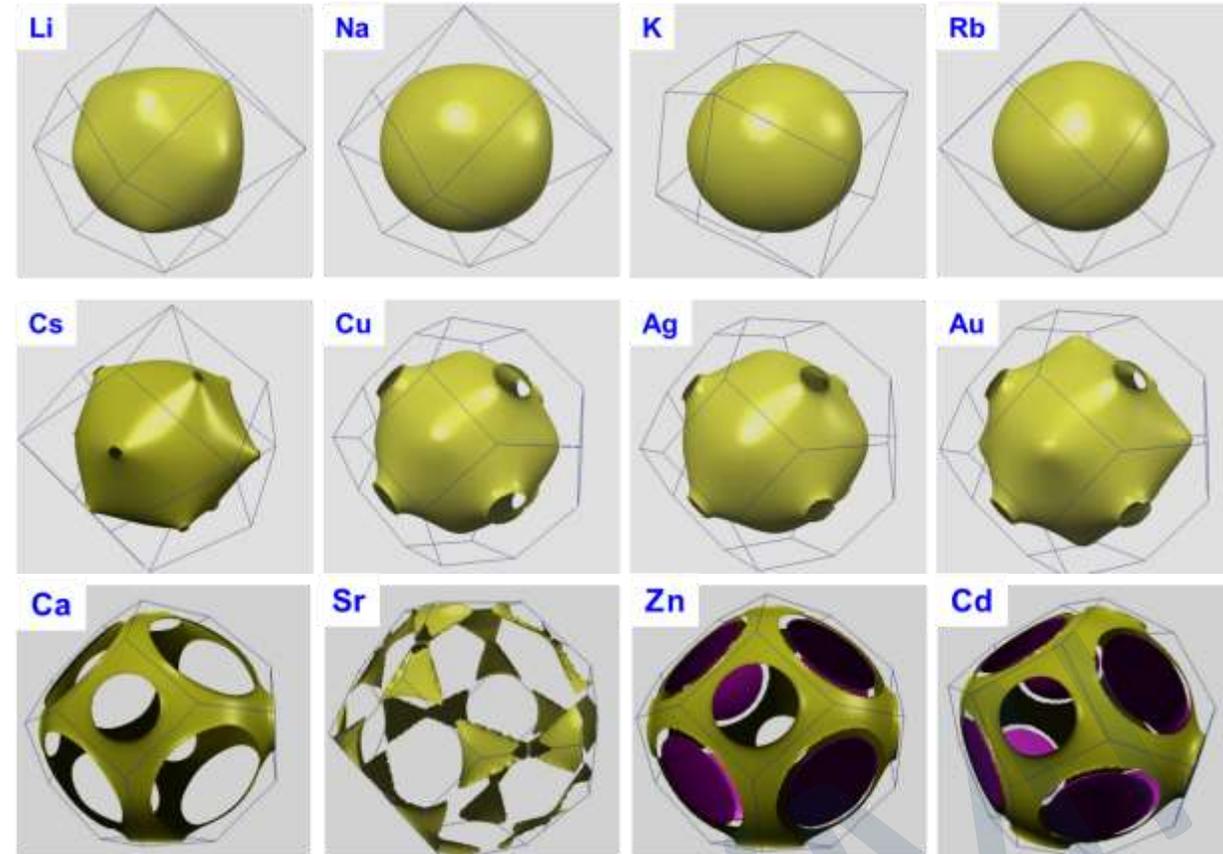
- für den stationären, homogenen Fall erhielten wir

$$f(\mathbf{k}) = f_0(\mathbf{k} - \delta\mathbf{k}) = f_0\left(\mathbf{k} - \frac{q\mathbf{E}\tau}{\hbar}\right) = f_0(\mathbf{k} - \delta\mathbf{k})$$

- mit $\delta\varepsilon(\mathbf{k}) = \hbar\delta\mathbf{k} \cdot \mathbf{v}(\mathbf{k})$ können wir dies umschreiben in

$$f(\mathbf{k}) = f_0(\varepsilon(\mathbf{k}) + q\tau \mathbf{v}(\mathbf{k}) \cdot \mathbf{E}) = f_0(\varepsilon(\mathbf{k}) + \delta\varepsilon(\mathbf{k}))$$

- wir können $f(\mathbf{k})$ schreiben, als ob Teilchen in Zustand \mathbf{k} die Energieänderung $\delta\varepsilon(\mathbf{k}) = q\tau \mathbf{v}(\mathbf{k}) \cdot \mathbf{E}$ erfahren hat
 - ein klassisches Teilchen hätte diese Energieänderung gerade durch die Beschleunigung in \mathbf{E} -Feld für mittlere Zeit τ erfahren
- ➔ **Basis für Herleitung der Drude-Formel**



9.5.1.3 Wärmeleitfähigkeit

- Bestimmung des Wärmeleitfähigkeitstensors unter Randbedingung $\mathbf{J}_q = \mathbf{0}$ (übliche Randbedingung bei Wärmetransportmessungen)

$$\mathbf{J}_q = L^{11} \mathbf{E} + L^{12}(-\nabla T/T) = \mathbf{0} \quad \Rightarrow \quad \mathbf{E} = -(L^{11})^{-1}L^{12}(-\nabla T/T)$$

$$\mathbf{J}_h = L^{21} \mathbf{E} + L^{22}(-\nabla T/T) = -L^{21}(L^{11})^{-1}L^{12}(-\nabla T/T) + L^{22}(-\nabla T/T) = [L^{22} - L^{21}(L^{11})^{-1}L^{12}] (-\nabla T/T)$$

$$\Rightarrow \quad \mathbf{J}_h = \boldsymbol{\kappa} \cdot (-\nabla T) \quad \text{mit} \quad \boldsymbol{\kappa} = [L^{22} - L^{21}(L^{11})^{-1}L^{12}]/T$$

– Abschätzung:

➤ mit $\sigma = nq\mu$ folgt $\frac{\partial \sigma(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \Big|_{\varepsilon=\varepsilon_F} \simeq q\mu \frac{\partial n}{\partial \varepsilon} \Big|_{\varepsilon=\varepsilon_F} = q\mu D(\varepsilon_F) = q\mu \frac{3}{2} \frac{n}{\varepsilon_F}$ also $\frac{\partial \sigma(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \Big|_{\varepsilon=\varepsilon_F} \simeq \sigma(\varepsilon_F)/\varepsilon_F$

➤ der Term $L^{21}(L^{11})^{-1}L^{12}$ ist deshalb um etwa $\left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F}\right)^2$ kleiner als der Term L^{22} in [] und kann üblicherweise vernachlässigt werden

$$\Rightarrow \quad \mathbf{J}_h = \boldsymbol{\kappa} \cdot (-\nabla T) \quad \text{mit} \quad \boldsymbol{\kappa} \simeq L^{22}/T$$

$$L^{11} = \mathcal{L}^{(0)} = \sigma(\varepsilon_F)$$

$$L^{21} = L^{12} = \frac{1}{q} \mathcal{L}^{(1)} = \frac{\pi^2 (k_B T)^2}{3q} \frac{\partial \sigma(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \Big|_{\varepsilon=\varepsilon_F}$$

$$L^{22} = \frac{1}{q^2} \mathcal{L}^{(2)} = \frac{\pi^2 (k_B T)^2}{3q^2} \sigma(\varepsilon_F)$$



9.5.1.3 Wärmeleitfähigkeit

- Wärmeleitfähigkeitstensor

$$\mathbf{J}_h = \boldsymbol{\kappa} \cdot (-\nabla T) \quad \text{mit} \quad \boldsymbol{\kappa} \simeq L^{22} / T$$

$$L^{22} = \frac{1}{q^2} \mathcal{L}^{(2)} = \frac{\pi^2 (k_B T)^2}{3 q^2} \sigma(\varepsilon_F)$$

$$\Rightarrow \boldsymbol{\kappa} \simeq \frac{L^{22}}{T} = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3 q^2} \sigma(\varepsilon_F)$$

Wiedemann-Franz-Gesetz

$$\text{mit} \quad \sigma(\varepsilon_F) = \frac{q^2}{4\pi^3 \hbar} \int_{\varepsilon=\varepsilon_F} dS_F \frac{\tau(\mathbf{k}) \mathbf{v}(\mathbf{k}) \otimes \mathbf{v}(\mathbf{k})}{v(\mathbf{k})}$$

$$\Rightarrow \boldsymbol{\kappa} \simeq \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3 4\pi^3 \hbar} \int_{\varepsilon=\varepsilon_F} dS_F \frac{\tau(\mathbf{k}) \mathbf{v}(\mathbf{k}) \otimes \mathbf{v}(\mathbf{k})}{v(\mathbf{k})}$$

Wärmeleitfähigkeit



9.5.1.4 Thermokraft und Seebeck-Effekt

- Thermokraft ist definiert als Proportionalitätskonstante zwischen \mathbf{E} und ∇T unter Randbedingung $\mathbf{J}_q = 0$

$$\mathbf{J}_q = L^{11} \mathbf{E} + L^{12}(-\nabla T/T) = 0 \quad \Rightarrow \quad \mathbf{E} = -(L^{11})^{-1}L^{12}(-\nabla T/T)$$

$$\mathbf{E} \equiv \mathbf{S} \nabla T = -(L^{11})^{-1}L^{12}(-\nabla T/T)$$

$$\rightarrow \mathbf{S} = \frac{(L^{11})^{-1}L^{12}}{T} = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3 q} [\sigma(\varepsilon_F)]^{-1} \left. \frac{\partial \sigma(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right|_{\varepsilon=\varepsilon_F}$$

Thermokraft oder Seebeck-Koeffizient

$$L^{11} = \mathcal{L}^{(0)} = \sigma(\varepsilon_F)$$

$$L^{21} = L^{12} = \frac{1}{q} \mathcal{L}^{(1)} = \frac{\pi^2 (k_B T)^2}{3 q} \left. \frac{\partial \sigma(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right|_{\varepsilon=\varepsilon_F}$$

$$L^{22} = \frac{1}{q^2} \mathcal{L}^{(2)} = \frac{\pi^2 (k_B T)^2}{3 q^2} \sigma(\varepsilon_F)$$

- Thermokraft für isotropen Festkörper: Seebeck-Koeffizient ist skalare Größe

$$\rightarrow S = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3 q} \frac{1}{\sigma(\varepsilon_F)} \left. \frac{\partial \sigma(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right|_{\varepsilon=\varepsilon_F} = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3 q} \left[\left. \frac{\partial \ln \sigma(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right]_{\varepsilon=\varepsilon_F}$$

- Auswertung von $\left[\frac{\partial \ln \sigma(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right]_{\varepsilon=\varepsilon_F}$ zeigt, dass in diese Größe der über die Fermi-Fläche gemittelte effektive Massentensor eingeht

→ Vorzeichen von Thermokraft kann positiv oder negativ sein, je nachdem ob überwiegend elektron- oder lochartige LT vorliegen

9.5.1.4 Thermokraft und Seebeck-Effekt

- für freie Ladungsträger mit energieunabhängiger Streuzeit $\tau(\varepsilon) = const.$ erhalten wir $\sigma = \frac{n(\varepsilon)q^2\tau}{m} = n(\varepsilon)q\mu$
 $\rightarrow \left[\frac{\partial \ln \sigma(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right]_{\varepsilon=\varepsilon_F} = \frac{3}{2} \varepsilon_F$ und damit $S = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{2 q \varepsilon_F} \rightarrow$ negativer Seebeck-Koeffizient für Elektronen mit $q = -e$
 (stimmt bis auf Faktor 3 mit dem für freie Elektronen abgeschätzten Ergebnis überein, Abweichung resultiert aus Näherungen bei Geschwindigkeitsmittelung)

- für freie Ladungsträger mit energieabhängiger Streuzeit $\tau(\varepsilon)$ erhalten wir $\sigma = \frac{n(\varepsilon)q^2\tau(\varepsilon)}{m} = n(\varepsilon)q\mu(\varepsilon)$
 $\rightarrow \left[\frac{\partial \sigma(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right]_{\varepsilon=\varepsilon_F} = q\mu(\varepsilon_F) \frac{\partial n(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \Big|_{\varepsilon=\varepsilon_F} + qn(\varepsilon_F) \frac{\partial \mu(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \Big|_{\varepsilon=\varepsilon_F} = q\mu(\varepsilon_F)n(\varepsilon_F) \left[\frac{D(\varepsilon_F)}{n(\varepsilon_F)V} + \frac{\partial \ln \mu(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \Big|_{\varepsilon=\varepsilon_F} \right]$

$$\rightarrow S = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3 q} \left[\frac{D(\varepsilon_F)}{n(\varepsilon_F)V} + \frac{\partial \ln \mu(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \Big|_{\varepsilon=\varepsilon_F} \right]$$

$$= \tilde{c}_V / q$$

mit Wärmekapazität pro Ladungsträger

$$\tilde{c}_V = \frac{C_V}{N} = \frac{c_V}{n} = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 T \frac{D(\varepsilon_F)}{n(\varepsilon_F)V}$$

$$\rightarrow S \cdot T = \frac{\tilde{c}_V T}{q} = \frac{Q}{q}$$

Verhältnis der von LT transportierten Wärmemenge Q und Ladungsmenge q

Term ist notwendig, da wir berücksichtigen müssen, wie der zum LT-Transport beitragende Teilchenstrom zum Wärmestrom beiträgt

\rightarrow hierbei ist Energieverteilung der LT entscheidend

bei freien Elektronen mit $\tau(\varepsilon) = const.$ ist $\frac{\partial \mu(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \Big|_{\varepsilon=\varepsilon_F} = 0$, so dass dieser Term wegfällt

- Anwendung des Seebeck-Effekts in Thermoelementen: siehe Abschnitt 7.3.3

9.5.1.5 Peltier-Effekt

- Peltier-Koeffizient ist definiert als Proportionalitätskonstante zwischen Ladungs- und Wärmestrom unter Randbedingung $\nabla T = 0$

$$\mathbf{J}_q = L^{11} \mathbf{E} + L^{12} (-\nabla T / T) = L^{11} \mathbf{E} \quad \Rightarrow \quad \mathbf{E} = -(L^{11})^{-1} \mathbf{J}_q$$

$$\mathbf{J}_h \equiv \Pi \mathbf{J}_q = L^{21} \mathbf{E} = L^{21} (L^{11})^{-1} \mathbf{J}_q$$

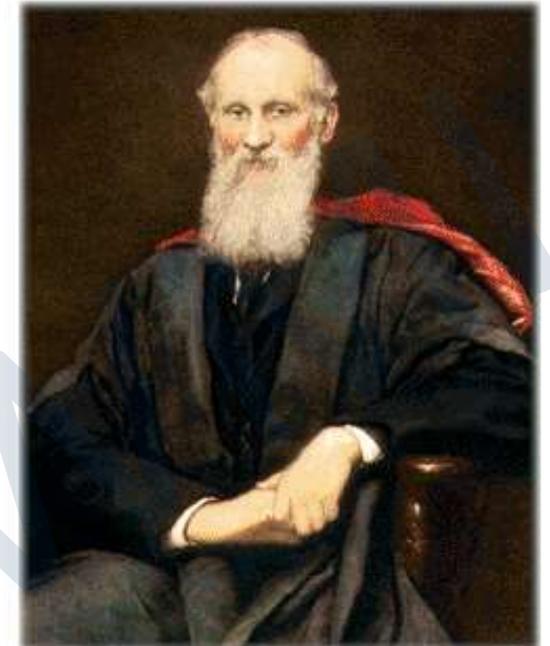
➔ $\Pi = L^{21} (L^{11})^{-1} = T \cdot S$ **Peltier-Koeffizient**

- Beziehung zwischen Π und S ist eine der *Kelvinschen Beziehungen der Thermoelektrizität*
- direkte Folge der Onagerschen Reziprozitätsbeziehungen

$$L^{11} = \mathcal{L}^{(0)} = \sigma(\varepsilon_F)$$

$$L^{21} = L^{12} = \frac{1}{q} \mathcal{L}^{(1)} = \frac{\pi^2 (k_B T)^2}{3 q} \left. \frac{\partial \sigma(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right|_{\varepsilon = \varepsilon_F}$$

$$L^{22} = \frac{1}{q^2} \mathcal{L}^{(2)} = \frac{\pi^2 (k_B T)^2}{3 q^2} \sigma(\varepsilon_F)$$

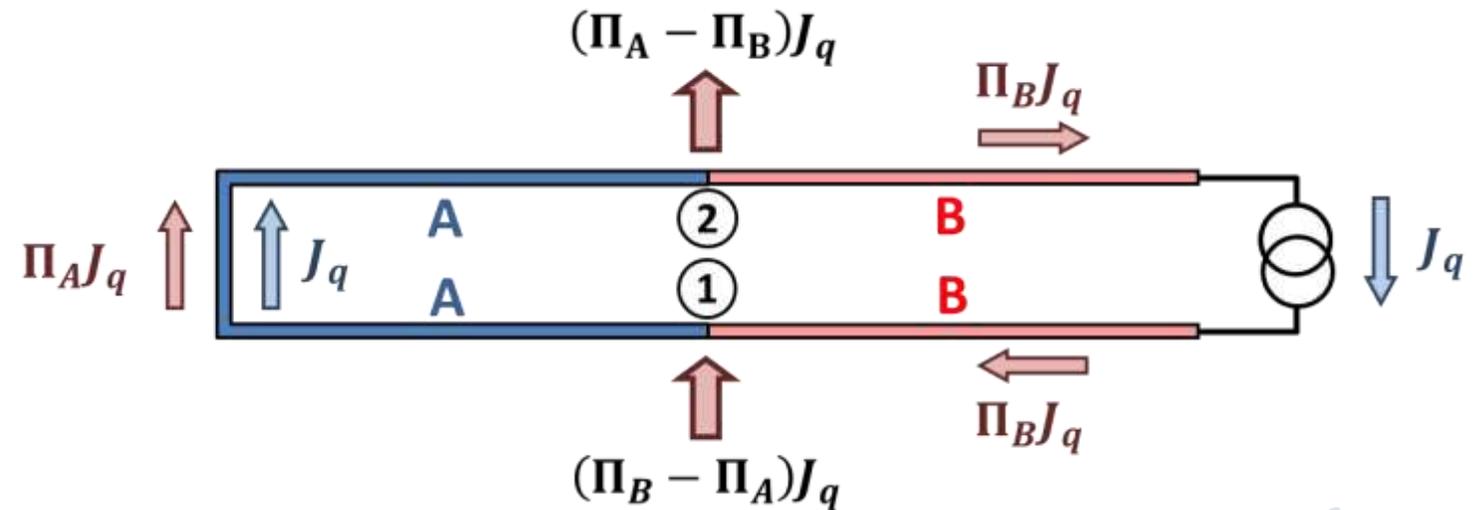


*William Thomson, 1. Baron Kelvin
meist als Lord Kelvin bezeichnet*

9.5.1.5 Peltier-Effekt

- Peltier-Element**

- der in beiden Materialien gleiche elektrische Strom führt aufgrund unterschiedlicher Peltier-Koeffizienten zu unterschiedlichen Wärmeströmen $\Pi_A J_q \neq \Pi_B J_q$
- **Folge:** an einer Kontaktstelle wird Wärmestrom $(\Pi_B - \Pi_A) J_q$ generiert (Erwärmung) und an der anderen absorbiert (Kühlung)
- technische Anwendung in Peltier-Kühlern



Nennspannung	29.5 V
Max. Strom	8.5 A
Wärme-Leistung (max.)	140 W
Temperatur-Differenz (max.)	71 K



9.5.2 Thermomagnetische Effekte

- bei angelegtem Magnetfeld wirkt zusätzlich zu Kräften durch elektrisches Feld und Temperaturgradienten die Lorentz-Kraft
 → vier weitere Transportphänomene: **thermomagnetische Effekte**
- allgemeine Transportgleichungen

$$\mathbf{J}_q = L^{11} (-\nabla\phi) + L^{12} (-\nabla T/T) + L^{13} (-\nabla\phi \times \hat{\mathbf{B}}) + L^{14} \left(-\frac{\nabla T}{T} \times \hat{\mathbf{B}} \right)$$

$$\mathbf{J}_h = L^{21} (-\nabla\phi) + L^{22} (-\nabla T/T) + L^{23} (-\nabla\phi \times \hat{\mathbf{B}}) + L^{24} \left(-\frac{\nabla T}{T} \times \hat{\mathbf{B}} \right)$$

- die allgemeinen Transportkoeffizienten werden in der Praxis nicht verwendet, da historisch andere Größen eingeführt wurden

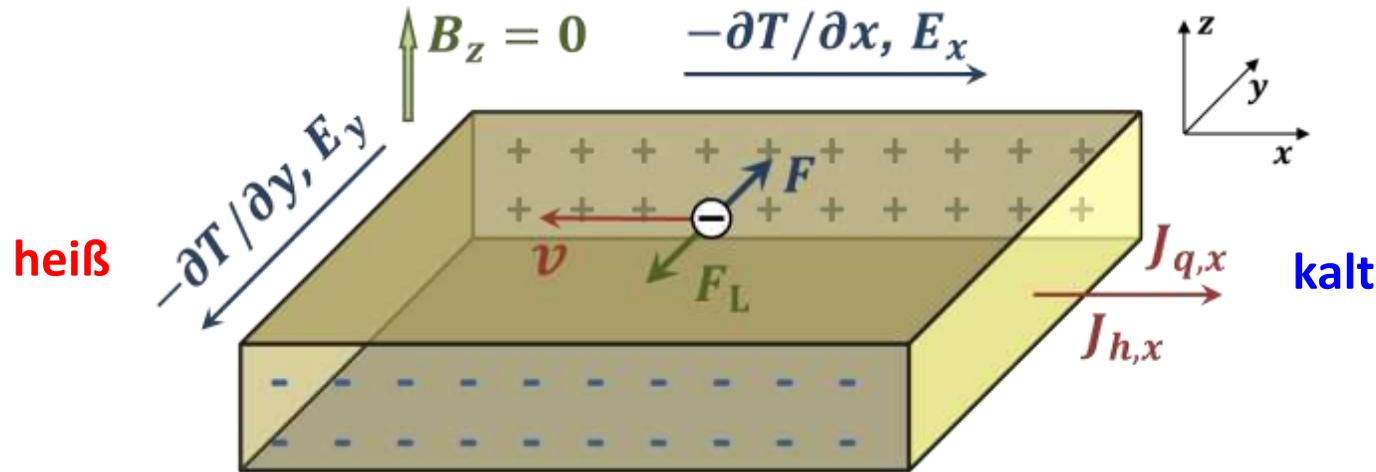
$$\mathbf{E} = \rho \mathbf{J}_q + S \nabla T + R_H [\mathbf{B} \times \mathbf{J}_q] + N [\mathbf{B} \times \nabla T]$$

$$\mathbf{J}_h = \Pi \mathbf{J}_q - \kappa \nabla T + P [\mathbf{B} \times \mathbf{J}_q] + L [\mathbf{B} \times \nabla T]$$

$\sigma = \rho^{-1}$: elektrische Leitfähigkeit R_H : Hall-Konstante
 κ : Wärmeleitfähigkeit N : Nernst-Koeffizient
 S : Seebeck-Koeffizient P/κ : Ettingshausen-Koeffizient
 Π : Peltier-Koeffizient L/κ : Righi-Leduc-Koeffizient

9.5.2 Thermomagnetische Effekte

- allgemeine Transportgleichungen ($B \neq 0$)



$$\mathbf{E} = \rho \mathbf{J}_q + S \nabla T + R_H [\mathbf{B} \times \mathbf{J}_q] + N [\mathbf{B} \times \nabla T]$$

Hall-Koeffizient

Nernst-Koeffizient

$$\mathbf{J}_h = \Pi \mathbf{J}_q - \kappa \nabla T + P [\mathbf{B} \times \mathbf{J}_q] + L [\mathbf{B} \times \nabla T]$$

Ettingshausen-Koeffizient P/κ

Righi-Leduc-Koeffizient L/κ



9.6 Spin-thermoelektrische Kopplung

- Ladungsträger in Festkörper transportieren außer Ladung und Wärme auch Spin (Drehimpuls)

→ Kopplung zwischen Ladungs-, Wärme- und Spin-Transport

→ Zoo von neuen Effekten

- allgemeine Transportgleichungen ($B = 0$)

$$\mathbf{J}_q = L^{11} (-\nabla\phi_q) + L^{12}(-\nabla T/T) + L^{13}(-\nabla\phi_s)$$

$\nabla\phi_q$: Gradient des elektrochemischen Potenzial

$$\mathbf{J}_h = L^{21} (-\nabla\phi_q) + L^{22}(-\nabla T/T) + L^{23}(-\nabla\phi_s)$$

$\nabla\phi_s$: Gradient des spinchemischen Potenzial

$$\mathbf{J}_s = L^{31} (-\nabla\phi_q) + L^{32}(-\nabla T/T) + L^{33}(-\nabla\phi_s)$$



9.6 Spin-thermoelektrische Kopplung

- Klassifizierung von Transportkoeffizienten / Transporteffekten

		$B = 0, M = 0$		
lineare Antwort	J_q	$-\nabla\phi_q$ elektr. Leitfähigkeit	$-\nabla T$ Ladungs-Seebeck-Effekt	$-\nabla\phi_s$ N.N. Kräfte
	J_h	$-\nabla\phi_q$ Ladungs-Peltier-Effekt	$-\nabla T$ therm. Leitfähigkeit	$-\nabla\phi_s$ Spin-Peltier-Effekt Kräfte
	J_s	$-\nabla\phi_q$ N.N.	$-\nabla T$ Spin-Seebeck-Effekt	$-\nabla\phi_s$ Spin-Leitfähigkeit Kräfte
		$B \neq 0, M = 0$		
lineare Antwort	J_q	$-\nabla\phi_q \times \widehat{B}$ Ladungs-Hall-Effekt	$-\nabla T \times \widehat{B}$ Ladungs-Nernst-Effekt	$-\nabla\phi_s \times \widehat{B}$ N.N. Kräfte
	J_h	$-\nabla\phi_q \times \widehat{B}$ Ladungs-Ettingshausen-Effekt	$-\nabla T \times \widehat{B}$ therm. Hall-Effekt	$-\nabla\phi_s \times \widehat{B}$ Spin-Ettingshausen-Effekt Kräfte
	J_s	$-\nabla\phi_q \times \widehat{B}$ N.N.	$-\nabla T \times \widehat{B}$ Spin-Nernst-Effekt	$-\nabla\phi_s \times \widehat{B}$ Spin-Hall-Effekt Kräfte

• allgemeine Transportkoeffizienten

elektrische Stromdichte

$$\mathbf{J}_q = L^{11} \mathbf{E} + L^{12} (-\nabla T/T)$$

Wärmestromdichte

$$\mathbf{J}_h = L^{21} \mathbf{E} + L^{22} (-\nabla T/T)$$

$$\begin{aligned} L^{11} &= \mathcal{L}^{(0)} \\ L^{21} &= L^{12} = \frac{1}{q} \mathcal{L}^{(1)} \\ L^{22} &= \frac{1}{q^2} \mathcal{L}^{(2)} \end{aligned}$$

$$\mathcal{L}^{(\alpha)} = \frac{q^2}{4\pi^3 \hbar} \iint dS_\varepsilon d\varepsilon \frac{\tau(\mathbf{k}) \mathbf{v}(\mathbf{k}) \otimes \mathbf{v}(\mathbf{k})}{v(\mathbf{k})} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \cdot [\xi(\mathbf{k})]^\alpha$$

aus historischen Gründen verwendet:

$$\mathbf{E} = \rho \mathbf{J}_q + S \nabla T$$

$$\mathbf{J}_h = \Pi \mathbf{J}_q - \kappa \nabla T$$

$\sigma = \rho^{-1}$: elektrische Leitfähigkeit
 κ : Wärmeleitfähigkeit
 S : Seebeck-Koeffizient
 Π : Peltier-Koeffizient

• Beispiel: elektrische Leitfähigkeit (kein T -Gradient) $\rightarrow \mathbf{J}_q = L^{11} \mathbf{E} + L^{12} (-\nabla T/T) \Rightarrow \mathbf{J}_q = L^{11} \mathbf{E}$

$$\sigma = \sigma(\varepsilon_F) = \frac{q^2}{4\pi^3 \hbar} \int_{\varepsilon=\varepsilon_F} dS_F \frac{\tau(\mathbf{k}) \mathbf{v}(\mathbf{k}) \otimes \mathbf{v}(\mathbf{k})}{v(\mathbf{k})}$$

Leitfähigkeitstensor

isotropes System, \mathbf{E} und \mathbf{J}_q in x -Richtung $\rightarrow (\mathbf{v}(\mathbf{k}) \otimes \mathbf{v}(\mathbf{k}) \cdot \mathbf{E})_x = v_x^2 E = \frac{1}{3} v_F^2 E$

$$\sigma = \sigma(\varepsilon_F) = \frac{q^2}{4\pi^3 \hbar} \frac{1}{3} \int_{\varepsilon=\varepsilon_F} \tau(\varepsilon_F) v_F dS_F \quad \text{mit } \int_{\varepsilon=\varepsilon_F} dS_F = 4\pi k_F^2 \text{ und } n = \frac{k_F^3}{3\pi^2} \text{ folgt } \sigma = \frac{nq^2 \tau}{m} = \frac{nq^2 \ell}{mv_F}$$

Beweglichkeit $\mu = \frac{q\tau}{m} \rightarrow \sigma = nq\mu$

• Wärmeleitfähigkeit

$$\mathbf{J}_q = L^{11} \mathbf{E} + L^{12} (-\nabla T / T)$$

$$\mathbf{J}_h = L^{21} \mathbf{E} + L^{22} (-\nabla T / T)$$

Tensor der Wärmeleitfähigkeit:

$$\kappa \approx \frac{L^{22}}{T} = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3 q^2} \sigma(\varepsilon_F)$$

**Wiedemann-Franz
Gesetz**

$$\mathbf{J}_q = \mathbf{0} \rightarrow \mathbf{J}_h = \kappa (-\nabla T) [L^{22} - \cancel{L^{21} (L^{11})^{-1} L^{12}}] (-\nabla T / T)$$

um Faktor $\left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F}\right)^2$ kleiner

**guter elektrischer Leiter =
guter Wärmeleiter**

• Thermokraft

$$\mathbf{J}_q = \mathbf{0} \rightarrow \mathbf{E} \equiv \mathbf{S} \nabla T = -(L^{11})^{-1} L^{12} (-\nabla T / T)$$

**Thermokraft oder
Seebeck-Koeffizient**

$$S = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3 q} \frac{1}{\sigma(\varepsilon_F)} \frac{\partial \sigma(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \Big|_{\varepsilon=\varepsilon_F} = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3 q} \left[\frac{\partial \ln \sigma(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right]_{\varepsilon=\varepsilon_F}$$

→ Vorzeichen von Thermokraft kann positiv oder negativ sein, je nachdem ob überwiegend elektron- oder lochartige LT vorliegen

• Peltier-Effekt

$$\nabla T = 0 \rightarrow \mathbf{E} = -(L^{11})^{-1} \mathbf{J}_q \rightarrow \mathbf{J}_h \equiv \mathbf{\Pi} \mathbf{J}_q = L^{21} \mathbf{E} = L^{21} (L^{11})^{-1} \mathbf{J}_q$$

Peltier-Koeffizient

$$\mathbf{\Pi} = L^{21} (L^{11})^{-1} = T \cdot \mathbf{S}$$

Kelvinsche Beziehung der Thermoelektrizität

• Thermomagnetische Effekte

$$\mathbf{E} = \rho \mathbf{J}_q + S \nabla T + R_H [\mathbf{B} \times \mathbf{J}_q] + N [\mathbf{B} \times \nabla T]$$

$$\mathbf{J}_h = \mathbf{\Pi} \mathbf{J}_q - \kappa \nabla T + P [\mathbf{B} \times \mathbf{J}_q] + L [\mathbf{B} \times \nabla T]$$

$\sigma = \rho^{-1}$:

κ :

S :

$\mathbf{\Pi}$:

elektrische Leitfähigkeit

Wärmeleitfähigkeit

Seebeck-Koeffizient

Peltier-Koeffizient

R_H :

N :

P/κ :

L/κ :

Hall-Konstante

Nernst-Koeffizient

Ettingshausen-Koeffizient

Righi-Leduc-Koeffizient

