

## บทที่ 2

### ปรากฏการณ์ไฟฟ้าความร้อน

ปรากฏการณ์ไฟฟ้าความร้อน (Thermoelectric effect) เป็นปรากฏการณ์ที่แสดงถึงความเกี่ยวข้องของไฟฟ้าและความร้อน กล่าวคือความแตกต่างของอุณหภูมิที่ตำแหน่งต่างๆของสาร ทำให้เกิดสนามไฟฟ้าภายในสารขึ้นได้ ปรากฏการณ์นี้ถูกค้นพบในปี ค.ศ. 1822 โดยนักวิทยาศาสตร์ชื่อ T.J. Seebeck ได้ค้นพบว่าเมื่อต่อโลหะ 2 ชนิด เข้าด้วยกันโดยมีรอยต่อระหว่างโลหะ 2 ชนิดนี้ 2 แห่ง แล้วทำให้รอยต่อทั้งสองนี้มีอุณหภูมิต่างกันจะเกิดความต่างศักย์ขึ้นที่รอยต่อแต่ละแห่ง

ปรากฏการณ์ไฟฟ้าความร้อน สามารถอธิบายได้หลายแบบ เช่นปรากฏการณ์ไฟฟ้าความร้อนตามแบบฟิสิกส์แบบฉบับ ตามแบบสมการขนส่งของโบลท์ซมานน์ และตามแบบกระบวนการกระโดด (hopping mechanism) ซึ่งในแต่ละแบบมีข้อแตกต่างกัน กล่าวคือ ตามแบบฟิสิกส์แบบฉบับ อธิบายโดยอาศัยหลักการอุณหพลศาสตร์ อธิบายในแง่ของเอนโทรปี ซึ่งแบบฟิสิกส์แบบฉบับถือได้ว่าถูกต้องตามหลักวิชา แต่ในรายละเอียดเกี่ยวกับกระบวนการนำไฟฟ้ามีน้อย ส่วนตามแบบสมการขนส่งของโบลท์ซมานน์เป็นแบบฟิสิกส์ยุคใหม่ อาศัยหลักทฤษฎีควอนตัมช่วยในการอธิบาย ซึ่งทำให้ได้รายละเอียดต่างๆมากขึ้น แต่ใช้ได้เฉพาะวัตถุที่เป็นผลึก (crystalline) เท่านั้น สำหรับตามแบบกระบวนการกระโดด ก็อธิบายโดยใช้หลักทฤษฎีควอนตัมเข้าช่วยเช่นกัน แต่เน้นเฉพาะวัตถุที่เป็นอสัณฐาน (amorphous) รายละเอียดของปรากฏการณ์ไฟฟ้าความร้อน ในแต่ละแบบจะกล่าวโดยละเอียดต่อไป

#### 2.1 ปรากฏการณ์ไฟฟ้าความร้อนตามแบบฟิสิกส์แบบฉบับ

หลังจากที่ปรากฏการณ์ไฟฟ้าความร้อน ถูกค้นพบโดย T.J. Seebeck ต่อมา Lord Kelvin ได้เสนอหลักการที่ใช้ในการอธิบายปรากฏการณ์นี้ โดยการอธิบายในแง่ของ

เอนโทรปี ได้กำหนดหลักการที่ใช้ในการศึกษาระบบที่กำลังพิจารณา ซึ่งสามารถเขียนเป็นข้อๆ ได้ดังนี้ [14, 15]

- 1) ระบบสามารถบ่งบอกลักษณะได้ด้วยปริมาณเหล่านี้ คือ พลังงาน ( $U$ ) , ปริมาตร ( $V$ ) และจำนวนอนุภาคทั้งหมด ( $N$ )
- 2) ค่าเอนโทรปีเป็นฟังก์ชันของปริมาณ  $U$  ,  $V$  และ  $N$  ของระบบนั้น ในสภาวะสมดุล ค่าเอนโทรปี จะมีค่ามากที่สุด
- 3) ค่าเอนโทรปีสามารถรวมกันได้
- 4) ค่าฟังก์ชันของแต่ละปริมาณ  $U$  ,  $V$  ,  $N$  จะขึ้นอยู่กับ ค่า affinity (ซึ่งนิยามของฟังก์ชันและค่า affinity จะกล่าวถึงรายละเอียด ต่อไปภายหลัง)

### 2.1.1 เอนโทรปี , ฟังก์ชัน และค่า affinity

จากค่าเอนโทรปีซึ่งเป็นฟังก์ชันของ  $U$  ,  $V$  และ  $N$  ดังสามารถเขียนได้เป็นดังนี้

$$S_E = S_E(U, V, N) \quad (2.1.1)$$

และเราสามารถพิจารณาได้ว่า

$$U = U(S_E, V, N) \quad (2.1.2)$$

จากสมการที่ (2.1.2) เขียนอยู่ในรูป total derivative ได้

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial S_E} \right)_{V, N} dS_E + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S_E, N} dV + \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S_E, V} dN$$

$$\text{หรือ } dU = TdS_E - PdV + \mu dN \quad (2.1.3)$$

เมื่อ  $\left(\frac{\partial U}{\partial S_E}\right)_{V,N} = T$  ;  $T$  คือ อุณหภูมิเคลวิน

$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S_E,N} = -P$  ;  $P$  คือ ความดัน

$\left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S_E,V} = \mu$  ;  $\mu$  คือ พลังงานศักย์ไฟฟ้า

จากสมการที่ (2.1.1) ถ้าพิจารณาเมื่อ  $N$  คงที่ จะได้ว่า

$$\left(\frac{\partial S_E}{\partial U}\right)_{V,N} \cdot \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S_E,N} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial S_E}\right)_{V,N} = -1$$

$$\left(\frac{\partial S_E}{\partial V}\right)_{U,N} = -\left(\frac{\partial S_E}{\partial U}\right)_{V,N} \cdot \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S_E,N} = \frac{P}{T} \quad (2.1.4)$$

จากสมการที่ (2.1.1) ถ้าพิจารณาเมื่อ  $V$  คงที่ จะได้ว่า

$$\left(\frac{\partial S_E}{\partial U}\right)_{N,V} \cdot \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S_E,V} \cdot \left(\frac{\partial N}{\partial S_E}\right)_{U,V} = -1$$

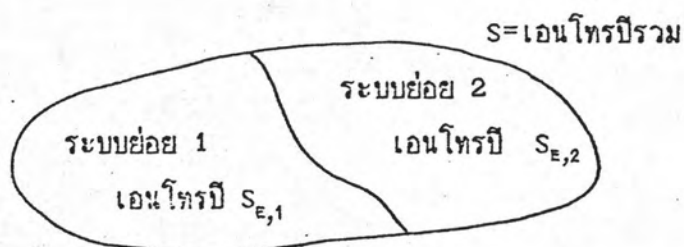
$$\left(\frac{\partial S_E}{\partial N}\right)_{U,V} = -\left(\frac{\partial S_E}{\partial U}\right)_{N,V} \cdot \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S_E,V} = -\frac{\mu}{T} \quad (2.1.5)$$

ดังนั้นจากสมการที่ (2.1.1) เขียนอยู่ในรูป total derivative ได้

$$dS_E = \left(\frac{\partial S_E}{\partial U}\right)_{V,N} dU + \left(\frac{\partial S_E}{\partial V}\right)_{U,N} dV + \left(\frac{\partial S_E}{\partial N}\right)_{U,V} dN$$

$$dS_E = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN \quad (2.1.6)$$

พิจารณาระบบปิดระบบหนึ่ง ซึ่งมีค่าเอนโทรปี  $S_E$  และประกอบด้วยระบบย่อย 2 ระบบ ดังรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 แสดงระบบปิดที่ประกอบด้วย 2 ระบบย่อย

จากระบบปิดที่พิจารณา เมื่อ

$$U_1 + U_2 = \text{ค่าคงที่}$$

$$V_1 + V_2 = \text{ค่าคงที่}$$

$$N_1 + N_2 = \text{ค่าคงที่}$$

จะได้ว่า

$$dS_E = dS_{E,1} + dS_{E,2}$$

$$= \left( \frac{\partial S_{E,1}}{\partial U_1} \right)_{V,N} dU_1 + \left( \frac{\partial S_{E,2}}{\partial U_2} \right)_{V,N} dU_2$$

$$+ \left( \frac{\partial S_{E,1}}{\partial V_1} \right)_{U,N} dV_1 + \left( \frac{\partial S_{E,2}}{\partial V_2} \right)_{U,N} dV_2$$

$$+ \left( \frac{\partial S_{E,1}}{\partial N_1} \right)_{U,V} dN_1 + \left( \frac{\partial S_{E,2}}{\partial N_2} \right)_{U,V} dN_2$$

$$dS_E = \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dU_1 + \left( \frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} \right) dV_1 + \left( \frac{\mu_2}{T_2} - \frac{\mu_1}{T_1} \right) dN_1$$

(2.1.7)



จากสมการที่ (2.1.7) ที่สภาวะสมดุล  $dS_E = 0$  สำหรับ  $dU_1$ ,  $dV_1$ ,  $dN_1$  มีค่าน้อยๆ ซึ่งจะได้ว่า

$$T_1 = T_2, \quad P_1 = P_2, \quad \mu_1 = \mu_2 \quad (2.1.8)$$

ถ้าพิจารณากรณี ปริมาณ  $V_1$ ,  $N_1$  คงที่ จากสมการที่ (2.1.7) จะเขียนได้เป็น

$$dS_E = \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dU_1 \quad (2.1.9)$$

พิจารณาสมการที่ (2.1.9)  $dS_E$  มีค่าเป็นบวก ถ้า  $T_1 < T_2$  ดังนั้น  $dU_1$  มีค่าเป็นบวก หมายถึงพลังงานไหลจากระบบที่มีอุณหภูมิสูงไปสู่ระบบที่มีอุณหภูมิต่ำ (ในที่นี้หมายถึงพลังงานไหลเข้าระบบย่อยที่ 1) นั่นคือ  $\Delta \frac{1}{T}$  เป็นตัวผลักดันทำให้เกิดการไหลของพลังงานในทำนองเดียวกัน

$\Delta \frac{P}{T}$  และ  $\Delta \frac{\mu}{T}$  เป็นตัวผลักดันทำให้เกิดการเปลี่ยนปริมาณและมวล  
ค่า  $\Delta \frac{1}{T}$ ,  $\Delta \frac{P}{T}$  และ  $\Delta \frac{\mu}{T}$  เราเรียกว่า affinity ของปริมาณ  $U$ ,  $V$  และ  $N$  ตามลำดับ

เมื่อพิจารณาระบบปิดที่ต่อเนื่อง ซึ่งปริมาตรเล็กๆคงที่ระบบหนึ่ง ถ้าให้

$s$  คือ เอนโทรปีต่อหน่วยปริมาตร

$u$  คือ พลังงานต่อหน่วยปริมาตร

$n$  คือ จำนวนอนุภาคต่อหน่วยปริมาตร

จากสมการที่ (2.1.6) จะได้

$$ds = \frac{1}{T} du - \frac{\mu}{T} dn \quad (2.1.10)$$

ถ้า  $\vec{J}_s$ ,  $\vec{J}_u$  และ  $\vec{J}_n$  เป็นฟลักซ์ของ  $s$ ,  $u$  และ  $n$  ตามลำดับ (ตัวอย่างเช่น  $\vec{J}_n \cdot d\vec{a}$  หมายถึง จำนวนอนุภาคที่ผ่านพื้นที่  $d\vec{a}$  ออกไปต่อหน่วยเวลา) จากการพิจารณา ร่วมกับสมการที่ (2.1.10) จะได้

$$\vec{J}_s = \frac{1}{T} \vec{J}_u - \frac{\mu}{T} \vec{J}_n \quad (2.1.11)$$

ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างฟลักซ์ของปริมาณทั้งสาม และจาก

$$\begin{aligned} dQ &= TdS_E \\ \text{พบว่า } \vec{J}_Q &= T \vec{J}_s \end{aligned} \quad (2.1.12)$$

เมื่อ  $\vec{J}_Q$  คือฟลักซ์ของความร้อน ดังนั้นสมการที่ (2.1.11) สามารถเขียนใหม่ได้เป็น

$$\vec{J}_Q = \vec{J}_u - \mu \vec{J}_n \quad (2.1.13)$$

จากสมการความต่อเนื่อง (continuity equation) ของเอนโทรปี

$$\begin{aligned} \frac{\partial s}{\partial t} &= -\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_s + \dot{s} \\ \frac{\partial s}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_s &= \dot{s} \end{aligned} \quad (2.1.14)$$

เมื่อ  $\dot{s}$  คืออัตราการเกิดเอนโทรปี ส่วนปริมาณ  $u$  และ  $n$  เป็นปริมาณที่มีค่าคงที่ ไม่มีการสูญเสียและเกิดขึ้นใหม่ ดังนั้นสมการความต่อเนื่องของปริมาณทั้งสองมีรูปแบบเป็น

$$\begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial t} &= -\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_u \\ \frac{\partial u}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_u &= 0 \end{aligned} \quad (2.1.15)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial n}{\partial t} &= -\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_n \\ \frac{\partial n}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_n &= 0 \end{aligned} \quad (2.1.16)$$

จากสมการที่ (2.1.14) แทนค่า  $\vec{J}_u$  ด้วยสมการที่ (2.1.11) จะได้

$$\begin{aligned}\dot{s} &= \frac{\partial S}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \left[ \frac{1}{T} \vec{J}_u - \frac{\mu}{T} \vec{J}_n \right] \\ &= \frac{\partial S}{\partial t} + \left( \vec{\nabla} \frac{1}{T} \right) \cdot \vec{J}_u + \frac{1}{T} \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_u - \left( \vec{\nabla} \frac{\mu}{T} \right) \cdot \vec{J}_n - \frac{\mu}{T} \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_n \quad (2.1.17)\end{aligned}$$

จากสมการที่ (2.1.10) แทนค่าในสมการที่ (2.1.17) จะได้

$$\begin{aligned}\dot{s} &= \frac{1}{T} \frac{\partial u}{\partial t} - \frac{\mu}{T} \frac{\partial n}{\partial t} + \left( \vec{\nabla} \frac{1}{T} \right) \cdot \vec{J}_u + \frac{1}{T} \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_u \\ &\quad - \left( \vec{\nabla} \frac{\mu}{T} \right) \cdot \vec{J}_n - \frac{\mu}{T} \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_n \\ \dot{s} &= \frac{1}{T} \left[ \frac{\partial u}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_u \right] - \frac{\mu}{T} \left[ \frac{\partial n}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_n \right] \\ &\quad + \left( \vec{\nabla} \frac{1}{T} \right) \cdot \vec{J}_u - \left( \vec{\nabla} \frac{\mu}{T} \right) \cdot \vec{J}_n \quad (2.1.18)\end{aligned}$$

จากสมการที่ (2.1.15) และ (2.1.16) แทนค่าในสมการที่ (2.1.18) จะได้

$$\dot{s} = \vec{\nabla} \frac{1}{T} \cdot \vec{J}_u - \vec{\nabla} \frac{\mu}{T} \cdot \vec{J}_n \quad (2.1.19)$$

ถ้าแทน  $\vec{J}_u$  จากสมการที่ (2.1.13) สมการที่ (2.1.19) เขียนใหม่ได้ดังนี้

$$\begin{aligned}\dot{s} &= \vec{\nabla} \frac{1}{T} \cdot \left[ \vec{J}_q + \mu \vec{J}_n \right] - \vec{\nabla} \frac{\mu}{T} \cdot \vec{J}_n \\ &= \vec{\nabla} \left( \frac{1}{T} \right) \cdot \vec{J}_q - \frac{\mu}{T^2} \vec{\nabla} T \cdot \vec{J}_n - \frac{\vec{\nabla} \mu}{T} \cdot \vec{J}_n + \frac{\mu}{T^2} \vec{\nabla} T \cdot \vec{J}_n \\ \dot{s} &= \vec{\nabla} \left( \frac{1}{T} \right) \cdot \vec{J}_q - \frac{\vec{\nabla} \mu}{T} \cdot \vec{J}_n \quad (2.1.20)\end{aligned}$$

เมื่อเปรียบเทียบกับสมการที่ (2.1.7) และสมการที่ (2.1.19) จะเห็นได้ว่า  $\vec{\nabla} \frac{1}{T}$  และ  $\frac{\vec{\nabla} \mu}{T}$  ก็คือค่า affinity ซึ่งเป็นตัวผลักดันให้เกิดฟลักซ์ของ Q และ n นั้นเอง นั่นคือสมการที่ (2.1.20) มีความหมายว่าอัตราการเกิดของเอนโทรปี จะมีค่าเท่ากับผลรวมของผลคูณแบบสเกลาร์ของค่า affinities และฟลักซ์ที่เกี่ยวข้องกันนั่นเอง

### 2.1.2 ค่ากำลังไฟฟ้าความร้อน (Thermoelectric power)

จากทฤษฎีของ Onsager กล่าวว่าฟลักซ์ของหนึ่งจะขึ้นอยู่กับค่า affinities ของนั้นเท่านั้น และมีความสัมพันธ์ดังสมการ

$$-\vec{J}_n = L_{nn} \vec{F}_n + L_{nq} \vec{F}_q \quad (2.1.21a)$$

$$\vec{J}_q = L_{qn} \vec{F}_n + L_{qq} \vec{F}_q \quad (2.1.21b)$$

และ  $L_{nq} = L_{qn} \quad (2.1.21c)$

$$\vec{F}_n = \frac{\vec{\nabla} \mu}{T}$$

$$\vec{F}_q = \vec{\nabla} \left( \frac{1}{T} \right)$$

ดังนั้นการที่ฟลักซ์ของอนุภาค (พาหะนำไฟฟ้า) สามารถเขียนได้ดังนี้

$$-\vec{J}_n = L_{11} \vec{F}_n + L_{12} \vec{F}_q \quad (2.1.22)$$

เมื่อ  $L_{11}, L_{12}$  คือ สัมประสิทธิ์เชิงตรรกปรากฏการณ์

$\vec{F}_n, \vec{F}_q$  คือ ค่า affinity ของพาหะนำไฟฟ้าและพลังงานตามลำดับ



จากสมการที่ (2.1.20) ค่า affinity ของพาหะนำไฟฟ้าและพลังงานคือ  $\nabla \frac{1}{T}$  และ  $\frac{\nabla \mu}{T}$  ดังนั้นสมการที่ (2.1.22) เขียนให้ได้เป็น

$$-\vec{J}_n = L_{11} \frac{\nabla \mu}{T} + L_{12} \nabla \frac{1}{T} \quad (2.1.23)$$

พิจารณาการแผ่ของอุณหภูมิคงที่ ดังนั้นสมการที่ (2.1.23)

$$-\vec{J}_n = \frac{L_{11}}{T} \nabla \mu \quad (2.1.24)$$

เมื่อ  $\vec{J} = q \vec{J}_n \quad (2.1.25)$

และ  $\mu = q \phi \quad (2.1.26)$

โดย  $\vec{J}$  คือ ความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้า  
 $q$  คือ ประจุไฟฟ้า  
 $\phi$  คือ ศักย์ไฟฟ้าสถิต

จากสมการที่ (2.1.25) และ (2.1.26) สมการที่ (2.1.24) เขียนใหม่ได้เป็น

$$\begin{aligned} \vec{J} &= \frac{q^2 L_{11}}{T} (-\nabla \phi) \\ \vec{J} &= \frac{q^2 L_{11}}{T} (\vec{E}) \\ \vec{J} &= \sigma \vec{E} \end{aligned} \quad (2.1.27)$$

โดยที่  $\sigma$  คือค่าสภาพนำไฟฟ้า =  $\frac{q^2 L_{11}}{T}$

สมการที่ (2.1.27) หมายความว่าในกรณีที่ถูกหักล้างที่ความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าขึ้นอยู่กับค่าสนามไฟฟ้า

พิจารณากรณีไม่มีสนามไฟฟ้า  $\vec{E} = 0$  นั่นคือ  $\vec{\nabla}\mu = 0$  จากสมการที่ (2.1.23)

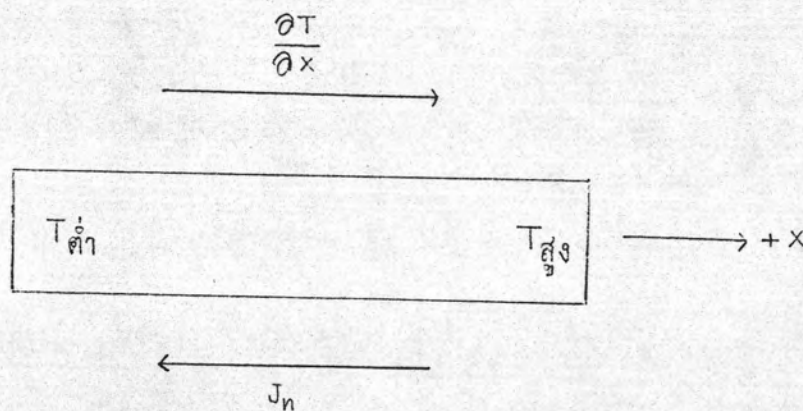
$$\vec{J}_n = -L_{12} \vec{\nabla} \left( \frac{1}{T} \right)$$

$$\vec{J}_n = \left( \frac{L_{12}}{T^2} \right) \vec{\nabla} T \quad (2.1.28)$$

สมการที่ (2.1.28) หมายถึงเมื่อไม่มีสนามไฟฟ้า ความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าขึ้นอยู่กับเกรเดียนต์ของอุณหภูมิ

ถ้าพิจารณาการไหลของกระแสไฟฟ้าใน 1 มิติ สมการที่ (2.1.28) เขียนใหม่ได้เป็น

$$J_n = \frac{L_{12}}{T^2} \frac{\partial T}{\partial x} \quad (2.1.29)$$



รูปที่ 2.2 แสดงทิศทางของความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้า และเกรเดียนต์ของอุณหภูมิ ใน 1 มิติ

จากรูปที่ 2.2 ทิศทางของ  $\vec{J}_n$  และ  $\frac{\partial T}{\partial x}$  ควรมีทิศสวนทางกัน ทั้งนี้เนื่องจากด้านที่  
 อุณหภูมิสูงกว่า พาหะนำไฟฟ้าน่าจะมีพลังงานจลน์มากกว่าด้านที่มีอุณหภูมิต่ำกว่าทำให้อัตรา  
 เร็วของการเคลื่อนที่ของพาหะนำไฟฟ้าด้านอุณหภูมิสูง มากกว่าด้านที่มีอุณหภูมิต่ำ ดังนั้นทิศ  
 ทางของกระแสจะไหลจากด้านที่มีอุณหภูมิสูงกว่าไปยังด้านที่มีอุณหภูมิต่ำกว่า จะเห็นได้ว่า  
 $L_{12}$  น่าจะมีค่าเป็นลบ

จากสมการที่ (2.1.25) สมการที่ (2.1.28) เขียนใหม่ได้เป็นดังนี้

$$\vec{J} = \left( \frac{q L_{12}}{T^2} \right) \vec{\nabla} T \quad (2.1.30)$$

จากสมการที่ (2.1.27) และ (2.1.30) สามารถเขียนรวมกันได้เป็น

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} + \left( \frac{q L_{12}}{T^2} \right) \vec{\nabla} T \quad (2.1.31)$$

สมการที่ (2.1.31) ถ้าพิจารณากรณี  $\vec{J} = 0$  นั่นคือ

$$\vec{E} = \left( - \frac{q L_{12}}{\sigma T^2} \right) \vec{\nabla} T$$

หรือ 
$$\vec{E} = S \vec{\nabla} T \quad (2.1.32)$$

โดยที่  $S =$  ค่ากำลังไฟฟ้าความร้อน

$$= - \frac{q L_{12}}{\sigma T^2} \quad (2.1.33)$$

สมการที่ (2.1.33) แสดงให้เห็นว่าค่ากำลังไฟฟ้าความร้อนขึ้นอยู่กับชนิดพาหะนำไฟฟ้า นั่น  
 คือค่าของกำลังไฟฟ้าความร้อน ควรที่จะบอกชนิดของพาหะนำไฟฟ้าได้ อย่างไรก็ตาม



ผลลัพธ์ข้างบนมาจากแนวคิดตามทฤษฎีแบบฉบับ ในรายละเอียดถ้าวิเคราะห์โดยใช้ทฤษฎีกลศาสตร์ควอนตัม พบว่าอาจจะมีการเปลี่ยนแปลงของเครื่องหมายของ  $L_{12}$  ได้ในบางกรณี ดังจะกล่าวต่อไป

## 2.2 ปรากฏการณ์ไฟฟ้าความร้อนตามแบบสมการขนส่งของโบลท์ซมานน์

ปรากฏการณ์ขนส่ง (transport phenomena) กล่าวถึง การเคลื่อนที่ของพาหะเนื่องจากอิทธิพลของแรงภายนอกหรือเกรเดียนต์ของอุณหภูมิ ซึ่งสามารถอธิบายได้ด้วย สมการของโบลท์ซมานน์ ในหัวข้อนี้จะกล่าวถึงการเคลื่อนที่ของพาหะอันเนื่องจากการแพร่ (Diffusion) สนามภายนอก (External field) และ การกระเจิง (Scattering) ในการพิจารณาปัญหาเหล่านี้ เราจะพิจารณาในกรณีสนามภายนอกมีค่าคงที่เท่านั้น

### 2.2.1 สมการโบลท์ซมานน์ (Boltzmann equation)

สำหรับพาหะซึ่งเคลื่อนที่ในสภาวะที่มีลักษณะเป็นคาบหรือเคลื่อนที่ในผลึก จากสมการของชโรดิงเงอร์ พบว่าฟังก์ชันคลื่นของอนุภาค สามารถเขียนอยู่ได้ในรูป

$$\Psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = U_{n\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$$

โดย  $n$  เป็นเลขเต็มหน่วย  $U_{n\vec{k}}(\vec{r})$  จะมีความเป็นคาบเช่นเดียวกับคาบของศักย์นั้น ค่า  $\vec{k}$  เป็นเวกเตอร์คลื่นของอนุภาค  $\vec{k}$  จะมีค่าขาดห่างขึ้นอยู่กัขนาดของก้อนผลึก สำหรับพาหะอิเล็กตรอนหรือโฮล จะมีพาหะ 2 ตัวเท่านั้น (ที่มีสปินต่างกัน) ที่มีค่า  $\vec{k}$  เดียวกัน ดังนั้นแต่ละพาหะจะมีตำแหน่งใน  $\vec{r}$  และ  $\vec{k}$ -space เป็นตำแหน่งประจำตัว



กำหนดให้  $f_{\vec{k}}(\vec{r}, t) d\vec{k} d\vec{r}$  คือ ความหนาแน่นของพาหะในบริเวณ  $d\vec{k}$  ใน  $\vec{k}$ -space และในบริเวณ  $d\vec{r}$  ใน real space  $f_{\vec{k}}(\vec{r})$  มีค่าเปลี่ยนแปลงไปตามเวลา ด้วยสาเหตุ 3 ประการ คือ [16]

1) เนื่องจากการแพร่ คือการที่พาหะเคลื่อนที่เข้าหรือออกจากบริเวณ  $r$  สมมติว่าความเร็วของพาหะที่มีเวกเตอร์คลื่น (wave vector)  $\vec{k}$  คือ  $\vec{v}_{\vec{k}}$  เมื่อเวลาผ่านไป  $t$  พาหะนี้เคลื่อนที่ไปได้ระยะทาง  $\vec{v}_{\vec{k}} t$  จากทฤษฎีของหลุยส์วิก (Liouville's theorem) จำนวนพาหะในบริเวณรอบๆ  $\vec{r}$  ที่เวลา  $t$  มีค่าเท่ากับจำนวนพาหะในบริเวณรอบๆ  $\vec{r} - \vec{v}_{\vec{k}} t$  ที่เวลา  $t = 0$  นั่นคือ

$$f_{\vec{k}}(\vec{r}, t) = f_{\vec{k}}(\vec{r} - \vec{v}_{\vec{k}} t, 0) \quad (2.2.1)$$

ให้  $\left. \frac{\partial f_{\vec{k}}}{\partial t} \right|_{\text{diff}}$  คือ อัตราการเปลี่ยนแปลงของ  $f_{\vec{k}}$  เนื่องจากการแพร่ จากสมการที่ (2.2.1) เราจะได้

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial f_{\vec{k}}}{\partial t} \right|_{\text{diff}} &= \frac{\partial f_{\vec{k}}(\vec{r} - \vec{v}_{\vec{k}} t, 0)}{\partial t} \\ &= \frac{\partial f_{\vec{k}}}{\partial(\vec{r} - \vec{v}_{\vec{k}} t)} \frac{\partial(\vec{r} - \vec{v}_{\vec{k}} t)}{\partial t} \end{aligned}$$

ซึ่งจะได้

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial f_{\vec{k}}}{\partial t} \right|_{\text{diff}} &= -\vec{v}_{\vec{k}} \cdot \frac{\partial f_{\vec{k}}}{\partial \vec{r}} \\ &= -\vec{v}_{\vec{k}} \cdot \vec{\nabla} f_{\vec{k}} \end{aligned} \quad (2.2.2)$$

2) เนื่องจากสนามภายนอก ทำให้พาหะมีเวกเตอร์คลื่น  $\vec{k}$  เปลี่ยนไปด้วย อัตราเร็ว

$$\dot{\vec{k}} = \frac{q}{\hbar} (\vec{E} + \vec{v}_{\vec{k}} \times \vec{B}) \quad (2.2.3)$$

เมื่อ  $q$  คือประจุพาหะ  $\vec{E}$  คือ สนามไฟฟ้า และ  $\vec{B}$  คือ สนามแม่เหล็ก เราสามารถมองดูเหมือนกับว่า  $\dot{\vec{k}}$  เป็นความเร็วของพาหะ ใน  $\vec{k}$ -space เดิมพาหะมีเวกเตอร์คลื่น  $\vec{k}$  เมื่อใส่สนามภายนอกไว้จนกระทั่งเวลาผ่านไป  $t$  พาหะจะมีเวกเตอร์คลื่นเป็น  $\vec{k} - \dot{\vec{k}}t$  คิดคล้ายกับสมการที่ (2.2.1) เราจะได้

$$f_{\vec{k}}(\vec{r}, t) = f_{\vec{k} - \dot{\vec{k}}t}(\vec{r}, 0) \quad (2.2.4)$$

ถ้า  $\left. \frac{\partial f_{\vec{k}}}{\partial t} \right|_{\text{field}}$  คืออัตราการเปลี่ยนแปลงของ  $f_{\vec{k}}$  เนื่องจากสนามภายนอกจากสมการที่ (2.2.4) เราได้

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial f_{\vec{k}}}{\partial t} \right|_{\text{field}} &= \frac{\partial f_{\vec{k} - \dot{\vec{k}}t}}{\partial t} \\ &= -\dot{\vec{k}} \cdot \frac{\partial f_{\vec{k}}}{\partial \vec{k}} \\ &= -\frac{q}{\hbar} (\vec{E} + \vec{v}_{\vec{k}} \times \vec{B}) \cdot \frac{\partial f_{\vec{k}}}{\partial \vec{k}} \end{aligned} \quad (2.2.5)$$

3) เนื่องจากการกระเจิง การกระเจิงของพาหะอาจเนื่องจากสาเหตุต่างๆ หลายประการ ผลของการกระเจิงนี้ยุ่งยากมาก ในที่นี้คิดว่าส่วนมากเป็นการกระเจิงแบบยืดหยุ่น จะได้อัตราการเปลี่ยนแปลงของ  $f_{\vec{k}}$  เนื่องจากการกระเจิงว่า

$$\left. \frac{\partial f_{\vec{k}}}{\partial t} \right|_{\text{scatt}} = \int \left\{ f_{\vec{k}'} (1 - f_{\vec{k}}) - f_{\vec{k}} (1 - f_{\vec{k}'}) \right\} Q(\vec{k}, \vec{k}') d\vec{k}' \quad (2.2.6)$$

การกระเจิงจากสภาวะ  $\vec{k}$  ไปยังสภาวะ  $\vec{k}'$  เป็นการลดค่า  $f_{\vec{k}}$  ความน่าจะเป็นของการกระเจิงแบบยืดหยุ่นกับจำนวนในสภาวะ  $\vec{k}$  คือ  $f_{\vec{k}}$  และจำนวนที่ว่างที่ยังอยู่ได้ในสภาวะ  $\vec{k}'$  คือ

$(1-f_{\vec{k}})$  ในทำนองเดียวกันก็มีการกระเจิงจากสภาวะ  $\vec{k}$  มายังสภาวะ  $\vec{k}'$  ด้วยเป็นการเพิ่มค่า  $f_{\vec{k}}$   $Q(\vec{k}, \vec{k}')$  คือ ความน่าจะเป็นในการเปลี่ยนสภาวะซึ่งมีค่าเหมือนกันไม่ว่าจะเปลี่ยนจากสภาวะ  $\vec{k}$  ไปยัง  $\vec{k}'$  หรือจากสภาวะ  $\vec{k}'$  มายัง  $\vec{k}$

สมการของโบลทซ์มานน์กล่าวว่าที่จุดใดๆ และค่าเวกเตอร์คลื่น  $\vec{k}$  ใดๆ ผลรวมของอัตราการเปลี่ยนแปลงของ  $f_{\vec{k}}$  มีค่าเป็นศูนย์ นั่นคือ

$$\left. \frac{\partial f_{\vec{k}}}{\partial t} \right|_{\text{scatt}} + \left. \frac{\partial f_{\vec{k}}}{\partial t} \right|_{\text{field}} + \left. \frac{\partial f_{\vec{k}}}{\partial t} \right|_{\text{diff}} = 0 \quad (2.2.7)$$

จากสมการที่ (2.2.7) แสดงว่า  $f_{\vec{k}}$  อยู่ในสภาวะคงตัว (steady state) สภาวะนี้ไม่ใช่สภาวะสมดุล (equilibrium state) เพราะสภาวะสมดุลเป็นสภาวะที่ไม่มีสนามจากภายนอก และไม่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิ ซึ่งจะแทน  $f_{\vec{k}}$  ในสภาวะนี้ด้วย  $f_{\vec{k}}^0$  ถ้าเราแทนค่าสมการที่ (2.2.2) และสมการที่ (2.2.5) ในสมการที่ (2.2.7) จะได้

$$-\vec{v}_{\vec{k}} \cdot \frac{\partial f_{\vec{k}}}{\partial \vec{r}} - \frac{q}{\hbar} (\vec{E} + \frac{1}{c} \vec{v}_{\vec{k}} \times \vec{B}) \cdot \frac{\partial f_{\vec{k}}}{\partial \vec{k}} = - \left. \frac{\partial f_{\vec{k}}}{\partial t} \right|_{\text{scatt}} \quad (2.2.8)$$

ในสภาวะใกล้สมดุล  $f_{\vec{k}}$  จะต่างจาก  $f_{\vec{k}}^0$  ไม่มากนัก ในกรณีนี้เราให้

$$g_{\vec{k}} = f_{\vec{k}} - f_{\vec{k}}^0 \quad (2.2.9)$$

เมื่อ  $g_{\vec{k}}$  มีค่าน้อยๆ จากฟังก์ชันการแจกแจงของเฟอร์มี-ไดแรค (Fermi-Dirac distribution function) เราได้

$$f_{\vec{k}}^0 = \frac{1}{\exp\left\{\frac{(\epsilon - \mathcal{J})}{k_B T}\right\} + 1} = f^0(\epsilon_{\vec{k}}) \quad (2.2.10)$$

โดย  $\mathcal{J}$  เป็นระดับพลังงานเฟอร์มี



ดิฟเฟอเรนเชียล สมการที่ (2.2.9) เกี่ยวกับ  $\vec{r}$  จะได้

$$\frac{\partial \mathcal{G}_{\vec{r}}}{\partial \vec{r}} = \frac{\partial f_{\vec{r}}}{\partial \vec{r}} - \frac{\partial f_{\vec{r}}^0}{\partial \vec{r}} \quad (2.2.11)$$

พิจารณาเทอม  $\frac{\partial f_{\vec{r}}^0}{\partial \vec{r}}$

$$\frac{\partial f_{\vec{r}}^0}{\partial \vec{r}} = \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \left[ \frac{1}{\exp\left\{\frac{(\epsilon_{\vec{r}} - \mathcal{S})}{k_B T}\right\} + 1} \right] \quad (2.2.12)$$

เนื่องจาก  $\mathcal{S}$  และ  $T$  เป็นฟังก์ชันของ  $\vec{r}$  สมการที่ (2.2.12) จะได้

$$\frac{\partial f_{\vec{r}}^0}{\partial \vec{r}} = \frac{\partial f_{\vec{r}}^0}{\partial \mathcal{S}} \frac{\partial \mathcal{S}}{\partial \vec{r}} + \frac{\partial f_{\vec{r}}^0}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial \vec{r}} \quad (2.2.13)$$

$$\text{แต่ } \frac{\partial f_{\vec{r}}^0}{\partial \mathcal{S}} = \frac{1}{\left[\exp\left\{\frac{(\epsilon_{\vec{r}} - \mathcal{S})}{k_B T}\right\} + 1\right]^2} \exp\left\{\frac{(\epsilon_{\vec{r}} - \mathcal{S})}{k_B T}\right\} \left(-\frac{1}{k_B T}\right)$$

$$\frac{\partial \mathcal{S}}{\partial \vec{r}} = \vec{\nabla} \mathcal{S}$$

$$\frac{\partial f_{\vec{r}}^0}{\partial T} = -\frac{1}{\left[\exp\left\{\frac{(\epsilon_{\vec{r}} - \mathcal{S})}{k_B T}\right\} + 1\right]^2} \exp\left\{\frac{(\epsilon_{\vec{r}} - \mathcal{S})}{k_B T}\right\} \left(\frac{\epsilon_{\vec{r}} - \mathcal{S}}{k_B}\right) \left(-\frac{1}{T^2}\right)$$

$$\frac{\partial T}{\partial \vec{r}} = \vec{\nabla} T$$

ดังนั้น สมการที่ (2.2.13) จะได้



$$\frac{\partial f_k^0}{\partial \vec{r}} = - \frac{\exp\{(\epsilon_k - \zeta)/k_B T\}}{[\exp\{(\epsilon_k - \zeta)/k_B T\} + 1]^2} \left(-\frac{1}{k_B T}\right) \left[\vec{\nabla} \zeta + \frac{\epsilon_k - \zeta}{T} \vec{\nabla} T\right] \quad (2.2.14)$$

เนื่องจาก

$$\frac{\partial f_k^0}{\partial \epsilon} = - \frac{\exp\{(\epsilon_k - \zeta)/k_B T\}}{[\exp\{(\epsilon_k - \zeta)/k_B T\} + 1]^2} \left(\frac{1}{k_B T}\right)$$

สมการที่ (2.2.14) เขียนใหม่ได้

$$\frac{\partial f_k^0}{\partial \vec{r}} = - \frac{\partial f_k^0}{\partial \epsilon} \left\{ \vec{\nabla} \zeta + \frac{(\epsilon_k - \zeta) \vec{\nabla} T}{T} \right\} \quad (2.2.15)$$

แทนค่าสมการที่ (2.2.15) ลงในสมการที่ (2.2.11) จะได้

$$\frac{\partial f_k}{\partial \vec{r}} = \frac{\partial \mathcal{G}_k}{\partial \vec{r}} + \frac{\partial f_k^0}{\partial \epsilon} \left\{ \vec{\nabla} \zeta + \frac{(\epsilon_k - \zeta) \vec{\nabla} T}{T} \right\} \quad (2.2.16)$$

ดิฟเฟอเรนเชียล สมการที่ (2.2.9) เทียบกับ  $\vec{k}$  จะได้

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_k}{\partial \vec{k}} &= \frac{\partial \mathcal{G}_k}{\partial \vec{k}} + \frac{\partial f_k^0}{\partial \vec{k}} \\ &= \frac{\partial \mathcal{G}_k}{\partial \vec{k}} + \frac{\partial f_k^0}{\partial \epsilon} \frac{\partial \epsilon}{\partial \vec{k}} \\ &= \frac{\partial \mathcal{G}_k}{\partial \vec{k}} + \frac{\partial f_k^0}{\partial \epsilon} \hbar \vec{v}_k \end{aligned} \quad (2.2.17)$$

เมื่อ  $\vec{v}_k$  คือความเร็วของพาหะ ดังนั้นสมการที่ (2.2.5) เราจะได้

$$\begin{aligned}
 -\frac{q}{\hbar} \left( \vec{E} + \frac{1}{c} \vec{v}_k \times \vec{B} \right) \cdot \frac{\partial f_k}{\partial t} &= -\frac{q}{\hbar} \left( \vec{E} + \frac{1}{c} \vec{v}_k \times \vec{B} \right) \cdot \left( \frac{\partial \mathcal{G}_k}{\partial t} + \hbar \vec{v}_k \cdot \frac{\partial f_k^0}{\partial \mathcal{E}} \right) \\
 &= -\frac{q}{\hbar} \vec{E} \cdot \frac{\partial \mathcal{G}_k}{\partial t} - \frac{q}{\hbar} \vec{E} \cdot \frac{\partial f_k^0}{\partial \mathcal{E}} \hbar \vec{v}_k \\
 &\quad - \frac{q}{\hbar c} \vec{v}_k \times \vec{B} \cdot \frac{\partial \mathcal{G}_k}{\partial t} - \frac{q}{\hbar c} \vec{v}_k \times \vec{B} \cdot \frac{\partial f_k^0}{\partial \mathcal{E}} \hbar \vec{v}_k
 \end{aligned} \tag{2.2.18}$$

เนื่องจาก  $\vec{E} \cdot \frac{\partial \mathcal{G}_k}{\partial t}$  อยู่ในลำดับ (order) ของ  $E^2$  ตัดทิ้งได้ เพราะต่างไปจากกฎของโธมส์ และเพราะ  $\vec{v}_k \cdot \vec{v}_k \times \vec{B} = 0$  สมการที่ (2.2.18) กลายเป็น

$$-\frac{q}{\hbar} \left( \vec{E} + \frac{1}{c} \vec{v}_k \times \vec{B} \right) \frac{\partial f_k}{\partial t} = -q \vec{E} \frac{\partial f_k^0}{\partial \mathcal{E}} \vec{v}_k - \frac{q}{\hbar c} \vec{v}_k \times \vec{B} \frac{\partial \mathcal{G}_k}{\partial t} \tag{2.2.19}$$

แทนค่าสมการที่ (2.2.16) และ (2.2.19) ลงในสมการที่ (2.2.8) จะได้

$$\begin{aligned}
 &-\vec{v}_k \cdot \left[ \frac{\partial \mathcal{G}_k}{\partial t} - \frac{\partial f_k^0}{\partial \mathcal{E}} \left\{ \vec{\nabla} \mathcal{S} + \frac{(\mathcal{E}_k - \mathcal{S})}{T} \vec{\nabla} T \right\} \right] \\
 &-q \vec{E} \frac{\partial f_k^0}{\partial \mathcal{E}} \vec{v}_k - \frac{q}{\hbar c} \vec{v}_k \times \vec{B} \frac{\partial \mathcal{G}_k}{\partial t} = -\frac{\partial f_k}{\partial t} \Big|_{\text{scatt}} \\
 &\left( -\frac{\partial f_k^0}{\partial \mathcal{E}} \right) \vec{v}_k \cdot \left[ -\frac{(\mathcal{E}_k - \mathcal{S})}{T} \vec{\nabla} T + q \left( \vec{E} - \frac{1}{c} \vec{v}_k \times \vec{B} \right) \right] \\
 &= -\frac{\partial f_k}{\partial t} \Big|_{\text{scatt}} + \vec{v}_k \cdot \frac{\partial \mathcal{G}_k}{\partial t} + \frac{q}{\hbar c} \left( \vec{v}_k \times \vec{B} \right) \cdot \frac{\partial \mathcal{G}_k}{\partial t}
 \end{aligned} \tag{2.2.20}$$

สมการที่ (2.2.20) คือสมการโบลทซ์มานน์เชิงเส้น ถ้าแทนค่าสมการที่ (2.2.6) ลงในสมการที่ (2.2.20) เราจะเห็นว่าสมการโบลทซ์มานน์ ก็คือ สมการอินทิกร-ดิฟเฟอเรนเชียลเชิงเส้น (linear integro-differential) ของการไม่สมดุลของฟังก์ชันการแจกแจง  $g_{\vec{k}}(\vec{r})$  ซึ่งถูกกำหนดโดยความเข้มของสนามไฟฟ้าและเกรเดียนต์ของอุณหภูมิ

### 2.2.2 ค่ากำลังไฟฟ้าความร้อน

ค่ากำลังไฟฟ้าความร้อน สามารถหาได้จากสมการโบลทซ์มานน์เชิงเส้น ได้ดังนี้ คิดว่ามีแต่เพียงสนามไฟฟ้า  $\vec{E}$  อย่างเดียว ในกรณีนี้  $\vec{J}$  และ  $T$  มีค่าคงที่ไม่ขึ้นกับ  $\vec{r}$  ดังนั้น จากสมการที่ (2.2.20) จะได้

$$\begin{aligned} \left(-\frac{\partial f_{\vec{k}}}{\partial t}\right) \vec{v}_{\vec{k}} \cdot q \vec{\epsilon} &= -\frac{\partial f_{\vec{k}}}{\partial t} \Big|_{\text{scatt}} \\ &= \int (f_{\vec{k}} - f_{\vec{k}'} ) Q(\vec{k}, \vec{k}') d\vec{k}' \\ &= \int (g_{\vec{k}} - g_{\vec{k}'} ) Q(\vec{k}, \vec{k}') d\vec{k}' \end{aligned} \quad (2.2.21)$$

อัตราการกลับสู่สภาวะสมดุลเนื่องจากการกระเจิงเป็นสัดส่วนโดยตรงกับสภาวะเปลี่ยนไปจากสภาวะสมดุล

$$\begin{aligned} -\frac{\partial f_{\vec{k}}}{\partial t} \Big|_{\text{scatt}} &= \frac{f_{\vec{k}} - f_{\vec{k}}^0}{\tau} \\ &= \frac{g_{\vec{k}}}{\tau} \end{aligned} \quad (2.2.22)$$

โดยที่  $\tau$  คือเวลาผ่อนคลาย (relaxation time) ซึ่งมีค่าคงที่ในสภาวะหนึ่งๆ เมื่อเอาสนามไฟฟ้าออก  $g_{\vec{k}}$  ก็จะกลับสู่ศูนย์ด้วยอัตรา

$$-\frac{\partial g_{\vec{k}}}{\partial t} = -\frac{g_{\vec{k}}}{\tau} \quad (2.2.23)$$



จากสมการที่ (2.2.23) จะได้

$$\mathcal{G}_k(t) = \mathcal{G}_k(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (2.2.24)$$

แทนค่าสมการที่ (2.2.23) ลงในสมการที่ (2.2.21) จะได้

$$\mathcal{G}_k = \left(-\frac{\partial f_k^0}{\partial \mathcal{E}}\right) \tau \vec{v}_k \cdot q \vec{E} \quad (2.2.25)$$

สมการที่ (2.2.25) แสดงให้เห็นว่า ค่า  $\mathcal{G}_k$  ขึ้นอยู่กับสนามไฟฟ้าภายนอกและเวลาผ่อนคลายจากความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้า

$$\vec{J} = q \int_0^{\infty} \vec{v}_k(\mathcal{E}) N(\mathcal{E}) d\mathcal{E} \quad (2.2.26)$$

เมื่อ  $N(\mathcal{E})d\mathcal{E}$  คือจำนวนอิเล็กตรอนที่พลังงานอยู่ระหว่าง  $\mathcal{E}$  และ  $\mathcal{E}+d\mathcal{E}$  โดยที่

$$N(\mathcal{E})d\mathcal{E} = 2 D(\mathcal{E}) f(\mathcal{E}) d\mathcal{E} \quad (2.2.27)$$

เมื่อ  $D(\mathcal{E})d\mathcal{E}$  เป็นความหนาแน่นของสภาวะ (density of state) ของอิเล็กตรอนในช่วงพลังงาน  $\mathcal{E}$  และ  $\mathcal{E}+d\mathcal{E}$  ส่วน  $f(\mathcal{E})$  เป็นความน่าจะเป็นของอิเล็กตรอนที่อยู่ในสภาวะพลังงาน  $\mathcal{E}$  จะได้ความสัมพันธ์ของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเป็น

$$\begin{aligned} \vec{J} &= 2q \int_0^{\infty} \vec{v}(\mathcal{E}) D(\mathcal{E}) f(\mathcal{E}) d\mathcal{E} \\ &= 2q \int_0^{\infty} \vec{v}(\vec{k}) D(\vec{k}) f(\vec{k}) d\vec{k} \end{aligned} \quad (2.2.28)$$

เนื่องจาก  $D(\vec{k})d\vec{k} = v/(2\pi)^3 d\vec{k}$



เมื่อ  $V$  เป็นปริมาตร ดังนี้

$$\begin{aligned} \vec{J} &= \frac{2qV}{(2\pi)^3} \int \vec{v}_k f_k d^3k \\ &= \frac{qV}{(4\pi)^3} \int \vec{v}_k g_k d^3k \quad \left( \text{เนื่องจาก } \int \vec{v}_k f_k^0 d^3k = 0 \right) \end{aligned} \quad (2.2.29)$$

เปลี่ยนอินทิกรัลตลอดปริมาตรของ  $k$ -space ไปเป็นการอินทิเกรตตลอดพื้นผิวของพลังงานที่คงที่ จะได้

$$\vec{J} = \frac{1}{4\pi^3} \iint q^2 \tau \vec{v}_k (\vec{v}_k \cdot \vec{E}) \left( -\frac{\partial f_k^0}{\partial \mathcal{E}} \right) \frac{dS}{\hbar v_k} d\mathcal{E} \quad (2.2.30)$$

เทอม  $\left( -\frac{\partial f_k^0}{\partial \mathcal{E}} \right)$  ประพจน์ตัวคล้ายๆ กับเป็น delta function ที่พื้นที่ผิวเฟอร์มี (Fermi surface) เปลี่ยนจากการอินทิเกรตปริมาตร (volume integral) ของเวกเตอร์คลื่น  $\vec{k}$  เป็นการอินทิเกรตพื้นที่ผิว (surface integral) ของพลังงานที่คงที่

$$\vec{J} = \frac{1}{4\pi^3} \frac{q^2 \tau}{\hbar} \int \frac{\vec{v}_k \vec{v}_k}{v_k} dS_F \cdot \vec{E} \quad (2.2.31)$$

ถ้ามีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิและสนามไฟฟ้าในสารตัวอย่างจากสมการโบลต์ซมานน์ สมการที่ (2.2.20) จะได้

$$\left( -\frac{\partial f_k^0}{\partial \mathcal{E}} \right) \vec{v}_k \cdot \left[ \frac{\mathcal{E}_k - \mathcal{S}}{T} (-\vec{\nabla} T) + q \left( \vec{E} - \frac{1}{q} \vec{\nabla} \mathcal{S} \right) \right] = -\frac{\partial f_k}{\partial t} \Big|_{\text{scatt}} \quad (2.2.32)$$

แทนสมการที่ (2.2.22) ลงในสมการที่ (2.2.32) จะได้

$$f_k - f_k^0 = \left( -\frac{\partial f_k^0}{\partial \mathcal{E}} \right) \tau \vec{v}_k \cdot \left[ q \left( \vec{E} - \frac{1}{q} \vec{\nabla} \mathcal{S} \right) + \frac{\mathcal{E}_k - \mathcal{S}}{T} (-\vec{\nabla} T) \right] \quad (2.2.33)$$



อินทิเกรตเหมือนสมการที่ (2.2.29) สามารถคำนวณความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าได้

$$\begin{aligned} \vec{j} &= \frac{1}{4\pi^3} \frac{q^2 \tau}{\hbar} \iint \vec{v}_k \vec{v}_k \left( -\frac{\partial f^0}{\partial \xi} \right) \frac{dS}{v_k} d\xi \cdot \left( \vec{E} - \frac{1}{q} \vec{\nabla} S \right) \\ &+ \frac{1}{4\pi^3} \frac{q^2 \tau}{\hbar} \iint \vec{v}_k \vec{v}_k \left( \frac{\xi - S}{T} \right) \left( -\frac{\partial f^0}{\partial \xi} \right) \frac{dS}{v_k} d\xi \cdot (-\vec{\nabla} T) \end{aligned} \quad (2.2.34)$$

ในเนื้อสารเดียวกัน  $S$  ไม่ขึ้นกับ  $\vec{r}$  ดังนั้น  $\vec{\nabla} S = 0$  จากสมการที่ (2.2.33) และ (2.2.34) สร้างเป็นสมการขนส่งทั่วไป (general transport equation) ได้

$$\vec{j} = q^2 \vec{K}_0 \cdot \vec{E} + q \vec{K}_1 \cdot (-\vec{\nabla} T) \quad (2.2.35a)$$

โดยสัมประสิทธิ์  $\vec{K}_n$  นิยามดังนี้

$$\vec{K}_n \equiv \frac{1}{4\pi^3} \frac{\tau}{\hbar} \iint \vec{v} \vec{v} (\xi - S)^n \left( -\frac{\partial f^0}{\partial \xi} \right) \frac{dS}{v} d\xi \quad (2.2.35b)$$

และอาจแสดงได้ว่า

$$\begin{aligned} \vec{K}_0 &= \frac{1}{4\pi^3} \frac{\tau}{\hbar} \int \vec{v} \vec{v} \frac{dS_F}{v} \\ \vec{K}_1 &= \frac{1}{3} \pi^2 (kT)^2 \left[ \frac{\partial \vec{K}_0(\xi)}{\partial \xi} \right]_{\xi=S} \end{aligned}$$

เมื่อพิจารณาเพียง 1 มิติ จากสมการที่ (2.2.35) พบว่า

$$K_0 = \frac{\sigma}{q^2} \quad (2.2.36a)$$

$$K_1 = \frac{\pi^2 (kT)^2}{3} \frac{\sigma}{q^2} \left[ \frac{\partial \sigma}{\partial \xi} \right]_{\xi=S} \quad (2.2.36b)$$

พิจารณาเมื่อ  $\vec{j} = 0$  หรือในกรณีที่ไม่มีกระแส จากสมการที่ (2.2.35) จะได้

$$\begin{aligned}\vec{E} &= \frac{1}{qT} (K_0^{-1} K_1) \vec{\nabla} T \\ &= S \vec{\nabla} T\end{aligned}\quad (2.2.37)$$

เมื่อ  $S$  เป็นค่ากำลังไฟฟ้าความร้อน จะเห็นได้ว่าทฤษฎีของโบลทซ์มานน์ ให้ผลสอดคล้องกับสมการที่ (2.1.32) และในกรณีนี้

$$\begin{aligned}S &= \frac{1}{qT} \frac{K_1}{K_0} \\ &= \frac{\pi^2}{3} \frac{k^2 T}{q} \left[ \frac{\partial \ln \sigma}{\partial \xi} \right]_{\xi = \zeta}\end{aligned}\quad (2.2.38)$$

พบว่าสมการนี้ให้รายละเอียดเพิ่มเติมจากที่ได้ในสมการที่ (2.1.33) ซึ่งเป็นผลจากทฤษฎีแบบฉบับ อย่างไรก็ตามจากสมการนี้ทราบค่าของ  $S$  ได้ก็ต่อเมื่อทราบลักษณะของแถบนำ  $\xi(\zeta)$  ของสารเท่านั้น

### 2.3 ปรากฏการณ์ไฟฟ้าความร้อนตามแบบกระบวนกระโดด

พอลิเมอร์นำไฟฟ้าจัดเป็นวัสดุที่ไม่เป็นผลึก ซึ่งมีการจัดเรียงตัวของอะตอมอย่างไม่เป็นระเบียบในการศึกษากระบวนทางไฟฟ้าในวัสดุที่ไม่เป็นผลึกสามารถพิจารณา ดังต่อไปนี้ [16]



## 2.3.1 สูตร Kubo-Greenwood

กำหนด  $\Psi_{\xi}(x, y, z)$  คือ ฟังก์ชันไอเกน สำหรับอิเล็กตรอนที่มีพลังงาน  $\xi$  ในสนามที่ไม่เป็นคาบ และสอดคล้องกับเงื่อนไขไรรอยต่อ และเมื่อ normalized ให้อิเล็กตรอน 1 ตัว ในปริมาตร  $\Omega$

ถ้า สนามสลับ  $E \cos \omega t$  กระทำต่ออิเล็กตรอน ดังนั้น พลังงาน ศักย์คือ  $qxE \cos \omega t$  พบว่าโอกาสต่อหน่วยเวลา ที่อิเล็กตรอนจะเคลื่อนย้ายจากสถานะ ที่มีพลังงาน  $\xi$  ไปยังสถานะที่มีพลังงาน  $\xi + \hbar\omega$  คือ

$$\frac{1}{4} q^2 E^2 \left( \frac{2\pi}{\hbar} \right) \left| X_{\xi+\hbar\omega, \xi} \right|_{av}^2 \Omega N(\xi+\hbar\omega) \quad (2.3.1)$$

ตัวห้อย 'av' แสดงค่าเฉลี่ยทุกๆ สถานะที่มีพลังงาน  $\xi' = \xi + \hbar\omega$  และเมื่อเมตริกซ์  $X_{\xi', \xi}$  นิยามโดย

$$X_{\xi', \xi} = \int \Psi_{\xi'}^* X \Psi_{\xi} d^3x \quad (2.3.2)$$

เพื่อความสะดวกเขียนสมการข้างบนเป็น

$$X_{\xi+\hbar\omega, \xi} = \frac{\hbar}{m\omega} D_{\xi+\hbar\omega, \xi}$$

เมื่อ

$$D_{\xi', \xi} = \int \Psi_{\xi'}^* \frac{\partial}{\partial x} (\Psi_{\xi}) d^3x$$

ดังนั้น สมการที่ (2.3.1) จึงกลายเป็น



$$\left( \pi q^2 \hbar \Omega / 2 m^2 \omega^2 \right) E^2 |D|_{av}^2 N(\xi + \hbar\omega) \quad (2.3.3)$$

กำหนด  $\sigma(\omega)$  คือ สภาพการนำไฟฟ้า สำหรับความถี่  $\omega$  ดังนั้น  $\sigma(\omega) \frac{1}{2} E^2$  คือ อัตราเฉลี่ยของการสูญเสียของพลังงานต่อปริมาตร ในการที่จะได้นั้นเราต้องคูณสมการที่ (2.3.3) ด้วย  $N(\xi) f(\xi) d\xi$ ,  $\{1 - f(\xi + \hbar\omega)\}$ ,  $\hbar\omega$  และคูณด้วย 2 โดยที่

$N(\xi) f(\xi) d\xi$  หมายถึง จำนวนของสถานะที่ถูกครอบครองต่อหน่วยปริมาตร

ในพิธีพลังงาน

$\{1 - f(\xi + \hbar\omega)\}$  หมายถึง โอกาสที่สถานะพลังงาน  $\xi + \hbar\omega$  ที่ถูกครอบครอง

$\hbar\omega$  หมายถึง พลังงานที่ดูดกลืนในแต่ละ quantum jump และ 2 หมายถึง

2 ทิศทางของสปิน

อินทิเกรตทุกๆ พลังงาน จะได้

$$\begin{aligned} \sigma(\omega) \frac{E^2}{2} &= \frac{2\pi q^2 \hbar^2 \Omega}{m^2 \omega} \frac{E^2}{2} \int \left[ f(\xi) \{1 - f(\xi + \hbar\omega)\} \right. \\ &\quad \left. - f(\xi + \hbar\omega) \{1 - f(\xi)\} \right] |D|_{av}^2 N(\xi) N(\xi + \hbar\omega) d\xi \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \sigma(\omega) &= \frac{2\pi q^2 \hbar^2 \Omega}{m^2 \omega} \int \left[ f(\xi) \{1 - f(\xi + \hbar\omega)\} \right. \\ &\quad \left. - f(\xi + \hbar\omega) \{1 - f(\xi)\} \right] |D|_{av}^2 N(\xi) N(\xi + \hbar\omega) d\xi \end{aligned}$$

(2.3.4)

เทอมที่สอง ในวงเล็บ [ ] ให้พลังงานที่แผ่ออกมาใน downward jump  $|D|^2$  คือ ค่าเฉลี่ยทั้งหมดตลอดสถานะเริ่มต้นและสุดท้าย พบว่า ปริมาตรใน [ ] กลายเป็น

$$f(\xi) - f(\xi + \hbar\omega)$$

ดังนั้น สมการที่ (2.3.4) ลดรูปเหลือ

$$\sigma(\omega) = \frac{2\pi q^2 \hbar^3 \Omega}{m^2} \int \frac{\{f(\xi) - f(\xi + \hbar\omega)\} |D|_{av}^2 N(\xi) N(\xi + \hbar\omega)}{\hbar\omega} d\xi \quad (2.3.5)$$

เมื่อ  $T = 0$  สมการที่ (2.3.5) เขียนได้เป็น

$$\sigma(\omega) = \frac{2\pi q^2 \hbar^3 \Omega}{m^2} \int \frac{|D|_{av}^2 N(\xi) N(\xi + \hbar\omega)}{\hbar\omega} d\xi \quad (2.3.6)$$

ลิมิตล่างของการอินทิเกรต คือ  $\xi - \hbar\omega$  เป็นพลังงานต่ำสุดของอิเล็กตรอนที่สามารถดูดกลืน quantum ส่วนลิมิตบนคือ  $\xi$

เพื่อให้ได้ สภาพการนำไฟฟ้ากระแสตรง เราต้องใส่ลิมิตของ  $\sigma(\omega)$  เมื่อ  $\omega \rightarrow 0$  และ ที่  $T = 0$ ,  $\sigma$  จะขึ้นอยู่กับค่าของปริมาณต่างๆในอินทิกรัลข้างบน เมื่อ  $\xi = \xi'$

เรานิยาม  $\sigma_{\xi}^0(0)$  โดย

$$\sigma_{\xi}^0(0) = \frac{2\pi q^2 \hbar^3 \Omega}{m^2} |D|_{av}^2 \{N(\xi)\}^2 \quad (2.3.7)$$

เมื่อ

$$D_{\xi} = \int \psi_{\xi'}^* \frac{\partial \psi_{\xi}}{\partial x} d^3x \quad (\xi = \xi')$$

'av' หมายถึง ค่าเฉลี่ยทุกสถานะ  $\xi$  และทุกสถานะ  $\xi'$  โดยที่  $\xi = \xi'$  ดังนั้น ที่

$T = 0$  สภาพการนำไฟฟ้า  $\sigma(0)$  กำหนดโดย

ที่อุณหภูมิใดๆ

$$\sigma(0) = - \int \sigma_{\xi}(0) \frac{df}{d\xi} d\xi \quad (2.3.8)$$

เราเรียกสมการนี้ว่า สูตร Kubo-Greenwood

### 2.3.2 ค่ากำลังไฟฟ้าความร้อน

จากสูตรของ Kubo-Greenwood ในสมการที่ (2.3.8)

$$\sigma = - \int \sigma(\xi) \frac{\partial f}{\partial \xi} d\xi \quad (2.3.9)$$

ความหนาแน่นกระแส  $j$  คือ  $\sigma E$  เมื่อ  $E$  คือ สนามไฟฟ้า

$$j = \int E \sigma(\xi) \left(-\frac{\partial f}{\partial \xi}\right) d\xi$$

$$dj = E \sigma(\xi) \left(-\frac{\partial f}{\partial \xi}\right) d\xi \quad (2.3.10)$$

สมการที่ (2.3.10) แสดง ความหนาแน่นกระแส  $dj$  เนื่องจากอิเล็กตรอน ที่มีพลังงานในช่วง  $\xi$  ถึง  $\xi + d\xi$

กระแสของอิเล็กตรอนที่ไหลนี้จะพาเอาความร้อนไปด้วยซึ่งมีค่าเท่ากับ  $-\frac{(\xi - \mathcal{J})}{q} dj$  ดังนั้นสมการที่ (2.3.10) เราคูณตลอดด้วย  $-\frac{(\xi - \mathcal{J})}{q}$  จะได้

$$-\frac{(\xi - \mathcal{J})}{q} dj = \frac{(\xi - \mathcal{J})}{q} E \sigma(\xi) \left(\frac{\partial f}{\partial \xi}\right) d\xi \quad (2.3.11)$$

อินทิเกรต สมการที่ (2.3.11) จะได้ ความร้อนทั้งหมดที่นำโดยพาหะนำไฟฟ้า (total electronic heat transport) ซึ่งมีค่าเท่ากับ  $\Pi j$  เมื่อ  $\Pi$  คือ ค่าสัมประสิทธิ์พอลเทียร์ (Peltier coefficient) นั่นคือ



$$\begin{aligned}\pi_j &= \frac{E}{q} \int \sigma(\xi) \frac{\partial f}{\partial \xi} (\xi - \zeta) d\xi \\ \pi &= \frac{\frac{E}{q} \int \sigma(\xi) \frac{\partial f}{\partial \xi} (\xi - \zeta) d\xi}{E \int \sigma(\xi) \left(-\frac{\partial f}{\partial \xi}\right) d\xi} \quad (2.3.12)\end{aligned}$$

สมการที่ (2.3.12) หารด้วย T ตลอดจะได้

$$\frac{\pi}{T} = \frac{1}{q\sigma T} \int \sigma(\xi) \frac{\partial f}{\partial \xi} (\xi - \zeta) d\xi$$

จากทฤษฎีฟิสิกส์แบบฉบับอาจแสดงได้ว่า [17] ค่ากำลังไฟฟ้าความร้อน (S) =  $\frac{\pi}{T}$  ดังนั้นจะได้สมการโดยทั่วไป ของสัมประสิทธิ์ไฟฟ้าความร้อน เป็น

$$S = \frac{1}{q\sigma T} \int \sigma(\xi) \frac{\partial f}{\partial \xi} (\xi - \zeta) d\xi \quad (2.3.13)$$

สำหรับในกรณีซึ่งกระแสไฟฟ้านำโดยพาหะที่มีระดับพลังงานใกล้ กับ  $\zeta$  อาจได้ว่า

$$\sigma(\xi) = \sigma(\zeta) + (\xi - \zeta) \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \xi}\right)_{\zeta} \quad (2.3.14)$$

แทนสมการที่ (2.3.14) ลงในสมการที่ (2.3.13)

$$S = \frac{1}{q\sigma T} \int \left[ \sigma(\zeta) + (\xi - \zeta) \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \xi}\right)_{\zeta} \right] \frac{\partial f}{\partial \xi} (\xi - \zeta) d\xi$$

ในเทอมแรกของสมการข้างบน อาจแสดงได้ว่า

$$\int \frac{\partial f}{\partial \xi} (\xi - \zeta) d\xi = 0$$

ดังนั้น

$$\begin{aligned} S &= \frac{1}{q\phi T} \int \frac{\partial \phi(\xi)}{\partial \xi} (\xi - \xi)^2 \left(-\frac{\partial f}{\partial \xi}\right) d\xi \\ &= \frac{1}{q\phi T} \frac{\partial \phi(\xi)}{\partial \xi} \int (\xi - \xi)^2 \left(-\frac{\partial f}{\partial \xi}\right) d\xi \end{aligned}$$

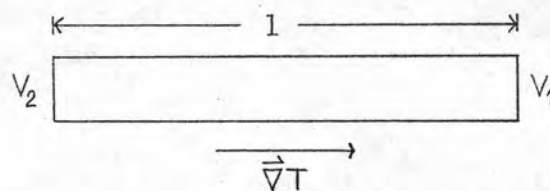
หลังจากการอินทิเกรต ได้

$$\begin{aligned} S &= \frac{1}{q\phi T} \left(\frac{d\phi}{d\xi}\right)_{\xi=\xi} \left[ \frac{\pi^2}{3} k^2 T^2 \right] \\ &= \frac{\pi^2 k^2 T}{3q} \frac{1}{\phi} \left(\frac{d\phi}{d\xi}\right)_{\xi=\xi} \\ S &= \frac{\pi^2 k^2 T}{3q} \left(\frac{d \ln \phi}{d\xi}\right)_{\xi=\xi} \quad (2.3.15) \end{aligned}$$

ซึ่งสอดคล้องกับสมการที่ (2.2.38) อาจสังเกตได้ว่า ในการนำเสนอสมการข้างบนนั้น มิได้ใช้ข้อมูลของแถบพลังงานแต่ประการใด แสดงว่าสมการนี้ใช้ได้ในทุกกรณี ถ้าสมการที่ (2.3.14) ถูกต้อง ดังสมการที่ (2.3.15) นี้จึงใช้ได้ในการนำไฟฟ้าเกิดจากกระบวนการกระโดดด้วย พบว่าในกรณีนี้ S แปรผันโดยตรงไปกับ T ซึ่งเป็นกรณีของโลหะโดยทั่วไป แต่ถ้าหากสมการ คลาดเคลื่อน ก็อาจอยู่ในรูปฟอร์มอื่นก็ได้

#### 2.4 ค่ากำลังไฟฟ้าความร้อนใน 1 มิติ

พิจารณาสารตัวนำชนิดหนึ่งยาว  $l$  เมื่อเราสร้างเกรเดียนต์ของอุณหภูมิให้กับสารตัวนำ ดังรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 แสดงสารตัวนำยาว  $l$  มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิ

จะเกิดความต่างศักย์ขึ้น ระหว่างปลายทั้งสองของสารตัวนำ ซึ่งพิจารณาได้ด้วยสมการที่

(2.2.37)

$$\begin{aligned} \int_2^1 E dl &= \int_{T_1}^{T_2} S dT \\ - \int_2^1 dV &= S \int_{T_2}^{T_1} dT \\ V_2 - V_1 &= S(T_1 - T_2) \end{aligned}$$

นั่นคือ ค่ากำลังไฟฟ้าความร้อน

$$S = \frac{V_2 - V_1}{T_1 - T_2} \quad (2.3.16)$$