

Statistická náhodnost v kovových materiálech: elektrický odpor, difuze a lokalizace elektronů

Václav Janiš a Jindřich Kolorenc

Albert Einstein byl nejen otcem speciální a obecné teorie relativity, ale významně přispěl i k rozvoji dalších oblastí moderní fyziky. Letošní rok fyziky byl vyhlášen u příležitosti stého výročí publikace tří průkopnických Einsteinových článků obsahujících základy speciální teorie relativity, kvantovou teorii fotoefektu a kvantitativní popis Brownova pohybu mikroskopických (pylových) zrníček v kapalině. Posledně jmenovaný článek [1], který tak trochu zůstává ve stínu popularity prvních dvou, poprvé formuloval principy statistického popisu makroskopických systémů vystavených vlivu náhodných mikroskopických sil. Fluktuující náhodné síly nejsou v přírodě nijak neobvyklé a setkáváme se s nimi všude tam, kde na sebe vzájemně působí mnoho činitelů, jejichž okamžité hodnoty nejsou makroskopicky přesně definovatelné. Brownův pohyb je prototypem takového jevu.

Einstein ukázal, že pohyb částic v prostředí s náhodně fluktuujícími silami je difusního charakteru. Náhodné síly, kterými prostředí ovlivňuje pohybující se částici, způsobí, že se okamžitá hodnota polohy částice stane náhodnou proměnnou s určitým pravděpodobnostním rozdělením. Toto rozdělení, neboli pravděpodobnost nalezení částice v určitém místě, splňuje takzvanou difusní rovnici. Difundující částice vystavené (nenáhodné) vnější síle se nepohybují zrychleně, ale vytvářejí rovnovážný tok přímo úměrný vnější síle.

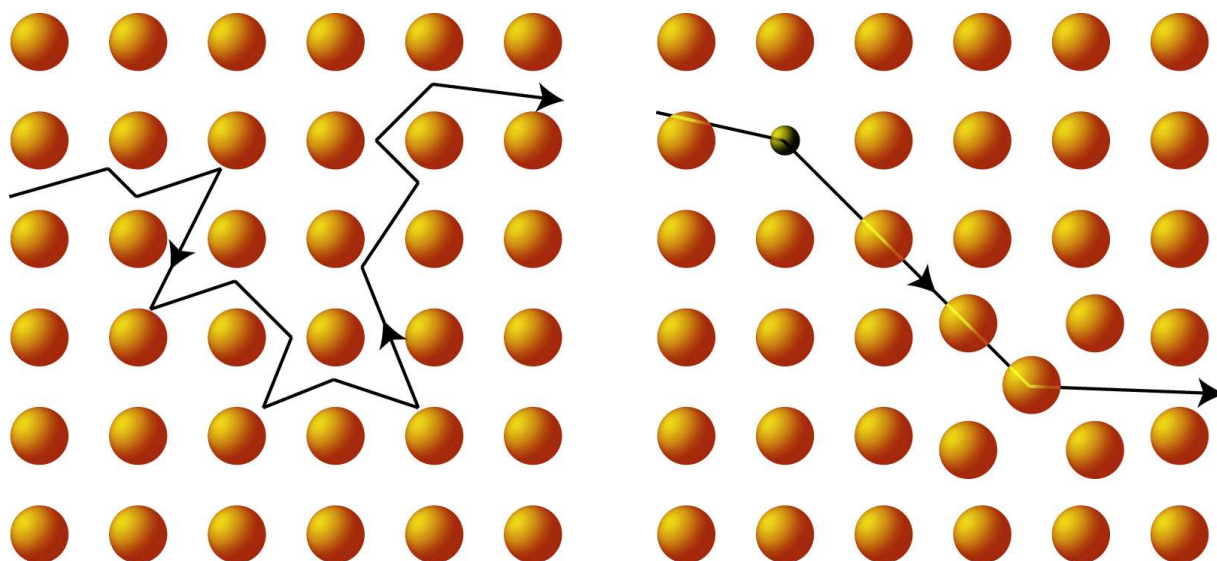
V pevných látkách mohou být náhodné síly vyvolány například nepravidelnými poruchami ideální krystalické struktury, ať už způsobenými tepelným pohybem iontů krystalické mřížky, defekty periodické struktury či nehomogenním rozmístěním příměsí cizorodých atomů. Taková narušení ideálního krystalu si vynucují použití statistického popisu. I tak obecně známou charakteristiku kovů a jejich slitin, jakou je elektrický odpor řídicí se Ohmovým zákonem, nelze úplně vysvětlit bez konceptu poruch krystalické struktury a mikroskopicky fluktuujících sil.

Zprostředkovatelem elektrického proudu jsou valenční elektrony, které se v kovových materiálech mohou prakticky volně pohybovat po celém krystalu. Tím se kovy liší od izolantů, ve kterých jsou všechny elektrony pevně vázány k atomovým jádrům. Elektrický odpor vzniká v důsledku rozptylu těchto téměř volných elektronů na nepravidelnostech krystalické mřížky. Elektrony se tak v kovech pohybují difusním způsobem připomínajícím Brownův pohyb pylových zrníček. Ukazuje se, že ke správnému mikroskopickému porozumění fluktuujícím silám v kovech nestačí Newtonovy pohybové zákony. Je třeba použít kvantovou mechaniku. V tomto článku se pokusíme ukázat, že transportní vlastnosti elektronů a přenos elektrického náboje v kovech, a obzvláště pak v neuspořádaných kovových slitinách, jsou z teoretického hlediska zajímavým a dosud aktuálním, ne zcela dořešeným problémem.

Klasická teorie elektrického odporu kovů

Ohmův zákon říká, že elektrický proud I procházející látkou je přímo úměrný přiloženému elektrickému napětí U . Konstantou úměrnosti je elektrický odpor R , tedy $U = RI$. Napětí urychluje elektrický náboj, takže k tomu, aby mohl vzniknout ustálený elektrický proud, musí na elektrony v látce působit nějaká brzdná síla. Bez takové síly by se proud s časem zesiloval. Brzdnou sílu si můžeme představit jako tření nebo viskozitu prostředí znesnadňující volné šíření částic. Takový čistě mechanický obraz sice dokáže kvalitativně vysvětlit vznik ustáleného proudu, nepopisuje však skutečnou, statistickou podstatu elektrického odporu.

S prvním statistickým (kinetickým) modelem vzniku odporu v kovech přišel na přelomu 19. a 20. století Paul Drude [2]. Motivován Thomsonovým objevem elektronu z roku 1897 si Drude představoval, že se kov skládá z těžkých nepohyblivých kladně nabitých částic, iontů, mezi kterými se pohybují lehké, záporně nabitě elektrony. Existence krystalické mřížky nebyla



Obrázek 1: Rozptyly elektronů na iontech mřížky v klasické Drudeho teorii (vlevo) a mnohem řídkší rozptylové události na poruchách krystalové struktury v teorii kvantové (vpravo). Zobrazena je substituční příměs a atom v mezipoloze (intersticiální atom).

v té době ještě známá a Drude zavedl těžké nepohyblivé ionty, jen aby zaručil nábojovou neutralitu kovů. Elektrony v kovu se podle Drudeho představy pohybují volně až do okamžiku, kdy se srazí s některým z rozptylovačů, tedy s iontem mřížky. Elektron je při takové srážce rozptylován s náhodnou rychlostí do náhodných směrů (viz obrázek 1), čímž na něj působí náhodná síla brzdící jeho pohyb látkou. Důležitým parametrem vystupujícím v Drudeho teorii je střední doba pohybu elektronu mezi srážkami τ . Její převrácená hodnota udává pravděpodobnost, že se za jednotku času elektron srazí s iontem. Elektrická vodivost, která je koeficientem úměrnosti mezi naloženým elektrickým napětím a ustáleným proudem v kovu (převrácená hodnota elektrického odporu), má v Drudeho modelu jednoduché vyjádření $\sigma = ne^2\tau/m$. V tomto vztahu značí n objemovou hustotu elektronů, e náboj elektronu a m jeho hmotu. Třebaže Drude zanedbal vzájemnou interakci mezi elektrony a pohyb iontů, poskytuje jeho teorie elektrické vodivosti překvapivě dobré výsledky při teplotách blízkých pokojovým. V oboru nízkých teplot však vychází odpor z Drudeho teorie několikanásobně vyšší, než jaký udávají měření.

Kvantová teorie elektrické vodivosti

Řešením problému nadhodnoceného nízkoteplotního odporu je kvantová teorie zformulovaná ve dvacátých letech minulého století. Jedním z hlavních poznatků, které vedly ke vzniku kvantové mechaniky, je zjištění, že se kvantová částice jeví jako lokalizovaný ob-

jekt, hmotný bod jak jej známe z Newtonovy mechaniky, pouze je-li pozorována z dostatečné vzdálenosti. Jakmile začneme elementární částici lokalizovat až do mikroskopických vzdáleností, zjistíme, že tento prostrově omezený objekt je vlastně vlnové povahy. Čím více se snažíme částici lokalizovat, tím více se chová jako rozlehlá vlna. Werner Heisenberg tento fakt kvantifikoval v takzvané *relaci neurčitosti* $\Delta x \Delta p \geq \hbar$, kde Δx je neurčitost polohy částice, Δp je neurčitost její hybnosti a $\hbar = 1,0546 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ je univerzální Planckova konstanta. Důsledkem Heisenbergova principu se stalo nutností chápat souřadnice a hybnosti částic v kvantové mechanice jako nekomutující operátory, přičemž jejich experimentálně zjištěné hodnoty jsou některá z vlastních čísel těchto operátorů. Nekomutativnost operátorů vyjadřuje nemožnost současného měření polohy a hybnosti. Elementární částice tak můžeme chápat buď jako rozlehlé vlny splňující vlnovou (Schrödingerovu) rovnici nebo jako hmotné body, jejichž pohyb neprobíhá po přesně vymezených (klasických) trajektoriích, ale má pravděpodobnostní charakter.

Použití kvantové mechaniky na popis elektronového plynu v kovech není zcela přímočaré. Problém spočívá v tom, že systém, ve kterém tečou proudy, a dochází tak k přeměně energie na teplo, není v termodynamické rovnováze. Nelze na něj tedy přímo aplikovat pohybové zákony ať už klasické nebo kvantové mechaniky. Univerzální popis systémů mimo termodynamickou rovnováhu neexistuje. Úsilí zpřesnit Dru-

deho statistickou teorii elektrického odporu vyvrcholilo koncem padesátých let minulého století, kdy japonský fyzik Ryogo Kubo navrhl obecnou metodiku popisu slabě nerovnovážných systémů, takzvanou teorii lineární odezvy [3]. Z této teorie je možné přímočarým způsobem získat elektrickou vodivost prakticky v plné obecnosti, tedy se započtením všech mikroskopických interakcí elektronů v krystalické mřížce. Jediným omezením je, aby střední energie nerovnovážné poruchy byla výrazně menší než energie rovnovážného stavu. To nastává téměř v každé situaci, kdy nedochází k deformaci či destrukci materiálu. Přínos Kubova formalismu je v tom, že odezvu statistického systému (elektrický proud) na vnější poruchu (elektrické pole) lze plně určit jen pomocí funkcí, které splňují kvantové pohybové rovnice platné v rovnovážném stavu.

Kvantová teorie je výrazně složitější než klasická Newtonova mechanika. Proto je poměrně nečekané, že reálné (kvantové) chování elektronů v kovech je ve srovnání s klasickým Drudeho pohledem výrazně jednodušší. Díky svému vlnovému charakteru elektrony *dokonalé periodickou* krystalickou mřížku vůbec necítí. To znamená, že ideální kov je ideálním vodičem s nulovým elektrickým odporem. V přírodě se však žádné zcela dokonalé krystaly nevyskytují. Ideální krystal bez vibrací iontů kolem rovnovážných poloh může existovat jen při nulové absolutní teplotě, která je prakticky nedosažitelná. Reálné pevné látky, které nacházíme v našem okolí, navíc obsahují *náhodně rozmístěné* poruchy mnoha druhů. Pro ilustraci jsou na obrázku 1 zachyceny dvě různé odchylky od ideální periodické struktury krystalu. Jednou z nich je nečistota, která vytlačila původní stavební kámen mřížce, druhou je atom, který se vklíní tam, kde by žádný být neměl, tedy do takzvané mezipolohy. Na rozdíl od mřížky samotné, její poruchy už narušují přímočarý pohyb elektronů, a tudíž vedou na vznik brzdící síly. Jelikož je četnost těchto nedokonalostí krystalu mnohem menší než iontů mřížce jako takových, je elektrický odpor předpovídaný kvantovou teorií výrazně menší než hodnota vypočtená z klasické Drudeho teorie a velmi dobře se shoduje i s výsledky měření konaných při nízkých teplotách.

Stojí za povšimnutí, že pohyb elektronů v kovech má v klasické i kvantové teorii stejný charakter – je difusní podstaty a liší se pouze v efektivní vzdálenosti, jakou částice typicky urazí, než změní svůj směr. To, že odpor závisí na čistotě materiálu (množství příměsí) a nikoli na jeho hustotě (vzdálenosti mezi atomy), je dobrá zpráva i z technologického hlediska. Kdyby měl pravdu Drude, bylo by velmi těžké, ne-li rovnou nemožné, vyrábět lepší a lepší vodiče, protože by to zna-

menalo řidší a řidší mřížku. Naštěstí tomu tak není a pro snížení odporu stačí zvyšovat čistotu krystalu.

Zpětné rozptyly a interference elektronů

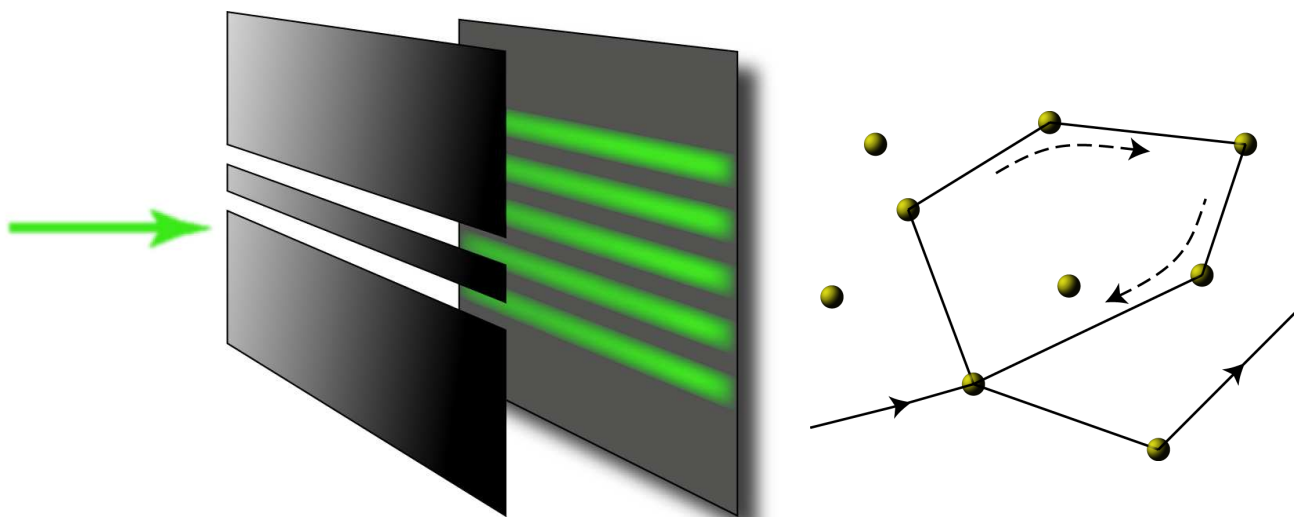
Pouhá záměna vzdálenosti mezi ionty mřížce za vzdálenost mezi jednotlivými odchylkami od její dokonalé periodicity není jediným novým aspektem, který kvantový pohled přináší do popisu elektrického odporu kovů. Čím je koncentrace nečistot větší, tím se kvantový (vlnový) charakter elektronů projevuje výrazněji a na větší vzdálenost. Jedním z nejpodstatnějších efektů je zesilování rozptylů do směru proti působení vnějšího pole, tedy proti přiloženému napětí. I v Drudeho teorii se stává, že se elektron po několika rozptylech vrátí opět na místo, kde už jednou předtím byl. Příklad trajektorie, po níž k tomu dochází, je pro ilustraci zachycen na obrázku 2. Pochopitelně, čím větší je pravděpodobnost takových návratů, tím vyšší je v konečném důsledku elektrický odpor. Zesílení zpětných rozptylů kvantovými procesy spočívá v tom, že kvantová mechanika předpovídá pravděpodobnost návratů větší než mechanika klasická. Zkusme nyní oba druhy popisu porovnat.

Uzavřenou část trajektorie může elektron proběhnout buď jedním nebo druhým směrem. Je-li pravděpodobnost realizace jednoho směru P_1 a druhého P_2 , potom celková pravděpodobnost, že se elektron podle vybrané trajektorie vrátí, je $P_{\text{klas.}} = P_1 + P_2$. Takový je klasický pohled. Kvantová mechanika nescítá přímo pravděpodobnosti, ale takzvané *amplitudy pravděpodobnosti*. Výsledná pravděpodobnost je pak čtvercem celkové amplitudy. Pro naše dva směry pohybu elektronu máme amplitudy $A_1 = \sqrt{P_1}$ a $A_2 = \sqrt{P_2}$. Amplituda pravděpodobnosti pro smyčku jako celek potom je $A = A_1 + A_2$. Spočteme-li dále odpovídající pravděpodobnost,

$$\begin{aligned} P_{\text{kvant.}} &= A^2 = (A_1 + A_2)^2 \\ &= P_1 + P_2 + 2A_1A_2 > P_{\text{klas.}} \end{aligned}$$

zjistíme, že je skutečně větší než klasická hodnota a to o takzvaný *interferenční* příspěvek $2A_1A_2$. Tento jev je zcela analogický světlým proužkům, které vznikají na stínítku při interferenci světla na dvou štěrbinách (obrázek 2). Oba příbuzné efekty mají svůj původ v tom, že jak světlo tak i elektrony v sobě nesou mnoho z vlastností vln.

Kvantový interferenční příspěvek ke zpětným rozptylům snižuje elektrickou vodivost. Tomuto efektu se říká *slabá lokalizace*. Je tím výraznější, čím větší je koncentrace nepravidelností krystalické mřížky a také čím



Obrázek 2: Jedna z charakteristických vlastností vln – interference. Vlevo jsou zachyceny proužky, které vytváří na stínítku laserové světlo po průchodu dvojštěrbinou. Světlý proužek odpovídá tomu, když se setkají maxima („vrcholy“) nebo minima („údolí“) vln prošlých jednotlivými štěrbinami. Stínítko zůstane tmavé tam, kde se setká „vrchol“ s „údolím“. I elektrony se v mnoha případech chovají jako vlny a interferují. Na zesílený zpětný rozptyl elektronů, mající svůj původ v uzavřených částech trajektorií (na obrázku vpravo), je možné pohlížet jako na velice blízkou analogii světelného proužku zachyceného na stínítku.

nižší je prostorová dimenze krystalu. V tenkých vrstvách může být vliv zpětných rozptylů dokonce tak velký, že se představa téměř volných elektronů rozptylujících se na nečistotách v krystalu stane neudržitelnou (elektrická vodivost by vyšla záporná), a je třeba přistoupit k plně kvantovému popisu zahrnujícímu vázané stavy.

Vázané stavy, zánik difuze a lokalizace elektronů

Neplatnost klasické Newtonovy mechaniky v mikrosvětě je důsledkem zhroucení spojitého obrazu světa, podle kterého jsou pohybové zákony škálově invariantní. Díky existenci mikroskopické délky související s Planckovou konstantou dochází ke kvantování neboli diskretizaci energie a ostatních fyzikálních veličin. Energie kvantových systémů uzavřených v konečném objemu může nabývat jen určité, diskrétní hodnoty. Stavy odpovídající těmto energiím se nazývají *vázané*. Podstatnou charakteristikou vázaných stavů je, že jejich energie je menší než součet energií jednotlivých komponent. Například energie dvou atomů vodíku (H) a jednoho atomu kyslíku (O) je větší než energie molekuly vody (H_2O). Další vlastností vázaných stavů je, že jsou v prostoru dobře lokalizované a jejich vlnový charakter se projevuje jen na malých vzdálenostech. Vázané stavy se tak diametrálně liší od takzvaných asymptoticky volných stavů, které se chovají jako

rozlehlé vlny a prakticky bez zábran se mohou pohybovat celým prostorem. Energie asymptoticky volných nebo též rozptylových stavů není omezena na diskrétní množinu hodnot. Platí, že vázané a rozptylové stavy jsou energeticky odděleny. To znamená, že při jedné vybrané energii mohou existovat buď lokalizované vázané, nebo rozlehlé rozptylové stavy.

Elektrony v kovech se obecně nacházejí v asymptoticky volných vlnových stavech a pravděpodobnost jejich nalezení je stejná v celém objemu. Philip W. Anderson ale ukázal [4], že při dostatečně velké míře neuspořádanosti se může stát, že všechny elektronové stavy dané pevné látky budou lokalizované v různých malých částech objemu vzorku a že žádný elektron nebude schopen pohybu na větší vzdálenosti ani po naložení slabého elektrického pole. Původní vodivý kov se tak stane izolantem a difuze elektronů zcela vymizí. Z asymptoticky volných elektronových stavů se stanou lokalizované (vázané) stavy uvězněné v konečném objemu příměsami a nečistotami. Na tomto přechodu kov–izolant je neobvyklé to, že nastává při jedné vybrané energii pouze změnou koncentrace nečistot vzorku. To znamená, že tutéž energii mohou mít jak rozptylové tak vázané stavy podle toho, jak silná je neuspořádanost v krystalu. Taková situace nemá obdoby v kvantové mechanice bez náhodných sil.

Neuspořádaností vyvolaný zánik difuze elektronů v kovech, nazývaný *Andersonova lokalizace*, vzbudil okamžitě po svém objevu nemalý zájem fyziků. Vznikla celá řada teorií a metod, jak jev Andersonovy lokalizace kvantitativně popsat a fyzikálně pochopit [5]. Žádná z dosud navržených teorií však není úplná a není schopna dát odpověď na všechny otázky. V první řadě se Andersonova lokalizace vymyká standardnímu popisu rozptylu vln/částic na nečistotách, neboť úplná teorie musí být schopna popsat jak rozptylové (vlnové) tak vázané (lokalizované) kvantověmechanické stavy. Zánik difuze vykazuje znaky typické pro *fázové přechody*, jakým je například vznik spontánního magnetismu železa. Tato analogie inspirovala vznik škálovací teorie Andersonovy lokalizace založené na myšlence takzvané renormalizační grupy používané při studiu magnetického přechodu [6]. Překvapivě se však nepodařilo najít žádný makroskopický parametr, který by rozdíl mezi difusní a bezdifusní fází postihl tak, jak to činí spontánní magnetizace v železe. Andersonovu lokalizaci se nepodařilo zařadit do standardních schémat fázových přechodů.

Teprve nedávno autoři tohoto článku navrhli kvantitativní popis zániku elektronové difuze v kovových slitinách, který je v souladu se standardním popisem fázových přechodů [7]. V této teorii byly vyváženým způsobem zahrnuty podstatné příspěvky zpětných a dopředných rozptylů elektronů na příměsích, které podle míry neuspořádanosti rozhodují o existenci a rychlosti difuze elektrického náboje. Ukázalo se, že lokalizované stavy, jakožto stavy vázané v malém (konečném) objemu, není možno popsat přímo, pokud se zajímáme o chování makroskopických vzorků, které jsou z hlediska mikrosvětla efektivně nekonečně velké. Kvantitativně je možné postihnout pouze nepřímo důsledky existence lokalizovaných stavů.

Autory navržená teorie Andersonova přechodu kov–izolant prvně umožnila popsat tento kritický jev standardním aparátem statistické mechaniky včetně makroskopického parametru uspořádání rozlišujícího

difusní a bezdifusní režim. Na rozdíl od feromagnetického přechodu je však tento parametr komplexní číslo, a není tedy přímo měřitelný. Existence komplexního parametru uspořádání v Andersonově lokalizaci je odrazem toho, že se jedná o kvantovými fluktuacemi vyvolaný *kvantový fázový přechod*. Tyto se svými vlastnostmi výrazně liší od klasických fázových přechodů, které jsou dominovány tepelnými fluktuacemi. Metody studia kvantových fázových přechodů jsou zatím v počátečním stádiu vývoje. Díky nově získávaným experimentálním poznatkům však stále více přitahují pozornost teoretického výzkumu. Kvantitativní popis Andersonova přechodu kov–izolant je jedním z prvních seriózních pokusů tyto kvantové kolektivní jevy systematicky popsat.

Článek vyšel v Československém časopise pro fyziku, číslo 4/2005 [Čs. čas. fyz. 55, 316–320 (2005)]. Oproti tištěné verzi je ve zdejším seznamu literatury změněno číslovaní svazků časopisu Annalen der Physik pro snadnější orientaci v elektronickém archívu současného vydavatele Wiley-VCH. Například článek [1] je ve svazku 17 čtvrté řady, neboli ve svazku 322 počítáno od založení časopisu v roce 1799.

-
- [1] A. Einstein, Annalen der Physik **322**, 549–560 (1905).
 - [2] P. Drude, Annalen der Physik **306**, 566–613 (1900), a dále Annalen der Physik **308**, 369–402 (1900).
 - [3] R. Kubo, J. Phys. Soc. Jpn. **12**, 570–586 (1957).
 - [4] P. W. Anderson, Phys. Rev. **109**, 1492–1505 (1958).
 - [5] B. Kramer a A. MacKinnon, Rep. Prog. Phys. **56**, 1469–1564 (1993).
 - [6] P. A. Lee a R. V. Ramakrishnan, Rev. Mod. Phys. **57**, 287–337 (1985).
 - [7] V. Janiš a J. Kolorenč, Phys. Rev. B **71**, 033103 (2005).