

Дж. ЗАЙМАН

ЭЛЕКТРОНЫ

и ФОНОНЫ



THE INTERNATIONAL SERIES OF
MONOGRAPHS ON PHYSICS

GENERAL EDITORS

N. F. Mott, E. C. Bullard, D. H. Wilkinson

ELECTRONS AND PHONONS

The Theory of
Transport Phenomena in Solids

by
J. M. ZIMAN

Fellow of King's College, Cambridge
and Lecturer in Physics in the
University of Cambridge

OXFORD AT THE CLARENDON PRESS

1960

Дж. ЗАЙМАН

ЭЛЕКТРОНЫ И ФОНОНЫ

Теория явлений переноса в твердых телах

Перевод с английского

Под редакцией
В. Л. БОНЧ-БРУЕВИЧА

ИЗДАТЕЛЬСТВО ИНОСТРАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Москва 1962

АННОТАЦИЯ

Настоящая книга представляет собой первую в мировой литературе фундаментальную монографию, посвященную систематическому описанию фоонных и электронных процессов переноса в твердых телах. Изучение явлений переноса относится к одной из центральных проблем физики твердого тела, поскольку именно с ними связаны такие практически важные свойства твердых материалов (металлов, сплавов, полупроводников и т. д.), как, например, теплопроводность и электропроводность.

В книге последовательно изложены основные представления о поведении электронов и фононов в кристаллической решетке, о взаимодействии между ними, а также о процессах рассеяния на дефектах. Специально рассмотрен вопрос о явлениях переноса в магнитном поле.

Благодаря умелому сочетанию последовательного, систематического изложения теории и подробного сопоставления выводов теории с опытными данными для конкретных веществ книга представляет равный интерес как для физиков-теоретиков, особенно начинающих, так и для физиков-экспериментаторов, работающих в области исследования свойств твердых тел.

Редакция литературы по физике

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА ПЕРЕВОДА

Практически ни один номер современного физического журнала не обходится без статей, посвященных явлениям переноса. В физике твердого тела эта проблема занимает одно из центральных мест. К настоящему времени здесь накоплен весьма обширный экспериментальный и теоретический материал, разбросанный по громадному числу статей, заметок, кратких сообщений и лишь иногда частично систематизированный в небольших обзорах, посвященных тем или иным сравнительно узким группам вопросов. Обзоры такого типа, бесспорно, весьма полезны для специалистов. Вместе с тем вся картина в целом видна в них, как в зеркале, разбитом на множество частей, или, как говорит автор в своем предисловии к настоящей книге, «как в запутанной головоломке, каждая часть которой изображена другим художником». Очевидно, потребность в подробной и систематической монографии, посвященной явлениям переноса в твердом теле, назрела уже давно. Не менее очевидно, однако, и то, что подобную монографию едва ли можно уложить в одну книгу разумных размеров. Известное ограничение тематики — даже в рамках «классических» явлений переноса, не включающих сверхпроводимости, — по видимому, неизбежно.

Книга, перевод которой предлагается ныне вниманию читателя, посвящена теории электронных и фононных явлений переноса в твердом теле. Исключение вопросов, связанных с ионной проводимостью, кажется оправданным по соображениям как идейного единства книги, так и размера ее. Менее естественно принятое в книге ограничение только омической областью и в основном статическими полями. Однако и в настоящем своем виде монография Займана охватывает весьма широкий круг вопросов: от классической динамики решетки до электропроводности тонких пленок. Подробное содержание книги видно из оглавления. Стоит, однако, обратить внимание на то, что в ней рассматриваются не только «традиционные» задачи, вроде вычисления подвижности в рамках изотропной модели с упругим рассеянием, но и задачи, до сих пор в книгах по теории твердого тела должным образом не освещавшиеся, например рассеяние носителей тока в аморфных телах, определение вида поверхности Ферми по гальваномагнитным и другим данным и т. д.

Три черты характерны для изложения Займана, и именно они, на наш взгляд, делают книгу особенно интересной.

Во-первых, — единообразный подход к решению задач кинетики. Автор основывается на вариационном методе решения кинетического уравнения, справедливо отмечая, что другие аналитические методы эффективны лишь в применении к более или менее упрощенным моделям. К сожалению, вариационный метод не всегда пользуется тем вниманием, которого он заслуживает. В связи с этим особый интерес для теоретиков может представить гл. VII, посвященная общей теории явлений переноса. В ней, в частности, выявляется связь вариационного метода с основными принципами термодинамики необратимых процессов.

Во-вторых, — разумное сочетание чисто вычислительной стороны дела с соображениями интуитивного характера и с тонким физическим анали-

зом предположений и аппроксимаций, положенных в основу расчета. Как правило, автор с большим тактом выдерживает должную пропорцию между числом индексов в формулах и числом слов в рассуждениях. Вспомогательные выкладки обычно опускаются, но все необходимое для самостоятельного воспроизведения их в книге содержится. Это делает ее полезной и интересной для студентов.

Наконец, в-третьих, — хорошо продуманное соотношение между теоремами общего характера и конкретными результатами для веществ того или иного типа, различающихся химической природой, кристаллической структурой и т. д. Эта тенденция к рассмотрению конкретных структур и к выявлению характерных для них особенностей весьма примечательна для современного этапа развития теории твердого тела. В соответствии с ней автор не ограничивается анализом общих соотношений, а неизменно доводит расчет до конца, выражая наблюдаемые величины через параметры, непосредственно характеризующие кристаллографические и химические свойства рассматриваемой системы. Окончательные формулы, как правило, допускают непосредственное сопоставление с опытом, в соответствии с чем в книге приведено довольно много экспериментальных кривых, таблиц и т. д. Этот материал носит в основном иллюстративный характер и не заслоняет общих физических идей; вместе с тем в книге ясно показано, как происходит спуск с теоретических «небес» на «землю» чисел и фактов. Это делает книгу интересной и для экспериментаторов.

Естественно, в столь большом труде, посвященном к тому же интенсивно развивающейся области знания, трудно рассмотреть все задачи с одинаковой степенью полноты. Поэтому вряд ли можно всерьез упрекать автора за отсутствие в книге тех или иных разделов, которые хотелось бы там видеть, можно лишь сожалеть об этом. Следует также принять во внимание, что книга была закончена, судя по дате на предисловии автора, в 1958 г. В это время только создавались современные методы решения кинетических задач, основанные непосредственно на уравнении квантовой механики и потому свободные от ряда дефектов классического кинетического уравнения. Не удивительно поэтому, что данное в книге изложение вопроса о гальваномагнитных явлениях в сильных магнитных полях, когда квантовые эффекты особенно существенны, не может полностью удовлетворить современного читателя. То же относится и к вопросу об условиях применимости кинетического уравнения, получившему более или менее удовлетворительное решение лишь после написания книги, и особенно к задаче о кулоновском взаимодействии между электронами. Ей посвящена в книге специальная гл. IV, базирующаяся в основном на известном методе «лишних переменных». В настоящее время на смену ему пришел гораздо более убедительный и эффективный метод квантовых функций Грина; при этом часть результатов, изложенных в гл. V, претерпела известные видоизменения. Это относится, в частности, к вопросу о предельном плазменном волновом числе k_c , к точному виду экранированного потенциала, к выражению для эффективной массы носителя тока. Связанные с этим изменения в различных формулах слишком многочисленны, чтобы их можно было отразить в подстрочных примечаниях. Более современную трактовку вопроса можно найти, например, в книге [1]. Вместе с тем основные качественные выводы гл. IV остаются в силе и поныне; справедливы также выведенные там формулы для основной плазменной частоты и для дебаевского радиуса.

Следует заметить, что многоэлектронной задаче в данной книге вообще несколько «не повезло». Гл. I открывается изложением известных идей о газе элементарных возбуждений — электронов и фононов. Это можно было бы приветствовать, если бы в дальнейшем трактовка носителей

тока как квазичастиц не осталась чисто словесной. Однако фактически автор прочно стоит на позициях одноэлектронной теории, принимая ее, как говорится в предисловии, без доказательства. В задачах кинетики это мало что меняет; однако различие между одно- и многоэлектронным подходом должно было бы проявиться при изложении расчетных методов зонной теории в гл. II. Как известно, эти методы неоднократно подвергались серьезной критике [2—4], и можно лишь пожалеть, что она не нашла своего отражения в книге.

Таким образом, не все разделы книги Займана равноценны по уровню изложения и по содержанию. Однако удельный вес задач, рассмотрение которых не может нас полностью удовлетворить, здесь сравнительно невелик, и положительные качества книги намного превышают отмеченные выше недостатки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бонч-Бруевич В. Л., Тябликов С. В., Метод функций Грина в статистической механике, М.—Л., 1961.
2. Френкель Я. И., Вестник АН СССР, 10, 61 (1946).
3. Пекар С. И., ЖЭТФ, 18, 525 (1948).
4. Волькенштейн Ф. Ф., ЖТФ, 21, 1544 (1951).

В. Бонч-Бруевич

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА

Подобно химическим соединениям, научные знания очищаются путем перекристаллизации. При первой публикации каждая новая крупница знаний видна лишь сквозь грязь не относящихся к делу или ошибочных деталей. В дальнейшем эти крупницы снова растворяются и фильтруются. И наконец, в монографиях и учебниках из раствора выпадает монокристалл, где каждый атом неизбежно оказывается на присущем ему месте. Поэтому написание книг составляет столь же неотъемлемую часть научного процесса, сколь и наблюдение за осциллографом или решение дифференциальных уравнений.

Отдельные научные факты напоминают листву и веточки большого дерева. Они должны быть связаны у основания в меньшие или большие ветви, в сучья, которые в свою очередь соединены с самим стволом. Чтобы представить себе дерево, нужно видеть эти связи. При каждом существенном разветвлении необходимо охватить достаточно детально все, что находится выше. Но общую картину может изобразить только человек, способный видеть весь пейзаж в целом. Еще несколько лет назад все знания о твердом теле можно было уместить в одном-единственном томе. Сейчас эта наука разрослась настолько, что потребовалась бы целая библиотечная полка; и, конечно, вне возможностей одного человека изложить все это. Теперь, однако, появилась иная тенденция — пишутся многочисленные короткие обзорные статьи, в которых вся картина видна так же хорошо, как в запутанной головоломке, каждая часть которой изображена другим художником. Поэтому возникает потребность в книгах, которые с разумной полнотой охватили бы основные направления современных исследований.

Предлагаемая книга представляет собой попытку такого рода. Она посвящена явлениям переноса в твердом теле, т. е. его способности проводить тепло и электричество. Поскольку названные свойства почти полностью обусловлены колебаниями кристаллической решетки и движением электронов в кристалле (причем между этими двумя типами возбуждений существует сильное взаимодействие), здесь, естественно, выделяется единый круг вопросов. Мы не делаем попыток исследовать ионную проводимость. Было бы более уместно рассматривать ее как часть темы «Дефекты в твердых телах». Первоначально предполагалось коснуться проблемы сверхпроводимости, но, несмотря на свое название, она слабо связана с остальными явлениями переноса и заслуживает отдельного исследования.

Эта книга — по теории. Во многих случаях факты хорошо известны или с ними легко познакомиться; задача состоит в том, чтобы объяснить их. Гораздо проще считать, что предмет можно изучить *априорным* путем, выводя логические следствия из разумных предпосылок, чем метаться вперед и назад, из стороны в сторону, от эксперимента к феноменологическим соотношениям и снова к эксперименту, пока, наконец, не будет получено фундаментальное объяснение. При изложении научных фактов история часто оказывается врагом логики и ясности.

В последние годы направление исследований по твердому телу сместилось от общего объяснения к изучению конкретных свойств конкретных веществ и к интерпретации их с точки зрения электронной структуры данного вещества, химической чистоты его, кристаллической структуры, степени совершенства кристалла и т. д. Я старался обратить внимание на эти химические и структурные эффекты и показать, как можно их рассчитать и использовать для дальнейших исследований. При этом, однако, не делалось попытки подробно рассматривать отдельные металлы и сплавы. В этой книге мы очищаем и заостряем лопату, но не занимаемся земляными работами.

Физическая теория вынуждена использовать математические символы или соответствующие им геометрические образы. Чтобы строго построить теорию, нужен достаточно развитый математический аппарат, и его нельзя упростить без грубых искажений. Я старался придерживаться в изложении того математического уровня, на котором обычно находятся заканчивающие обучение студенты, занимающиеся экспериментальными исследованиями в области физики твердого тела. Поэтому временами нам придется обращаться скорее к соображениям физической разумности, чем к строгим формальным выводам. Так, например, модель независимых электронов вводится без доказательства. Поскольку этот вопрос еще не приведен в строгую математическую систему, такой подход может оказаться более реалистичным, чем формальная строгость. Наша цель всегда состоит в том, чтобы сделать ясной физическую модель и набросать план математического рассмотрения задачи. Усилия автора были неуклонно направлены на то, чтобы избавить текст от утомительных алгебраических выкладок, которые сначала смазывают действительность дегтем, а потом вываливают ее в перьях из символов. Сложный расчет часто придает правдоподобный вид некоторым очень сомнительным предположениям.

Большинство вопросов, рассматриваемых в этой книге, так или иначе уже излагалось в различных учебниках и обзорах: Мотт и Джонс [467], Зейтц [577], Вильсон [672], Пайерлс [512], Блэтт [64], Джонс [301], Клеменс [340], Зондгеймер [622] и т. д.

Обычно мы не делаем ссылок на эти работы, за исключением тех случаев, когда они содержат оригинальные результаты. Были использованы — и безбожно ограблены — обычные журнальные источники вплоть до конца 1956 г. Более поздние издания полностью не просматривались из тех соображений, что стремиться быть современным — значит неизбежно устареть. Если кто-то считает, что его работа осталась без внимания, он может думать обо мне самое плохое и приписать это моему постыдному невежеству, плохой памяти или злему умыслу. Я думаю, что ссылки на теоретические работы даны с достаточной полнотой, хотя я, излагая какую-нибудь общепринятую идею, не всегда обращался к первоисточникам, особенно если они находятся в далеком прошлом. Не было предпринято никаких попыток привести перечень всех экспериментальных работ. Таблицы, приведенные в тексте, служат только для иллюстраций и недостаточно точны в деталях. Я полагаю, что составление точных таблиц экспериментальных данных представляет собой особое искусство, и лучше всего предоставить это опытному экспериментатору.

Лагранж гордился тем, что его «Аналитическая механика» не содержала ни одного чертежа. Но, как говорила Алиса, какой толк от книги без картинок? Теорию твердого тела трудно понять, не привлекая самым широким образом геометрических образов, аналогий и конструкций, которые можно изображать на многочисленных фигурах. Я благодарен Р. У. Форду, который так аккуратно и изящно выполнил рисунки по моим грубым наброскам. В книге приводится также много эксперимен-

тальных графиков, показывающих, как протекают явления на самом деле. Как и таблицы, все эти графики выбраны для демонстрации какого-либо утверждения теории и не обязательно содержат самые надежные или самые новые данные. Я благодарен авторам и издателям многих статей за разрешение воспроизвести их рисунки. В каждом случае источник указывается.

Как обычно, издательство Оксфордского университета прекрасно отпечатаło книгу и отнеслось с максимальным вниманием к моим прихотям. Мне очень приятно выразить признательность за помощь всем тем, чья спокойная и вежливая деловитость позволила книге столь легко и безболезненно пройти стадию печатания.

Хотя бóльшая часть книги содержит известные вещи, при ее написании я встретился с рядом мест, которые были не совсем ясны или где некоторое обдумывание приводило к полезным идеям. Имея в виду занятого читателя, приведем следующий список параграфов, содержащих, насколько нам известно, неопубликованные ранее соображения: § 6 гл. III; § 6 гл. V; § 4, 9 гл. VI; § 9 гл. VIII; § 4, 5, 7, 10, 12—14 гл. IX; § 3 гл. XI; § 6 гл. XII. Эта часть текста целиком лежит на моей ответственности; я не мог позволить себе спросить чье-либо мнение о книге до ее опубликования. Вместе с тем я не могу не отметить влияния многих дискуссий с коллегами, аспирантами и другими моими друзьями здесь и за границей. Им, не упоминая имен, я приношу свою глубокую благодарность. Если они или кто-либо еще почувствуют, что некоторые ошибки бросаются в глаза, я надеюсь, они сообщат мне об этом.

Дж. Займан

Лаборатория Кавендиша, Кембридж,
июль 1958 г.

ФОНОНЫ

§ 1. Твердое тело как газ возбуждений

На первый взгляд кажется удивительным, что любое возбуждение может перемещаться в твердом теле. Можно еще представить себе, как проходят через кристалл нейтроны высокой энергии или электромагнитные волны. Однако, кроме таких процессов, вызываемых силами, гораздо большими, чем силы связи в твердом теле, существуют еще явления переноса, в которых теплота, электричество и вещество перемещаются по решетке под влиянием малых градиентов температуры, электрического потенциала или концентрации частиц. Если придерживаться электронной теории электричества, то крайне трудно объяснить высокую проводимость металлов, таких, например, как медь или серебро. Электроны должны проникать сквозь тесные ряды атомов, как будто последних не существует вовсе. Это все равно, что играть в крокет в джунглях.

Даже перенос тепла не так легко объяснить, если представлять себе решетку как набор отдельных атомов, колеблющихся около своих положений равновесия и передающих избыток энергии соседям при случайных столкновениях. Вообще говоря, этот механизм в принципе правилен, но такую модель не удалось еще непосредственно использовать для расчетов, которые могли бы объяснить, например, высокую теплопроводность кристаллов типа алмаза. В то же время известно из опыта, что при обычных температурах алмаз такой же хороший проводник тепла, как и металл. Диффузию атомов можно представить себе как последовательную перестановку соседних атомов в решетке, но в большинстве кристаллов при обычных температурах этот процесс протекает столь медленно, что едва ли можно найти явление, в котором удалось бы прямо наблюдать диффузию в обычных условиях. Примером процесса такого типа является старение металлов — время его измеряется месяцами или годами.

Чтобы понять эффекты, характеристические времена которых определяются миллионными долями секунды, надо заменить модель индивидуальных частиц коллективной моделью. Так, в теории теплоемкости модель Эйнштейна сменилась моделью Дебая, в которой энергия теплового движения твердого тела распределена по нормальным колебаниям кристалла как целого. Каждое нормальное колебание, которое обычно представляется стоячей волной, можно разложить на бегущие волны, распространяющиеся в противоположных направлениях. Эти волны, продольно поляризованные, обычно называют звуковыми. По аналогии с фотонами (квантами электромагнитного поля) кванты поля колебаний решетки называются фононами¹⁾. При таком описании решетка рассматривается как объем, заполненный газом фононов. Поведение его можно достаточно хорошо описать теми же математическими методами, которые используются и в теории излучения черного тела.

Эти волны колебаний решетки могут переносить большую энергию и распространяться со скоростью порядка скорости звука. Теперь трудность состоит уже в нахождении механизма, который бы уменьшил перенос тепла

¹⁾ Представление о звуковых квантах было впервые введено И. Е. Таммом [1*]. — Прим. ред.

до разумного значения, соответствующего диффузионным эффектам, а не радиационным. Представление о «газе» наводит на мысль, что сопротивление обусловлено «столкновениями» между «частицами». Это, по-видимому, противоречит предположению о том, что фононы соответствуют нормальным колебаниям: последние, по определению, независимы и не могут взаимодействовать. Следует, однако, помнить, что вывод уравнений движения для фононов содержал некоторые аппроксимации. Потенциальная энергия предполагалась квадратичной формой смещений из положения равновесия, тогда как на самом деле нужно учесть и следующие ангармонические члены. Кроме фонон-фононного взаимодействия, существуют и такие источники сопротивления, как рассеяние на различных дефектах решетки. Соответствующая теория будет дана в гл. I, III, VI—VIII.

Аналогичные соображения справедливы и в случае электропроводности. Коллективную модель для электронов можно построить методами квантовой механики. Отдельный электрон при этом уже нельзя рассматривать как изолированную частицу, движущуюся в решетке из атомов. Совокупность электронов представляется волнами, из которых можно образовать волновые пакеты. Последние распространяются по кристаллу так, как если бы ионов почти совсем не было. Здесь снова возникает трудность в объяснении сопротивления (если не говорить о рассеянии на примесях). Ее можно преодолеть, если учесть взаимодействие между электронами и тепловыми колебаниями, которые нарушают идеальность решетки. Дальнейшему обсуждению этих вопросов, приводящему к теории электропроводности полупроводников и металлов, посвящены гл. II, IV—VII, IX и X.

Преимущество коллективных моделей состоит в том, что возбуждения оказываются сходными с частицами газа. Это позволяет легко ввести такие понятия, как «функция распределения по скоростям», «длина свободного пробега» и т. д., столь хорошо знакомые нам из классической кинетической теории газов. Заметим, однако, что при этом появятся характерные и существенные модификации. В частности, при низких температурах, когда возбуждений довольно мало, длина свободного пробега может стать очень большой — даже сравнимой с макроскопическими размерами образца. Тогда можно обнаружить влияние размеров образца, как и в случае газа Кнудсена. Этому вопросу посвящена гл. XI. Эффекты, связанные с искривлением электронных траекторий в магнитном поле, рассматриваются в гл. XII. Там будет показано, сколь большую дополнительную информацию можно получить при детальном изучении этого круга вопросов.

§ 2. Кристаллическая решетка

Всякое обсуждение свойств твердого тела должно начинаться с определения геометрической структуры, которой приблизительно соответствует расположение атомов. Этой геометрической структурой является *кристаллическая решетка* — упорядоченный набор *положений*, или точек в трехмерном пространстве, занимаемых атомами, когда вся система в целом находится в основном состоянии. Такое описание представляет собой некоторую идеализацию. В реальных кристаллах неизбежно существуют нарушения правильности структуры: вакансии, дислокации, существуют границы зерен и т. д., так что даже в наиболее тщательно изготовленных *монокристаллах*, макроскопически совершенных, нельзя ожидать строгой периодичности структуры. Данное выше упрощенное определение не учитывает также существенную «размазанность» атома или

иона, связанную с тем, что его электронное облако пронизуемо и деформируемо, а сам атом благодаря нулевым колебаниям всегда колеблется около своего положения равновесия.

Более точно можно сказать, что идеальная решетка описывает структуру твердого тела в том смысле, что локальные условия для любых двух точек кристалла, отстоящих друг от друга на таком же расстоянии, что и два узла решетки, «почти никогда» не отличаются друг от друга. Различие между «почти никогда» и «никогда» определяется возможностью попасть на примесь, вакансию, на границу зерна или, наконец, на поверхность кристалла. Говоря математическим языком, решетка задает *группу трансляций* данной структуры. Некоторые твердые тела, например стекло или каучук, не обладают никакими кристаллическими свойствами, что зачастую приводит к необходимости изучать их, применяя более трудные методы, развитые в теории жидкостей.

Конкретное аналитическое представление решетки несколько условно. Решетку разбивают на равные геометрически тождественные многогранники, которые называют *элементарными ячейками*. Элементарные ячейки могут быть совмещены друг с другом путем сдвига на векторы вида

$$\mathbf{l} = l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + l_3 \mathbf{a}_3, \quad (1.2.1)$$

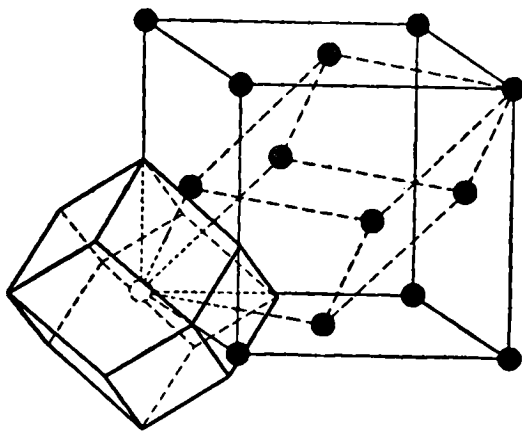
где $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ — три фиксированных вектора (*базисные* или *главные векторы* решетки), а l_1, l_2, l_3 — три целых числа, значения которых лежат в пределах, ограниченных размерами и формой самого кристалла. Чтобы представить себе решетку, построим в трехмерном пространстве все точки, определяемые равенством (1.2.1), и каждую такую точку окружим элементарной ячейкой, содержащей реальные атомы.

Этот способ, очевидно, не единственный. Беря группу ячеек, определенных по одному рецепту, мы можем построить элементарные ячейки, соответствующие другому рецепту, с другими базисными векторами. Очевидно, желательно выбрать простейшую элементарную ячейку, содержащую минимальное число атомов. Решетка, в которой элементарная ячейка содержит только один атом (или сильно связанную молекулу), называется *решеткой Бравэ*. В противном случае мы говорим о *решетке с базисом*. Слово *базис* означает совокупность векторов $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \dots, \mathbf{b}_f$, определяющих положение f частиц в ячейке относительно какой-нибудь из этих частиц, принятой за начало отсчета. Критерием, позволяющим определять, является ли данная решетка решеткой Бравэ, служит следующее свойство последней. Если $\mathbf{r}$ — вектор, соединяющий данную точку O с любой другой точкой решетки, то вектор $-\mathbf{r}$ тоже соединяет O с точкой решетки. Для некоторых целей решетки Бравэ иногда разбивают на элементарные ячейки, содержащие более одного атома. В интересующих нас задачах, однако, это было бы весьма неудобно.

Даже после того, как задана группа трансляций, остается еще некоторая свобода в определении элементарной ячейки. Например, остается неопределенным (в решетке Бравэ), где находится атом — в центре или в углу ячейки? В этом случае мы примем определение элементарной ячейки, данное Вигнером и Зейтцем [666]. *Ячейка Зейтца* — *Вигнера* представляет собой область, ограниченную совокупностью плоскостей, равноотстоящих от атома и от его ближайших соседей. Она обладает тем свойством, что все точки решетки, принадлежащие ячейке, находятся ближе к центру ячейки, чем любые другие точки решетки. Такая ячейка лучше всего аппроксимирует сферу, которую мы интуитивно связываем с каждым атомом, прежде чем «упаковать» его в кристалл.

Для примера рассмотрим *гранецентрированную кубическую* решетку (фиг. 1). Для кристаллографа, которого главным образом интересует

внешняя симметрия структуры, это — кубическая решетка с элементарной ячейкой в виде куба со стороной, например, d . Ячейка содержит 4 атома, т. е. в данном случае мы имеем решетку с базисом. Последний образуется векторами: $(0, \frac{1}{2}d, \frac{1}{2}d)$, $(\frac{1}{2}d, 0, \frac{1}{2}d)$, $(\frac{1}{2}d, \frac{1}{2}d, 0)$. Легко показать, что с помощью этих 3 векторов можно построить решетку, т. е. мы можем получить кубическую гранецентрированную решетку из *простой кубической*, вытягивая последнюю вдоль диагонали, пока элементарная



Ф и г. 1. Кубическая элементарная ячейка гранецентрированной кубической решетки.

Показаны элементарная ячейка решетки Браве, имеющая форму параллелепипеда, и ячейка Зейтца — Вигнера.

ячейка не примет форму параллелепипеда. Это позволяет рассматривать элементарные ячейки в решетке Браве с неортогональными главными векторами, образованными ребрами параллелепипеда. Существенные свойства симметрии данной решетки лучше всего видны в ячейке Зейтца — Вигнера, которая образует додекаэдр, построенный около углового атома. Параллелепипед и додекаэдр имеют одинаковый объем; их можно преобразовать друг в друга, производя разрезы и перенося некоторые части ячейки на вектор решетки.

Надо знать также истинные физические размеры решетки. Пусть объем всего кристалла равен V и в единице объема содержится N элементарных ячеек. Пусть, далее, каждая ячейка имеет объем v_c . В кубической решетке объем элементарной ячейки равен a^3 , где a — длина базисного вектора. Будем использовать букву a для обозначения *постоянной решетки*, определяемой как кубический корень из объема элементарной ячейки, даже если сама ячейка не кубическая. В решетке Браве объем ячейки равен *атомному объему* v , и в дальнейшем мы обычно не будем делать различий между ними. Полезно ввести другую величину r , которую назовем *атомным радиусом* и определим как радиус сферы объема v (иногда называемой *сферой Зейтца — Вигнера* из-за ее сходства с ячейкой Зейтца — Вигнера). В кристаллах химических соединений эти параметры дают слишком усредненную характеристику решетки и потому не очень полезны; однако в простых кристаллах они оказываются очень удобными для работы в атомной шкале, когда длины оцениваются по сравнению с размерами атомов. При оценках следует иметь в виду, что большинство элементов имеет атомный радиус порядка 2 Å.

Все изложенное имело целью только установление терминологии и обозначений. Структура всех твердых тел, с которыми мы будем иметь дело, описана в обычных учебниках по кристаллографии, и каждый читатель волен выбрать тот, который ему больше всего нравится.

§ 3. Динамика линейной цепочки

Для изучения колебаний решетки нам придется воспользоваться уравнениями динамики, задавая силы, массы и т. д. Решетка была определена только в положении равновесия, и само задание решетки состояло в утверждении, что атом данного вида находится в данном узле, скажем l . Теперь мы ищем уравнения для величин $\mathbf{x}_l$, которые представляют собой действительные положения атома, «принадлежащего» данному узлу.

Вообще говоря, в качестве координат системы надо взять всю совокупность координат отдельных частиц, ее составляющих — электронов и ядер. Однако одним из основных и практически неизбежных допущений в нашей теории явится пренебрежение координатами электронов. Электроны не закреплены, более того, они столь быстро приспосабливаются к движению ядер, что в каждый данный момент их состояние можно описывать функцией, зависящей только от координат ядер в этот момент. Это *адиабатическое приближение* будет обосновано в § 1 гл. V.

Допустим сначала, что потенциальная энергия $\mathcal{V}$ есть функция векторов $\mathbf{x}_l$. Допустим также, что кинетическая энергия есть сумма кинетических энергий отдельных атомов, перемещающихся так, как если бы они двигались с импульсами $\mathbf{p}_l$ независимо друг от друга. Если m_l есть масса l -го атома, мы можем записать гамильтониан всей системы в следующем виде:

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \sum_l \frac{\mathbf{p}_l^2}{m_l} + \mathcal{V}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_l, \dots). \quad (1.3.1)$$

Задача, которую нам предстоит решить, состоит в изучении динамических свойств системы с этим гамильтонианом. Чтобы конкретнее проиллюстрировать решение, не утратив физического содержания в лабиринте сложных обозначений, мы рассмотрим сначала простейшую модель одноатомной цепочки с силами, действующими только между двумя ближайшими соседями.

Эту модель легко построить. Узлы решетки задаются векторами

$$\mathbf{l} = l\mathbf{a} \quad (l = 1, 2, \dots, N); \quad (1.3.2)$$

координаты $\mathbf{x}_l$ — просто скаляры, а потенциальную энергию можно записать в виде

$$\mathcal{V}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \sum_l f(\mathbf{x}_{l+1} - \mathbf{x}_l), \quad (1.3.3)$$

где $f(\mathbf{x}_{l+1} - \mathbf{x}_l)$ — функция, зависящая только от расстояния между l -м и $(l+1)$ -м атомами.

В качестве новых координат системы удобно взять отклонения атомов от их положений равновесия, т. е.

$$\mathbf{y}_l = \mathbf{x}_l - l\mathbf{a}. \quad (1.3.4)$$

Действительно, в равновесной конфигурации, когда атомы занимают точно узлы решетки, мы имеем

$$\frac{\partial \mathcal{V}}{\partial \eta_l} = 0, \text{ где } \eta_1 = \eta_2 = \dots = \eta_N = 0 \quad (1.3.5)$$

для всех l .

Отсюда следует, что потенциальную энергию можно разложить в ряд Тейлора по смещениям

$$\mathcal{V}(\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_N) = \mathcal{V}_0 + \frac{1}{2} \sum_{ll'} \eta_l \eta_{l'} \frac{\partial^2 \mathcal{V}}{\partial \eta_l \partial \eta_{l'}} = \mathcal{V}_0 + \frac{1}{2} \sum_l g (\eta_{l+1} - \eta_l)^2. \quad (1.3.6)$$

Здесь g есть вторая производная от потенциальной энергии взаимодействия атомов. Линейные по смещениям члены исчезают вследствие (1.3.5). Аддитивная постоянная в энергии $\mathcal{V}_0$ не существенна и может быть положена равной нулю.

Выражение (1.3.6) представляет собой потенциальную энергию цепочки атомов, способных совершать продольные колебания и связанных упругими силами с одной и той же постоянной g . Подчеркнем, однако, что это есть только аппроксимация и существуют высшие члены разложения Тейлора, которые в дальнейшем надо принять во внимание. Принятое приближение мы будем называть *гармоническим* и говорить, что в формуле (1.3.6) оставлены только *гармонические члены*.

Обычный путь решения задачи состоит в решении классических уравнений движения. Подобный метод применяется во всех обычных книгах по этому вопросу. Противоположный метод, основанный на чисто квантовомеханическом подходе, не более труден, чем классический, и естественно подводит нас к некоторым важным и часто употребляемым приемам.

Нужно лишь предположить, что теперь η_l и p_l представляют собой операторы соответственно координат и импульсов. Для различных атомов они должны быть динамически независимыми, но для одного и того же атома они должны удовлетворять обычным соотношениям коммутации для сопряженных динамических переменных. Мы имеем

$$[\eta_l, p_{l'}] \equiv \eta_l p_{l'} - p_{l'} \eta_l = i\hbar \delta_{ll'}, \quad (1.3.7)$$

где $\delta_{ll'}$ — обычный символ Кронекера, обращающийся в нуль, если l и l' не совпадают.

Подставляя выражение (1.3.6) в (1.3.1), получаем гамильтониан:

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} m \sum_l p_l p_l + \frac{1}{2} g \sum_l (2\eta_l \eta_l - \eta_l \eta_{l+1} - \eta_l \eta_{l-1}) \quad (1.3.8)$$

(мы предполагаем, что все атомы имеют одинаковую массу). Задача состоит в том, чтобы найти его собственные функции и собственные значения. воспользуемся «теоретико-групповым» методом, т. е., попросту говоря, учтем свойства симметрии системы, чтобы угадать вид решения. Фактически рассуждения будут совершенно элементарны.

Наша система обладает трансляционной симметрией. Это означает, что физические условия в узле l точно такие же, как и в узле $(l + l')$. здесь l' — любой вектор решетки. Точнее, гамильтониан системы инвариантен относительно замены, скажем, $(l + l')$ на l . Строго говоря, это утверждение является только приближенно справедливым в рамках при-

нятой модели, ибо мы не знаем, что будет, когда $l + l' > Na$ или когда $l + l' < a$, т. е., короче говоря, когда мы проходим одну из границ цепочки. Когда N очень велико, это будет влиять на результаты в очень малой степени, и мы можем говорить о «слабой» трансляционной симметрии. Тем не менее различные узлы решетки находятся в несколько различных физических условиях в зависимости от своего положения относительно концов цепочки (что бы там ни происходило).

Очевидно, удобно избежать в дальнейшем *алгебраических* аппроксимаций (например, отбрасывания членов порядка $1/N$), заменив их *геометрической* аппроксимацией, т. е. заменив «реальную» систему моделью, которая обладает «сильной» трансляционной симметрией. Для этого соединим концы цепочки в кольцо. Тем самым мы вводим *циклические граничные условия*, которые означают, что решение в узле $(l + N)$ совпадает с решением в узле l . Иначе говоря, в сумме (1.3.8) N -й член не отличается от остальных, ибо величина ϑ_{N+1} есть просто другой способ записи координаты ϑ_1 . И вообще

$$\vartheta_{N+1} \equiv \vartheta_1. \quad (1.3.9)$$

Теперь предположим, что некоторая функция смещений $|\vartheta_1, \vartheta_2, \dots, \vartheta_N\rangle$ есть собственная функция $\mathcal{H}$. Сделав циклическую замену переменных в этой функции, мы сможем получить новую функцию, которая также должна быть собственной функцией $\mathcal{H}$. Доказательство основано только на инвариантности $\mathcal{H}$ по отношению к такой циклической замене переменных. Таким образом, из условия

$$\mathcal{H}|\vartheta_1, \vartheta_2, \dots, \vartheta_N\rangle = \mathcal{H}(\vartheta_1, \vartheta_2, \dots, \vartheta_N) \cdot |\vartheta_1, \vartheta_2, \dots, \vartheta_N\rangle \quad (1.3.10)$$

следует, что

$$\begin{aligned} \mathcal{H}|\vartheta_{l+1}, \vartheta_{l+2}, \dots, \vartheta_{l+N}\rangle &= \\ &= \mathcal{H}(\vartheta_{l+1}, \vartheta_{l+2}, \dots, \vartheta_{l+N}) \cdot |\vartheta_{l+1}, \vartheta_{l+2}, \dots, \vartheta_{l+N}\rangle = \\ &= \mathcal{H}(\vartheta_1, \vartheta_2, \dots, \vartheta_N) \cdot |\vartheta_{l+1}, \vartheta_{l+2}, \dots, \vartheta_{l+N}\rangle \end{aligned} \quad (1.3.11)$$

для $l = 1, 2, \dots, N-1$. Другими словами, это собственное значение N -кратно вырождено, или, еще иначе, все эти функции фактически идентичны.

В квантовой механике слово «идентичный» означает, что функции могут отличаться друг от друга фазовым множителем, т. е. комплексным числом, по модулю равным единице. Предположим, что фазовый множитель можно выбрать так, что

$$|\vartheta_2, \vartheta_3, \dots, \vartheta_N, \vartheta_1\rangle = e^{iq} |\vartheta_1, \vartheta_2, \dots, \vartheta_N\rangle. \quad (1.3.12)$$

Очевидно, повторив циклическую перестановку l раз, мы получим

$$|\vartheta_{l+1}, \vartheta_{l+2}, \dots, \vartheta_N, \vartheta_1, \dots, \vartheta_l\rangle = e^{iq|l|} |\vartheta_1, \dots, \vartheta_N\rangle. \quad (1.3.13)$$

Но на N -м шаге мы вернемся к тому, с чего начинали; в силу условия (1.3.9)

$$\begin{aligned} e^{iqN} |\vartheta_1, \dots, \vartheta_N\rangle &= |\vartheta_{N+1}, \vartheta_{N+2}, \dots\rangle \equiv \\ &\equiv |\vartheta_1, \vartheta_2, \dots, \vartheta_N\rangle. \end{aligned} \quad (1.3.14)$$

Это условие может быть удовлетворено, только если

$$e^{iqN} = 1, \quad (1.3.15)$$

откуда следует, что q должно иметь вид

$$q = \frac{2\pi n}{N}, \quad (1.3.16)$$

где n — целое число.

Эти рассуждения носят вполне общий характер. Они показывают, что собственные функции $\mathcal{H}$ можно разбить на классы в зависимости от того, как они изменяются при циклических перестановках переменных. Каждая собственная функция принадлежит одному из этих классов. На первый взгляд может показаться, что число таких классов будет бесконечным, соответственно бесконечному множеству значений n в формуле (1.3.16). Однако это не так. В соотношениях, написанных выше, участвует множитель $\exp(iql)$, который не изменяется при прибавлении к q любого числа, кратного 2π . Таким образом, волновые числа q обладают свойством периодичности в соответствии с циклической симметрией решетки, т. е.

$$q + 2\pi \equiv q \quad (1.3.17)$$

для любого целого z . Таким образом, мы получаем N различных волновых чисел, как раз столько, сколько имеется различных узлов решетки. Удобно выбрать определенный интервал изменения волновых чисел, и мы будем считать, что

$$-\pi < q \leq \pi. \quad (1.3.18)$$

Вернемся теперь к формуле (1.3.13), где мы имеем функцию переменных $\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_N$, которая преобразуется в соответствии с определенным правилом, и найдем простейшую функцию, удовлетворяющую этому правилу. Естественно начать с линейной функции. Легко заметить, что она должна иметь вид

$$\mathcal{Y}_q \equiv c(\eta_1 e^{iq} + \eta_2 e^{i2q} + \dots + \eta_N e^{iNq}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i \eta_i e^{iqi}. \quad (1.3.19)$$

Это выражение представляет собой комплексный ряд Фурье, который мы могли бы ввести с самого начала; предшествовавшие соображения показывают, что он имеет гораздо более глубокий смысл, будучи внутренне связан со свойствами симметрии системы.

На предыдущих страницах мы рассматривали η_i просто как переменные, хотя они и были ранее введены как операторы. Равенство (1.3.19), однако, с равным успехом можно истолковать и как операторное уравнение, определяющее новые операторы $\mathcal{Y}_q$ через линейную комбинацию η_i . Сущность рассуждения заключается в том, что гамильтониан приобретает особенно простой вид, будучи выражен в новых операторах. Так же, как в классической механике, переход к нормальным координатам существенно упрощает уравнения движения, так и здесь введение операторов нормальных координат с простыми свойствами коммутации приводит гамильтониан к наиболее простому виду.

Чтобы найти вид гамильтониана в новых операторах, надо разрешить уравнение (1.3.19), выразив η_i через $\mathcal{Y}_q$. Но это — просто обратное

преобразование Фурье, т. е.

$$\begin{aligned} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_q \mathfrak{P}_q e^{-iql} &= \frac{1}{N} \sum_{ql'} \mathfrak{p}_{l'} e^{iq(l'-l)} = \\ &= \frac{1}{N} \sum_{l'} \mathfrak{p}_{l'} N \delta_{ll'} = \mathfrak{p}_l, \end{aligned} \quad (1.3.20)$$

где $\sum_q$ означает суммирование по различным значениям q , дозволенным соотношением (1.3.18). Множитель $1/\sqrt{N}$ был введен в равенство (1.3.19) для нормировки.

Это рассуждение основано на следующем факте: простым суммированием [при удобном выборе области изменения q , эквивалентной (1.3.18)] мы получаем

$$\sum_q e^{iql} = \sum_{n=0}^{N-1} e^{i2\pi nl/N} = \frac{1 - e^{i2\pi l}}{1 - e^{i2\pi l/N}}. \quad (1.3.21)$$

Это выражение равно нулю, если l — целое число, за исключением случая, когда l/N само есть целое число или нуль, а тогда вся сумма равна N . По этой причине в выражении (1.3.20) остаются только члены, для которых $l' - l = 0$, так как оба числа l и l' изменяются в пределах от 1 до N . По этой же причине выражение $\sum_l e^{iql}$ равно нулю, если q не равно нулю или

не кратно 2π .

Введем далее набор операторов импульса, сопряженных с новыми нормальными координатами. Для этого прежде всего заметим, что правильные соотношения коммутации получатся, если новые импульсы представить в виде фурье-образов импульсов отдельных частиц p_l . Полагая

$$\mathfrak{P}_q = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l p_l e^{-iql}, \quad (1.3.22)$$

мы получаем

$$p_l = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_q \mathfrak{P}_q e^{iql}, \quad (1.3.23)$$

откуда легко найти важные соотношения коммутации:

$$[\mathfrak{P}_q, \mathfrak{P}_{q'}] = \frac{1}{N} \sum_{ll'} [\mathfrak{p}_l, p_{l'}] e^{i(ql - q'l')} = \frac{1}{N} \sum_{ll'} i\hbar \delta_{ll'} e^{i(ql - q'l')} = i\hbar \delta_{qq'}. \quad (1.3.24)$$

Здесь принято во внимание равенство (1.3.7), а также « δ -образное» свойство суммы по узлам.

Подставим теперь выражения (1.3.20) и (1.3.23) в гамильтониан (1.3.8). Выполняя суммирование с помощью (1.3.21), видим, что остаются лишь члены с q и $-q$, удовлетворяющие условию $q + q' = 0$. Окончательно имеем

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \frac{1}{2m} \sum_{lqq'} \frac{1}{N} \mathfrak{P}_q \mathfrak{P}_{q'} e^{i(q+q')l} + \\ &+ \frac{1}{2} g \sum_{lqq'} \frac{1}{N} \mathfrak{P}_q \mathfrak{P}_{q'} \{2e^{i(q+q')l} - e^{i(ql+q'l+q')} - e^{i(ql+q'l-q')}\} = \\ &= \frac{1}{2m} \sum_q \mathfrak{P}_q \mathfrak{P}_{-q} + g \sum_q \mathfrak{P}_q \mathfrak{P}_{-q} (1 - \cos q). \end{aligned} \quad (1.3.25)$$

Это выражение кажется не слишком простым, однако в действительности оно представляет собой большой шаг вперед по сравнению с (1.3.8). В последнее выражение входили произведения нормальных координат с индексами l , отличающимися на единицу, и мы имели системы многих связанных уравнений. Теперь же новые координаты входят лишь в виде произведений $\mathfrak{Y}_q \mathfrak{Y}_{-q}$, так что вся система распадается на пары, каждую из которых можно рассматривать по отдельности.

Могло бы показаться, что в полученных формулах имеется некоторый произвол, ибо один и тот же член (например, $\mathfrak{P}_q \mathfrak{P}_{-q}$) появляется дважды при суммировании по всей области допустимых значений q . Лучше, однако, не объединять эти два члена, разделив область суммирования пополам, ибо, как мы сейчас увидим, собственные функции двукратно вырождены. Тогда окажется удобным обозначать каждое из вырожденных состояний индексами q и $-q$, так, чтобы они соответствовали волнам, бегущим в двух противоположных направлениях. Когда мы ввели комплексное преобразование Фурье (1.3.19) и (1.3.22) вместо синус- и косинус-преобразования (которые приводят к стоячим волнам), то мы имели в виду именно это обстоятельство.

Формальный прием, который делает искомый результат алгебраически очевидным, состоит в следующем. Запишем гамильтониан в виде

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \sum_q \left\{ \frac{1}{m} \mathfrak{P}_q \mathfrak{P}_q^* + 2g(1 - \cos q) \mathfrak{Y}_q \mathfrak{Y}_q^* \right\}, \quad (1.3.26)$$

где $\mathfrak{Y}_q^*$ — просто другой способ записи $\mathfrak{Y}_{-q}$. Если оператор $\mathfrak{Y}^*$ комплексно (эрмитово) сопряжен с $\mathfrak{Y}$, то гамильтониан будет эрмитовым, что отвечает одному из основных формальных требований квантовой механики.

Существует несколько различных, простых и хорошо известных способов вычисления собственных значений $\mathcal{H}$. Действительно, согласно соотношениям коммутации (1.3.24), получаем набор независимых гармонических осцилляторов, частоты которых даются выражениями:

$$\nu_q = \sqrt{2g \frac{1 - \cos q}{m}} = 2 \sqrt{\frac{g}{m}} \cdot \left| \sin \frac{1}{2} q \right|. \quad (1.3.27)$$

Для многих целей этого вполне достаточно. В этой книге, однако, нам потребуются и другие свойства собственных функций, помимо энергии. Поэтому мы рассмотрим вывод формулы (1.3.27) более детально.

Введем новые операторы a_q и a_q^* , связанные с $\mathfrak{P}_q$ и $\mathfrak{Y}_q$ соотношениями:

$$\begin{aligned} a_q &= \sqrt{\frac{1}{2m\hbar\nu_q}} \mathfrak{P}_q - i \sqrt{g \frac{1 - \cos q}{\hbar\nu_q}} \mathfrak{Y}_q^*, \\ a_q^* &= \sqrt{\frac{1}{2m\hbar\nu_q}} \mathfrak{P}_q^* + i \sqrt{g \frac{1 - \cos q}{\hbar\nu_q}} \mathfrak{Y}_q. \end{aligned} \quad (1.3.28)$$

Операторы a_q, a_q^* вводятся потому, что их соотношения коммутации имеют особенно простую форму:

$$[a_q, a_q^*] = \frac{i}{\hbar} \{[\mathfrak{P}_q, \mathfrak{Y}_q] + [\mathfrak{P}_q^*, \mathfrak{Y}_q^*]\} = 1. \quad (1.3.29)$$

При этом гамильтониан принимает вид

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \sum \hbar\nu_q \{a_q^* a_q + a_q a_q^*\}, \quad (1.3.30)$$

если вспомнить определения операторов $\hat{\mathfrak{P}}_q$, $\hat{\mathfrak{Y}}_q$ и учесть, что суммирование проводится по q и $-q$.

Операторы, удовлетворяющие соотношениям коммутации (1.3.29), хорошо известны. Это операторы *рождения* и *уничтожения* и собственные функции их ¹⁾ характеризуются набором положительных целых чисел, соответствующих числу «частиц» в поле, или числу квантов в данном состоянии. Укажем здесь ряд свойств этих операторов, которые доказываются в стандартных курсах квантовой механики. Вместо того, чтобы говорить об осцилляторе в возбужденном состоянии с квантовым числом n_q , мы говорим, что имеется n_q квантов данного вида, и условно обозначаем соответствующую собственную функцию через $|n_q\rangle$. Числа n_q — целые положительные или нули. Операторы $\hat{a}_q$ и $\hat{a}_q^*$ действуют на эти функции согласно формулам

$$\begin{aligned}\hat{a}_q^* |n_q\rangle &= \sqrt{n_q + 1} |n_q + 1\rangle, \\ \hat{a}_q |n_q\rangle &= \sqrt{n_q} |n_q - 1\rangle,\end{aligned}\tag{1.3.31}$$

где функция $|n_q + 1\rangle$ описывает состояние, в котором число квантов n_q возросло на единицу и т. д. Это правило, очевидно, совместимо с соотношениями коммутации (1.3.29); оно проясняет также смысл термина «оператор рождения». Действительно, оператор $\hat{a}_q^*$ создает как раз одно колебание q , в то время как $\hat{a}_q$ его уничтожает.

Применяя это правило к каждому члену гамильтониана (1.3.30) в отдельности, мы находим, что функции $|n_q\rangle$ суть собственные функции каждого слагаемого, принадлежащие собственным значениям $(n_q + \frac{1}{2})\hbar\nu_q$. Поскольку различные члены в сумме независимы, собственные функции всего гамильтониана суть просто произведения отдельных собственных функций:

$$|n_1, n_2, \dots, n_q, \dots\rangle \equiv |n_1\rangle |n_2\rangle \dots |n_q\rangle \dots,\tag{1.3.32}$$

а собственные значения имеют вид

$$\mathcal{E} = \sum_q \left(n_q + \frac{1}{2} \right) \hbar \nu_q.\tag{1.3.33}$$

Это завершает наше исследование стационарных состояний и собственных значений гамильтониана (1.3.8). Мы получили классический результат: колебания нашей системы могут быть разложены на нормальные, независимые друг от друга колебания, каждое из которых эквивалентно простому гармоническому осциллятору. Собственная частота q -го осциллятора есть ν_q . Мы получили также квантовый результат: энергия осциллятора складывается только из целого числа квантов n_q с добавлением *нулевой энергии*, фигурирующей в формуле (1.3.33), даже когда $n_q = 0$.

Формулу (1.3.27) для частот можно упростить для малых значений q :

$$qs = \nu_q \rightarrow q \sqrt{\frac{g}{m}} \text{ при } q \rightarrow 0.\tag{1.3.34}$$

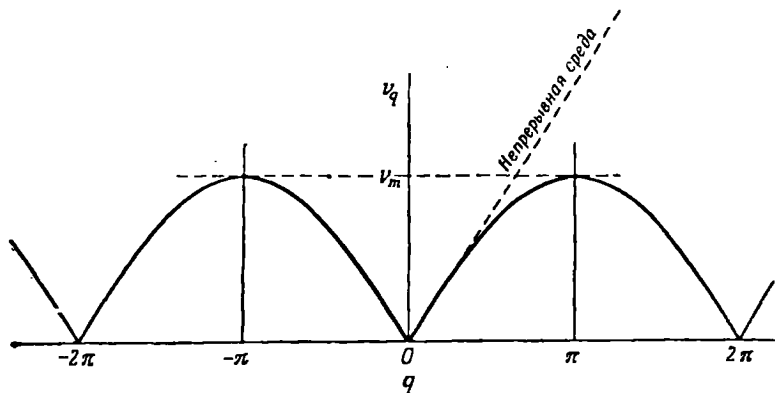
Выберем за единицу длины расстояние между соседними атомами в цепочке. Тогда q будет *волновым числом* возбуждения, а s — *фазовой ско-*

¹⁾ Эта формулировка не совсем точна. Операторы $\hat{a}_q$ и $\hat{a}_q^*$ не эрмитовские и собственных функций не имеют. Функции, о которых говорится в тексте, суть собственные функции операторов вида $\hat{a}_q^* \hat{a}_q$. Эта словесная неточность, впрочем, не отражается на дальнейших выводах. — Прим. ред.

ростью для волн с большой длиной волны. Этот результат согласуется с тем, что мы получили бы, рассматривая цепочку просто как упругий континуум с силовой постоянной g и массой m на единицу длины s . Вообще говоря, s зависит от q ; эта зависимость в данном случае дается равенством

$$s(q) = \sqrt{\frac{g}{m} \frac{\sin \frac{1}{2} q}{\frac{1}{2} q}}. \quad (1.3.35)$$

Волны в линейной цепочке, очевидно, обладают дисперсией.



Ф и г. 2. Зависимость частоты от волнового числа для линейной цепочки.

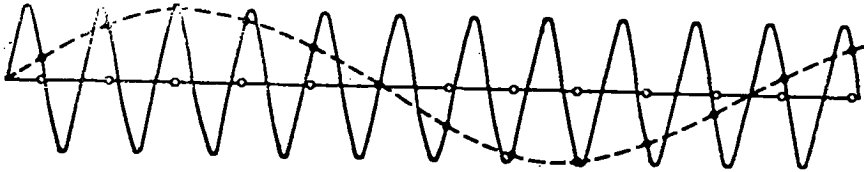
Чтобы понять различие между решеткой и непрерывной средой, рассмотрим соотношение (1.3.27) между частотой колебаний и волновым числом. Эта зависимость графически представлена на фиг. 2. Очевидно, что ν_q — периодическая функция q с периодом π . В то время как в континууме частота неограниченно возрастает с увеличением q , в цепочке существует максимум частоты ν_m при $q = \pi$. Колебания с большими частотами не могут распространяться в системе, и мы говорим, что спектр частот *обрезан*.

Мы уже сталкивались с «обрезанием» значений q : в формуле (1.3.18); мы ограничили их неравенствами $-\pi < q \leq \pi$. Волновым числам в интервале (1.3.18) отвечают все допустимые значения ν_q , причем каждое значение дважды, что свидетельствует о двукратном вырождении колебательных уровней. Максимальное значение q соответствует длине волны, равной удвоенной постоянной решетки; это обстоятельство полезно помнить при прикидочных оценках.

Следует, однако, подчеркнуть, что выбор интервала допустимых значений q чисто условен и не однозначен. Мы могли бы с тем же успехом выбрать и любой другой отрезок оси q с длиной 2π — равенство (1.3.27) при этом не изменилось бы. Тем не менее для нашего выбора имеются веские основания и есть смысл обсудить их.

Во-первых, рассмотрим колебания с очень малыми длинами волн, или, что то же, с большими q . Из формулы (1.3.17) следует, что уравнения содержат только функцию $\exp(iql)$, которая не изменяется при изменении q на число, кратное 2π . Естественно выбрать этот добавок так, чтобы число q было возможно меньшим. Поясним сказанное с помощью фиг. 3. Волна с большим q проходит через всю решетку, но, так сказать, прояв-

ляется лишь в узлах последней. Там она вызывает такое же смещение атомов, как и некоторая волна с гораздо большей длиной (фиг. 3). Очевидно, естественнее описывать действительные смещения атомов с помощью длинноволновых возбуждений, чем изобретать несуществующие возмущения в промежуточных точках¹⁾. Возбуждения с длиной волны, малой по сравнению с постоянной решетки в некоторых случаях, могут оказаться существенными (например, в теории процессов переброса, с которой мы встретимся в гл. III), но они полностью эквивалентны колебаниям с длиной волны, превышающей удвоенную постоянную решетки.



Ф и г. 3. Одинаковые смещения атомов, вызванные волнами различной длины.

Полезно, далее, установить связь между двукратным вырождением энергетических уровней и выбором знака q . Мы говорили уже о том, что состояния $|n_q\rangle$ и $|n_{-q}\rangle$ представляют собой волны, распространяющиеся по цепочке соответственно влево и вправо. Коль скоро мы соединили концы цепочки в кольцо, это — стационарные движения, и они ничем не хуже стоячих волн, на которые обычно разлагают малые колебания классических систем.

Это можно усмотреть из следующего. Рассмотрим энергию, передаваемую от $(l-1)$ -й к l -й частице. Сила, действующая на l -ю частицу со стороны $(l-1)$ -й, есть

$$w_l = -g(\vartheta_l - \vartheta_{l-1}), \quad (1.3.36)$$

а соответствующая скорость равна p_l/m . Тогда поток энергии будет

$$u_l = -\frac{g}{m}(\vartheta_l - \vartheta_{l-1})p_l. \quad (1.3.37)$$

Суммируя по всем частицам цепочки, получаем выражение для полного потока энергии «вправо»

$$\begin{aligned} u &= -\frac{1}{2} \frac{g}{mN} \sum_l (\vartheta_l - \vartheta_{l-1})(p_l + p_{l-1}) = -\frac{1}{2} \frac{g}{mN} \sum_l (\vartheta_{l+1} - \vartheta_{l-1})p_l = \\ &= -\frac{1}{2} \frac{g}{m} \sum_q \vartheta_q \vartheta_q \cdot 2i \sin q = \frac{g}{m} \sum_q \hbar \sin q a_q^* a_q. \end{aligned} \quad (1.3.38)$$

Справедливость этого равенства можно проверить с помощью формул (1.3.20), (1.3.23) и (1.3.28). Оператор $a_q^* a_q$ имеет собственное значение n_q , принадлежащее собственной функции $|n_q\rangle$. Изменение числа коле-

¹⁾ Это рассуждение носит скорее «психологический», чем логический характер. Фактически выражения (1.3.19) и другие определены лишь на дискретном множестве узлов решетки и вопрос о поведении решения в «промежуточных» точках в рамках данной постановки задачи не имеет содержания. Как отмечает и сам автор, выбор интервала (1.3.17) совершенно условен и диктуется только соображениями удобства. — Прим. ред.

баний данного вида на единицу приводит к изменению потока энергии на величину

$$\mathcal{U}_q = \frac{g}{m} \hbar \sin q, \quad (1.3.39)$$

знак $\mathcal{U}_q$ зависит от знака q . Выражение (1.3.39) можно интерпретировать как поток энергии, связанный с каждым квантом данного вида.

Запишем теперь выражение (1.3.39) в следующем виде:

$$\mathcal{U}_q = \hbar v_q \sqrt{\frac{g}{m}} \cos \frac{1}{2} q = \hbar v_q \frac{\partial v_q}{\partial q} = \hbar v_q v_q. \quad (1.3.40)$$

Функция v_q , определяемая этим соотношением, есть, очевидно, скорость. Поскольку энергия возбуждения есть $\hbar v_q$, мы определили поток энергии так, что v_q представляет собой скорость распространения данного кванта в системе. По определению,

$$v_q = \frac{\partial v_q}{\partial q} \quad (1.3.41)$$

есть в точности *групповая скорость* волн в среде, в которой фазовая скорость дается, скажем, формулой (1.3.35). Таким образом, мы получили для нашей системы квантовый аналог фундаментальной теоремы классической теории поля: энергия возбуждения распространяется в среде с групповой скоростью, соответствующей волнам, на которые это возбуждение можно разложить.

Различие между двумя состояниями $|p_q\rangle$ и $|p_{-q}\rangle$ с положительным и отрицательным волновыми числами теперь становится вполне ясным; они представляют собой волны, распространяющиеся в противоположных направлениях. В дальнейшем мы будем изучать распространение энергии в форме тепла. Поэтому состояния движения необходимо представлять так, чтобы можно было ввести определенный поток энергии. Эти *волны решетки*, очевидно, подобны тем, которые при больших длинах называются *звуковыми*; они описывают распространение продольных колебаний атомов цепочки. Представив движение как совокупность квантов, соответствующих различным видам колебаний, мы будем для удобства называть их *фононами*, как было предложено Френкелем [175]. *Фононы* связаны с колебаниями твердого тела, так же как *фотоны* — с электромагнитными колебаниями. Иногда мы будем говорить о них как о частицах (фононный газ), но только в несколько условном смысле. Когда в современной физике говорят о частицах, обычно подразумевают волновой пакет, состоящий из набора бегущих волн примерно одной частоты и перемещающийся с некоторой групповой скоростью. С точки зрения величины потока энергии можно было бы, без сомнений, обойтись вообще без всяких кинематических моделей типа частиц, но тогда многое было бы утрачено в смысле наглядности и интуитивной простоты. В настоящем контексте слова *состояние фононов* имеют более точный смысл, чем *состояние колебаний решетки*, так как первое относится к определенному разложению на бегущие волны с указанием числа квантов различных типов. Таким образом, термины «фонон» и «волна решетки» не являются точными синонимами.

§ 4. Динамика трехмерной решетки

Мы так подробно изучили свойства линейной цепочки потому, что соответствующий аппарат легко обобщается и на случай колебаний трехмерной решетки. К сожалению, трехмерный случай более сложен алгеб-

раически, хотя эти трудности не носят принципиального характера. Можно добиться формальных упрощений, используя векторные и тензорные обозначения. При этом довольно легко проследить за общей схемой расчета, но остается еще нагромождение индексов, через которое следует проходить шаг за шагом, опираясь на соответствующие этапы рассмотрения линейной цепочки.

Рассмотрим наиболее общий случай решетки с базисом. Занумеруем атомы двумя индексами l, b , где l — вектор, проведенный в центр ячейки, в которой находится атом, b — базисный вектор атома в ячейке. Любую конфигурацию атомов можно описать, задавая радиусы-векторы всех атомов $r_{l,b}$. Нам, естественно, удобнее ввести координаты, отсчитанные от положений равновесия. Обозначим через

$$y_{l,b} = r_{l,b} - (l + b) \quad (1.4.1)$$

вектор смещения (l, b) -го атома из его равновесного положения [см. (1.3.4)].

Основным предположением теории является допущение о существовании потенциальной энергии $\mathcal{V}(r_{l,b})$, зависящей только от координат $r_{l,b}$ [ср. (1.3.1)]. Как и в (1.3.5), положению равновесия соответствует минимум энергии, что выражается равенством

$$\left. \frac{\partial \mathcal{V}}{\partial y_{l,b}} \right|_0 = 0. \quad (1.4.2)$$

В обычном векторном анализе не определяется понятие производной от скалярной функции по вектору; разумно определить ее как вектор, компонентами которого являются производные скаляра по декартовым компонентам вектора $y_{l,b}$. Если $y_{l,b}$ означает радиус-вектор в некотором пространстве, данное определение совпадает с понятием градиента $\mathcal{V}$ в этом пространстве, однако обычное обозначение ($\text{grad}_y \mathcal{V}$) довольно громоздко. Знак $_0$ указывает на то, что значение производной берется в положении равновесия, т. е. когда все $y_{l,b} = 0$.

Разложим теперь потенциальную энергию в ряд Тейлора

$$\begin{aligned} \mathcal{V}(y_{l,b}) &= \mathcal{V}_0 + \frac{1}{2} \sum_{l,b;l',b'} y_{l,b} \left. \frac{\partial^2 \mathcal{V}}{\partial y_{l,b} \partial y_{l',b'}} \right|_0 \cdot y_{l',b'} = \\ &= \mathcal{V}_0 + \frac{1}{2} \sum_{l,b;l',b'} y_{l,b} \cdot G_{l,b;l',b'} \cdot y_{l',b'}. \end{aligned} \quad (1.4.3)$$

Вторые векторные производные, если использовать обозначения (1.4.2), оказываются тензорами. Величина $G_{l,b;l',b'}$, определенная этими уравнениями, представляет собой тензор, при умножении которого на векторы $y_{l,b}$ и $y_{l',b'}$ мы получаем скалярную величину.

Для тех, кто не знаком с этими обозначениями, перепишем их в компонентах

$$\begin{aligned} y &\leftrightarrow y_\alpha \quad (\alpha = 1, 2, 3), \\ w &= \frac{\partial \mathcal{V}}{\partial y} \leftrightarrow w_\alpha = \frac{\partial \mathcal{V}}{\partial y_\alpha}, \\ G &= \frac{\partial^2 \mathcal{V}}{\partial y \partial y} \leftrightarrow G_{\alpha\beta} = \frac{\partial^2 \mathcal{V}}{\partial y_\alpha \partial y_\beta} \quad (\alpha, \beta = 1, 2, 3). \end{aligned}$$

$$w = G \cdot p \leftrightarrow w_\alpha = \sum_\beta G_{\alpha\beta} p_\beta,$$

$$p \cdot G \cdot p \leftrightarrow \sum_{\alpha\beta} p_\alpha G_{\alpha\beta} p_\beta.$$

Уравнения (1.4.3) следует сравнить с уравнениями (1.3.6). Ясно, что тензор $G_{l, b; l', b'}$ аналогичен силовой константе g . В линейной модели на l -й атом действует сила $\mathfrak{P}_{l+1}$, когда его сосед смещен на η_{l+1} . В общем случае $G_{l, b; l', b'} \cdot p_{l', b'}$ есть сила, действующая на (l, b) -атом, когда (l', b') -атом смещен на $p_{l', b'}$. Так же как и в элементарной динамике, потенциальная энергия упругой деформации равна половине произведения силы на смещение (l, b) -атома, на который она действует. Из определения тензора $G_{l, b; l', b'}$ вытекает, что он обладает некоторыми свойствами симметрии, выражающими закон равенства действия и противодействия. Константой $\mathcal{V}_0$ можно пренебречь.

Введем теперь, как и ранее, операторы импульса, компоненты которых удовлетворяют соотношениям коммутации (1.3.7). Мы можем написать

$$[p_{l, b}, p_{l', b'}] = i\hbar I \delta_{ll'} \delta_{bb'}, \quad (1.4.4)$$

где I — единичный тензор.

Таким образом, гамильтониан системы имеет вид

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \sum_{l, b} \left(\frac{1}{m_b} \right) p_{l, b} \cdot p_{l, b} + \frac{1}{2} \sum_{l, b; l', b'} p_{l, b} \cdot G_{l, b; l', b'} \cdot p_{l', b'}. \quad (1.4.5)$$

Надо найти собственные значения и собственные функции оператора $\mathcal{H}$. Здесь мы вновь предполагаем использовать свойства симметрии решетки и вновь сталкиваемся с той трудностью, что система обладает только «слабой» трансляционной симметрией. Известный уже нам прием соединения концов цепочки наводит на мысль о следующих *граничных условиях*:

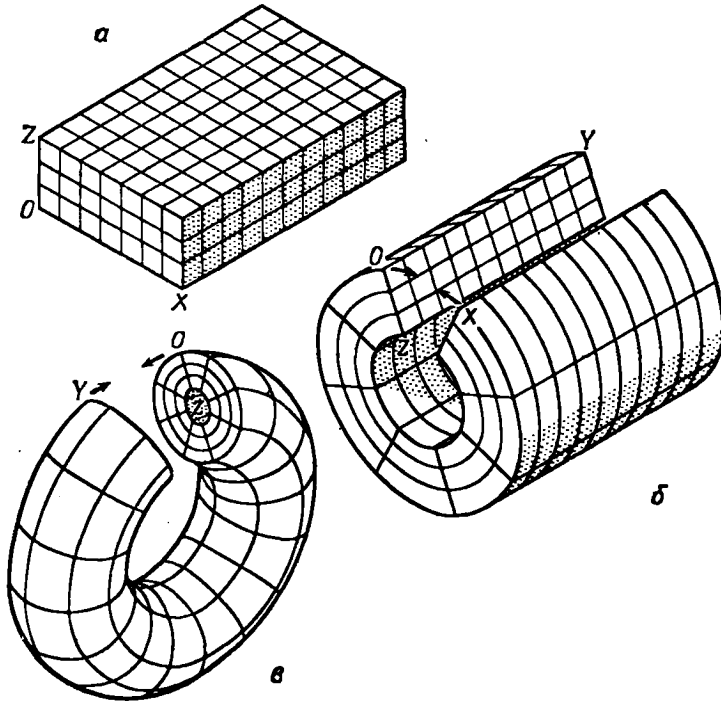
$$p_{l+L_1 a_1, b} \equiv p_{l+L_2 a_2, b} \equiv p_{l+L_3 a_3, b} = p_{l, b}. \quad (1.4.6)$$

Здесь предполагается, что решетка имеет форму параллелепипеда с размерами $L_1 a_1 \times L_2 a_2 \times L_3 a_3$, т. е. содержит $L_1 \times L_2 \times L_3$ элементарных ячеек.

К сожалению, в случае трехмерной решетки эти условия (впервые предложенные Борном и фон Карманом [79]) по топологическим причинам не могут выполняться одновременно. Нам надлежало бы согнуть параллелепипед таким образом, чтобы, двигаясь в направлении любого из векторов a_1, a_2, a_3 , мы могли вернуться в исходное положение. Но это невозможно, что с очевидностью следует из фиг. 4. Кубическая решетка (фиг. 4, а) согнута по одному направлению в цилиндр (фиг. 4, б), который может быть преобразован в тор (фиг. 4, в). Последний, однако, уже нельзя преобразовать так, чтобы соединить границы в третьем направлении решетки. Таким образом, условия (1.4.6) нельзя осуществить физически, и это обстоятельство может вызвать известное беспокойство. Будем утешаться тем, что это есть всего лишь математический прием, используемый для упрощения задачи. Интуитивно ясно, что граничные условия не могут сильно влиять на поведение системы из очень большого числа атомов, поэтому мы выбираем условия, которые облегчают решение задачи. С другой стороны, можно было бы мысленно рассматривать кристалл, окруженный точными своими копиями; тогда каждый атом двигался бы точно так же, как и все

его изображения. Математическое доказательство того, что в достаточно больших кристаллах эти предположения приводят к пренебрежимо малым ошибкам, дано в книге Борна и Хуана [78] (приложение IV).

Причины, по которым собственные функции гамильтониана должны распадаться на классы в соответствии с их изменением при трансляциях, остаются примерно теми же, что и в случае (1.3.10) — (1.3.16). Подробно изложить эти рассуждения нелегко, ибо пришлось бы писать довольно громоздкие формулы. Видимо, удобнее всего представлять себе трансляцию расчлененной на три независимые компоненты по базисным векторам



Ф и г. 4. Попытка изогнуть кубическую решетку, чтобы удовлетворить циклическим граничным условиям.

Таким образом, мы полагаем, что выражение $|p_{l,b}\rangle$ есть собственная функция, в которой переменные расположены в определенном порядке. Тогда $|p_{l+l'_1,a,b}\rangle$ представляет собой ту же самую собственную функцию от переменных $p_{l+l'_1,a,b}$, которые стоят на местах, первоначально занятых $p_{l,b}$. По причинам, изложенным в § 3 настоящей главы, мы имеем

$$|p_{l+l'_1,a,b}\rangle = e^{iq_1 l'_1} |p_{l,b}\rangle; \quad (1.4.7)$$

здесь q_1 — число, взятое из набора

$$q_1 = \frac{2\pi n_1}{L_1}, \quad (1.4.8)$$

где n_1 — целое число. Это условие вытекает из граничных условий; мы предполагаем, что вдоль направления a_1 имеется L_1 ячеек.

Повторяя этот процесс вдоль двух других направлений, получим следующую теорему. Если $\mathbf{l}'$ — произвольный вектор решетки, то

$$|\mathbf{p}_{\mathbf{l}+\mathbf{l}', \mathbf{b}}\rangle = e^{i(q_1 \mathbf{l}'_1 + q_2 \mathbf{l}'_2 + q_3 \mathbf{l}'_3)} |\mathbf{p}_{\mathbf{l}, \mathbf{b}}\rangle, \quad (1.4.9)$$

где $\mathbf{l}' = \mathbf{l}'_1 \mathbf{a}_1 + \mathbf{l}'_2 \mathbf{a}_2 + \mathbf{l}'_3 \mathbf{a}_3$ и q_1, q_2, q_3 — три произвольных числа вида

$$q_1 = \frac{2\pi n_1}{L_1}, \quad q_2 = \frac{2\pi n_2}{L_2}, \quad q_3 = \frac{2\pi n_3}{L_3}, \quad (1.4.10)$$

причем n_1, n_2, n_3 — целые числа.

Это утверждение составляет содержание *теоремы Блоха* (Блох [69]) или ее математического аналога — *теоремы Флокэ*. Ее обычно формулируют специально для электронов, но применяют *a fortiori* и к собственным функциям гамильтониана решетки.

Изложенное выше не составляет полного доказательства, за исключением частного случая, когда все собственные функции не вырождены. В общем случае необходимо следующее дополнение. Пусть p из функций $|\mathbf{p}_{\mathbf{l}, \mathbf{b}}\rangle$ являются вырожденными; обозначим их сокращенно через $|\mathbf{l}\rangle_1, |\mathbf{l}\rangle_2, \dots, |\mathbf{l}\rangle_j, \dots, |\mathbf{l}\rangle_p$. Оператор сдвига $\mathbf{a}_1$, примененный к одной из них, приведет к тому, что она выразится через линейную комбинацию функций той же совокупности, т. е.

$$|\mathbf{l} + \mathbf{a}_1\rangle_j = \sum_{j'} T_{(1)jj'} |\mathbf{l}\rangle_{j'}. \quad (1.4.11)$$

Коэффициенты образуют матрицу $T_{(1)}$, соответствующую данному оператору сдвига. Аналогично сдвигу $\mathbf{a}_2$ соответствует другая матрица $T_{(2)}$, фигурирующая в равенствах того же вида.

Рассмотрим теперь сдвиг $\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2$, который также оставляет систему инвариантной. Очевидно, смещения $\mathbf{a}_1$ и $\mathbf{a}_2$ мы можем проводить в любом порядке; результат будет один и тот же. Из равенства (1.4.11) мы получаем

$$\sum_{j'j''} T_{(1)jj'} T_{(2)j'j''} |\mathbf{l}\rangle_{j''} = |\mathbf{l} + \mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2\rangle_j = \sum_{j''} T_{(2)jj''} T_{(1)j'j''} |\mathbf{l}\rangle_{j''}, \quad (1.4.12)$$

откуда видно, что матрицы $T_{(1)}$ и $T_{(2)}$ коммутируют друг с другом. По той же причине коммутирует с ними и матрица $T_{(3)}$, соответствующая сдвигу $\mathbf{a}_3$. Естественно, функции $|\mathbf{l}\rangle_j$ можно считать ортонормированными. Для того чтобы этим свойством обладали и преобразованные функции, матрицы $T_{(1)}, T_{(2)}, T_{(3)}$ должны быть унитарными.

Итак, на основании физических свойств нашей системы мы построили три унитарные матрицы, которые коммутируют друг с другом. Существует математическая теорема, согласно которой можно найти одно преобразование, одновременно приводящее все эти матрицы к диагональной форме, т. е. существует унитарная матрица S , такая, что

$$ST_{(1)}S^{-1} = T'_{(1)}, \quad ST_{(2)}S^{-1} = T'_{(2)}, \quad ST_{(3)}S^{-1} = T'_{(3)}, \quad (1.4.13)$$

где $T'_{(1)}, T'_{(2)}, T'_{(3)}$ — диагональные матрицы.

Введем теперь новые функции $|\mathbf{l}\rangle'_j$, связанные с исходными $|\mathbf{l}\rangle_j$ преобразованием S :

$$|\mathbf{l}\rangle'_j = \sum_{j'} S_{jj'} |\mathbf{l}\rangle_{j'}. \quad (1.4.14)$$

Оператор сдвига $\mathbf{a}_1$, примененный к этим новым функциям, приведет к равенствам, формально эквивалентным (1.4.11), только каждому члену следует приписать штрих ('). То же относится и к другим сдвигам, а коль скоро матрицы $T'_{(1)}$, $T'_{(2)}$, $T'_{(3)}$ диагональны, мы получаем

$$|\mathbf{l} + \mathbf{a}_1\rangle_j = c_{(1)j} |\mathbf{l}\rangle_j, \quad |\mathbf{l} + \mathbf{a}_2\rangle_j = c_{(2)j} |\mathbf{l}\rangle_j, \quad |\mathbf{l} + \mathbf{a}_3\rangle_j = c_{(3)j} |\mathbf{l}\rangle_j, \quad (1.4.15)$$

где $c_{(1)j}$, $c_{(2)j}$, $c_{(3)j}$ — диагональные элементы, стоящие соответственно в j -х столбцах матриц $T'_{(1)}$, $T'_{(2)}$, $T'_{(3)}$.

Таким образом, при сдвиге системы на базисный вектор любая из функций $|\mathbf{l}\rangle_j$ просто умножается на некоторое число (точнее, комплексное число с единичным модулем), не «смешиваясь» ни с какими другими функциями, соответствующими той же энергии. Тем самым мы вернулись к формуле (1.4.7), и дальнейшее доказательство тривиально.

Значение теоремы Блоха состоит в том, что она позволяет подробно исследовать все собственные функции системы и расклассифицировать их по трансляционным свойствам, т. е. по группам, соответствующим различным значениям (q_1, q_2, q_3) . Ясно, что собственную функцию данной группы можно получить, только комбинируя функции той же группы. Поэтому задачу на собственные значения можно решать отдельно для каждой группы, не думая о бесконечном множестве функций, обладающих другими трансляционными свойствами.

В некотором смысле это есть отражение основного свойства кристалла, который представляет собой монотонное повторение одной и той же элементарной ячейки. Кристалл, содержащий 10^{23} таких ячеек, не становится более сложным, чем одна ячейка, и чтобы описать его свойства, не требуется в 10^{23} раз больше информации. Короче говоря, хотя по началу перед нами стоит динамическая задача для огромного числа частиц, регулярность их расположения позволяет свести задачу к разумному числу измерений. Теорема Блоха как раз и дает тот математический прием, с помощью которого используются все выгоды регулярного расположения атомов в кристалле. Она выражает свойство трансляционной симметрии системы, и, применяя ее, мы полностью используем это свойство.

§ 5. Обратная решетка

Выберем в кубической решетке в качестве базисных векторов три взаимно перпендикулярных вектора $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_3$ единичной длины. Тогда величины q_1 , q_2 , q_3 можно рассматривать как компоненты вектора $\mathbf{q}$, а выражение $q_1 l_1 + q_2 l_2 + q_3 l_3$ окажется просто скалярным произведением $\mathbf{q} \cdot \mathbf{l}$. Это полезное формальное упрощение можно осуществить в общем случае, введя *тройку векторов, обратную* по отношению к тройке базисных векторов. Именно, введем три новых вектора, $\mathbf{b}_1$, $\mathbf{b}_2$, $\mathbf{b}_3$, полагая

$$\mathbf{b}_1 = \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}, \quad \mathbf{b}_2 = \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}, \quad \mathbf{b}_3 = \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}. \quad (1.5.1)$$

С помощью элементарной векторной алгебры можно показать, что если

$$\mathbf{x} = x_1 \mathbf{a}_1 + x_2 \mathbf{a}_2 + x_3 \mathbf{a}_3 \text{ и } \mathbf{y} = y_1 \mathbf{b}_1 + y_2 \mathbf{b}_2 + y_3 \mathbf{b}_3, \quad (1.5.2)$$

то

$$\mathbf{x} \cdot \mathbf{y} = x_1 y_1 + x_2 y_2 + x_3 y_3. \quad (1.5.3)$$

Введем теперь вектор

$$\mathbf{q} = q_1 \mathbf{b}_1 + q_2 \mathbf{b}_2 + q_3 \mathbf{b}_3, \quad (1.5.4)$$

компоненты которого относительно тройки обратных векторов суть q_1, q_2, q_3 . Тогда равенство (1.4.9) примет вид

$$|\mathbf{r}_{l+r}, \mathbf{b}\rangle = e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} |\mathbf{r}_l, \mathbf{b}\rangle. \quad (1.5.5)$$

На самом деле это не просто красивый математический прием. Соотношение между двумя тройками обратных векторов симметрично: векторы $(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3)$ сами составляют тройку, обратную $(\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3)$. Компоненты данного вектора можно выразить через любую тройку. В терминах общего тензорного исчисления они называются соответственно ковариантными или контравариантными компонентами. Вообще говоря, в физике обычно имеют дело со скалярными величинами, и часто их удобно представить в виде скалярных произведений векторов.

Вектор $\mathbf{q}$, характеризующий данное состояние, называется *волновым вектором*. Он представляет собой вектор в так называемом *обратном пространстве*, в котором базисными векторами служат векторы $(\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3)$.

В этой книге мы будем пользоваться обратным пространством почти так же часто, как и *прямым*, в котором первоначально была определена решетка. Поэтому геометрические свойства его играют существенную роль.

Прежде всего заметим, что вектор $\mathbf{q}$ образует скалярное произведение с $\mathbf{l}$, которое, будучи помноженным на мнимую единицу, составляет показатель экспоненты. Величина $\mathbf{l}$ имеет размерность длины, следовательно, $\mathbf{q}$ должно иметь размерность обратной длины. «Расстояния» в обратном пространстве измеряются, например, в см^{-1} , а «объемы» — в см^{-3} .

Вскоре будет показано, что решения уравнений динамики содержат множители вида $\exp i(\mathbf{v}\mathbf{l} - \mathbf{q}\cdot\mathbf{l})$. Будем рассматривать показатель степени как фазу волны, определяя положение вектором $\mathbf{l}$ и пренебрегая дискретностью решетки. Тогда это решение будет описывать волну частоты ν , распространяющуюся в направлении $\mathbf{q}$. Модуль q волнового вектора $\mathbf{q}$ называется *волновым числом*. На отрезке длиной $2\pi/q$ в направлении $\mathbf{q}$ укладывается полный период. Поэтому *длина волны* есть

$$\lambda = \frac{2\pi}{q}. \quad (1.5.6)$$

Эти свойства обратного пространства не зависят ни от основной кристаллической решетки, ни от того факта, что волновой вектор ограничен соотношениями (1.4.10) и возможные значения его образуют дискретный набор точек в пространстве, т. е.

$$\mathbf{q} = \frac{2\pi n_1}{L_1} \mathbf{b}_1 + \frac{2\pi n_2}{L_2} \mathbf{b}_2 + \frac{2\pi n_3}{L_3} \mathbf{b}_3. \quad (1.5.7)$$

Допустимые значения $\mathbf{q}$ отстоят друг от друга на расстоянии $2\pi\mathbf{b}_1/L_1$ в направлении $\mathbf{b}_1$ и т. д. Но b_1 — порядка $1/a_1$, а $L_1 a_1$ — длина стороны образца. Таким образом, набор значений $\mathbf{q}$ определяется не только структурой кристалла, но зависит и от размеров образца. В обратном пространстве объем вокруг каждой точки из данного набора равен

$$8\pi^3 \frac{\mathbf{b}_1 \cdot \mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3}{L_1 L_2 L_3}.$$

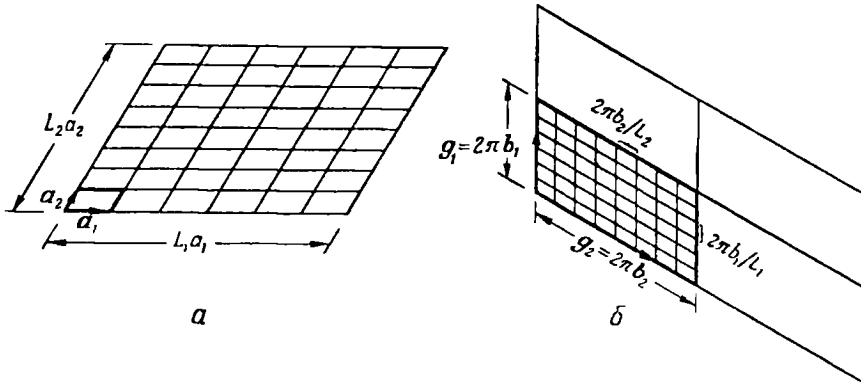
Тождество

$$\mathbf{b}_1 \cdot \mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3 = \frac{1}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3} \quad (1.5.8)$$

позволяет написать формулу для плотности состояний в единице объема обратного пространства:

$$L_1 L_2 L_3 \frac{a_1 \cdot a_2 \cdot a_3}{8\pi^3} = \frac{V}{8\pi^3}. \quad (1.5.9)$$

Этой формулой часто пользуются в расчетах, так как она дает весовой множитель, возникающий при переходе от суммы к интегралу по соответствующему объему в обратном пространстве. Последнюю аппроксимацию можно сделать сколь угодно точной, выбирая достаточно большие значения V .



Ф и г. 5. а — прямая двумерная решетка; б — соответствующая ей обратная решетка.

Показаны элементарная ячейка и сетка допустимых точек.

Для бесконечного кристалла наш набор дискретных точек расплылся бы в континуум. Возникновение набора допустимых значений волнового вектора не связано с кристаллической решеткой. Для пустого ящика тех же размеров мы получили бы тот же набор точек в обратном пространстве.

Свойства кристаллической решетки (фиг. 5) проявляются, если рассмотреть большую ячейку с размерами $2\pi b_1$, $2\pi b_2$, $2\pi b_3$. Ее роль можно понять, если вернуться назад к формулам (1.4.9) и (1.4.10) и вспомнить, что добавление слагаемого, кратного 2π , например, к q_1 не влияет на трансформационные свойства функций, ибо приводит к множителю вида $\exp i(2\pi l_1)$; последний всегда равен единице. Так же как и в случае линейной цепочки, где [см. (1.3.18)] можно ограничить значения q областью $-\pi < q \leq \pi$, здесь тоже есть область значений q_1, q_2, q_3 , исчерпывающая все независимые состояния.

Очевидно, по аналогии с (1.3.18) названную область можно задать условиями

$$-\pi < q_1, q_2, q_3 \leq \pi. \quad (1.5.10)$$

Как мы видим, допустимые значения волнового вектора лежат теперь внутри большой ячейки в обратном пространстве со сторонами $2\pi b_1$, $2\pi b_2$, $2\pi b_3$. Эта ячейка, очевидно, определяется непосредственно по элементарной ячейке кристаллической решетки и поэтому представляет собой инвариантный геометрический объект, зависящий только от кристаллической структуры рассматриваемого материала. Набор допустимых значений волнового вектора зависит от формы и размеров образца, сама же ячейка при этом не меняется.

Векторы $2\pi b_1$, $2\pi b_2$, $2\pi b_3$ не только ограничивают область «различных» волновых векторов. Переноса их, можно построить решетку в обратном

пространстве, которую мы называем *обратной решеткой*. Можно показать, что это есть не что иное, как обратная решетка, обычно употребляемая в кристаллографии (за исключением множителя 2π , который введен для того, чтобы избежать его появления в показателях степени, содержащих волновые векторы). Мы будем использовать символ $\mathbf{g}$ для обозначения любого вектора (в том числе и нулевого), принадлежащего набору

$$\mathbf{g} = g_1 \cdot 2\pi \mathbf{b}_1 + g_2 \cdot 2\pi \mathbf{b}_2 + g_3 \cdot 2\pi \mathbf{b}_3, \quad (1.5.11)$$

где g_1, g_2, g_3 — целые числа. Легко показать, что каждый из этих *векторов обратной решетки* ортогонален некоторой плоскости, образованной атомами *основной решетки*, и длина его обратно пропорциональна расстоянию между соответствующими атомными плоскостями.

Геометрические свойства обратной решетки могут быть столь же разнообразными, сколь и свойства основной решетки, из которой она была получена. Этот вопрос служил предметом детальных исследований, результаты которых излагаются в учебниках кристаллографии. Отметим лишь одно любопытное обстоятельство. Именно, рассмотрим гранецентрированную кубическую решетку, изображенную на фиг. 1 и представляющую собой типичный пример пространственной решетки. Из производящих векторов

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_1 &= d \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right), & \mathbf{a}_2 &= d \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2} \right), \\ \mathbf{a}_3 &= d \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0 \right) \end{aligned} \quad (1.5.12)$$

мы можем построить тройку обратных векторов

$$\mathbf{b}_1 = d^{-1}(-1, 1, 1), \quad \mathbf{b}_2 = d^{-1}(1, -1, 1), \quad \mathbf{b}_3 = d^{-1}(1, 1, -1), \quad (1.5.13)$$

Решетка, образованная этими базисными векторами, — *объемноцентрированная кубическая*; узлы ее находятся в вершинах и центрах ячеек простой кубической решетки. Наоборот, обратной решеткой для объемноцентрированной кубической решетки является гранецентрированная. Объемно- и гранецентрированные решетки обратны друг другу.

Условие (1.5.10), определяющее область неэквивалентных значений $\mathbf{q}$, задает элементарную ячейку обратной решетки. Эта ячейка образована, вообще говоря, неортогональной системой векторов типа (1.5.13) и, в частности, не обладает кубической симметрией. Удобно выбрать другую элементарную ячейку, определяемую аналогично ячейке Зейтца — Вигнера для прямой решетки. *Первой зоной Бриллюэна* называется ячейка, содержащая те точки обратного пространства, которые находятся ближе к началу координат, чем любая другая точка обратной решетки. Для построения первой зоны Бриллюэна (фиг. 6) нужно начертить все плоскости, равноотстоящие от начала и от точек обратной решетки. Область, ограниченная этими плоскостями, и есть искомая зона.

Чтобы показать, что она содержит все неэквивалентные волновые векторы, необходимо вспомнить лишь одно существенное свойство обратной решетки. Именно для любого вектора прямой решетки $\mathbf{l}$ и для каждого вектора $\mathbf{g}$ обратной решетки мы имеем

$$e^{i\mathbf{g} \cdot \mathbf{l}} = 1. \quad (1.5.14)$$

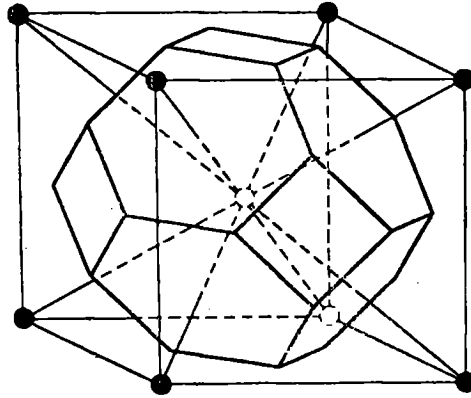
Поскольку волновые векторы появляются только в функциях вида $e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{l}}$, это свойство эквивалентно утверждению, что *волновой вектор состояния определен с точностью до любого вектора обратной решетки*. Первую зону можно построить из элементарной ячейки (1.5.10), пере-

нося различные части последней на один из векторов $\mathbf{g}$. Это и доказывает требуемое свойство. Формальное доказательство было дано Бриллюэном и Пароди [88].

Нам понадобятся еще две простые теоремы. Мы не даем их формального доказательства, так как они представляют собой просто трехмерное обобщение равенства (1.3.21). Именно, для суммы по волновым векторам мы имеем

$$\sum_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{l}} = \begin{cases} 0, & \text{если } \mathbf{l} \neq 0, \\ NV, & \text{если } \mathbf{l} = 0. \end{cases} \quad (1.5.15)$$

Суммирование проводится по всем допустимым значениям $\mathbf{q}$ [т. е. векторам вида (1.5.7)], лежащим в одной ячейке обратной решетки. Результат



Ф и г. 6. Ячейка Зейтца — Вигнера для объемноцентрированной кубической решетки и первая зона Бриллюэна для гранецентрированной кубической решетки.

не зависит от того, выбираем ли мы область (1.5.10) или первую зону Бриллюэна. Попутно заметим существенное обстоятельство: *полное число допустимых значений $\mathbf{q}$ равно полному числу элементарных ячеек в кристалле*. С другой стороны, имеем

$$\sum_{\mathbf{l}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{l}} = \begin{cases} 0, & \text{если } \mathbf{q} \neq \mathbf{g}, \\ NV, & \text{если } \mathbf{q} = \mathbf{g}, \end{cases} \quad (1.5.16)$$

где подразумевается суммирование по всем векторам прямой решетки; *сумма равна нулю, если вектор $\mathbf{q}$ не равен какому-либо вектору обратной решетки, включая нуль*.

С помощью этих двух теорем легко переходить от прямого пространства к обратному и наоборот. Они составляют основу теории преобразований Фурье для функций, определенных на решетке.

§ 6. Нормальные координаты в трехмерном случае

Вернемся к гамильтониану (1.4.5). Очевидно, нужно ввести новые операторы координат и импульсов по аналогии с выражениями (1.3.19) и (1.3.22). Трудность в наиболее общем случае заключается в том, что суммирование по элементарным ячейкам решетки не исчерпывает всех членов гамильтониана: внутри каждой ячейки имеется еще сумма по раз-

личным атомам, нумеруемым базисными векторами. Тем не менее мы можем устранить большую сумму тем же способом, что и прежде.

Во-первых, введем новые наборы операторов посредством преобразований типа (1.3.19) и (1.3.22), но так, чтобы каждому атому в элементарной ячейке соответствовал свой набор. Более того, каждый оператор теперь представляет собой вектор

$$\mathfrak{Y}_{q, b} = \frac{1}{\sqrt{NV}} \sum_l \mathfrak{y}_{l, b} e^{iq \cdot l}, \quad \mathfrak{p}_{q, b} = \frac{1}{\sqrt{NV}} \sum_l \mathfrak{p}_{l, b} e^{-iq \cdot l}. \quad (1.6.1)$$

Теорема обращения Фурье, вытекающая из формул (1.5.15) и (1.5.16), позволяет немедленно выразить исходные операторы через новые. Так же, как и в случае (1.3.20) и (1.3.23),

$$\mathfrak{y}_{l, b} = \frac{1}{\sqrt{NV}} \sum_q \mathfrak{Y}_{q, b} e^{-iq \cdot l}, \quad \mathfrak{p}_{l, b} = \frac{1}{\sqrt{NV}} \sum_q \mathfrak{p}_{q, b} e^{iq \cdot l}. \quad (1.6.2)$$

Новые операторы по-прежнему обладают основными свойствами координат и импульсов, как видно из соотношений коммутации (ср. (1.3.24)),

$$[\mathfrak{Y}_{q, b}, \mathfrak{p}_{q', b'}] = i\hbar \delta_{qq'} \delta_{bb'}. \quad (1.6.3)$$

Используя вновь введенные переменные и свойства суммы по ячейкам решетки, можно привести гамильтониан (1.4.5) к виду

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \frac{1}{2} (NV)^{-1} \sum_{l, b} \frac{1}{m_b} \sum_{qq'} \mathfrak{p}_{q, b} \cdot \mathfrak{p}_{q', b} e^{i(q+q') \cdot l} + \\ &+ \frac{1}{2} (NV)^{-1} \sum_{l, b; l', b'} \sum_{qq'} \mathfrak{Y}_{q, b} \cdot G_{l, b; l', b'} \cdot \mathfrak{Y}_{q', b'} e^{-i(q \cdot l + q' \cdot l')} = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{q, b} \frac{1}{m_b} \mathfrak{p}_{q, b} \cdot \mathfrak{p}_{-q, b} + \\ &+ \frac{1}{2} (NV)^{-1} \sum_{qq', bb'} \mathfrak{Y}_{q, b} \cdot \left\{ \sum_{l, l'} G_{l, b; l', b'} e^{iq' \cdot (l-l')} e^{-i(q+q') \cdot l} \right\} \cdot \mathfrak{Y}_{q', b'}. \end{aligned} \quad (1.6.4)$$

Возвращаясь к формуле (1.4.3), где впервые появилось выражение $G_{l, b; l', b'}$, мы видим, что оно описывает энергию взаимодействия между атомом в точке b в ячейке l и атомом в точке b' в ячейке l' . Суть предположения о трансляционной инвариантности решетки состоит в том, что энергия взаимодействия может зависеть только от расстояния между двумя ячейками, а не от их абсолютного положения в решетке. Иначе говоря,

$$G_{l, b; l', b'} = G_{bb'}(l - l') \quad (1.6.5)$$

для всех значений l и l' . Это правило, по аналогии со сходным правилом из более макроскопической области теоретической физики, мы назовем *космологическим принципом*: все ячейки находятся в одинаковых физических условиях.

Соотношение (1.6.5) следует считать справедливым для всех ячеек, даже когда они расположены близко к поверхности кристалла, где могут действовать дополнительные силы. Об этом заботятся циклические граничные условия. Следует подчеркнуть, однако, что предположение о незначительности числа точек решетки, ощущающих влияние границы, основано на короткодействующем характере сил взаимодействия между атомами. Ска-

жем, для сил, обратно пропорциональных кубу расстояния, все точки находятся «вблизи» поверхности, и нужно рассматривать вопросы о сходимости соответствующих сумм и о зависимости их от формы образца.

Выражение в фигурных скобках в формуле (1.6.4) можно теперь преобразовать, введя обозначение $\mathbf{h} = \mathbf{l} - \mathbf{l}'$ и переходя от суммирования по $\mathbf{l}'$ к суммированию по $\mathbf{h}$. Для каждого значения $\mathbf{l}$ получается один и тот же множитель, который мы обозначим символом

$$E_{bb'}(\mathbf{q}') = \sum_{\mathbf{h}} e^{-i\mathbf{q}' \cdot \mathbf{h}} G_{bb'}(\mathbf{h}). \quad (1.6.6)$$

Суммирование по $\mathbf{l}$ теперь дает $NV\delta_{\mathbf{q}, -\mathbf{q}'}$, что устраняет суммирование по $\mathbf{q}'$. Как и в случае (1.3.26), примем во внимание равенство

$$\mathfrak{Y}_{\mathbf{q}, \mathbf{b}}^* = \mathfrak{Y}_{-\mathbf{q}, \mathbf{b}}, \quad \mathfrak{P}_{\mathbf{q}, \mathbf{b}}^* = \mathfrak{P}_{-\mathbf{q}, \mathbf{b}}; \quad (1.6.7)$$

в результате получим гамильтониан в виде

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} \left\{ \sum_{\mathbf{b}} \frac{1}{m_{\mathbf{b}}} \mathfrak{P}_{\mathbf{q}, \mathbf{b}} \cdot \mathfrak{P}_{\mathbf{q}, \mathbf{b}}^* + \sum_{\mathbf{b}\mathbf{b}'} \mathfrak{Y}_{\mathbf{q}, \mathbf{b}} \cdot E_{\mathbf{b}\mathbf{b}'}(\mathbf{q}) \cdot \mathfrak{Y}_{\mathbf{q}, \mathbf{b}'}^* \right\}. \quad (1.6.8)$$

Это все, что трансляционная симметрия системы может дать для упрощения задачи. Мы выразили гамильтониан через компоненты векторов $\mathfrak{Y}_{\mathbf{q}, \mathbf{b}}$, $\mathfrak{P}_{\mathbf{q}, \mathbf{b}}$. Для каждого значения $\mathbf{q}$ мы получаем $3f$ компонент, «перемешанных» в выражении (1.6.8) в соответствии с тремя степенями свободы каждой из f частиц элементарной ячейки. Задача состоит теперь в том, чтобы привести к диагональному виду оператор, заключенный в фигурные скобки в выражении (1.6.8).

Другими словами, мы можем написать полный гамильтониан в виде суммы членов:

$$\mathcal{H}_{\mathbf{q}} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{b}} \frac{1}{m_{\mathbf{b}}} \mathfrak{P}_{\mathbf{q}, \mathbf{b}} \cdot \mathfrak{P}_{\mathbf{q}, \mathbf{b}}^* + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{b}\mathbf{b}'} \mathfrak{Y}_{\mathbf{q}, \mathbf{b}} \cdot E_{\mathbf{b}\mathbf{b}'}(\mathbf{q}) \cdot \mathfrak{Y}_{\mathbf{q}, \mathbf{b}'}^*. \quad (1.6.9)$$

Выражение (1.6.9) представляет собой гамильтониан системы $3f$ частиц с импульсами $\mathfrak{P}_{\mathbf{q}, \mathbf{b}}$ и координатами $\mathfrak{Y}_{\mathbf{q}, \mathbf{b}}$, связанных упругими силами с силовыми постоянными $E_{\mathbf{b}\mathbf{b}'}(\mathbf{q})$. Для каждого значения $\mathbf{q}$, мы должны найти собственные функции этого гамильтониана, что эквивалентно решению (классической или квантовой) задачи для $3f$ нормальных колебаний системы. Таким образом, NV различных значений $\mathbf{q}$ порождают $3NV$ различных нормальных колебаний решетки в соответствии с общим числом степеней свободы кристалла.

Поставленная задача имеет вполне стандартный характер, и мы только наметим ее решение. Разложим векторы и тензоры по их декартовым компонентам:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\mathbf{q}} = & \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{b}, \alpha} \frac{1}{m_{\mathbf{b}}} \mathfrak{P}_{\mathbf{q}, \mathbf{b}}^{\alpha} \mathfrak{P}_{\mathbf{q}, \mathbf{b}}^{\alpha*} + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{b}, \alpha; \mathbf{b}', \beta} \mathfrak{Y}_{\mathbf{q}, \mathbf{b}}^{\alpha} E_{\mathbf{b}\mathbf{b}'}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) \mathfrak{Y}_{\mathbf{q}, \mathbf{b}'}^{\beta*} \quad (\alpha, \beta = 1, 2, 3). \end{aligned} \quad (1.6.10)$$

Классические уравнения движения для такой системы можно записать следующим образом:

$$m_{\mathbf{b}} \ddot{\mathfrak{Y}}_{\mathbf{q}, \mathbf{b}}^{\alpha} = - \sum_{\mathbf{b}', \beta} E_{\mathbf{b}\mathbf{b}'}^{\alpha\beta}(-\mathbf{q}) \mathfrak{Y}_{\mathbf{q}, \mathbf{b}'}^{\beta}. \quad (1.6.11)$$

Будем искать решение в виде

$$\mathfrak{Y}_{\mathbf{q}, \mathbf{b}}^{\alpha} = (m_b)^{-1/2} e_{\mathbf{q}, \mathbf{b}}^{\alpha} \exp (i v t). \quad (1.6.12)$$

Подставляя это в уравнение (1.6.11), получаем систему уравнений, которую можно записать единым образом:

$$\sum_{\mathbf{b}', \beta} \{(m_b m_{b'})^{-1/2} E_{\mathbf{b} \mathbf{b}'}^{\alpha \beta}(\mathbf{q}) - v_{\mathbf{q}}^2 \delta_{\mathbf{b} \mathbf{b}'} \delta_{\alpha \beta}\} e_{\mathbf{q}, \mathbf{b}'}^{\beta} = 0. \quad (1.6.13)$$

Это есть матричное уравнение порядка $3f \times 3f$. Нетривиальное решение существует, если детерминант матрицы, заключенной в фигурные скобки, обращается в нуль, откуда и получаются значения $v_{\mathbf{q}}^2$ как корни уравнения порядка $3f$. Занумеруем эти значения: $v_{\mathbf{q}, 1}^2, \dots, v_{\mathbf{q}, p}^2, \dots, v_{\mathbf{q}, 3f}^2$. Каждому корню будет соответствовать набор величин $e_{\mathbf{q}, \mathbf{b}}^{\alpha}$, которым мы припишем дополнительный индекс p , т. е. $e_{\mathbf{q}, \mathbf{b}, p}^{\alpha}$. Известно, что векторы $e_{\mathbf{q}, \mathbf{b}, p}$, декартовы компоненты которых суть $e_{\mathbf{q}, \mathbf{b}, p}^{\alpha}$, можно нормировать:

$$\sum_{\mathbf{b}} e_{\mathbf{q}, \mathbf{b}, p}^* \cdot e_{\mathbf{q}, \mathbf{b}, p'} = \delta_{pp'}. \quad (1.6.14)$$

Таким путем мы находим возможные частоты колебаний системы $v_{\mathbf{q}, p}$, и смещения различных частиц из положений равновесия. Общее решение дается произвольной линейной комбинацией членов вида (1.6.12), однако эти нормальные колебания динамически независимы и их можно рассматривать по отдельности.

Во многих случаях достаточно знать только частоты колебаний. Согласно квантовой теории простого гармонического осциллятора, можно сразу написать собственные значения $\mathcal{H}_{\mathbf{q}}$, т. е.

$$\mathcal{E}_{\mathbf{q}} = \sum_p \left(n_{\mathbf{q}, p} + \frac{1}{2} \right) \hbar v_{\mathbf{q}, p}, \quad (1.6.15)$$

где $n_{\mathbf{q}, p}$ — число квантов типа p . Энергетические уровни всей системы представляются суммами членов вида $\mathcal{E}_{\mathbf{q}}$ по всем значениям волновых векторов $\mathbf{q}$.

Чтобы закончить квантовомеханическое описание системы, надо получить еще некоторые сведения о собственных функциях. Для этого вернемся к операторной формуле (1.6.9) и перейдем к операторам нормальных координат

$$\mathfrak{U}_{\mathbf{q}, p} = \sum_{\mathbf{b}} m_b^{-1/2} e_{\mathbf{q}, \mathbf{b}, p}^* \mathfrak{P}_{\mathbf{q}, \mathbf{b}}, \quad \mathfrak{X}_{\mathbf{q}, p} = \sum_{\mathbf{b}} m_b^{1/2} e_{\mathbf{q}, \mathbf{b}, p} \cdot \mathfrak{Y}_{\mathbf{q}, \mathbf{b}}; \quad (1.6.16)$$

тогда гамильтониан примет вид

$$\mathcal{H}_{\mathbf{q}} = \frac{1}{2} \sum_p \{ \mathfrak{U}_{\mathbf{q}, p} \mathfrak{U}_{\mathbf{q}, p}^* + v_{\mathbf{q}, p}^2 \mathfrak{X}_{\mathbf{q}, p} \mathfrak{X}_{\mathbf{q}, p}^* \}. \quad (1.6.17)$$

Преобразование типа (1.3.28), т. е.

$$\begin{aligned} a_{\mathbf{q}, p} &= (2\hbar v_{\mathbf{q}, p})^{-1/2} \mathfrak{U}_{\mathbf{q}, p} - i \left(\frac{v_{\mathbf{q}, p}}{2\hbar} \right)^{1/2} \mathfrak{X}_{\mathbf{q}, p}^*, \\ a_{\mathbf{q}, p}^* &= (2\hbar v_{\mathbf{q}, p})^{-1/2} \mathfrak{U}_{\mathbf{q}, p}^* + i \left(\frac{v_{\mathbf{q}, p}}{2\hbar} \right)^{1/2} \mathfrak{X}_{\mathbf{q}, p}, \end{aligned} \quad (1.6.18)$$

дает набор операторов, удовлетворяющих соотношениям коммутации

$$[a_{\mathbf{q}, p}, a_{\mathbf{q}', p'}^\dagger] = \delta_{\mathbf{q}\mathbf{q}'} \delta_{pp'}. \quad (1.6.19)$$

Эти операторы представляют собой, очевидно, операторы рождения и уничтожения фононов в разных состояниях точно так же, как и в случае (1.3.29) и (1.3.31). Поэтому нет необходимости далее оправдывать соотношения (1.6.15) и обсуждать смысл представления о фононах. Все рассуждения, которые приводились в случае линейной цепочки, остаются в силе и здесь с той лишь разницей, что теперь состояния фононов определяются волновым вектором $\mathbf{q}$ и индексом p вместо прежнего волнового числа q .

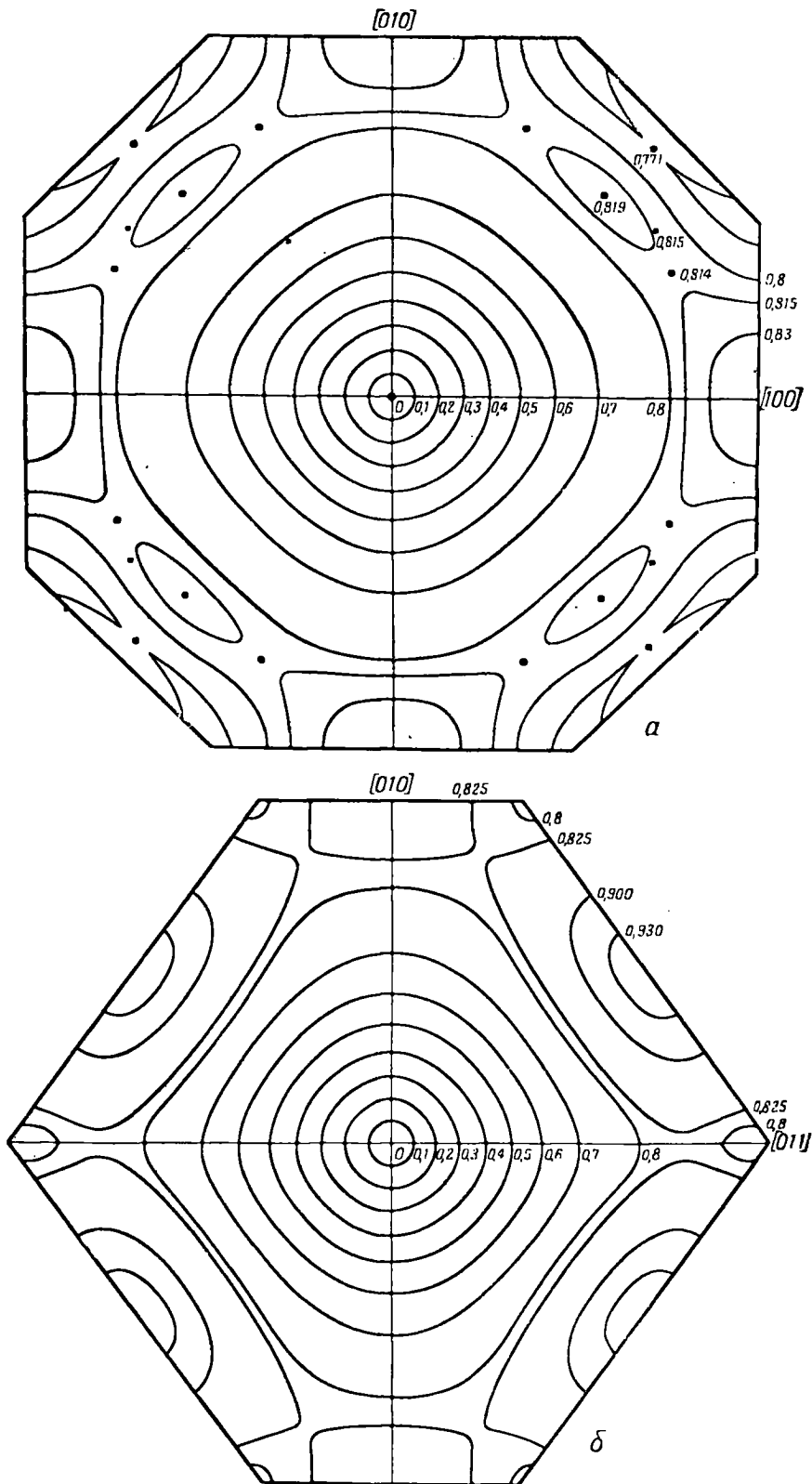
Приведенные выше формулы выглядят весьма сложно из-за обилия индексов. Большая часть расчета, однако, носит формальный характер, и достаточно проделать ее только один раз. Фактически при заданных силах взаимодействия надо исходить из формулы (1.4.3) для тензора $G_{l' l''}$. Далее, с помощью соотношений (1.5.1) и (1.5.11) надо найти обратную решетку и определить область допустимых значений $\mathbf{q}$. Переходя затем к формуле (1.6.6), можно найти тензор взаимодействия в обратном пространстве $E_{\mathbf{q}}(\mathbf{q})$, после чего останется решить характеристическое уравнение для матрицы (1.6.13), определяющее частоты колебаний. Фактический расчет обычно производится на последней стадии, и здесь приходится выполнять громоздкие вычисления.

§ 7. Общие свойства колебаний решетки

Ранее мы уже рассмотрели некоторые свойства фононных состояний в простейшем случае линейной цепочки. Наиболее характерным свойством колебаний решетки является их закон дисперсии, связывающий частоту с волновым числом. Чтобы выразить этот закон полностью, нужен был бы трехмерный график, изображающий частоты $\nu_{\mathbf{q}, p}$ для каждого значения p (далее мы будем говорить — для каждой ветви спектра) и для каждой точки $\mathbf{q}$ внутри первой зоны Бриллюэна. Графическое представление такого рода зависимостей весьма сложно. Мы приведем лишь некоторые типичные примеры, заимствованные из фактически выполненных расчетов. На фиг. 7 приведены сечения зоны; линиями указаны сечения данной плоскости поверхностями постоянной частоты для одной из ветвей спектра.

Можно видеть, что эти линии более или менее близки к окружностям с центром (в этом частном случае) в точке $\nu_{\mathbf{q}} = 0$. В предельном случае длинных волн мы получаем практически упругие волны в сплошной среде. Около границы зоны линии начинают искажаться и видоизменяться; здесь длины волн сравнимы с постоянной решетки, и дискретная структура кристалла проявляется в большей степени.

Проводя сечение в плоскости, перпендикулярной плоскости чертежа, мы получим график $\nu_{\mathbf{q}}$ как функции q . Этот график изображен на фиг. 8, в основном сходной с фиг. 2, на которой изображалась та же зависимость для случая линейной цепочки, где $\nu_{\mathbf{q}} \sim \sin \frac{1}{2} q$. Точный вид графика зависит от того, где проведено сечение, но общая форма его — линейность вблизи нуля и более или менее пологий конец — типична для всех сечений от центра до границы зоны, по крайней мере для тех ветвей, для которых $\nu_{\mathbf{q}} = 0$ в центре зоны.

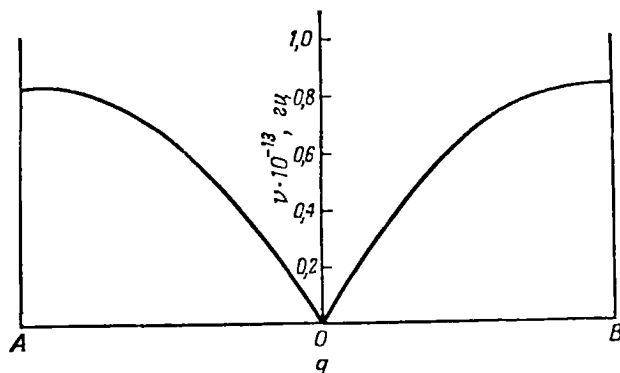


Ф и г. 7. Сечения данной плоскости поверхностями постоянной частоты для продольной ветви колебаний решетки Al (Уолкер [651]).
 а — сечения плоскости (100); б — сечения плоскости (110).

Легко также обобщить результат (1.3.40), касающийся переноса энергии. Согласно классической теории поля, *групповая скорость* возбуждения с частотой ν_q и волновым вектором q есть

$$v_q = \frac{\partial \nu_q}{\partial q}. \quad (1.7.1)$$

Она не обязательно параллельна волновому вектору; на границе зоны групповая скорость стремится к нулю. Нам нет необходимости подробно доказывать, что кванты энергии $\hbar \nu_q$ перемещаются с этой скоростью.



Ф и г. 8. Зависимость частоты от волнового числа в направлении [100] в Al (Уолкер [651]).

В первой зоне Бриллюэна вместе с каждым волновым вектором q автоматически содержится и противоположный ему, $-q$. По соображениям симметрии оба эти вектора соответствуют одной и той же частоте, но групповые скорости для них направлены в противоположные стороны. Из этих двух бегущих волн можно построить стоячую волну. Для полноты заметим, что величина

$$s_q = \frac{v_q}{q} \quad (1.7.2)$$

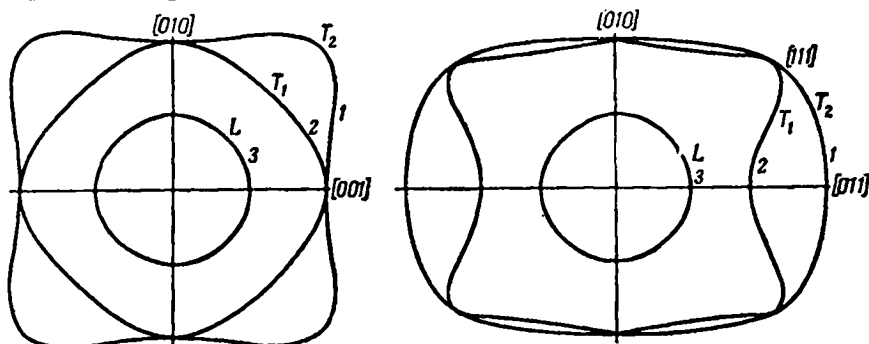
представляет собой *фазовую скорость* возбуждения, но обычно она не имеет слишком существенного значения.

Обобщая результаты, полученные ранее для линейной цепочки, мы усложняли эту модель в двух отношениях: во-первых, рассматривались решетки большего числа измерений, во-вторых, принималось во внимание, что в одной ячейке может находиться более одного атома. Эти усложнения приводят к характерным особенностям, которые мы рассмотрим отдельно.

Добавление двух новых измерений дает две новые ветви спектра. Эти ветви различаются своей *поляризацией*. Рассмотрим решетку Бравэ, для которой сумма по b в формуле (1.6.14) содержит только один член. Мы видим, что векторы $e_{q,b,p}$ ортогональны при различных значениях p и образуют единичный репер. Но из формул (1.6.12) и (1.6.2) следует, что эти векторы определяют направления смещений атомов при колебаниях решетки. Поэтому можно назвать $e_{q,b,p}$ *вектором поляризации*. Вообще говоря, он определяет смещение атома в ячейке b при колебании типа (q, p) , но эти векторы не обязаны быть ортогональными для различных ветвей.

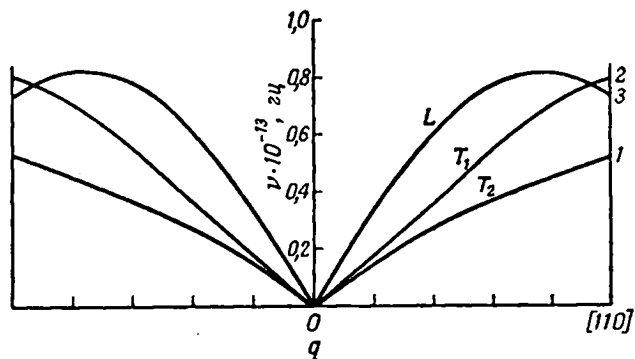
Фактическое вычисление векторов поляризации так же сложно, как и решение уравнения (1.6.13) для частот. Для произвольного значения q *a priori* имеется только общее соотношение (1.6.14). Если, однако, вектор q параллелен какой-либо из осей симметрии кристалла, то направления поляризации иногда можно получить из соображений симметрии.

Например, если волновой вектор $\mathbf{q}$ направлен вдоль оси куба, то один из векторов $\mathbf{e}_q, \mathbf{b}, \mathbf{p}$ должен быть параллелен этой оси, а другие — перпендикулярны ей. Рассматривая ориентацию вектора поляризации относительно волнового вектора, мы приходим к представлению об одном *продольном* и двух *поперечных* колебаниях. Вообще говоря, эта классификация может быть проведена для любого вектора $\mathbf{q}$ в зоне. Для произвольного волнового вектора $\mathbf{q}$ обычно бывает одна волна, поляризованная «более или менее» параллельно $\mathbf{q}$, и две другие волны с «более или менее» перпендикулярной поляризацией. Однако две поперечно поляризованные волны



Ф и г. 9. Поверхности постоянной частоты для волн различной поляризации в Al (Уолкер [651]).

Показано вырождение поперечных ветвей в направлениях $[001]$ и $[111]$.



Ф и г. 10. Дисперсионные кривые для волн различной поляризации в направлении $[110]$ для Al (Уолкер [651]).

перемешиваются и существуют *точки вырождения*, где они имеют одну и ту же частоту. Так, например, обстоит дело для волны, распространяющейся вдоль оси куба. В этом случае вектор поляризации в перпендикулярной плоскости не определяется однозначно. Нарисовав поверхности постоянной частоты для различных ветвей, мы увидим, что они должны касаться или пересекаться в различных специальных точках зоны.

Обычно, чтобы различить ветви с разной поляризацией, их нумеруют по фазовым скоростям. Так, для любого вектора $\mathbf{q}$ устанавливается неравенство $v_{q,1} \leq v_{q,2} \leq v_{q,3}$. Это условие указано на фиг. 9. Для каждой ветви можно построить дисперсионные кривые, аналогичные представленной на фиг. 8. Изображая различные ветви на одном графике, мы получаем ряд кривых для каждого направления волнового вектора (фиг. 10). Обычно ветви 1 и 2 — поперечно поляризованы и близки по скоростям, тогда

как ветвь 3 соответствует наибольшей скорости и отвечает продольной поляризации. Это обстоятельство связано с тем, что продольные колебания представляют собой по существу *волны сжатия*, для которых упругие силы больше, чем для поперечных *волн сдвига*.

Усложнение, связанное с тем, что в одной ячейке может находиться несколько атомов, лучше всего проиллюстрировать на простейшем примере — двухатомной линейной цепочки. В каждой ячейке нашей линейной решетки находятся теперь два атома с различными массами m_1 и m_2 ; силовые



Фиг. 11. Двухатомная линейная цепочка.

постоянные, однако, остаются одинаковыми для обоих ближайших соседей. Узлы обозначаются согласно фиг. 11. Чтобы найти частоты колебаний, надо лишь придать конкретный вид некоторым формулам предыдущего параграфа. Так, на основании (1.3.8), (1.4.5), (1.6.6) и (1.6.13) мы получаем

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \sum_l \left(\frac{p_{l,1}^2}{m_1} + \frac{p_{l,2}^2}{m_2} \right) + \frac{1}{2} g \sum_l (2y_{l,1} y_{l,1} - y_{l,1} y_{l-1,2} - y_{l,1} y_{l,2} + 2y_{l,2} y_{l,2} - y_{l,2} y_{l,1} - y_{l,2} y_{l+1,1}), \quad (1.7.3)$$

$$E_{11}(q) = E_{22}(q) = 2g, \quad E_{12}(q) = E_{21}(q) = -g(1 + \cos q), \quad (1.7.4)$$

$$\begin{vmatrix} \frac{2g}{m_1} - v^2 & -g \frac{1 + \cos q}{\sqrt{m_1 m_2}} \\ -g \frac{1 + \cos q}{\sqrt{m_1 m_2}} & \frac{2g}{m_2} - v^2 \end{vmatrix} = 0. \quad (1.7.5)$$

Детерминант имеет корни

$$v^2 = g \left\{ \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \pm \sqrt{\left(\frac{1}{m_1} - \frac{1}{m_2} \right)^2 + \frac{(1 + \cos q)^2}{m_1 m_2}} \right\}. \quad (1.7.6)$$

Они изображены графически на фиг. 12 для случая $m_2 = 2m_1$. Этот график иллюстрирует основные характерные черты решения.

Прежде всего отметим, что и в этом случае имеется ветвь, для которой v стремится к нулю вместе с q . Из графика видно, что в области малых значений q дисперсионная кривая для этой ветви в основном линейна, как на фиг. 2. Система ведет себя как упругая сплошная среда, в которой распространяются волны сжатия. Вспоминая, что масса в каждой ячейке есть теперь $m_1 + m_2$, мы получаем в точности результат (1.3.34) для предельной фазовой скорости.

В общем случае трехмерной решетки легко показать, что уравнение (1.6.13) должно иметь три решения с аналогичными свойствами. Действительно, как видно из формулы (1.6.6),

$$E_{bb'}(q) \rightarrow \sum_b G_{bb'}(h) \quad (1.7.7)$$

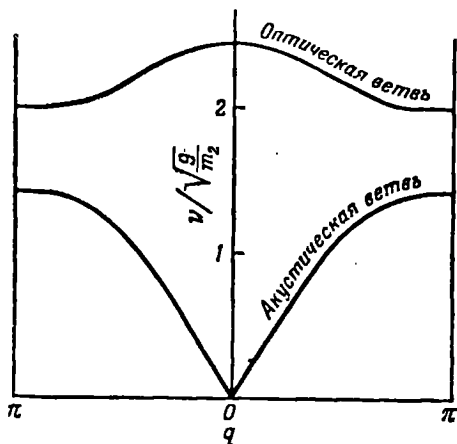
при $q \rightarrow 0$. Обозначим через d какой-нибудь вектор, описывающий смещение решетки как целого. При таком смещении сила, действующая на частицу в узле b в данной ячейке, должна быть равна нулю, т. е.

$$\sum_{b', h} G_{bb'}(h) \cdot d = 0. \quad (1.7.8)$$

Отсюда следует, что решение уравнения (1.6.13) при $q = 0$ имеет вид

$$v_{0,p}^2 = 0, \quad e_{0,b,p} = (m_b)^{1/2} d. \quad (1.7.9)$$

Это довольно тривиальный результат, но из него вытекает, что, поскольку $v_{q,p}^2$ есть гладкая функция q , должно существовать по меньшей мере одно решение (1.6.13), для которого $v_{q,p}$ стремится к нулю вместе с q .



Ф и г. 12. Дисперсионные кривые для колебания двухатомной линейной цепочки $m_2 = 2m_1$.

Чтобы получить дополнительную информацию, надо взять члены высшего порядка в разложении (1.7.7). Тогда можно будет отделить друг от друга различные нормальные колебания. Мы увидим, что вектор поляризации должен будет совпадать с одной из главных осей соответствующего тензора [коэффициент при q^2 в разложении функции $E_{bb'}(q)$], а частота каждого колебания будет пропорциональна q при малых q . Эти три решения образуют *акустические ветви* спектра, так как в пределе при больших длинах волн они соответствуют обыкновенным упругим колебаниям сплошной среды. Они обладают всеми свойствами колебаний, которые обсуждались в связи с трехмерной решеткой Бравэ; в решетках такого типа, конечно, только такие нормальные колебания и возможны.

Возвращаясь к фиг. 12, заметим теперь, что есть и другая ветвь колебаний с частотой гораздо более высокой, чем у акустической ветви (при всех значениях волнового вектора). Эта ветвь нигде не пересекает ось абсцисс. Характерная особенность ее видна из фиг. 13. При акустических колебаниях атомы, принадлежащие одной элементарной ячейке, движутся в одном направлении, как можно видеть из формулы (1.7.9). В новой ветви колебаний различные атомы в элементарной ячейке движутся в противоположных направлениях. Пусть теперь наша цепочка грубо представляет

ионный кристалл, где частицами двух разных сортов служат противоположно заряженные ионы. Очевидно, при колебаниях такого типа в ячейке могут возникать большие дипольные моменты. В обычных кристаллах частоты колебаний соответствуют инфракрасной области электромагнитного спектра; благодаря большим дипольным моментам, связанным с этими колебаниями, излучение сильно поглощается. Поэтому колебания рассмотренного вида называются *оптическими*.

Встречное движение атомов в пределах ячейки вовсе не является специальным свойством линейной цепочки; можно показать, что так обстоит дело и в общем случае для всех ветвей колебаний, кроме акустических.



Ф и г. 13. Направления поляризации для акустической и оптической ветвей в линейной цепочке.

Рассмотрим окрестность вблизи начала координат в обратном пространстве. Для акустических колебаний можно построить три набора векторов поляризации: $e_{q, b, 1}$, $e_{q, b, 2}$, $e_{q, b, 3}$ — по одному на каждый тип. При таких колебаниях каждый атом движется почти параллельно соседним; все атомы, принадлежащие одной ячейке, движутся в одном направлении. Но векторы, соответствующие различной поляризации, перпендикулярны или приблизительно перпендикулярны друг другу. Чтобы удовлетворить общему условию ортогональности (1.6.14), некоторые из векторов поляризации $e_{q, b, p}$ должны иметь различные знаки для разных значений b . Тогда различные атомы в элементарной ячейке будут смещаться в разные стороны (см. фиг. 13).

Можно наглядно описать колебания решетки, рассматривая элементарную ячейку как молекулу, состоящую из f атомов. Акустическая ветвь соответствует смещениям молекулы как целого. Оптическая ветвь описывает колебания атомов друг относительно друга внутри каждой молекулы. Если атомы внутри данной ячейки взаимодействуют друг с другом гораздо сильнее, чем с атомами соседних ячеек, то частоты оптических колебаний будут определяться в основном внутренними силами и окажутся близкими к частотам свободной молекулы. Влияние окружающей решетки при этом будет невелико. Тогда каждая оптическая ветвь будет охватывать только узкую область частот, существенно отделенную от акустических ветвей. Из диаграммы, типа изображенной на фиг. 12, видно, что групповая скорость в такой ветви мала, так что оптические колебания не играют существенной роли в переносе энергии по решетке. Во многих задачах, приводимых в этой книге, вообще не возникает необходимости рассматривать оптические колебания, поэтому — сознательно или бессознательно — можно ограничить понятие «фонон» одними лишь акустическими волнами.

§ 8. Расчет и экспериментальное исследование закона дисперсии для волн решетки

В предыдущих параграфах была рассмотрена общая теория колебаний решетки и были выявлены все существенные свойства фононов. Тем самым была дана теоретическая основа для всех дальнейших рассу-

ний. Но если потребуется вычислить, скажем, теплопроводность алмаза, то одних абстрактных формул окажется недостаточно; нужно подставить в формулы значения некоторых величин и связать их с наблюдаемыми характеристиками кристаллического углерода. Оставшиеся параграфы этой главы мы посвятим изучению теоретических и экспериментальных методов, позволяющих исследовать колебательный спектр различных веществ.

Прежде всего напрашивается прямой подход. Если известны силы взаимодействия между отдельными атомами, то можно написать потенциальную энергию всего кристалла и затем последовательно применять теорию. По-видимому, так можно поступать в двух случаях, когда мы имеем дело с *ионными* или *молекулярными* кристаллами. В первом случае в игре участвуют силы двух типов: обычные электростатические силы притяжения между ионами и силы отталкивания между замкнутыми электронными оболочками. Последние силы можно оценить независимым образом и получить тем самым согласованные выражения для энергии связи и для упругих констант (см. Борн и Хуан [78], Лейбфрид [390]). Для некоторых ионных кристаллов был проведен подробный расчет частот и получено хорошее согласие с измеренными значениями удельной теплоемкости (см. Лиддей и Герпфельд [415], Келлерман [321, 322], Иона [281], Фолди [171], Сэйер и Бивер [566]). Расчет несколько затруднителен из-за наличия дальнедействующих кулоновских сил, которые надо рассматривать специальными методами.

Простейшим примером *молекулярных кристаллов*, атомы (или молекулы) в которых связаны ван-дер-ваальсовыми силами, служат *инертные газы в твердом состоянии*. По-видимому, полный расчет спектра колебаний в таких (теоретически идеальных) кристаллах пока отсутствует, но некоторые свойства спектра обсуждались в связи с задачами о теплоемкости, устойчивости решетки, нулевой энергии и т. д. (Домб и Сэлтер [137], Сэлтер [564], Бэррон и Домб [27], Бэррон [26]). К сожалению, простота структуры «компенсируется» здесь трудностью получения хороших монокристаллов, с которыми можно было бы экспериментировать.

При рассмотрении *ковалентных кристаллов*, ярким примером которых является алмаз, возникают трудности с оценкой межатомных силовых постоянных. В ковалентных кристаллах межатомные силы нельзя считать *центральными*. Связи здесь являются направленными, вследствие чего сопротивление силам сдвига особенно трудно вычислять. Это ясно видно из того факта, что для таких веществ не выполняются *соотношения Коши*, связывающие упругие константы в случае центральных сил.

Однако разумно предположить, что межатомные силы в таких кристаллах являются *локальными*, т. е. действуют между ближайшими соседями или, возможно, следующими за ними соседями в решетке¹⁾. Число независимых компонент тензора $G_{\alpha\beta\gamma}$ ($\hbar$) можно существенно понизить, принимая во внимание соображения симметрии кристалла, а также то обстоятельство, что силы должны оставлять решетку в равновесии. Из таблицы, приведенной Лейбфридом [390], видно, что, например, для простой кубической решетки число независимых коэффициентов для взаимодействия в направлении $[111]$ равно всего семи. Это позволяет выбрать несколько наиболее важных *силовых постоянных* в соответствии с макроскопическими упругими свойствами и провести расчеты теплоемкости и т. д., используя еще одну или, может быть, две постоянные как подгоночные параметры. Таким путем было получено прекрасное совпаде-

¹⁾ Это предположение не так очевидно, как кажется. Как было показано К. Б. Толпыго [2*], учет дальнедействующих сил в кристаллах типа алмаза приводит к ряду новых результатов. — *Прим. ред.*

ние с опытом для алмаза, кремния и германия (Смит [614], Хси [269]). Расчет проводился в предположении нецентральных сил для ближайших соседей, но с центральными силами для следующих соседей.

Наибольшие принципиальные трудности представляют решетки металлов. Известно, что соотношения Коши в них, как правило, не выполняются, и есть основания полагать, что главная причина этого — в электронах проводимости, которые образуют газ, мало реагирующий на большинство деформаций, но резко сопротивляющийся сжатию благодаря эффектам, связанным с принципом Паули. После предварительных попыток обойтись только центральными силами (Файн [168], Хаустон [263], Лейтон [394]) пришлось различными способами учитывать наличие электронного газа (Бауэр [29], Лейбфрид и Брениг [391], де Лонэ [382 — 384], Бхатиа [49], Бхатиа и Гортон [50]). Однако разделение сил на «силы взаимодействия между ионами» и «силы в электронном газе», которое подразумевается в этих статьях, несколько произвольно и ни в коем случае не строго.

Это все, что касается попыток получить *a priori* сведения о свойствах решетки. Плодотворным методом, который сейчас начинает применяться, является экспериментальное изучение колебаний решетки по взаимодействию их с каким-нибудь излучением. Пусть на кристалл падают монохроматические плоские волны какой-нибудь природы, например электромагнитные волны, видимый свет, рентгеновские лучи и т. д., или пучок частиц, например электронов или нейтронов. Представим такую волну в виде:

$$\Psi_{\mathbf{K}} = \exp i \{ \omega t + \mathbf{K} \cdot \mathbf{r} \}, \quad (1.8.1)$$

где $\mathbf{K}$ — волновой вектор, ω — частота.

Из-за периодической структуры кристалла возникает *дифракция*, определяемая условиями

$$\omega' = \omega, \quad (1.8.2)$$

$$\mathbf{K}' = \mathbf{K} + \mathbf{g}, \quad (1.8.3)$$

где ω' и $\mathbf{K}'$ — частота и волновой вектор дифракционного пучка. Свойства решетки отражаются в этих соотношениях через векторы обратной решетки $\mathbf{g}$.

Условие (1.8.2) возникает просто из-за того, что если считать решетку находящейся как бы в равновесии, то частота ω определяет только временные зависимости в волне. Оно означает также, что волна рассеивается с сохранением энергии $\hbar\omega$.

Второе условие (1.8.3) возникает в результате интерференции волн, когерентно рассеянных периодически расположенными атомами кристаллической решетки. Это легко усмотреть, считая, что волны рассеиваются на потенциале $\mathcal{V}(\mathbf{r})$, определенном в каждой точке кристалла. Функция $\mathcal{V}(\mathbf{r})$ обладает периодичностью решетки, т. е.

$$\mathcal{V}(\mathbf{r} - \mathbf{l}) = \mathcal{V}(\mathbf{r}). \quad (1.8.4)$$

Любой процесс рассеяния описывается матричным элементом, содержащим член

$$\int_V \Psi_{\mathbf{K}'}^* \mathcal{V}(\mathbf{r}) \Psi_{\mathbf{K}} d\mathbf{r} = \int_V e^{-i\mathbf{K}' \cdot \mathbf{r}} \mathcal{V}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r}. \quad (1.8.5)$$

Умножая и деля на $\exp i(\mathbf{K} - \mathbf{K}') \cdot \mathbf{l}$, можно выразить интеграл в правой части (1.8.5) через сумму интегралов по отдельным ячейкам. Мы получим

$$\sum_{\substack{l\text{-я} \\ \text{ячейка}}} \int e^{-i\mathbf{K}' \cdot (\mathbf{r}-\mathbf{l})} \mathcal{V}(\mathbf{r}-\mathbf{l}) e^{i\mathbf{K} \cdot (\mathbf{r}-\mathbf{l})} d\mathbf{r} \cdot e^{i(\mathbf{K}-\mathbf{K}') \cdot \mathbf{l}} = \\ = \mathcal{V}_{\mathbf{K}\mathbf{K}'} \sum_{\mathbf{l}} e^{i(\mathbf{K}-\mathbf{K}') \cdot \mathbf{l}}, \quad (1.8.6)$$

так как в силу (1.8.4) интегралы по всем ячейкам одинаковы. Согласно равенству (1.5.16), сумма по $\mathbf{l}$ исчезает, если только не выполняется условие (1.8.3).

Пусть теперь в решетке имеется фонов с волновым вектором $\mathbf{q}$. Тогда к потенциалу $\mathcal{V}(\mathbf{r})$ нужно добавить член, пропорциональный смещению атома в $\mathbf{l}$ -й ячейке из положения равновесия

$$\mathcal{V}'(\mathbf{r}) = \mathcal{A}(\mathbf{r}-\mathbf{l}) \cdot \mathbf{y}_l, \quad (1.8.7)$$

где вектор $\mathbf{r}$ принадлежит $\mathbf{l}$ -й ячейке.

Подставляя сюда вектор смещения, выраженный через нормальные координаты, и опуская несущественные множители, получаем (как легко убедиться, используя методы § 6 настоящей главы)

$$\mathcal{V}'(\mathbf{r}) \sim \mathcal{A}(\mathbf{r}-\mathbf{l}) \cdot \mathbf{y}_q e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{l}} \sim \mathcal{A}(\mathbf{r}-\mathbf{l}) \cdot (\mathbf{a}_q + \mathbf{a}_q^*) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{l}}. \quad (1.8.8)$$

При вычислении матричных элементов рассеяния на этом потенциале необходимо явно учесть возможность поглощения и испускания фононов, так как средние значения операторов $\mathbf{a}_q$ и $\mathbf{a}_q^*$ в любом состоянии с заданным числом фононов равны нулю. Единственные матричные элементы $\mathbf{a}_q$ и $\mathbf{a}_q^*$, которые отличны от нуля, связывают состояния, отличающиеся на один фонов. Таким образом, надо рассматривать процессы рассеяния, определяемые матричными элементами вида

$$\begin{aligned} \langle n_q | \int \Psi_{\mathbf{K}'}^* \mathcal{V}'(\mathbf{r}) \Psi_{\mathbf{K}} d\mathbf{r} | n_q \pm 1 \rangle &\sim \\ &\sim \left\{ \frac{\sqrt{n_q + 1}}{\sqrt{n_q}} \right\} \cdot \int_V e^{-i\mathbf{K}' \cdot \mathbf{r}} \mathcal{A}(\mathbf{r}-\mathbf{l}) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{l}} e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} = \\ &= \left\{ \frac{\sqrt{n_q + 1}}{\sqrt{n_q}} \right\} \cdot \sum_{\mathbf{l}} e^{i(\mathbf{K}-\mathbf{K}'-\mathbf{q}) \cdot \mathbf{l}} \int_{\substack{l\text{-я} \\ \text{ячейка}}} \mathcal{A}(\mathbf{r}-\mathbf{l}) e^{i(\mathbf{K}-\mathbf{K}') \cdot (\mathbf{r}-\mathbf{l})} d\mathbf{r} = \\ &= \left\{ \frac{\sqrt{n_q + 1}}{\sqrt{n_q}} \right\} \cdot \mathcal{A}_{\mathbf{K}\mathbf{K}'} \cdot \sum_{\mathbf{l}} e^{i(\mathbf{K}-\mathbf{K}'-\mathbf{q}) \cdot \mathbf{l}}. \end{aligned} \quad (1.8.9)$$

Выражение (1.8.9) обращается в нуль, если только не выполняется условие

$$\mathbf{K} - \mathbf{K}' - \mathbf{q} = \mathbf{g}. \quad (1.8.10)$$

Поскольку процесс рассеяния связан с возникновением или исчезновением фонов, закон сохранения энергии примет вид

$$\hbar\omega' = \hbar\omega \pm \hbar\nu_q, \quad (1.8.11)$$

откуда следует, что квант излучения отдает или поглощает энергию фонов.

Амплитуда такого *неупругого* рассеяния зависит от различных причин, например от изменения рассеивающего потенциала при смещении атома, от относительной поляризации фонов и излучения и т. д. Мы можем,

измеряя величины K' и ω' для каждого такого процесса и пользуясь равенствами (1.8.10) и (1.8.11), найти значения q и v_q для соответствующего фонона и, следовательно, восстановить закон дисперсии для данного типа колебаний решетки.

Попытка полностью рассмотреть теорию неупругой дифракции или подробно описать экспериментальную методику завела бы нас слишком далеко. Мы ограничимся лишь общим рассмотрением эффективности различных методов исследования колебаний решетки. Обычно используют три типа излучения.

Дифракция нейтронов, рассмотренная в обзоре Шалла и Уоллэна [589], дает в принципе наиболее полную информацию о решетке. Чтобы получить пучки, у которых длина волны Де-Бройля сравнима с постоянной решетки, нужно использовать тепловые нейтроны. Тогда изменение энергии (1.8.11) за счет поглощения или испускания фононов оказывается величиной того же порядка, что и энергия самого нейтрона, и, следовательно, легко улавливается. Опыты Брокхауза и Стюарта [89, 90] показывают, что таким путем можно получить весь закон дисперсии.

При *дифракции рентгеновских лучей* неупругое рассеяние гораздо более интенсивно, но энергия падающих фотонов столь велика (порядка нескольких киловольт), что потери энергии в решетке неощутимы. Как показал Джемс (1948 г.), интенсивность рассеяния с изменением волнового вектора от K до K' за счет взаимодействия с колебаниями решетки с волновым вектором q и вектором поляризации e_q пропорциональна

$$\frac{\bar{\mathcal{E}}_q}{v_q^2} \{ (K' - K) \cdot e_q \}^2.$$

Здесь $\bar{\mathcal{E}}_q$ — средняя тепловая энергия колебания типа q (при высоких температурах $\mathcal{E}_q \rightarrow kT$). Вообще говоря, наблюдаемая интенсивность представляется суммой по всем векторам поляризации, но при наблюдении вдоль осей симметрии, где направления поляризации известны, можно выделить отдельные колебания и получить соотношения между v_q и q , хотя бы для этих выделенных направлений.

Таким методом были получены дисперсионные кривые для алюминия (Олмер [485], Уолкер [651]), α -Fe (Кюрэн [122]), β -латуни (Коль, Уоррэн [113]), AgCl (Коль [112]), Zn (Джойнсон [308]) и Cu (Якобсон [282]). Во многих случаях были выполнены расчеты (с различными силовыми постоянными), и даже для металлов удалось получить хорошее согласие с наблюдаемым законом дисперсии в предположении нецентральных локальных сил. Отсюда, по-видимому, вытекает, что в металле нет необходимости рассматривать электронный газ отдельно от движения ионов. Хотя в такой системе и действуют «далекие» кулоновские силы, мы увидим в следующих главах, что электроны, обладая малой массой, успевают экранировать любое изменение электрического заряда. Таким образом, последнее заметно только на расстояниях порядка постоянной решетки. Это означает, что при расчете потенциальной энергии, связанной с данным смещением ионов, нужно учитывать только локальные условия и, следовательно, модель с локальными силами должна быть пригодной.

Видимый свет не может дифрагировать непосредственно на решетке, так как длина волны его слишком велика, т. е. значения K всегда гораздо меньше g (которое порядка постоянной обратной решетки). Тем не менее можно наблюдать некоторые неупругие эффекты, например *комбинационное рассеяние* света, при котором незначительное изменение частоты света, рассеянного кристаллом, оказывается заметным. Поскольку

для большей части колебаний решетки волновой вектор порядка g , процессы, определяемые равенством (1.8.10), могут иметь место, только когда q близко к нулю. При таком комбинационном рассеянии первого порядка акустические колебания не удастся уловить, так как для них предельная частота ν_0 равна нулю, но можно определить частоты оптических колебаний бесконечной длины волны. Чтобы исследовать основную часть спектра колебаний, надо перейти к рассеянию второго порядка, когда одновременно рождаются (или поглощаются) два фонона. В этом случае мы будем иметь два волновых вектора решетки, которые в сумме дадут малую добавку к K . Экспериментальные данные можно представить, строя диаграмму интенсивности в зависимости от сдвига частот. К сожалению, результат здесь представляется суммой многих сложных членов, и его не удастся непосредственно интерпретировать с помощью простых дисперсионных кривых. Подробный анализ этого вопроса дан, например, в книге Борна и Хуана [78]¹⁾.

§ 9. Теплоемкость решетки и спектр частот

Давно известно одно свойство колебаний решетки: они дают вклад в *теплоемкость* твердого тела. Последнюю легко измерить, и соответствующие данные до настоящего времени были едва ли не единственным источником информации о колебаниях решетки. Посмотрим, что они могут дать нам.

Будем рассматривать твердое тело как совокупность $3NV$ независимых гармонических осцилляторов, по одному на каждое нормальное колебание. Каждый осциллятор может находиться на том или ином возбужденном уровне. Иначе говоря, фононы подчиняются статистике Бозе — Эйнштейна, и на данном энергетическом уровне может находиться любое число их. Равновесное число фононов в данном состоянии q, p дается функцией *распределения Бозе — Эйнштейна*

$$\bar{n}_{q,p} = \left\{ \exp \frac{\hbar \nu_{q,p}}{kT} - 1 \right\}^{-1}. \quad (1.9.1)$$

Средняя энергия частиц в этом состоянии (отсчитанная от нулевой энергии) есть

$$\bar{\mathcal{E}}_{q,p} = \bar{n}_{q,p} \cdot \hbar \nu_{q,p}. \quad (1.9.2)$$

Тогда полная термодинамическая средняя энергия системы дается формулой

$$\mathcal{E} = \sum_{q,p} \frac{\hbar \nu_{q,p}}{\exp(\hbar \nu_{q,p} / kT) - 1}, \quad (1.9.3)$$

откуда для теплоемкости при постоянном объеме мы получаем

$$C = \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T} = \frac{1}{V k T^2} \sum_{q,p} \frac{(\hbar \nu_{q,p})^2 \exp(\hbar \nu_{q,p} / kT)}{\{\exp(\hbar \nu_{q,p} / kT) - 1\}^2}. \quad (1.9.4)$$

Заметим теперь, что в обратном пространстве плотность точек, соответствующих допустимым значениям q , очень велика. Если выбрать достаточно большой объем кристалла, то дискретный набор точек можно заметить непрерывным; тогда сумма по q превратится в интеграл²⁾, т. е.

1) См. также [3*]. — Прим. ред.

2) Мы будем пользоваться обозначением $\int \dots dq$, чтобы представить в виде интеграла предел суммы $\sum_q$ по всем точкам в зоне Бриллюэна, соответствующим допусти-

$$C = \frac{1}{V k T^2} \sum_p \int \frac{(\hbar \nu_{q,p})^2 \exp(\hbar \nu_{q,p} / kT)}{\{\exp(\hbar \nu_{q,p} / kT) - 1\}^2} d\mathbf{q}. \quad (1.9.5)$$

Рассматривая этот интеграл или сумму, которую он представляет, мы обнаруживаем, что от переменной интегрирования в нем зависит только частота $\nu_{q,p}$. Поэтому можно собрать воедино все колебания с данной частотой и учесть их вклад в интеграл просто путем умножения на занятый ими объем обратного пространства. Другими словами, будем рассматривать ν как новую переменную интегрирования. Принимая во внимание, что в зоне имеется точно NV значений $\mathbf{q}$, можем написать

$$C = Nk \sum_p \int_0^\infty \frac{(\hbar \nu / kT)^2 \exp(\hbar \nu / kT)}{\{\exp(\hbar \nu / kT) - 1\}^2} \mathcal{D}_p(\nu) d\nu, \quad (1.9.6)$$

где $\mathcal{D}_p(\nu)$ — доля всех фононов p -й ветви с частотой в интервале от ν до $\nu + d\nu$. Выражения такого вида мы будем называть *распределением частот (функцией распределения)*, или *спектром частот* данной ветви колебаний. Ясно, что теплоемкость зависит только от полного *распределения частот* в твердом теле, $\mathcal{D}(\nu) = \sum_p \mathcal{D}_p(\nu)$, а не от каких-либо иных свойств колебаний решетки. Для краткости мы будем часто называть эту функцию *спектром решетки*.

Ввиду важной роли теплоемкости функция $\mathcal{D}(\nu)$ неоднократно рассматривалась. Почти все теоретические расчеты, на которые мы ссылались в предыдущих параграфах, имели это одной из своих задач, и мерой правильности вычислений являлась точность, с которой предсказывался температурный ход теплоемкости. Чтобы показать, с какими функциями здесь имеют дело, приведем на фиг. 14 и 15 рассчитанные Уолкером [651] распределения для различных ветвей и полный спектр для Al. Эти графики иллюстрируют главные особенности всех таких спектров.

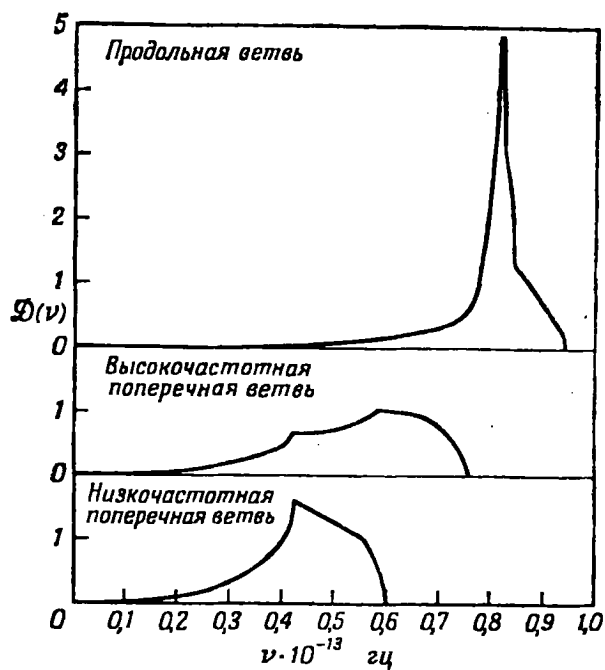
Заметим, что различные ветви спектра вносят главный вклад в существенно различные области частот. Продольная ветвь имеет острый максимум в области высоких частот, в то время как поперечные ветви более размазаны и перекрываются. Их сумма ведет себя очень нерегулярно, и ее не удается изобразить никакой явной функцией простого вида.

Графики, типа представленных на фиг. 14 и 15, можно построить только путем решения секулярного уравнения в огромном числе точек обратного пространства и вычисления частот в различных узких интервалах. Подобные расчеты ранее требовали огромной затраты труда, и только недавно стало возможным использовать для них электронные вычислительные машины. Были испытаны различные приближенные методы. Например, пытались выполнять расчеты лишь для некоторых особых направлений с последующей интерполяцией (Хаустон [263]) или изготавливали гипсовые модели поверхностей постоянной частоты (Лейтон [394]). Эти

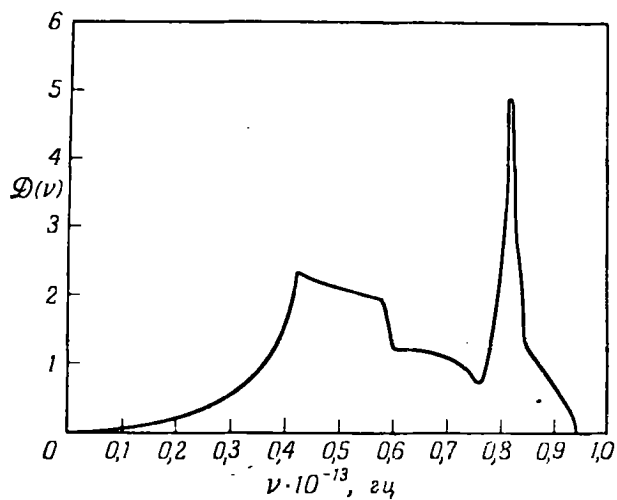
мым значениям q . При явном вычислении такого выражения для плотности допустимых точек в обратном пространстве надо брать значение $V/8\pi^3$. При этом, дабы показать, что вычисление должно проводиться согласно стандартным правилам, будет явно использоваться знак тройного интеграла. Так, например,

$$C = \frac{1}{V k T^2} \sum_p \frac{V}{8\pi^3} \iiint \frac{(\hbar \nu_{q,p}/kT)^2 \exp(\hbar \nu_{q,p}/kT)}{\{\exp(\hbar \nu_{q,p}/kT) - 1\}^2} dq_1 dq_2 dq_3.$$

Это соглашение помогает избежать лишних степеней $V/8\pi^3$ в общих формулах.



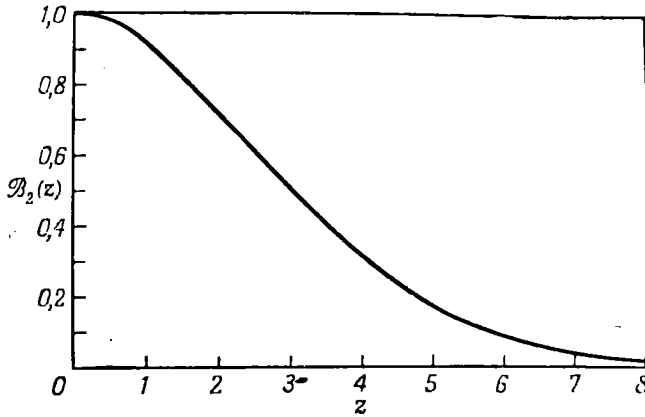
Ф и г. 14. Спектр частот для различных поляризационных ветвей в Al (Уолкер [651]).



Ф и г. 15. Полный спектр колебаний решетки Al (Уолкер [651]).

методы хотя и пригодны для предсказания теплоемкости, но не передают некоторых тонких деталей на кривых распределения (Боуэрс и Розеншток [83], Накамура [479]).

Плавные кривые имеют в некоторых точках разрыв производной. Это обстоятельство не связано ни с какими аппроксимациями. Начиная с работ Монтролла [451], который выразил точный спектр плоской решетки



Ф и г. 16. Функция $B_2(z) = \frac{z^2 e^z}{(e^z - 1)^2}$.

через эллиптические интегралы, многими авторами были рассмотрены различные другие двух- и трехмерные модели и были получены аналитические формулы для спектра решетки (Смоллет (1952 г.), Розеншток Г.Б. и Ньюэлл [558], Розеншток Г.Б. и Розеншток Г.М. [559], Ньюэлл [481], Розеншток Г. Б. [557]). Хотя эти расчеты далеки от реальных кристаллов, все они показывают существование *критических точек* у функции распределения. Появление этих точек не связано с выбором той или иной частной модели, равно как и с предположениями относительно силовых постоянных и т. д., — это существенный результат всех расчетов. Ван Хов [643] доказал топологическими методами, что всегда должно существовать некоторое число критических точек, возникающих из-за обращения в нуль градиента $v_{q,p}$ как функции q в некоторых точках обратного пространства. Однако в трехмерном случае это приводит только к разрыву касательной, но не дает бесконечностей.

Существует красивая теорема, принадлежащая Монтроллу [449, 450, 452] и устанавливающая связь между моментами функции распределения частот и следами различных степеней матрицы, входящей в уравнения (1.6.13). Хотя с ее помощью и не удается построить весь спектр вследствие существования критических точек, однако она может быть полезна для расчета различных термодинамических свойств без предварительного вычисления всех частот (Домб и Сэлтер [137]).

Интеграл в формуле (1.9.6) для теплоемкости включает в себя, помимо спектра решетки, еще множитель, связанный с распределением Бозе — Эйнштейна. Функция

$$B_2(z) = \frac{z^2 e^z}{(e^z - 1)^2} \quad (1.9.7)$$

изображена на фиг. 16; ее аргумент есть

$$z = \frac{\hbar \nu}{kT}. \quad (1.9.8)$$

Рассмотрим случай высоких температур. Пусть ν_m — максимальная частота колебаний; если $kT \gg \hbar\nu_m$, то для всех значений ν в области интегрирования $\hbar\nu < \hbar\nu_m \ll kT$, т. е. $z \ll 1$. Но при этих значениях z функция $\mathcal{B}_2(z)$ почти равна единице и ее можно вынести за знак интеграла. Таким образом,

$$C \rightarrow Nk \sum_p \int_0^{\nu_m} \mathcal{D}_p(\nu) d\nu = 3Nk. \quad (1.9.9)$$

Мы получаем здесь известный классический закон *Дюлонга и Пти*, согласно которому *атомная теплоемкость* всех твердых тел при высоких температурах стремится к одному и тому же значению. Мы можем получить тот же результат, рассматривая каждый из N атомов как независимый классический гармонический осциллятор с теплоемкостью $3k$.

Как видно из графика, функция $\mathcal{B}_2(z)$ монотонно убывает от единицы при $z = 0$ до нуля при $z \approx 10$. Это показывает, что вклад колебаний данного типа зависит от температуры. При $\hbar\nu > 10 kT$ не будет практически никакого вклада; эти осцилляторы «заморожены» в основном состоянии. Рассматривая интеграл (1.9.6), видим, что при понижении температуры функция $\mathcal{B}_2(\hbar\nu/kT)$ приближается к оси абсцисс, так что высокие частоты дают все меньший вклад в интеграл. Теплоемкость должна, конечно, убывать с понижением температуры, но заметный вклад в нее происходит все же от столь широкого интервала частот, а функция $\mathcal{B}_2(z)$ убывает так плавно, что особенности спектра — острые пики и глубокие провалы — дают едва различимые следы на температурной кривой теплоемкости. Поэтому практически невозможно обратить интегральное соотношение (1.9.6) с целью определить вид функции $\mathcal{D}(\nu)$ из измерений теплоемкости¹⁾.

Нам осталось рассмотреть еще один важный результат. Как уже отмечалось, всегда существуют три акустические ветви спектра, для которых $\nu_q \rightarrow 0$ вместе с $q \rightarrow 0$. При достаточно низких температурах все другие виды колебаний «заморожены». Но эти низкочастотные акустические колебания представляют собой, в сущности, упругие волны, и, следовательно, $\nu_q \sim q$. Коль скоро допустимые значения q распределены в обратном пространстве с равномерной плотностью, число колебаний с волновым числом в интервале от q до $q + dq$ должно быть пропорционально $q^2 dq$, т. е.

$$\mathcal{D}_p(\nu) \sim \nu^2 d\nu. \quad (1.9.10)$$

Подставляя это выражение в (1.9.6), получаем при низких температурах

$$C \sim T^3. \quad (1.9.11)$$

Это есть *закон Дебая* для теплоемкости, приближенно справедливый для большинства веществ при достаточно низких температурах.

Интересно, что существует единственное вещество, которое составляет исключение. Его теплоемкость оказывается пропорциональной T^2 при низких температурах (Де Сорбо и Тайлер [130], Бергенлид, Хилл, Уэбб и Уилкс [33]). Это — графит, который имеет слоистую структуру (см. фиг. 48) с очень слабым взаимодействием между слоями. В качестве грубой модели его удобно рассматривать двумерную (плоскую) решетку, в которой, естественно, волновые векторы равномерно распределены в двумерном обратном пространстве. Распределение низкочастотных колебаний здесь становится пропорциональным $\nu d\nu$, что, очевидно, приводит к зако-

¹⁾ В связи с этим см. также работу [4*]. — Прим. ред.

ну T^2 . Полная теория более сложна, но общая интерпретация явно правительна (Коматсу и Нагамия [361], Гэрни [228], Крумхансл и Брукс [370], Хобсон и Ниренбург [258], Розеншток [556], Нагамия и Коматсу [477], Коматсу [360], Ньюэлл [482], Иошимори и Китано [679].)

§ 10. Колебания упругого континуума

Главный вывод из общей теории колебаний кристаллической решетки состоит в том, что она невероятно сложна в своих деталях. Полный спектр частот колебаний решетки характеризует данное вещество и не может быть описан одной простой функцией. Это затрудняет исследование других свойств твердого тела. Например, при точном вычислении теплоемкости приходится, в конце концов, применять численное интегрирование по всей первой зоне Бриллюэна. Поэтому очень полезно построить упрощенную модель колебаний решетки, которая характеризовалась бы несколькими параметрами и сохранила бы существенные особенности системы. При этом можно пойти и на известную потерю точности. Тогда можно будет развить теорию, дающую, например, явную формулу для электропроводности, содержащую эти параметры. Качественная оценка для различных веществ может служить проверкой теории не хуже, чем количественное согласие для одного вещества, и требует значительно меньшей затраты труда. Такая распространенная величина, как *температура Дебая*, является параметром такого типа, и с ее помощью мы попытаемся отразить все динамические особенности решетки данного вещества.

Различные приближения, которые будут обсуждаться в следующем параграфе, основаны на динамике упругого континуума. Мы уже несколько раз отмечали, что низкочастотные акустические колебания представляют собой обычные упругие волны. Сейчас мы рассмотрим теорию колебаний упругого континуума как таковую, стараясь по возможности не уклоняться от динамики решетки.

Основное положение классической теории упругости заключается в том, что плотность потенциальной энергии в любой точке тела есть квадратичная функция локальной деформации. В общем виде можно записать

$$\mathcal{V} = \frac{1}{2} \iiint \frac{\partial \mathbf{y}}{\partial \mathbf{r}} : \mathbf{G} : \frac{\partial \mathbf{y}}{\partial \mathbf{r}} d^3r. \quad (1.10.1)$$

В сплошной среде координата точки задается вектором $\mathbf{r}$. Вектор $\mathbf{y}$ ($\mathbf{r}$) описывает отклонения от некоторой стандартной равновесной конфигурации в данной точке. Компоненты тензора $\partial \mathbf{y} / \partial \mathbf{r}$ описывают изменение компонент смещений в различных направлениях. Иначе говоря, это есть компоненты тензора *упругой деформации*. Декартовы компоненты тензора четвертого ранга $\mathbf{G}$ представляют собой различные *модули упругости*; мы будем считать их постоянными¹⁾. Сравнение с формулой (1.4.3) показы-

¹⁾ Чтобы установить связь с обычным формализмом теории упругости, заметим, что подынтегральное выражение в (1.10.1) можно записать в обозначениях Фогта

$$\sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \frac{\partial y^\alpha}{\partial r^\beta} G_{\alpha\gamma}^{\beta\delta} \frac{\partial y^\gamma}{\partial r^\delta} = \sum_{i,j=1\dots 6} c_{ij} e_i e_j, \quad (1.10.1a)$$

где $G_{11}^{11} = c_{11}$... — модули упругости, а $e_i = \partial y^1 / \partial r^1$, ... — компоненты тензора деформации.

вает, что тензор $\mathbf{G}$ связан с тензором межатомных силовых постоянных $\mathbf{G}_l$, $\mathbf{b}$; $\mathbf{r}$, $\mathbf{r}'$, но имеет большое преимущество по сравнению с последним, ибо компоненты его можно непосредственно измерить.

Скорость движения среды удобнее всего описывать, задавая импульс $\mathbf{p}(\mathbf{r})$ в каждой точке $\mathbf{r}$. Кинетическая энергия равна

$$\mathcal{T} = \frac{1}{2} \iiint \mathfrak{D}_0^{-1} \mathbf{p}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{p}(\mathbf{r}) d^3r, \quad (1.10.2)$$

где $\mathfrak{D}_0$ — равновесная плотность вещества. Переменные $\mathbf{p}$ и $\mathbf{p}$, взятые в одной точке среды, являются канонически сопряженными, так же как и в случае решетки. На языке теории поля мы вводим соотношения коммутации [см. (1.3.7) и (1.4.4)]

$$[\mathbf{p}(\mathbf{r}), \mathbf{p}(\mathbf{r}')] = i\hbar \cdot \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \cdot \mathbf{I}, \quad (1.10.3)$$

где $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ — трехмерная δ -функция Дирака.

Разложим операторы $\mathbf{p}(\mathbf{r})$ и $\mathbf{p}(\mathbf{r})$ в ряд Фурье

$$\mathbf{p}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{q}} \mathfrak{Y}_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}, \quad \mathbf{p}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{q}} \mathfrak{P}_{\mathbf{q}} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}, \quad (1.10.4)$$

где коэффициенты Фурье $\mathfrak{Y}_{\mathbf{q}}$ и $\mathfrak{P}_{\mathbf{q}}$ суть новые операторы. Возможные значения $\mathbf{q}$ определяются обычными периодическими граничными условиями [см. (1.4.6)]. Выбрав такой же образец, как в теории кристаллической решетки, мы получим тот же самый набор возможных значений $\mathbf{q}$ (1.5.7), хотя теперь мы не предполагаем наличия какой-либо структуры и не вводим понятия обратной решетки.

Подставим (1.10.4) в (1.10.1) и в (1.10.2) и воспользуемся теоремой Фурье

$$\frac{1}{V} \iiint e^{i(\mathbf{q}-\mathbf{q}') \cdot \mathbf{r}} d^3r = \delta_{\mathbf{q}\mathbf{q}'}, \quad (1.10.5)$$

представляющей собой аналог равенства (1.5.16) в случае сплошной среды. Тогда гамильтониан примет вид

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = \mathcal{T} + \mathcal{V} &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} \left\{ \mathfrak{D}_0^{-1} \mathfrak{P}_{\mathbf{q}} \cdot \mathfrak{P}_{-\mathbf{q}} + \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \mathfrak{Y}_{\mathbf{q}}^{\alpha} (q^{\beta} G_{\alpha\delta}^{\beta\gamma} q^{\gamma}) \mathfrak{Y}_{-\mathbf{q}}^{\delta} \right\} = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} \left\{ \mathfrak{D}_0^{-1} \mathfrak{P}_{\mathbf{q}} \cdot \mathfrak{P}_{\mathbf{q}}^* + \mathfrak{Y}_{\mathbf{q}} \cdot \mathbf{E}(\mathbf{q}) \cdot \mathfrak{Y}_{\mathbf{q}}^* \right\}, \end{aligned} \quad (1.10.6)$$

где тензор второго ранга $\mathbf{E}(\mathbf{q})$ определяется вторым слагаемым в первой строке.

Легко показать, что величины $\mathfrak{Y}_{\mathbf{q}}$ и $\mathfrak{P}_{\mathbf{q}}$ суть канонически сопряженные динамические переменные или операторы. Дальнейшие преобразования проводятся точно так же, как в § 6 настоящей главы. В частности, надо решить систему уравнений типа (1.6.13), т. е.

$$\{\mathfrak{D}_0^{-1} \mathbf{E}(\mathbf{q}) - v_{\mathbf{q}}^2 \mathbf{I}\} \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{q}} = 0, \quad (1.10.7)$$

для частот $v_{\mathbf{q}}$ и векторов поляризации $\mathbf{e}_{\mathbf{q}}$ различных колебаний.

Однако сплошная среда обладает одним важным свойством, которое значительно упрощает ее рассмотрение по сравнению с решеткой: фазовая скорость любой волны зависит только от направления ее распространения, но не от величины волнового вектора. Это можно показать, рас-

считывая функцию $E(\mathbf{q})$. Действительно, положим $\mathbf{q} = q\mathbf{u}$, где $\mathbf{u}$ — единичный вектор. Получим

$$E(\mathbf{q}) \equiv \mathbf{q} \cdot \mathbf{G} \cdot \mathbf{q} = q^2 (\mathbf{u} \cdot \mathbf{G} \cdot \mathbf{u}) = q^2 C(\theta, \varphi), \quad (1.10.8)$$

где $C(\theta, \varphi)$ — тензор второго ранга, зависящий только от направления $\mathbf{q}$ [т. е. от полярных углов (θ, φ)]. Подставляя (1.10.8) в уравнение (1.10.7) и полагая $v_{\mathbf{q}} = qs$, где s — фазовая скорость, получаем уравнение

$$\{\mathfrak{D}_0^{-1} C(\theta, \varphi) - s^2 \mathbf{I}\} \cdot \mathbf{e} = 0, \quad (1.10.9)$$

не содержащее модуля q .

Отсутствие *дисперсии* в сплошной среде не означает, однако, что волны распространяются *изотропно*. Чтобы решить уравнение (1.10.9), нужно привести тензор $C(\theta, \varphi)$ к главным осям, но этот тензор может быть различным для разных направлений $\mathbf{q}$. Конечно, в любом случае скорость определяется соотношением вида

$$s \sim \sqrt{\frac{C}{\mathfrak{D}_0}}, \quad (1.10.10)$$

т. е. она пропорциональна корню квадратному из отношения модуля упругости к плотности вещества; однако комбинация модулей упругости, которая содержится в C , сложным образом зависит от направления вектора $\mathbf{q}$.

Замечания § 7 настоящей главы, касающиеся различных ветвей спектра и их поляризации, справедливы и для сплошной среды. Так, условия симметрии позволяют определить точки вырождения поперечных колебаний и т. д. Поверхности постоянной частоты, изображенные на фиг. 9, например, вполне могут относиться и к случаю упругих волн; для другой частоты соответствующие поверхности получаются путем сжатия или растяжения.

Мы уже видели, что длинноволновая часть акустического спектра близка к колебаниям упругой среды. Это дает удобный способ установления связи между модулями упругости (компонентами тензора $\mathbf{G}$) и межатомными силовыми постоянными (объединенными в тензор $\mathbf{G}_{\alpha, \beta, \gamma, \delta}$). Чтобы написать это соотношение, надо лишь сравнить фазовые скорости, вычисленные согласно (1.10.7), со скоростями, полученными из (1.6.13), в предельном случае малых q . Этот метод *длинных волн* очень важен в ионных кристаллах, в которых существенную роль играют дальнедействующие электростатические силы. Он позволяет выразить определенные комбинации силовых постоянных через наблюдаемые модули упругости.

§ 11. Теория Дебая и подобные ей аппроксимации

Помимо отсутствия дисперсии, основное различие между сплошной средой и решеткой заключается в отсутствии условий, ограничивающих величину q . Поскольку речь идет о допустимых точках в обратном пространстве, величина q может быть сколь угодно большой. Однако в решетке q может принадлежать только первой зоне Бриллюэна или по крайней мере другому эквивалентному ей объему в обратной решетке. Различие возникает, конечно, потому, что колебания решетки описываются функцией, зависящей от дискретного набора точек, в то время как в случае сплошной среды мы имеем функцию, определенную на континууме. Две волны, которые дают одинаковые смещения в решетке, могут, как показано на фиг. 3, иметь совершенно различные значения в промежуточных

точках, и, следовательно, в сплошной среде им могут соответствовать различные частоты.

Желая описывать решетку с помощью континуальной модели, мы должны учесть это обстоятельство — в противном случае теория потерпит крах в области высоких частот. Естественно наложить на вектор $\mathbf{q}$ в континууме те же условия, что и в решетке, т. е. считать его заключенным в пределах первой зоны Бриллюэна. Однако, интересуясь лишь приближенным описанием динамических свойств, мы можем использовать тот простой результат, что модуль волнового вектора пропорционален частоте. Естественно ввести здесь сферические координаты в $\mathbf{q}$ -пространстве. Это наводит на мысль, что зону Бриллюэна можно было бы аппроксимировать равновеликой сферой, пренебрегая малыми отклонениями от точной полиэдрической формы.

Таким образом, мы приходим к понятию *сферы, или зоны, Дебая*. Она представляет собой сферу радиуса Ω в обратном пространстве, содержащую NV допустимых точек, так что

$$\frac{V}{8\pi^3} \frac{4}{3} \pi \Omega^3 = NV,$$

т. е.

$$\Omega = (6\pi^2 N)^{1/3}. \quad (1.11.1)$$

Радиус Дебая Ω обратно пропорционален корню кубическому из объема элементарной ячейки; выражая его через постоянную решетки a , определенную в § 2 настоящей главы, получаем

$$\Omega = \frac{(6\pi^2)^{1/3}}{a} = \frac{3,898}{a}. \quad (1.11.2)$$

Величина Ω есть волновое число, соответствующее самой короткой длине волны, которая еще может распространяться в решетке. Заметим, что эта длина волны в $(4\pi/3)^{1/3}$ превышает постоянную решетки, т. е. равна $1,612 a$.

Мы развили теорию колебаний упругого континуума, которую можно применять к кристаллической решетке, *обрывая* сверху допустимые значения волнового вектора. Перейдем теперь к рассмотрению теплоемкости такой системы и постараемся получить простые приближенные формулы.

Выше уже отмечалось, что фазовая скорость $s_p(\theta, \varphi)$ волн с данной поляризацией p зависит от полярных углов (θ, φ) волнового вектора. Интеграл по зоне в выражении (1.9.5) превращается теперь в интеграл по углам и по радиальной переменной, т. е.

$$C \approx \frac{1}{kT^2} \cdot \frac{V}{8\pi^3} \sum_p \int_0^\Omega \int \frac{\{\hbar q s_p(\theta, \varphi)\}^2 \exp\{\hbar q s_p(\theta, \varphi)/kT\}}{[\exp\{\hbar q s_p(\theta, \varphi)/kT\} - 1]^2} \cdot q^2 dq d\Omega, \quad (1.11.3)$$

где $d\Omega$ — элемент телесного угла в направлении (θ, φ) .

Вид этой формулы можно существенно упростить, если, как и в формуле (1.9.8), ввести переменную z в показатель экспоненциальных функций. Переменная q тогда выражается через z , причем верхний предел интеграла по z равен

$$z = \frac{\hbar q s_p(\theta, \varphi)}{kT} \leq \frac{\hbar \Omega s_p(\theta, \varphi)}{kT} = \frac{\Theta_p(\theta, \varphi)}{T}. \quad (1.11.4)$$

В этой формуле введен параметр $\Theta_p(\theta, \varphi)$. Он имеет размерность температуры, так как $k\Theta_p(\theta, \varphi)$ есть максимальная возможная энергия фона

с поляризацией p и с направлением распространения (θ, φ) . Таким образом, мы имеем

$$C \approx Nk \sum_p \frac{3}{4\pi} \int_{\Omega} \left\{ \frac{T}{\Theta_p(\theta, \varphi)} \right\}^3 \int_0^{\Theta_p(\theta, \varphi)/T} \frac{z^4 e^z}{(e^z - 1)^2} dz d\Omega. \quad (1.11.5)$$

Это выражение почти так же сложно, как и точная формула, но зато оно содержит только макроскопические упругие константы вещества и не содержит никаких межатомных силовых постоянных.

Для дальнейшего упрощения потребуются еще некоторые аппроксимации. Первый и очевидный шаг состоит в пренебрежении анизотропией кристалла и в предположении, что все волны с данной поляризацией имеют одну и ту же фазовую скорость. Это эквивалентно утверждению, что $\Theta_p(\theta, \varphi)$ не зависит от (θ, φ) ; тогда равенство (1.11.5) принимает вид

$$C \approx 3Nk \sum_p \left(\frac{T}{\Theta_p} \right)^3 \int_0^{\Theta_p/T} \frac{z^4 e^z}{(e^z - 1)^2} dz. \quad (1.11.6)$$

Остается еще три параметра, что делает «подгонку» кривой под экспериментальные точки довольно трудоемкой. Попробуем ввести еще одну аппроксимацию, считая, что Θ_p не зависит и от поляризации. Тогда остается единственный параметр Θ и мы получаем

$$C \approx 3Nk \cdot 3 \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3 \int_0^{\Theta/T} \frac{z^4 e^z}{(e^z - 1)^2} dz. \quad (1.11.7)$$

Это знаменитая *формула Дебая*. При высоких температурах, когда в интеграле существенны только малые значения z , правая часть (1.11.7) стремится к $3Nk$. При промежуточных температурах интеграл можно взять численно с помощью разложения в ряд (Вильсон [672]). Этот интеграл равен $\mathcal{Y}_4(\Theta/T)$, т. е. представляет собой частный случай функций

$$\mathcal{Y}_n(x) \equiv \int_0^x \frac{z^n e^z}{(e^z - 1)^2} dz. \quad (1.11.8)$$

При низких температурах верхний предел практически бесконечен, и интеграл стремится к $4\pi^4/15$, что приводит к типичному закону T^3 (см. § 9 настоящей главы). Таблицы *функций Дебая*, $C/3Nk$, определяемых формулой (1.11.7), приведены в справочнике Ландольта — Бернштейна [380].

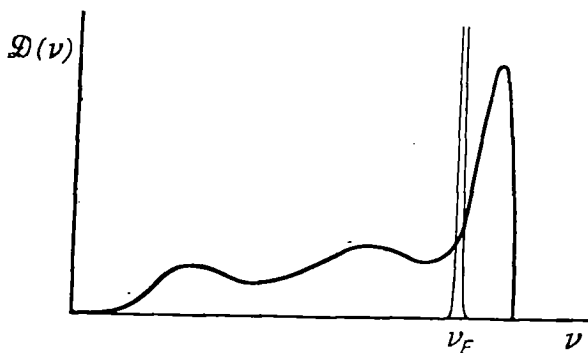
Формулы (1.11.5)–(1.11.7) были приведены потому, что каждая из них соответствует различным приближенным моделям колебаний решетки. Их можно использовать и в других разделах теории твердого тела. Зная точное решение, можно исследовать отдельные модели и выявить их преимущества и недостатки. Данная ниже классификация, хотя и не является исчерпывающей, все же охватывает основные теории, от простейших до наиболее сложных. Теплоемкости уделяется особое внимание потому, что это отражает огромные усилия, прилагавшиеся в этом разделе динамики решетки. Именно при изучении теплоемкости было выяснено, насколько хорошо каждая модель аппроксимирует истинный спектр частот.

а. Модель Эйнштейна. Каждый атом или молекула рассматриваются как частицы, колеблющиеся в среднем поле своих соседей, так, как если бы последние находились в равновесии. Это была исторически первая попытка построить квантовую теорию теплоемкости твердого тела (Эйнштейн [147]).

Все частицы здесь колеблются с одинаковой частотой ν_E . Система имеет $3N\nu_E$ степеней свободы, поэтому существует такое же число независимых осцилляторов, каждый с частотой ν_E . Введем параметр Θ_E — *температуру Эйнштейна*, полагая $\hbar\nu_E = k\Theta_E$. Тогда выражение для теплоемкости, согласно общей формуле (1.9.4), примет вид

$$C_E = 3Nk \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 \frac{\exp(\Theta_E/T)}{\{\exp(\Theta_E/T) - 1\}^2} = 3Nk \mathcal{B}_2 \left(\frac{\Theta_E}{T} \right). \quad (1.11.9)$$

Распределение частот представляется δ -функцией около точки ν_E , как показано на фиг. 17.



Ф и г. 17. Распределение частот в Li согласно модели Эйнштейна (Лейбфрид [390]).

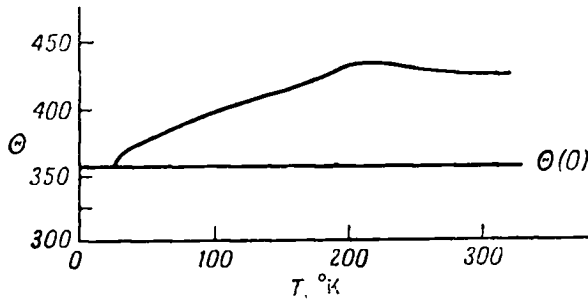
Формула (1.11.9) отражает характерное для квантовой системы падение теплоемкости при низких температурах, но не дает закона T^3 . Эту модель нельзя всерьез использовать для описания акустических колебаний решетки, так как она не учитывает коррелированного движения соседних атомов. Тем не менее модель Эйнштейна может оказаться полезной для высокотемпературной аппроксимации. Когда возбуждены волны со всеми частотами и со случайными фазами, соседние атомы могут колебаться как бы независимо, испытывая лишь среднюю силу, удерживающую их в решетке. Формула для теплоемкости пригодна также для учета вклада оптических колебаний. Для последних действительно характерен острый пик при определенной частоте, и их часто представляют как колебания атомов внутри каждой ячейки без взаимодействия между ячейками.

б. *Модель Дебая. Решетка колеблется, как упругий континуум, но частоты колебаний не превосходят некоторого максимального значения ν_D , выбранного так, чтобы общее число колебаний равнялось общему числу степеней свободы* (Дебай [126]). Если колебания классифицируются по своим частотам, то функция распределения частот $\mathcal{D}(\nu)$ в упругом континууме пропорциональна ν^2 . Максимальную частоту ν_D , на которой это распределение обрывается, выберем так, чтобы при этом общее число различных колебаний равнялось $3N\nu_E$. Полагая $\hbar\nu_D = k\Theta_D$, мы можем легко получить формулу

$$C_D = 3Nk \cdot 3 \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{z^4 e^z}{(e^z - 1)^2} dz. \quad (1.11.10)$$

Эта формула несколько отлична от формулы (1.11.7). Согласно ей, теплоемкость определяется общим числом *атомов* в кристалле $N\nu_E$, а не числом

элементарных ячеек NV . Здесь не были использованы рассуждения с волновыми векторами, с помощью которых мы пришли к формуле (1.11.7). По существу, мы считаем, что если в решетке содержится NV атомов, то столько же в ней и элементарных ячеек, каждая из которых содержит некий «усредненный» атом. В § 10 мы ничего не могли сказать об оптических колебаниях. В модели Дебая их бесцеремонно вводят на верхнем конце распределения акустических колебаний так, как если бы они представляли собой просто упругие волны с очень короткой длиной волны.



Ф и г. 18. Зависимость температуры Дебая от абсолютной температуры для Li (Лейбфрид [390]).
Величина $\Theta(0)$ — значение Θ , вычисленное по данным об упругих константах.

Несмотря на свою очевидную грубость, модель Дебая обладает огромным достоинством, заключающимся в ее простоте. Если мы желаем характеризовать энергию колебаний твердого тела одним параметром, то в качестве такового, бесспорно, лучше всего подходит *температура Дебая*. Равным образом и функция

$$\mathcal{D}_D(\nu) = \frac{3\nu^2}{\nu_D^3} \quad (0 < \nu < \nu_D) \quad (1.11.11)$$

проще всего характеризует спектр частот.

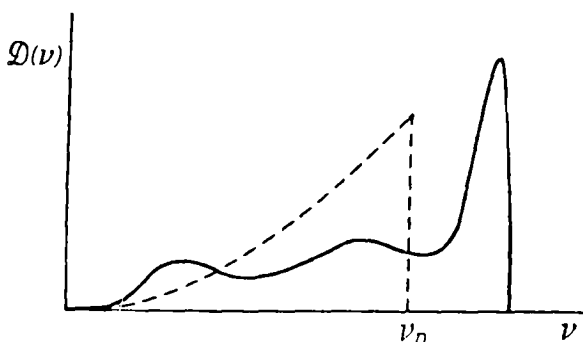
Обычно в этом месте приводят таблицу температур Дебая для различных твердых тел. К сожалению, подобные таблицы обладают известной неопределенностью значений Θ_D — в зависимости от методов, с помощью которых они были получены. Даже значение, полученное из измерений теплоемкости, не является вполне достоверным, так как функции вида (1.11.10) недостаточно хорошо согласуются с экспериментальными кривыми. Чтобы определить Θ_D , измеряют теплоемкость при некоторой температуре T и затем по таблицам находят значение Θ_D/T , которое дает наблюдаемое значение $C/3Nk$. Однако результаты таким путем получаемые зависят от температуры, поэтому величину Θ_D можно определить, вводя какое-нибудь дополнительное условие, например производя измерения при такой температуре, когда теплоемкость достигает заданной части своего значения при насыщении.

Изменения Θ_D с температурой для большинства веществ столь велики, что результаты измерения теплоемкости обычно изображают, строя графики «температуры Дебая как функции абсолютной температуры» (фиг. 18). Эти графики могут иметь различный вид (Лейбфрид [390], Блэкмен [62]). Зависимость Θ_D от T была исследована в рамках точной теории в серии статей Блэкмена [57, 59, 60]. Расхождение легко понять, сравнивая *распределение Дебая* (1.11.11) с истинным спектром частот (фиг. 19).

Поскольку модель Дебая используется для рассмотрения многих других свойств твердого тела — инфракрасного поглощения, рассеяния рент-

геновских лучей, электропроводности, плавления и т. д., — не удивительно, что расчеты были обращены, дабы, измеряя соответствующие величины, оценить температуру Дебая. Этот вопрос был подробно рассмотрен Блэкменом [62]. Как будет видно из дальнейших глав, большое расхождение в значениях Θ_D , полученных различными методами, вполне естественно, так как в разных выражениях используется совсем различное усреднение по истинному спектру частот; последний же вовсе не обязан укладываться в прокрустово ложе формулы (1.11.11).

Каждый раз, прежде чем подставить в какую-либо формулу готовое значение Θ_D , следует тщательно выяснить, каким путем оно было получено. Тем не менее, если надо оценить свойства твердого тела, другие характеристики которого не известны, значение Θ_D может дать некоторые



Ф и г. 19. Сравнение спектра Дебая с истинным спектром для Li (Лейбфрид [390]).

сведения. Поскольку точка плавления T_M твердого тела обычно известна, полезно напомнить формулу плавления Линдемана [404]

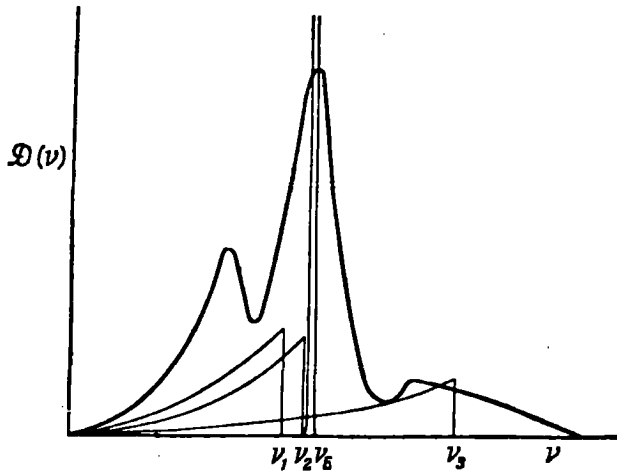
$$\Theta_D \approx BT_M^{1/2} \bar{A}^{-3/4} \bar{\rho}_0^{1/2}. \quad (1.11.12)$$

Здесь $\bar{A}$ — средний атомный вес, а $\bar{\rho}_0$ — средняя плотность вещества. Коэффициент B , найденный эмпирически, близок к 120.

в. *Модель изотропного континуума. Продольные и поперечные ветви колебаний изотропной упругой среды обрезаются при значениях волновых векторов, равных радиусу Дебая.* В этой модели фазовая скорость для каждой ветви спектра считается постоянной, но допускаются разные фазовые скорости для различных ветвей. Модель приводит к формуле (1.11.6) для теплоемкости. Каждая ветвь колебаний здесь характеризуется своей собственной «температурой Дебая» и дает свой вклад в теплоемкость C . Рассматривая решетки с базисом, мы могли бы легко учесть и оптические колебания, добавляя члены эйнштейновского типа с параметрами, соответствующими пикам в оптической ветви.

Вводя дополнительные параметры, очевидно, можно получить лучшее согласие с экспериментальной кривой для теплоемкости. Так, Фёрстерлинг [172, 173] показал, что для теплоемкости NaCl при температурах выше 70° K можно добиться совпадения с опытом с точностью выше 1%, вводя три параметра Эйнштейна ($\Theta_E = 218^\circ$) и три параметра Дебая ($\Theta_1 = 194^\circ$, $\Theta_2 = 216^\circ$, $\Theta_3 = 354^\circ$). Однако, как видно из фиг. 20, это совпадение еще не означает, что таким путем хорошо аппроксимируется спектр частот. Так, не получается высоких пиков, связанных с дисперсией акустических колебаний. Казалось бы также более логичным объединить поперечные колебания воедино, положив $\Theta_1 = \Theta_2$.

Модель изотропного континуума ценна главным образом тем, что в ней подчеркивается различие между продольными и поперечными колебаниями. Это очень важно в тех случаях, когда существенную роль играет поляризация фононов, как, например, в случае электрон-фоонного взаимодействия. Эту же модель иногда неявно используют при изучении фонон-фоонного рассеяния, но, как мы увидим в гл. III, она может привести к неверным выводам.



Ф и г. 20. Аппроксимация истинного спектра для NaCl комбинацией формул Дебая и Эйнштейна (Келлерман [321]).

Параметры Θ_p можно подобрать подгонкой под наблюдаемую кривую теплоемкости. Для некоторых целей, вероятно, разумнее провести соответствующее усреднение по скоростям акустических колебаний в различных направлениях. Согласно формулам (1.11.5) и (1.11.6), мы видим, что при низких температурах, когда верхний предел интеграла по z можно считать бесконечным,

$$\frac{1}{\Theta_p^3} = \frac{1}{4\pi} \int \frac{d\Omega}{\{\Theta_p(\theta, \varphi)\}^3}, \quad (1.11.13)$$

т. е. для средней фазовой скорости s_p фонона с поляризацией p мы имеем

$$\frac{1}{s_p^3} = \frac{1}{4\pi} \int \frac{d\Omega}{\{s_p(\theta, \varphi)\}^3}. \quad (1.11.14)$$

Это в свою очередь приводит к точному предельному выражению для теплоемкости при низких температурах, когда играют роль только акустические колебания:

$$C_0 = \frac{12\pi^4}{5} Nk \left(\frac{T}{\Theta_0} \right)^3, \quad (1.11.15)$$

где

$$\frac{1}{\Theta_0^3} = \frac{1}{3} \sum_p \frac{1}{\Theta_p^3}. \quad (1.11.16)$$

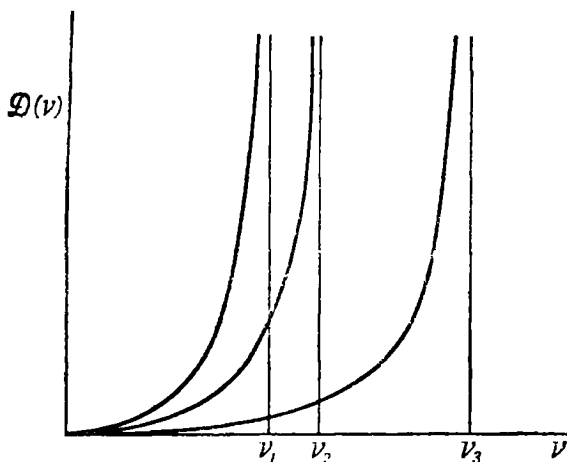
К сожалению, эти условия наступают при температурах более низких, чем те, при которых выполняется закон T^3 . Разными авторами (Хопф и

Лехнер [261], Хоннефелдер [260], Дюран [145], Куимби и Саттон [537], Куимби [536]) были предложены аналитические методы вычисления таких средних непосредственно из секулярного уравнения, связывающего частоты колебаний с упругими константатами.

г. *Модель Борна — Кармана. Модель изотропного упругого континуума модифицируется путем умножения частот на дисперсионный множитель, взятый из теории линейной цепочки.* Эта попытка была принята Борном и Карманом [79, 80], дабы устранить серьезные расхождения между моделью Дебая и точной теорией, особенно в расчетах теплоемкости. Частоты колебаний теперь даются формулой

$$\nu_{q,p} = s_p \cdot \frac{2\Omega}{\pi} \sin \frac{\pi q}{2\Omega} \quad (1.11.17)$$

с обрезанием на дебаевском радиусе. Выражение (1.11.17) действительно дает разумную аппроксимацию закона дисперсии, если двигаться от



Ф и г. 21. Спектр колебаний изотропной среды с дисперсией.

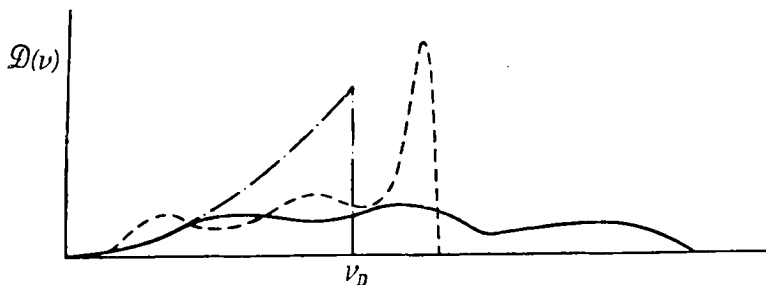
центра к границе зоны по радиусу, и во всех случаях, когда важна дисперсия, эта модель может оказаться полезной.

Как ни странно, однако модель Борна — Кармана описывает распределение частот и температурный ход теплоемкости не лучше, чем более простые бездисперсионные модели. Как видно из фиг. 21, пики спектра, согласно формуле (1.11.17), бесконечны, тогда как точный расчет дает большие, но конечные разрывы. В области высоких частот эта модель приводит к слишком большой концентрации частот в отдельных узких интервалах и к пренебрежению «хвостом» при высоких частотах.

д. *Модель анизотропного континуума. Строится точная теория анизотропного континуума, но все волновые векторы обрезаются на радиусе Дебая.* Это есть модель, рассмотренная в § 10, но с дополнительным условием обрезания на дебаевском радиусе. Она дает для теплоемкости формулу (1.11.5), которая слишком сложна для применений и не приводит к заметному улучшению по сравнению с другими моделями. Влияние анизотропии приводит к расширению спектра, которое можно компенсировать только учетом дисперсии (фиг. 22). Эта модель использовалась Фуксом [188] при изучении упругих свойств и теплоемкости щелочных металлов. Учет упругой анизотропии, вероятно, более важен в других

областях, например в теории фонон-фононного и электрон-фононного взаимодействий, где он влияет на результаты вычислений термо- и электропроводности.

е. *Модель анизотропного континуума с дисперсией.* Здесь рассматривается анизотропная упругая среда с дисперсией (как в модели Борна — Кармана) и с обрезанием на дебаевском радиусе. Эта модель представляет собой комбинацию моделей «г» и «д» и, соответственно, имеет все сложности каждой. Она как будто бы не применялась для вычисления теплоемкости,



Ф и г. 22. Сравнение истинного колебательного спектра решетки Li (пунктирная кривая) со спектром колебаний анизотропной сплошной среды (сплошная кривая) и со спектром Дебая (штрихпунктирная кривая) (Лейбфрид [390]).

но должна давать достаточно точные результаты, правда за счет заметного усложнения расчета. Нечто близкое к этой модели, если не полную атомистическую теорию, по-видимому, необходимо использовать в точной теории электропроводности металлов. Названная модель проще, чем точная теория решетки, в одном важном отношении — частота в этом случае дается произведением двух сомножителей, из которых один зависит только от абсолютной величины волнового вектора, а другой — только от его направления. Кроме того, мы избегаем здесь геометрических осложнений, связанных с точной формой зоны Бриллюэна. Частоты можно рассчитать непосредственно из секулярного уравнения, содержащего наблюдаемые упругие константы, а не из более сложного уравнения с неизвестными межатомными силовыми постоянными. Это удобно, так как последние сами выбираются в соответствии с некоторыми условиями, содержащими те же упругие константы. Для веществ с решеткой Браве, если только известны упругие константы, эта модель является, по-видимому, наиболее точной из всех аппроксимаций, не требующих привлечения дополнительных экспериментальных данных.

В заключение следует сделать одно замечание, касающееся всех моделей, основанных на упругих свойствах. Упругие постоянные изменяются с температурой вследствие теплового расширения и других ангармонических эффектов. Необходимо выбирать соответствующую температуру, чтобы получать правильные значения упругих констант. Это замечание, как и ряд других, связанных с ангармоническими эффектами, будет еще обсуждаться в гл. III.

II

ЭЛЕКТРОНЫ

§ 1. Модель свободных электронов

Рассмотрим теперь другой класс элементарных носителей энергии и заряда — *электроны проводимости*. Здесь нет необходимости обсуждать все старые теории, которые могли бы служить введением в современную постановку вопроса; в дальнейшем мы опишем общую картину в той форме, в какой она вырисовывается на сегодняшний день, и разовьем математический аппарат, необходимый для ее количественного рассмотрения.

В общем картину можно представить следующим образом: нейтральные атомы, из которых состоит твердое тело, в свою очередь состоят из ядер (называемых иногда *ионными остовами*), окруженных *замкнутыми электронными оболочками* с одним или несколькими *валентными электронами* вне этих оболочек. Почти во всех случаях мы будем предполагать, что масса атома сосредоточена в ядре и, кроме того, замкнутые оболочки жестко связаны с ядрами, образуя вокруг них нечто вроде облака заряженных частиц. Электрическое поле, создаваемое всеми частицами в ионных остовах, определяет движение валентных электронов, каждый из которых рассматривается как отдельная независимая частица.

Пусть теперь атомы расположены в узлах правильной кристаллической решетки. Нам надо определить собственные значения энергии валентных электронов, движущихся в поле всех *ионов*, с учетом взаимного влияния электронов. Оказывается, что волновые функции последних не сосредоточены вблизи отдельных атомов, а в значительной степени «размазаны» по всему кристаллу. Валентные электроны не связаны на «орбитах», на которых они находились в свободном атоме до образования кристалла, а заполняют электронные состояния всего кристалла.

Пусть решетка идеальная и ионы неподвижны (эти ограничения будут сняты в гл. V). Математически задачу можно сформулировать следующим образом: найти функцию $\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{nV})$, зависящую от координат $\mathbf{r}_i$ nV электронов, такую, что

$$\left\{ \sum_i \frac{1}{2m} \mathbf{p}_i^2 + \sum_i \mathcal{U}(\mathbf{r}_i) + \sum_{ij} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right\} \Phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{nV}) = \mathcal{E} \Phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{nV}). \quad (2.1.1)$$

Члены в левой части равенства легко интерпретировать. Первый из них описывает кинетическую энергию электронов, каждый из которых обладает массой m и импульсом $\mathbf{p}_i$; как оператор этот член эквивалентен сумме операторов Лапласа, каждый из которых действует на одну из координат $\mathbf{r}_i$, т. е.

$$\frac{1}{2m} \mathbf{p}_i^2 = - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \equiv - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_i^2}. \quad (2.1.2)$$

Следующий член представляет собой потенциальную энергию электронов в электрическом поле, создаваемом ионами; если последние распо-

жены в узлах $\mathbf{l}$ кристаллической решетки и если вклад каждого из них в потенциальную энергию есть $\mathcal{U}_a(\mathbf{r} - \mathbf{l})$, то можно написать

$$\mathcal{U}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{l}} \mathcal{U}_a(\mathbf{r} - \mathbf{l}). \quad (2.1.3)$$

Наконец, последний член описывает энергию кулоновского взаимодействия электронов друг с другом.

Это уравнение безнадежно сложно; о точном решении не может быть и речи даже для сильно идеализированных моделей. Основную трудность представляет последний член взаимодействия, который действует на координаты более чем одного электрона и потому не позволяет разделить переменные; без такого разделения задача в общей форме чрезвычайно сложна. В следующих параграфах на основании различных грубых аппроксимаций мы выясним некоторые общие черты решения без строгих и точных доказательств. В отличие от *динамики решетки* теория *электронного строения твердых тел* все еще нуждается в строгой формальной основе, однако это не мешает нам строить всевозможные воздушные конструкции для вычислений и для интерпретации эксперимента.

Простейшее приближение состоит в пренебрежении всеми членами, кроме кинетической энергии. Это так называемая *модель свободных электронов* Зоммерфельда. В этой модели два последних члена в правой части (2.1.1) считаются более или менее постоянными или по крайней мере не меняющими волновую функцию заметным образом. Легко показать, что решение уравнения

$$\sum_i -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \Phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{nV}) = \mathcal{E} \Phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{nV}) \quad (2.1.4)$$

имеет вид

$$\mathcal{E} = \sum_i \frac{\hbar^2 \mathbf{k}_i^2}{2m}, \quad (2.1.5)$$

$$\Phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = \Phi_1(\mathbf{r}_1) \cdot \Phi_2(\mathbf{r}_2) \dots \Phi_{nV}(\mathbf{r}_{nV}),$$

где

$$\Phi_i(\mathbf{r}) = V^{-1/2} e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}}. \quad (2.1.6)$$

Можно не рассматривать эффекты, связанные с границами, вводя, как и в случае колебаний решетки, циклические граничные условия. Значения компонент $\mathbf{k}_i$ в формуле (2.1.6) подчинены в точности тем же условиям, что и значения $\mathbf{q}$, например, в формуле (1.5.7), но без ограничений на границе зоны. Фактически это приближение для электронов точно соответствует континуальной модели для волн решетки.

Принятая аппроксимация позволяет рассматривать систему как газ свободных электронов. Частица с номером i обладает импульсом $\hbar \mathbf{k}_i$, и выражение (2.1.6) представляет собой обычную квантовомеханическую формулу для волновой функции свободной частицы. Ограничения, налагаемые на волновой вектор электрона $\mathbf{k}_i$, при больших объемах несущественны и физического значения не имеют.

Для полного описания состояния электрона необходимо знать еще его спин. Спиновыми свойствами электрона мы не будем заниматься подробно, укажем лишь, что при наличии магнитного поля электроны распадаются на два класса, характеризующиеся противоположными ориентациями спина. Сказанное здесь — грубое словесное изложение вопроса; более точно следовало бы сказать, что существует оператор спина σ ,

компонента которого по направлению поля, например σ_z , может иметь два собственных значения $1/2\hbar$ и $-1/2\hbar$. Таким образом, каждую из функций (2.1.6) надо умножить на соответствующую спиновую функцию $\eta_{\pm}$, при действии на которую оператор σ_z дает одно из своих собственных значений. Две возможные спиновые функции η_+ и η_- соответствуют двум различным состояниям, каждое из которых описывается функцией вида (2.1.6), т. е. $\psi_i(\mathbf{r}) = \varphi_i(\mathbf{r}) \eta_+$ и $\psi_i(\mathbf{r}) = \varphi_i(\mathbf{r}) \eta_-$.

Далее, надо учесть, что электроны подчиняются *статистике Ферми — Дирака*: волновая функция $\Phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$ должна быть антисимметричной относительно перестановки пространственных координат и спинов любых двух электронов. Иначе говоря, эта функция должна умножаться на -1 при перестановке любых двух аргументов. Это заведомо не так для функции (2.1.5), но, комбинируя все функции, которые можно получить путем перестановки частиц, мы можем построить *волновую функцию в виде детерминанта*

$$\Phi_D(\mathbf{r}_i) = (nV!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1) & \psi_1(\mathbf{r}_2) & \dots & \psi_1(\mathbf{r}_{nV}) \\ \psi_2(\mathbf{r}_1) & \psi_2(\mathbf{r}_2) & \dots & . \\ \psi_3(\mathbf{r}_1) & . & \dots & . \\ . & . & \dots & . \\ \psi_{nV}(\mathbf{r}_1) & . & \dots & \psi_{nV}(\mathbf{r}_{nV}) \end{vmatrix} \quad (2.1.7)$$

Это выражение обладает требуемым свойством. Перестановка переменных сводится просто к перестановке двух столбцов детерминанта и потому приводит к перемене знака у всей функции.

Это обстоятельство выразит *принцип Паули*, который обычно формулируется в следующем виде: в одном и том же состоянии не может быть более одного электрона. Ясно, что это справедливо для (2.1.7): если любые две из функций $\psi_1, \dots, \psi_{nV}$ тождественно совпадают, то детерминант Φ_D обращается в нуль. Требование тождественности распространяется и на спиновые переменные, так что в одном и том же *координатном состоянии* могут находиться два электрона, если спины их противоположны.

Для многих целей достаточно принять, что волновые функции имеют вид (2.1.5) при условии, что тождественными могут быть не более двух *одноэлектронных функций* $\varphi_i(\mathbf{r})$. Матричные элементы любого оператора, действующего на координаты только одного электрона, будут одними и теми же как в этой системе функций, так и в системе правильных детерминантных функций. Однако матричные элементы оператора, зависящего сразу от координат i -го и j -го электронов (например, от $\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$), не получатся правильными, если взять волновую функцию в простом виде (2.1.5). Представление полной волновой функции в виде произведения одночастичных волновых функций — почти необходимый шаг, если мы хотим вычислить что-либо в более или менее явном виде. Такое предположение будет использоваться всюду в этой книге, за исключением специально оговариваемых случаев.

Из принципа Паули следует, что в случае свободных электронов не более чем два вектора $\mathbf{k}$ могут быть одинаковыми. Допустимые значения $\mathbf{k}$ равномерно распределены в обратном пространстве. Как мы видели в § 5 гл. I, дискретное распределение волновых векторов можно заменить непрерывным, причем плотность изображающих точек будет равна $V/8\pi^3$. Основным состоянием системы в целом должно быть такое, в котором *наименее* одноэлектронные уровни полностью заполнены вплоть до некоторой энергии, называемой *уровнем Ферми*. Можно представить себе это состояние, беря некоторый объем в обратном пространстве, так, что

все состояния, соответствующие точкам внутри этого объема, полностью заняты, а вне его — свободны. Тогда можно говорить о *поверхности Ферми*; в случае газа свободных электронов, когда энергия состояния с волновым вектором $\mathbf{k}$ (мы будем говорить «состояния $\mathbf{k}$ ») имеет вид

$$\mathcal{E}_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad (2.1.8)$$

эта поверхность представляет собой сферу с центром в начале координат обратного пространства. *Радиус Ферми* определяется из условия, что состояния внутри этой сферы заполнены nV электронами, по паре электронов с противоположными спинами на каждом уровне. Таким образом,

$$2 \frac{V}{8\pi^3} \frac{4}{3} \pi \mathfrak{K}^3 = nV,$$

т. е.

$$\mathfrak{K} = (3\pi^2 n)^{1/3}. \quad (2.1.9)$$

Соответственно уровень Ферми, отсчитанный от нулевой кинетической энергии электронов, дается выражением

$$\mathcal{E}_F = \frac{1}{2m} \hbar^2 \mathfrak{K}^2 = \frac{1}{2} (3\pi^2)^{2/3} \frac{\hbar^2}{m} n^{2/3}. \quad (2.1.10)$$

§ 2. Влияние периодической решетки

Модель свободных электронов, которая была описана выше, полезна для общей ориентировки в свойствах металлов, особенно щелочных металлов. В ней предполагается, что отдельный валентный электрон, находящийся вне заполненных оболочек металлического иона, ведет себя во многих отношениях как свободный. В *теории Зоммерфельда* [616] на основе этого приближения почти без привлечения каких-либо дополнительных соображений исследуются явления переноса электронов. Эта теория почти всегда дает хорошие качественные результаты. Однако для более детального понимания свойств металлов необходимо рассмотреть влияние следующего важного члена в уравнении (2.1.1), связанного с ионами решетки. Поскольку мы не учитываем членов типа кулоновского взаимодействия, волновую функцию системы, как уже указывалось, можно представить в виде произведения сомножителей, каждый из которых зависит от координат одного отдельного электрона. Таким образом, задача сводится к решению уравнения Шредингера в форме

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \mathcal{U}(\mathbf{r}) \right\} \psi(\mathbf{r}) = \mathcal{E} \psi(\mathbf{r}) \quad (2.2.1)$$

с обычными граничными условиями.

Точных общих методов решения волновых уравнений такого типа не существует. Мы можем надеяться получить лишь численные решения для некоторых частных случаев, а также некоторые общие законы классификации решений по их свойствам симметрии. Возможность такой классификации обусловлена кристаллической структурой рассматриваемого твердого тела.

Основным свойством кристалла является то, что потенциал $\mathcal{U}(\mathbf{r})$, создаваемый ионами решетки¹⁾, должен быть периодическим с периодом

¹⁾ Точнее, речь идет о потенциале решетки, полный заряд которой скомпенсирован зарядом электронов. — *Прим. перев.*

решетки, т. е. не должен изменяться после трансляции на любой вектор решетки $\mathbf{l}$. Это означает, что

$$\mathcal{U}(\mathbf{r} + \mathbf{l}) = \mathcal{U}(\mathbf{r}). \quad (2.2.2)$$

Напомним, что для каждого вектора обратной решетки $\mathbf{g}$ мы имеем

$$e^{i\mathbf{g} \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{l})} = e^{i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}}, \quad (2.2.3)$$

так что функции такого типа автоматически обладают требуемой периодичностью. Можно утверждать (доказательство представляет собой тривиальное приложение теоремы Фурье), что любую функцию, обладающую свойством (2.2.2), можно представить в виде линейной комбинации функций вида (2.2.3), т. е. в виде ряда

$$\mathcal{U}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}} \mathcal{U}_{\mathbf{g}} e^{i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}}. \quad (2.2.4)$$

Коэффициенты $\mathcal{U}_{\mathbf{g}}$ определяются по формуле обращения

$$\mathcal{U}_{\mathbf{g}} = \frac{1}{V} \int \mathcal{U}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r}. \quad (2.2.5)$$

Этот результат крайне важен для теории твердого тела. В предыдущей главе было показано, каким образом возникает представление об обратной решетке при исследовании функций, определенных на дискретных точках периодической решетки; здесь мы получаем возможность рассматривать весь объем кристалла, переходя от ячейки к ячейке.

Пусть периодический потенциал действует как возмущение на систему свободных электронов. Невозмущенные гамильтониан и собственные функции даются выражениями (2.1.4) и (2.1.5). Рассмотрим матричные элементы $\mathcal{U}(\mathbf{r})$ в системе невозмущенных функций, т. е. выражения вида

$$\mathcal{U}_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = \int \varphi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \mathcal{U}(\mathbf{r}) \varphi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.2.6)$$

Пользуясь равенством (2.2.4), находим, что величины $\mathcal{U}_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ обращаются в нуль, если векторы $\mathbf{k}$, $\mathbf{k}'$ не удовлетворяют условию

$$\mathbf{k} - \mathbf{k}' = \mathbf{g}; \quad (2.2.7)$$

если же условие (2.2.7) имеет место, то

$$\mathcal{U}_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = \mathcal{U}_{\mathbf{g}}. \quad (2.2.8)$$

Таким образом, отличны от нуля только матричные элементы от функций, волновые векторы которых отличаются точно на вектор обратной решетки. Рассматривая возмущающий потенциал как причину рассеяния свободных электронных волн, мы получаем здесь, по существу, теорию дифракции электронов. Условия дифракции (2.2.7) были найдены ранее в § 8 гл. I на основании других, но эквивалентных соображений.

Пусть невозмущенная собственная функция есть $\varphi_{\mathbf{k}}$. Для возмущенной функции в первом приближении получаем

$$\psi_{\mathbf{k}} = \varphi_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{g}} \frac{\mathcal{U}_{\mathbf{g}} \varphi_{\mathbf{k}+\mathbf{g}}}{\hbar^2 \{k^2 - (\mathbf{k} + \mathbf{g})^2\} / 2m}. \quad (2.2.9)$$

Соответствующая энергия есть

$$\mathcal{E}_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \mathcal{U}_0 + \sum_g' \frac{|\mathcal{U}_g|^2}{\hbar^2 \{k^2 - (k+g)^2\}/2m}. \quad (2.2.10)$$

Очевидно, величина $\mathcal{U}_0$ есть поправка к средней потенциальной энергии электрона в решетке, тогда как ряд представляет собой следующую поправку, зависящую от k и малую, если $\mathcal{U}_g$ не велико по сравнению с $\hbar^2 \{k^2 - (k+g)^2\}/2m$. В этих условиях мы близки к модели свободных электронов.

Что будет, если

$$k^2 = (k+g)^2? \quad (2.2.11)$$

Знаменатели в формулах (2.2.9) и (2.2.10) при этом обращаются в нуль, и обычная теория возмущений оказывается неприменимой. Невозмущенная система здесь вырождена по энергии, и надо использовать методы, пригодные в этом случае. Пусть, например, имеются две невозмущенные собственные функции, которым соответствуют одинаковые энергии и волновые векторы, отличающиеся на вектор обратной решетки, и пусть функция ϕ_k близка к одной из них. Тогда для определения поправки нулевого порядка к энергии нужно сначала решить вековое уравнение

$$\begin{vmatrix} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mathcal{E} & \mathcal{U}_g \\ \mathcal{U}_g^* & \frac{\hbar^2 (k+g)^2}{2m} - \mathcal{E} \end{vmatrix} = 0 \quad (2.2.12)$$

и только потом можно учитывать какие-либо возмущения более высоких порядков.

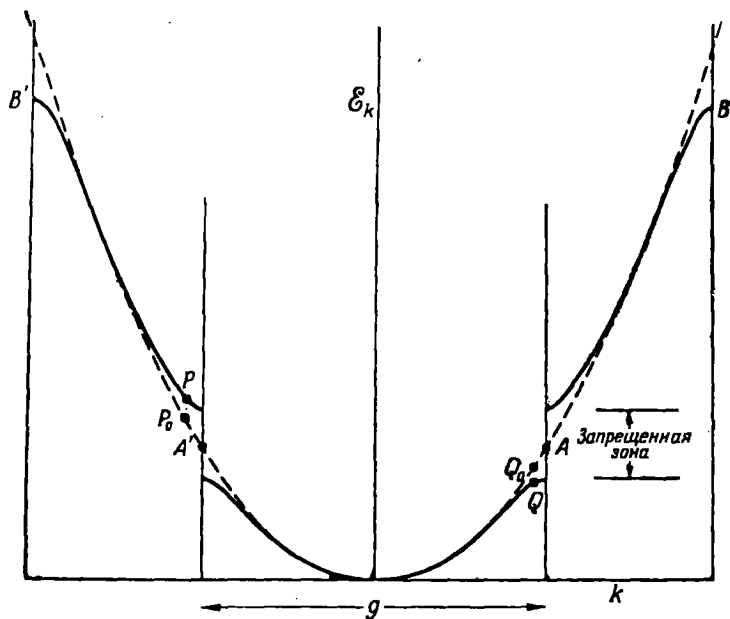
Уравнение (2.2.12) — квадратичное относительно $\mathcal{E}$; соответственно

$$\mathcal{E} = \frac{1}{2} \left\{ \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \frac{\hbar^2 (k+g)^2}{2m} \pm \left[\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{\hbar^2 (k+g)^2}{2m} \right)^2 + 4|\mathcal{U}_g|^2 \right]^{1/2} \right\}. \quad (2.2.13)$$

Два корня (2.2.13) дают уровни, возникающие вместо двух невозмущенных уровней $\hbar^2 k^2/2m$ и $\hbar^2 (k+g)^2/2m$. Последние соответствуют состояниям, которые были вырождены или почти вырождены в отсутствие возмущения и перемешались при наличии его. Влияние возмущения проявляется, как всегда, в расщеплении уровней. Величина расщепления зависит от конкретного значения k , однако легко видеть, что она должна составлять по крайней мере $2|\mathcal{U}_g|$.

Полная картина в трехмерном случае несколько сложна, но основные результаты можно уяснить себе уже из одномерного случая (фиг. 23). Здесь точки «обратной решетки» делят ось волновых векторов на равные интервалы. Функция, изображающая невозмущенную энергию, представляет собой просто параболу. В точках типа A и A' , отстоящих друг от друга в k -пространстве на величины, кратные g , энергия одинакова. Влияние возмущения проявляется в том, что два состояния, изображаемые, например, точками P_0 и Q_0 , смешиваются так, что энергия первого из них повышается до значения в точке P , а энергия второго уменьшается до значения в точке Q . Вдали от точек, соответствующих (в отсутствие возмущения) вырожденным состояниям, возмущенная энергия довольно хорошо описывается параболической зависимостью. Рассматривая,

с другой стороны, всю совокупность энергий, мы видим, что в некоторых областях собственных значений нет вовсе: здесь имеется *щель*, отражающая *зонную структуру* энергетического спектра электрона в твердом



Ф и г. 23. Расщепление уровней энергии в одномерной решетке.

теле. Какая-либо попытка возбудить электронные волны с энергией, лежащей внутри щели, приводит не к образованию стационарного состояния, а к возмущению, спадающему экспоненциально с расстоянием.

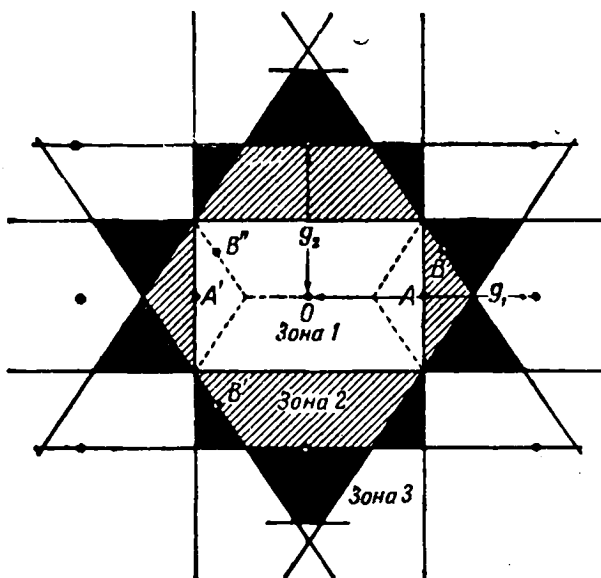
§ 3. Зоны Бриллюэна

Рассуждения предыдущего параграфа очень просты; они приводят к несложному выражению, в котором требуется знать только фурье-компоненты возмущающего потенциала. Практически вычисление спектра таким путем безнадежно, ибо вблизи ядер возмущающий потенциал очень велик и быстро изменяется. Однако качественно влияние периодического потенциала решетки всегда одно и то же — появляются разрывы непрерывности функции $\mathcal{E}_k$ при тех значениях k , которые удовлетворяют условиям Вульфа—Брэгга (2.2.11). Прежде чем обратиться к количественному вычислению функции $\mathcal{E}_k$, естественно исследовать геометрическую структуру, возникающую в обратном пространстве из-за разрывов энергии.

Легко построить геометрическое место точек разрыва: нужно лишь найти точки в k -пространстве, одинаково удаленные от начала координат и от точки g обратной решетки. Таким образом, получаются плоскости, которые пересекают под прямым углом прямые, соединяющие начало координат с каждой точкой обратной решетки. Результат такого построения для двумерной решетки изображен на фиг. 24. Обратное пространство разделено на области, внутри каждой из которых энергия представляет собой непрерывную функцию волнового вектора.

С частным случаем такого построения мы уже встречались. В § 5 гл. I первая зона Бриллюэна была определена, как особым образом выбранная

ячейка обратной решетки. На фигуре она представляет собой, очевидно, область, содержащую начало координат. Другие области образуют следующие *зоны Бриллюэна*, к классификации которых мы сейчас и перейдем.



Ф и г. 24. Зоны Бриллюэна для двумерной решетки.

Показано, каким образом вторую зону можно привести к первой.

Отметим прежде всего, что после приложения возмущения волновую функцию всегда можно представить в виде

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}} A_{\mathbf{g}} e^{i(\mathbf{g}+\mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}}, \quad (2.3.1)$$

где $A_{\mathbf{g}}$ — те же коэффициенты, что и в формуле (2.2.9). Но эту же функцию можно представить и в виде

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \sum_{\mathbf{g}} A_{\mathbf{g}} e^{i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}} = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u(\mathbf{r}). \quad (2.3.2)$$

Согласно теоремам, использованным при выводе формул (2.2.3) и (2.2.4), $u(\mathbf{r})$ — периодическая функция с периодом решетки, т. е.

$$u(\mathbf{r} + \mathbf{l}) = u(\mathbf{r}). \quad (2.3.3)$$

Представление волновой функции в виде произведения плоской волны на периодическую функцию возможно в самом общем случае. Действительно, это есть не что иное, как выражение *теоремы Блоха*, которая была доказана в § 4 гл. I в применении к волнам решетки. По аналогии с формулой (1.4.9) можно утверждать, что существует волновой вектор $\mathbf{k}$, такой, что

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{l}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{l}} \psi(\mathbf{r}). \quad (2.3.4)$$

Доказательство вытекает точно из тех же соображений, которые привели нас от формулы (1.4.7) к соотношению (1.4.15). Далее необходимы лишь простые преобразования:

$$\begin{aligned} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u(\mathbf{r}) &= \psi(\mathbf{r}) = e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{l}} \psi(\mathbf{r} + \mathbf{l}) = e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{l}} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{l})} u(\mathbf{r} + \mathbf{l}) = \\ &= e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u(\mathbf{r} + \mathbf{l}). \end{aligned} \quad (2.3.5)$$

Все то, что было сказано в гл. I о важности понятия волнового вектора для классификации колебательных состояний решетки, в равной мере приложимо к электронным состояниям. Каждое такое состояние характеризуется некоторым волновым вектором, хотя волновая функция отнюдь не обязана походить на плоскую волну. Может быть, именно это свойство — тот факт, что $\mathbf{k}$ есть «хорошее» квантовое число, — и приводит к столь тесной аналогии между поведением металла и газа свободных электронов.

Каждое состояние характеризуется волновым вектором неоднозначно. Действительно, можно написать

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u(\mathbf{r}) = e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{g}) \cdot \mathbf{r}} \{e^{-i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}} u(\mathbf{r})\} = e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}} u'(\mathbf{r}), \quad (2.3.6)$$

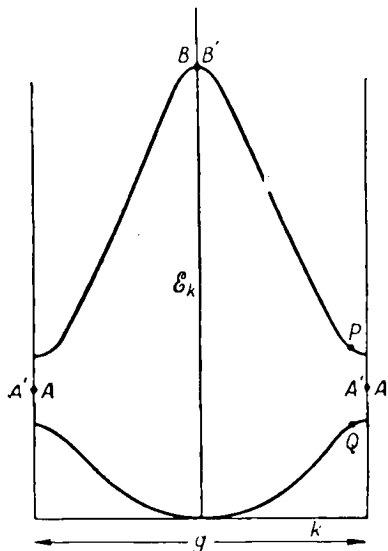
где

$$\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{g}. \quad (2.3.7)$$

Новая функция $u'(\mathbf{r})$ также обладает правильными свойствами периодичности, и, следовательно, $\mathbf{k}'$ можно выбрать в качестве волнового вектора с тем же правом, что и $\mathbf{k}$. Иными словами, волновые векторы электронных состояний, подобно волновым векторам колебаний решетки, определены с точностью до произвольного вектора обратной решетки.

Эта произвольность позволяет считать все волновые векторы расположенными в первой зоне Бриллюэна. Если случайно окажется, что функция $\psi(\mathbf{r})$ имеет вид (2.3.2), но с волновым вектором $\mathbf{k}$ вне этой области, мы можем, пользуясь изложенными выше соображениями, вычесть или прибавить нужный вектор обратной решетки и привести $\mathbf{k}$ в первую зону.

Рассмотрим, как это происходит в одномерном случае, представленном на фиг. 23. На фиг. 25 все точки, изображенные на фиг. 23, переведены в первую зону на оси k . Легко видеть, что состояния P и Q (которые представляются в виде линейных комбинаций волновых



Ф и г. 25. Одномерная схема приведенных зон (ср. фиг. 23).

функций свободных электронов P_0 и Q_0) теперь характеризуются одним и тем же значением вектора $\mathbf{k}$, но только разделены щелью, созданной возмущающим потенциалом. Далее, верхняя кривая теперь изображает непрерывную функцию k ; две ее ветви точно сомкнулись при $k = 0$.

Схема, подобная этой, называется *схемой приведенных зон*. Характерно, что функция E_k непрерывна во всей зоне Бриллюэна, но обязательно многозначна и распадается на несколько ветвей или *полос* (энергетических зон)¹⁾. В самом деле, каждому значению k соответствует бесконечно много решений уравнения Шредингера, каждое из которых принадлежит своему, отличному от других, значению энергии. Выбрав некоторое определенное решение и плавно изменяя k , мы получим волновую функ-

¹⁾ В нашей литературе термин «зона» употребляется в двух смыслах: зона Бриллюэна (zone) и энергетическая зона (band). В случаях, когда возможно смешение этих двух понятий, вместо второго из них мы будем пользоваться термином «полоса». — Прим. ред.

цию, которая (вместе с энергией) непрерывно изменяется, образуя некоторую определенную энергетическую зону.

В трех измерениях также можно привести к первой зоне все области, разделенные возможными разрывами энергии. Можно показать, что эти области распадаются на некоторую совокупность подобластей так, что если каждую подобласть привести к первой зоне, то подобласти будут примыкать друг к другу и заполнять первую зону целиком. Эта процедура напоминает известную игру-головоломку, в которой требуется из плоских деревянных фигур различной формы составить без разрывов и наложений некоторую другую фигуру. Каждая совокупность подобластей в ее первоначальном виде образует отдельную зону Бриллюэна. Мы можем последовательно наложить различные зоны на первую зону и сопоставить каждой из них свою ветвь энергии. Каждая такая ветвь будет непрерывной функцией $\mathbf{k}$, как и в одномерном случае. Хотя в первоначальном представлении (фиг. 24) такие точки, как B и B' , казались различными, они фактически смешиваются в результате возмущения и в схеме приведенных зон обе переходят в одну и ту же точку B'' . При этом энергия расщепляется на верхнюю и нижнюю ветви, каждая из которых непрерывна на линии соединения подобластей OB'' . Все разрывы непрерывности обусловлены периодичностью потенциала решетки и точно описываются *схемой энергетических зон*. В последней каждому волновому вектору $\mathbf{k}$ отвечает набор различных волновых функций с различными энергиями, но нет разрывов непрерывности при изменении $\mathbf{k}$ в пределах первой зоны Бриллюэна. Каждая ветвь многозначной функции $\mathcal{E}_{\mathbf{k}}$ образует *энергетическую полосу*, и задача сводится к рассмотрению формы каждой полосы внутри приведенной зоны.

Хотя схема приведенных зон в настоящее время и модна и, вероятно, является наилучшей, противоположная в некотором смысле схема, более близкая к модели свободных электронов, в некоторых отношениях более полезна. В ней различные подобласти зон Бриллюэна оставляются в их первоначальном положении, а волновые функции задаются во всех точках обратного пространства. Таким образом, в этой *схеме расширенных зон* каждому вектору $\mathbf{k}$ соответствует в точности одна функция и одна энергия. Ясно, что такое соответствие можно установить не единственным способом; наиболее естественным является условие, согласно которому энергия возрастает по мере удаления от начала координат, ибо именно такое расположение ближе всего к случаю свободных электронов.

Не следует думать, что в этой схеме разрывы непрерывности энергии должны быть на *каждой* границе между зонами. Выше было показано, что разрывы были связаны с фурье-компонентами периодического потенциала решетки. Последние, однако, могут обращаться в нуль для некоторых значений $\mathbf{g}$ по случайным или по систематическим причинам. В частности, это может случиться, когда мы имеем дело с решетками с базисом, т. е. с решетками, содержащими несколько атомов в элементарной ячейке.

Пусть, например,

$$\mathcal{U}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{l}, \mathbf{b}} \mathcal{U}_{\mathbf{a}}(\mathbf{r} - \mathbf{l} - \mathbf{b}), \quad (2.3.8)$$

причем различные атомы внутри каждой ячейки характеризуются вектором $\mathbf{b}$, и все такие атомы создают один и тот же потенциал. Согласно формуле (2.2.5), мы получаем

$$\mathcal{U}_{\mathbf{g}} = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{l}, \mathbf{b}} \int \mathcal{U}_{\mathbf{a}}(\mathbf{r} - \mathbf{l} - \mathbf{b}) e^{-i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} = N \int \mathcal{U}_{\mathbf{a}}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \cdot S_{\mathbf{g}}. \quad (2.3.9)$$

Множитель

$$S_g = \sum_b e^{-ig \cdot b} \quad (2.3.10)$$

называется *структурным фактором* данной решетки. Когда он обращается в нуль, то же происходит и с $\mathcal{U}_q$, и поверхности, на которых это происходит, не должны считаться границами зоны. Если в схеме расширенных зон удалить все такие фиктивные границы, то получатся зоны Джонса, которые могут быть несколько больше первоначальных зон Бриллюэна. Последние определяются более строго, ибо они связаны только с трансляционной симметрией решетки. С другой стороны, *зоны Джонса* удобны для совместного рассмотрения всех состояний, энергии которых без скачков и разрывов переходят друг в друга при непрерывном изменении k .

Почти совершенно сопоставить нашу трактовку электронных состояний с условиями, принятыми при описании волн решетки. В последнем случае мы сочли схему приведенных зон наиболее естественной, и приведенный волновой вектор q всегда лежал внутри первой зоны. Там мы также имели дело с набором зон или ветвей энергии, которым соответствовали колебания с различной поляризацией и т. д. Фиг. 12, по существу, совпадает с фиг. 25, изображающей зонную структуру одномерной решетки. Однако в случае колебаний решетки число полос равно утроенному числу атомов в элементарной ячейке, тогда как число энергетических полос бесконечно. Это обстоятельство, разумеется, связано с тем, что волны решетки определены только в узлах последней, т. е. на дискретной совокупности точек; поэтому они описываются функциями с ограниченным числом различных фурье-компонент. Электронная же волновая функция зависит от аргумента, принимающего непрерывный ряд значений; соответственно она определяется бесконечной последовательностью фурье-компонент. Иначе говоря, для описания колебаний решетки в отличие от колебаний сплошной среды достаточно конечного числа синусовид. Фиг. 3 поясняет это более подробно.

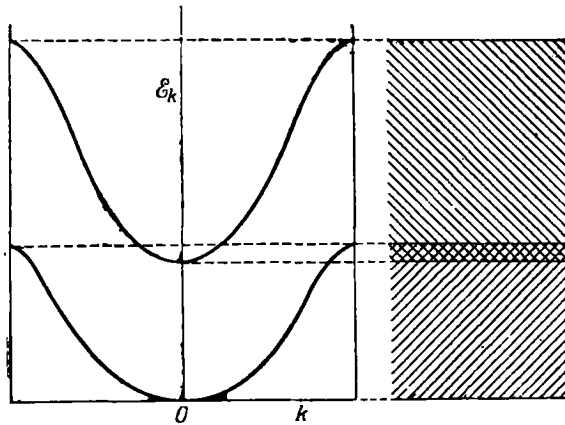
§ 4. Структура зон и поверхность Ферми

До сих пор мы ограничивались качественными соображениями, основанными исключительно на рассмотрении симметрии решетки. Для дальнейшего надо тем или иным способом решить уравнение Шредингера (2.2.1); предварительно, однако, стоит посмотреть, какие именно сведения действительно нужно было бы получить.

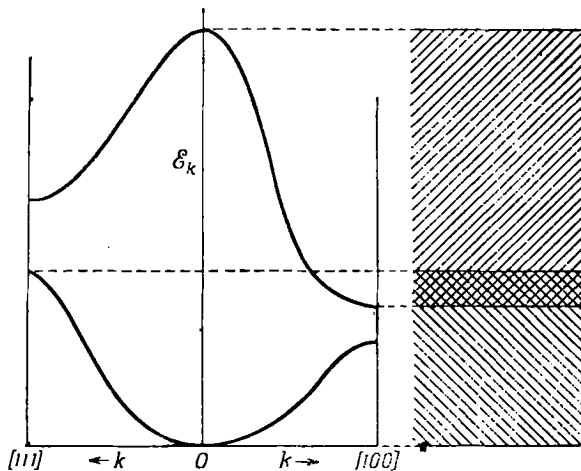
Прежде всего нас интересуют не столько сами волновые функции, сколько принадлежащие им собственные значения энергии. Из фиг. 23 можно видеть, что энергетические зоны одномерного кристалла разделены запрещенными зонами конечной ширины. Существование таких зон играет столь важную роль в теории, что даже самые грубые сведения о них могут служить источником важной информации о свойствах твердого тела.

При взгляде на фиг. 25 может показаться, что все энергетические зоны всегда разделены запрещенными зонами. Это, однако, не так. В общем случае можно утверждать только, что в двух различных зонах одному и тому же значению k соответствуют различные значения энергии. Но это не исключает вырождения, связанного с пересечением зон или возникающего из-за симметрии. Даже в отсутствие специальных условий симметрии и в одномерном случае картина зон вполне может быть такой, как представлено на фиг. 26. С другой стороны, возможна структура зон, изображенная на фиг. 27, где энергия $\mathcal{E}_k$ представлена в виде функции расстоя-

ния от центра зоны для двух различных направлений. Хотя по каждому направлению зависимость подобна изображенной на фиг. 25, можно видеть, что любому значению энергии соответствует по меньшей мере одно состояние в той или другой зоне. В таких случаях говорят, что зоны *перекрываются*.



Ф и г. 26. Перекрытие зон в одномерной решетке.



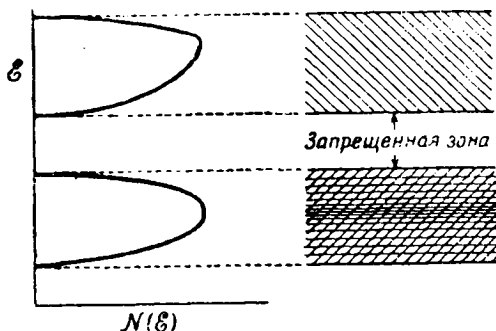
Ф и г. 27. Перекрытие зон в трехмерной решетке.

Слева — волновой вектор изменяется в направлении $[111]$,
справа — в направлении $[100]$.

Как мы знаем, в каждой зоне имеется определенное число состояний; оно равно числу различных значений k внутри первой зоны Бриллюэна, которое в свою очередь равно числу элементарных ячеек в кристалле. Каждое такое состояние может быть заполнено только двумя электронами с противоположными спинами. Если известна последовательность, в которой располагаются энергетические зоны, известны их ширины, а также запрещенные участки между ними, то легко установить, какой уровень в основном состоянии занят, а какой свободен.

Характер заполнения энергетических уровней оказывает далеко идущее влияние на свойства твердого тела. В дальнейшем будет показано, что при полностью заполненной зоне ток через кристалл проходить не

может. Поэтому кристаллы с полностью заполненными зонами являются *изоляторами*. Если же зона заполнена лишь частично (например, когда на атом приходится только один электрон, который можно поместить в одно из двух спиновых состояний), то кристалл должен обладать хорошей электропроводностью. В этом случае мы имеем *металл*. К тому же эффекту должно приводить перекрытие зон; даже если бы нижняя зона и могла быть целиком заполнена, часть электронов из верхних ее уровней перейдет на нижние уровни верхней зоны, ибо такое распределение энергетически более выгодно. Если зоны не перекрываются, но ширина запрещенной зоны невелика, то часть электронов переходит в верхнюю зону путем теплового возбуждения. В этом случае мы имеем *полупроводник*.



Ф и г. 28. Плотность состояний и соответствующая схема зон для изолятора.

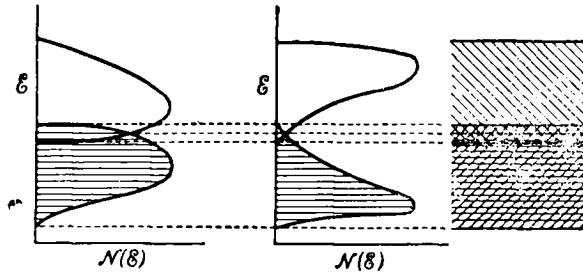
Несколько более полную информацию можно получить, зная *плотность состояний*. Число электронов, содержащихся в единице объема в интервале энергии от $\mathcal{E}$ до $\mathcal{E} + d\mathcal{E}$, мы будем записывать в виде $\mathcal{N}(\mathcal{E})d\mathcal{E}$ (оно равно числу электронов с различными волновыми векторами, умноженному на два из-за спина). Функцию $\mathcal{N}(\mathcal{E})$ можно рассматривать как количественную характеристику энергетической зоны. Так, в случае изолятора мы видим (фиг. 28), что нижняя зона заполнена целиком, верхняя зона — пустая, а между ними располагается запрещенная зона. Конечно, в этом случае простая схема зон дает почти столько же; однако при перекрытии зон функция $\mathcal{N}(\mathcal{E})$ может содержать важные дополнительные сведения о свойствах кристалла. Так, на фиг. 29 изображены два случая, в которых взаимное расположение зон одно и то же, однако плотность состояний в области перекрытия совершенно различна, и если уровень Ферми попадает в область перекрытия, то электронные свойства кристалла в этих двух случаях существенно различны.

Наиболее полную информацию о свойствах кристалла можно получить, зная функцию $\mathcal{E}_k$ для всей зоны. Такую информацию дают, например, поверхности постоянной энергии в k -пространстве¹⁾. Однако для исследования процессов переноса столь детальная информация излишняя. Дело в том, что ширина зоны в твердых телах — порядка электронвольта; в температурной шкале это очень большая величина. Во всех интересующих нас явлениях участвуют только электроны, которые можно возбудить тепловым путем, т. е. электроны, заполняющие интервал энергии порядка kT вблизи уровня Ферми. Все другие состоя-

¹⁾ Мы будем на равных правах употреблять термины «поверхность постоянной энергии» и «изоэнергетическая поверхность». — *Прим. ред.*

ния, расположенные значительно ниже, выпадают из игры благодаря принципу Паули. Таким образом, надо знать лишь структуру зоны вблизи уровня Ферми.

Это приводит нас к представлению о *поверхности Ферми*. Представим себе пустой кристалл и будем постепенно вводить в него электроны. Они будут заполнять одну поверхность постоянной энергии за другой, пока не будут использованы все электроны. Последний заполненный уровень будет уровнем Ферми. В обратном пространстве мы получим некоторые компактные области, внутри которых все уровни будут заняты. Эти области будут ограничены поверхностью (или поверхностями) постоянной энергии. Поверхность Ферми и есть граница между занятыми и незанятыми уровнями в k -пространстве, если кристалл находится в основном состоянии.

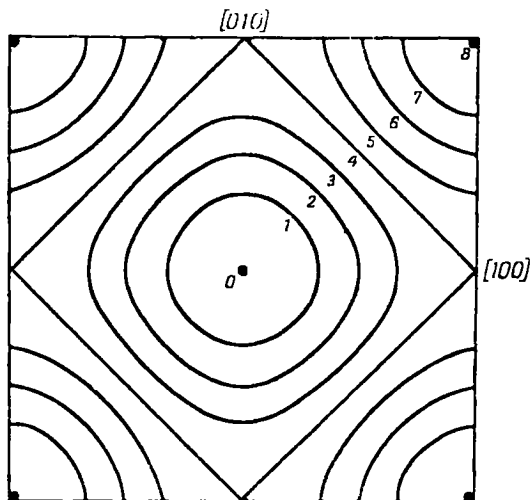


Ф и г. 29. Плотности состояний в случае перекрывающихся полосок (металл).

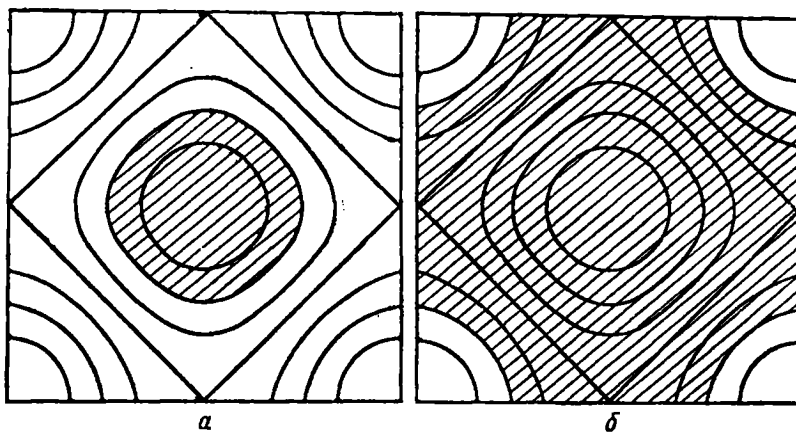
Ранее было показано, что для системы свободных электронов поверхность Ферми представляет собой просто сферу с радиусом, определяемым формулой (2.1.9). Такая идеальная форма, однако, не характерна для большинства металлов, хотя она и может быть полезна как первое приближение. Усложняющее обстоятельство состоит в том, что при приближении к границам зоны изоэнергетические поверхности могут сильно искажаться. Существует теорема, согласно которой в невырожденном случае производная от энергии в k -пространстве по направлению, нормальному к границе зоны, на границе обращается в нуль. Поэтому изоэнергетические поверхности всегда пересекают границу зоны Бриллюэна под прямым углом. Как видно из фиг. 30, этот факт приводит к тому, что вдали от центра зоны поверхности совершенно отличаются от сфер.

Разумеется, важно знать топологию поверхности Ферми, например знать, пересекается ли она с границами зоны Бриллюэна. Если граница заполненного объема k -пространства частично совпадает с границей зоны, то последняя не должна считаться поверхностью Ферми, потому что на ней могут находиться более глубокие уровни энергии. В этом случае площадь поверхности Ферми может быть очень небольшой, даже при большом числе электронов (фиг. 31). Возникающая здесь геометрическая ситуация иногда несколько проясняется, если периодически повторять элементарную ячейку в обратном пространстве («схема повторяющихся зон»); при этом используется возможность произвольно добавлять вектор обратной решетки к волновому вектору. Поверхность Ферми тогда будет ограничивать ту или иную незаполненную область и может рассматриваться как целое (фиг. 32). Используя это построение вместе с соображениями симметрии, можно доказать упомянутую выше теорему об обращении в нуль нормальных производных $\mathcal{E}_k$ на границе зоны Бриллюэна, если только там не перекрывается несколько полос.

Хотя в трехмерном случае сечения поверхности Ферми могут быть сходными с изображенными на фиг. 31, поверхность в целом может быть многосвязной. Типичный случай изображен на фиг. 33, где использована



Ф и г. 30. Кривые постоянной энергии в зоне Бриллюэна для простой кубической решетки.

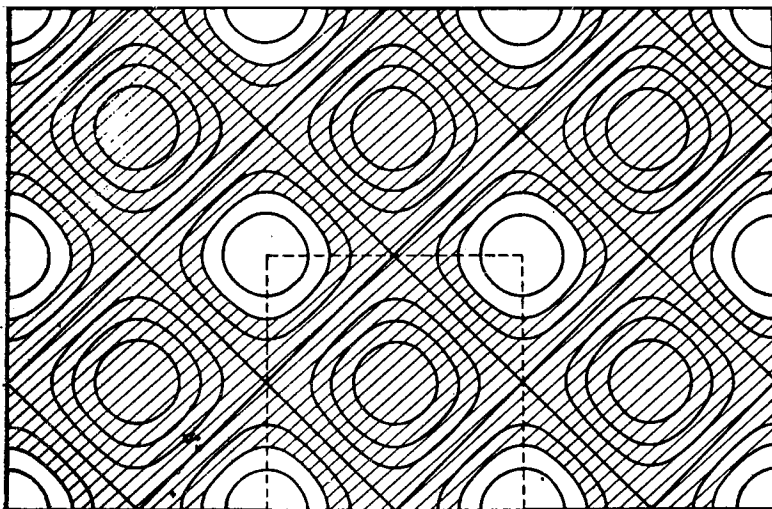


Ф и г. 31 Поверхности Ферми.

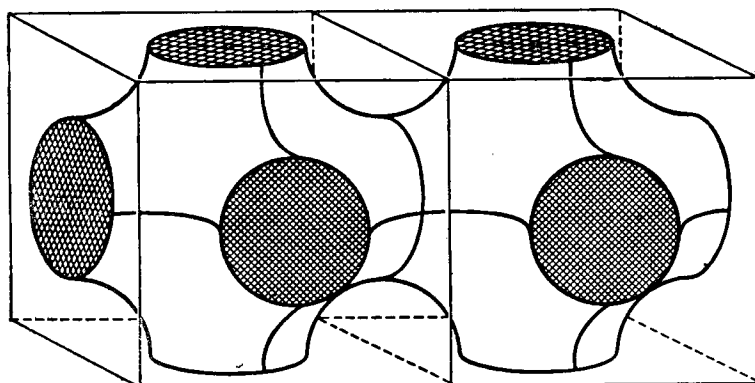
а — при небольшом числе электронов; б — при большом числе электронов.

схема повторяющихся зон, дабы показать, как они смыкаются друг с другом. Ясно, что сферы не являются хорошим приближением для таких поверхностей, главные кривизны которых в каждой точке противоположны по знаку.

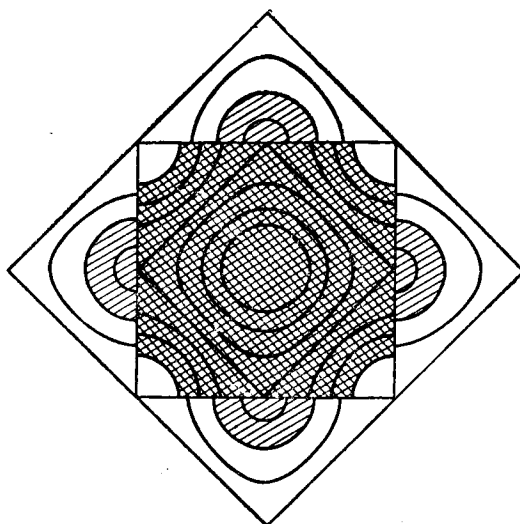
При перекрывающихся зонах, вероятно, проще пользоваться схемой расширенных зон; при этом ряд заполненных уровней верхней полосы оказывается вне первой зоны Бриллюэна. Так, на фиг. 34 изображен случай, когда внутренняя зона могла бы быть заполнена целиком, но для части электронов из ее углов оказалось более выгодным переместиться



Ф и г. 32. Схема повторяющихся зон.
Показана исходная зона фиг. 31, б.



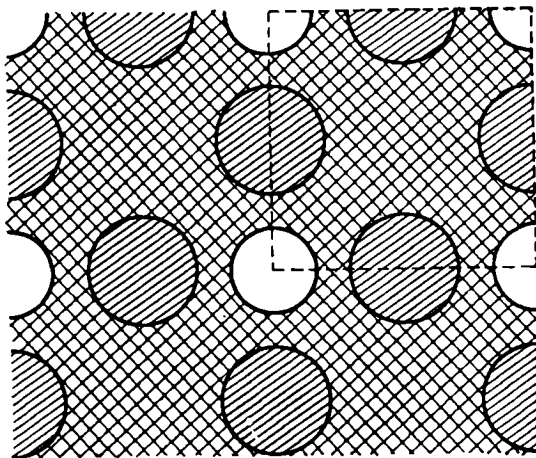
Ф и г. 33. Многосвязная поверхность Ферми.



Ф и г. 34. Перекрытие в схеме расширенных зон.

в следующую зону, оставив небольшие пустые области. Эта фигура, по-видимому, несколько более наглядна, чем эквивалентная ей фиг. 35.

В полупроводниках поверхности Ферми, строго говоря, не существует: зона заполнена целиком, перекрытия нет. Однако можно построить



Ф и г. 35. Схема повторяющихся и приведенных зон для фиг. 34.

аналогичные диаграммы, указывая положение наивысшего уровня заполненной зоны и наинизшего уровня свободной зоны. Можно представить себе, что несколько электронов введены в кристалл или удалены из него, и построить соответствующую поверхность Ферми. Такое построение важно, ибо оно дает известные сведения о тепловом возбуждении, хотя последнее может охватить лишь области порядка kT под потолком нижней зоны или над дном верхней.

§ 5. Кулоновское взаимодействие

До сих пор мы пренебрегали последним слагаемым в исходном уравнении (2.1.1) настоящей главы, учитывающим электростатическое взаимодействие между электронами. Это приводило нас к удобному одноэлектронному приближению. Учет кулоновского взаимодействия чрезвычайно осложняет задачу: полная волновая функция системы оказывается сложно зависящей от расстояний между электронами и не сводится к произведению функций от одного переменного (или к определителю, составленному из таких функций).

Желая все же пользоваться функциями мультипликативного вида, мы можем улучшить одноэлектронные функции, рассматривая поведение каждого данного электрона в усредненном поле всех остальных. Вместо того чтобы рассматривать одноэлектронные волновые функции по отдельности, заметим, что они определяют плотность заряда

$$\rho(r) = e \sum_{\mathbf{k}} |\psi_{\mathbf{k}}(r)|^2. \quad (2.5.1)$$

Созданное этим зарядом электростатическое поле изменяет потенциальную энергию электрона в точке $\mathbf{r}$ на величину

$$\mathcal{U}_c(\mathbf{r}) = e^2 \sum_{\mathbf{k}'} \int \frac{|\psi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'. \quad (2.5.2)$$

Это есть *потенциал Хартри*, который при нахождении волновой функции $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ нужно добавить к полю ионных остатков в уравнении Шредингера (2.2.1). Из суммы (2.5.2) исключено слагаемое с $\psi_{\mathbf{k}}$, поскольку оно соответствует собственной энергии электрона в состоянии $\mathbf{k}$ и в рассматриваемом круге вопросов значения не имеет.

К сожалению, проведенные здесь рассуждения не вполне корректны по следующим двум причинам:

а. Корреляция. Прежде всего кулоновское взаимное отталкивание электронов проявляется в том, что они держатся в удалении друг от друга. Предположение об однородном облаке электрического заряда неверно; электроны представляют собой отдельные точечные заряды, и их правильные волновые функции таковы, что вероятность найти два электрона очень близко друг от друга оказывается много меньше, чем в предположении о полностью независимом движении. Таким образом, движение электронов, как говорят, *коррелировано*. Это проявляется в понижении электростатической энергии и приводит, естественно, к некоторому видоизменению индивидуальных волновых функций. Мы вернемся к этому вопросу в гл. IV, где будет рассмотрена возможность перехода электронов из одного состояния в другое при их столкновениях в результате флуктуаций кулоновского поля.

б. Обмен. Правильные электронные волновые функции должны быть полностью антисимметричными. Если обратиться к волновым функциям в виде детерминанта (2.1.7) и вспомнить, что они зависят как от спиновых, так и от пространственных переменных, то нетрудно увидеть, что Φ_D автоматически обращается в нуль, когда координаты и спины любых двух электронов совпадают. Таким образом, два электрона с одинаковыми спинами не могут находиться в одной и той же точке (если они находятся в одной и той же точке, то их состояния в точности совпадают, что противоречит принципу Паули). Таким образом, волновая функция в форме детерминанта содержит в себе в некотором роде эффекты корреляции, принципиально отличающиеся от эффектов, непосредственно связанных с кулоновским отталкиванием, и проявляющиеся только по отношению к электронам с одинаковыми спинами.

Этот эффект учитывается в *уравнении Фока*. В этом уравнении в потенциале Хартри (2.5.2) сохраняется член, соответствующий собственной энергии, но из него вычитается обменный член; последний представляет собой потенциал, возникающий в точке $\mathbf{r}$ от заряда

$$en_e(\mathbf{r}', \mathbf{r}) = -e \sum_{\substack{\mathbf{k}' \\ \text{По параллельным} \\ \text{спинам}}} \frac{\psi_{\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}') \psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}') \psi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r})}{\psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})}, \quad (2.5.3)$$

расположенного в точке $\mathbf{r}'$. Этот заряд связан с электроном в состоянии $\mathbf{k}$ и движется вместе с ним, порождая вокруг него *обменные дырки*. Легко видеть, что при $\mathbf{r}' = \mathbf{r}$ обменный эффект приводит к полному исчезновению в данной точке плотности электронов с параллельными спинами, что и требуется принципом Паули.

Полный (интегральный) обменный заряд совпадает с зарядом отдельного электрона. Для изолированного атома учет обменного члена приводит поэтому приблизительно к тому же эффекту, что и исключение члена с собственной энергией из выражения (2.5.2), так что оба уравнения дают почти одни и те же волновые функции. Однако в твердом теле волновые функции распределены по всему кристаллу и потому собственная энергия пренебрежимо мала, тогда как влияние обменных дырок по-прежнему заметно. Поэтому здесь уравнения Хартри и Фока далеко не эквивалентны, и обменными эффектами пренебрегать нельзя. Однако нет необходимости всегда пользоваться сложными выражениями вида (2.5.3); можно найти и более простые формулы, сохраняющие тем не менее основной эффект обмена.

Во всех случаях эти уравнения приходится решать методом итераций: выбирают некоторый потенциал, находят функцию ψ_k , подставляют ее в потенциал, находят лучшую функцию ψ_k и т. д. Получающийся таким образом потенциал называется *самосогласованным*. Как легко видеть, самосогласованный потенциал обладает той же трансляционной симметрией, что и ионная решетка, так что его использование не приводит к изменению общих принципов, изложенных в предыдущих параграфах. Нужно только позаботиться о правильном учете свойств симметрии при выборе потенциала для вычисления волновых функций. Следует отметить, что лишь в очень небольшом числе случаев зонная структура рассчитывалась самосогласованным путем в указанном здесь смысле.

§ 6. Метод сильной связи

Вычисление структуры зон представляет собой узкоспециальную область, которую здесь невозможно рассмотреть в деталях. Существует несколько превосходных обзоров (Рейц [549], Слэтер [606], Лёвдин [410], Герман [246]), где этот вопрос обсуждается с различных точек зрения. Здесь будут кратко изложены только некоторые соображения, на которых основываются различные методы, поскольку те же соображения потребуются нам и в теории рассеяния электронов фононами и дефектами решетки.

Для всех методов расчета зонной структуры характерна важная роль *теории групп*; последняя рассматривает свойства симметрии элементарной ячейки кристалла и свойства симметрии зон Бриллюэна. Можно показать, что в точках высокой симметрии в зоне (например, в точках, расположенных на диагонали куба) волновые функции и уравнения, из которых они получаются, в значительной степени упрощаются; зачастую для таких точек энергию можно вычислить с гораздо большей точностью, чем в общем случае. С помощью теории групп можно систематически использовать свойства симметрии и тем самым заметно упростить расчетную работу. Поскольку в дальнейшем нам не придется иметь дело с непосредственными приложениями теоретико-групповых методов, мы ограничимся сказанным, хотя эти методы и представляют собой незаменимый инструмент зонной теории. Именно их ролью объясняется тот факт, что в ряде случаев значения $\mathcal{E}_k$ приводятся лишь для некоторых специальных направлений.

Ранее уже было вкратце рассмотрено приближение свободных электронов и было отмечено, что из-за слабой сходимости фурье-разложений потенциала и волновых функций рассмотрение поля решетки как возмущения неэффективно. Причина этого состоит в быстром изменении потенциала ионов вблизи ядер. В этой области, однако, электрон находится в поле, близком к полю изолированного атома, и волновая функ-

ция его должна быть близка к *атомной*. Отчаявшись в приближении свободных электронов, можно попытаться рассмотреть другой предельный случай и искать волновую функцию электрона в кристалле в виде комбинации атомных волновых функций. Последние часто известны в явной форме.

Однако при любом методе аппроксимации должна удовлетворяться теорема Блоха, например, в форме (2.3.4). Очевидно, она верна для *блоховской суммы*

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{l}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{l}} \varphi_{\mathbf{a}}(\mathbf{r} - \mathbf{l}), \quad (2.6.1)$$

где $\varphi_{\mathbf{a}}(\mathbf{r} - \mathbf{l})$ — атомная волновая функция, отнесенная к атому в точке $\mathbf{l}$. Если функция (2.6.1) близка к истинной, то энергия электрона в этом состоянии близка к среднему значению гамильтониана, вычисленному с помощью этой функции

$$\mathcal{E}_{\mathbf{k}} = \frac{\int \psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \{-(\hbar^2/2m) \nabla^2 + \mathcal{U}(\mathbf{r})\} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}}{\int \psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}}. \quad (2.6.2)$$

В самом простом — даже слишком простом — случае, когда атомные волновые функции, относящиеся к соседним атомам, перекрываются только слабо, мы получаем

$$\mathcal{E}_{\mathbf{k}} \approx \mathcal{E}_{\mathbf{a}} - \sum_{\mathbf{l}} \mathcal{G}(\mathbf{l}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{l}}, \quad (2.6.3)$$

где

$$\mathcal{G}(\mathbf{l}) = - \int \varphi_{\mathbf{a}}^*(\mathbf{r} + \mathbf{l}) \{\mathcal{U}(\mathbf{r}) - \mathcal{U}_{\mathbf{a}}(\mathbf{r})\} \varphi_{\mathbf{a}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.6.4)$$

а $\mathcal{U}_{\mathbf{a}}(\mathbf{r})$ — атомный потенциал; одночастичный гамильтониан с этим потенциалом как раз и дает энергию $\mathcal{E}_{\mathbf{a}}$ свободного атома.

Эта формула была получена Блохом [69]. Принятую модель легко интерпретировать физически. Рассмотрим некоторый электрон вблизи иона в узле $\mathbf{l} = 0$. Потенциал в формуле (2.6.4) представляет собой разность между потенциалом свободного атома и потенциалом решетки; благодаря тому что он отличен от нуля, электрон имеет возможность перескакивать от одного иона к другому и т. д. вдоль всей решетки¹⁾. Выражение (2.6.3) представляет собой энергию возбуждения особого рода, распространяющегося от одного узла решетки к другому со скоростью, зависящей от волнового вектора $\mathbf{k}$.

Чтобы представить решение в явной форме, рассмотрим в качестве примера простую кубическую решетку и предположим, что функции $\varphi_{\mathbf{a}}$ соответствуют *s*-состоянию. Если существенный вклад в *интеграл перекрытия* (2.6.4) дают только ближайшие соседи, то он оказывается одним и тем же для всех направлений и мы получаем

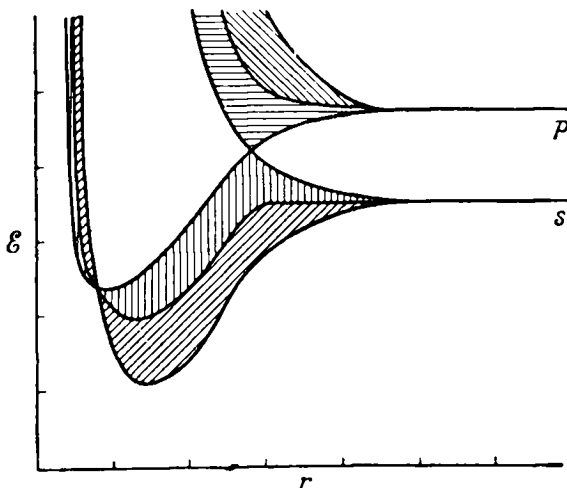
$$\mathcal{E}_{\mathbf{k}} = \mathcal{E}_{\mathbf{a}} - \mathcal{G}(0) - 2\mathcal{G}(100) \{\cos ak_1 + \cos ak_2 + \cos ak_3\}. \quad (2.6.5)$$

Здесь $\mathcal{G}(100)$ — положительная величина. Форму изоэнергетических поверхностей можно видеть на фиг. 30 и 33, которые получены на основании этого выражения. При образовании кристалла из атомов N атомных

¹⁾ Эта интерпретация неточна. Правильнее говорить не о перескоках, а о туннельном переходе электрона с одного атома на другой, возможном благодаря перекрытию атомных волновых функций. — *Прим. ред.*

состояний, первоначально обладавших энергией $\mathcal{E}_a$, благодаря взаимодействию расщепляются в зону из N уровней ширины $12\mathcal{E}(100)$. Эта ширина зависит от того, насколько близко располагаются друг к другу атомы в кристалле (фиг. 36).

На первый взгляд мы могли бы подставить в формулу (2.6.1) волновые функции любых состояний свободного атома и получить соответствующую зону. Так, в случае, представленном на фиг. 36, мы имеем p -зоны, которые в зависимости от межатомного расстояния могут либо пересекаться,



Ф и г. 36. Расположение энергетических полос в зависимости от межатомного расстояния (Кимбалл [329]).

либо не пересекаться с s -зонами. Следует помнить, однако, что выражение (2.6.1) лишь приблизительно изображает правильную волновую функцию; для получения более точных результатов надо взять более точные выражения для функций φ_a в блоховской сумме.

Очевидный путь состоит здесь в использовании *линейных комбинаций атомных функций* (ЛКАО); коэффициенты в такой линейной комбинации следует определять, минимизируя энергию. Например, рассмотренное выше s -состояние можно дополнить примесью трех соседних p -состояний и найти правильные значения коэффициентов, с которыми входят s - и p -состояния, из векового уравнения четвертой степени. По существу, этот метод использовался в вычислениях Хиллерааса [278], Вильсона [669], Джонса, Мотта и Скинера [303], Ландсхофа [381], Джонса и Мотта [302], Мориты [456, 457], Флетчера и Вольфарта [170], Флетчера [169] и Рейтца [550]. В некоторых случаях (Коулсон [119], Уоллес [652], Коулсон и Тэйлор [120], Бреннан [86], Ломер [405], Джонстон [292, 293], Шмид [569]) более удовлетворительными оказываются расчеты с волновыми функциями связи, чем с волновыми функциями свободных атомов. Очевидно, имеется значительная свобода в выборе функций, входящих в блоховскую сумму, и, чтобы устранить трудности, связанные с вычислением знаменателя в (2.6.2), можно условиться выбирать эти функции ортогональными (Лёвдин [410, 411]; Холл [233—235]). Так как такие ортогональные функции обычно строят из атомных волновых функций, это не приводит к существенным изменениям метода.

Из рассмотрения всех этих работ ясно, что *метод сильной связи* пригоден лишь тогда, когда оправдывается его название, т. е. когда электрон

сильно связан с атомом, например в случае d -электронов переходных металлов. Парменстер [490] и Реймз [540] обсуждали причины неприменимости этого метода к валентным электронам металла. В принципе метод линейных комбинаций атомных функций может оказаться здесь пригодным, если взять достаточно большое число членов, но это приводит к большим вычислительным трудностям, связанным с учетом *трехцен- тровых интегралов* типа (2.6.4), которые невозможно вычислить простыми способами.

Следует, однако, отметить одну существенную черту метода линейных комбинаций атомных функций. Задав константы [например, величины $\mathcal{E}(\mathbf{l})$ в формуле (2.6.3)], легко решить вековое уравнение, определяющее зависимость энергии от волнового вектора $\mathbf{k}$ для всех точек зоны. Это обстоятельство навело Слэтера и Костера [607] на мысль рассматривать интегралы перекрытия просто как произвольные параметры и выбирать их величины в соответствии с энергиями, вычисленными другими методами для некоторых специальных точек высокой симметрии. Такой путь можно рассматривать как интерполяционный метод, позволяющий определить структуру всей зоны. При этом весьма существенную роль играет разумный выбор функций, автоматически удовлетворяющих условиям симметрии и периодичности. Даже одна лишь классификация таких функций уже может пролить свет на решение задачи (Ганцхорн [193, 194]).

§ 7. Метод ячеек

Трудности, возникающие в методе сильной связи, обусловлены стремлением использовать волновые функции свободного атома для описания состояний, в которых каждый отдельный атом отнюдь не свободен от внешних воздействий. Граничные условия, налагаемые на волновую функцию вдали от атомного ядра, в этом случае не совпадают с граничными условиями для свободного атома. Поэтому разумно использовать волновые функции, удовлетворяющие условиям, более близким к действительности. Этого можно достичь, пользуясь теоремой Блоха в форме (2.3.2) и (2.3.3).

Рассмотрим вначале состояние с $\mathbf{k} = 0$. Оно должно описываться периодической функцией с периодом решетки, т. е.

$$\psi_0(\mathbf{r} + \mathbf{l}) = \psi_0(\mathbf{r}). \quad (2.7.1)$$

Теперь построим вокруг каждого атома ячейку Вигнера — Зейтца; последняя представляет собой многогранник, ограниченный плоскостями, которые проходят через середину каждого отрезка, соединяющего атом с его ближайшими соседями, перпендикулярно этому отрезку. Очевидно, в силу (2.7.1) нормальная производная на границе ячейки должна обращаться в нуль, ибо только в этом случае соблюдаются требования гладкости и непрерывности функции при переходе от одной ячейки к другой. Это граничное условие однозначно определяет нужное нам решение уравнений Шредингера ψ_0 .

Эти рассуждения приводят к *методу Вигнера — Зейтца* [666]. Ячейка имеет обычно довольно сложную форму, и ее условно заменяют сферой того же объема и радиуса r . Тогда необходимо решить только радиальное уравнение, вытекающее из (2.2.1), с граничным условием:

$$\left. \frac{\partial \psi_0}{\partial r} \right]_{r=r} = 0. \quad (2.7.2)$$

Энергия $\mathcal{E}_0$, получающаяся в результате решения этого уравнения, соответствует дну зоны.

Возбужденные состояния можно получить, предположив, что функция ψ_0 , периодическая с периодом решетки, при любом k совпадает с функцией $u_k(r)$, определенной выражением (2.3.2). Тогда

$$\psi_k(r) = e^{ik \cdot r} u_k(r) \approx e^{ik \cdot r} \psi_0(r). \quad (2.7.3)$$

Подставляя это выражение в уравнение Шредингера, находим в качестве первого приближения для энергии

$$\mathcal{E}_k \approx \mathcal{E}_0 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (2.7.4)$$

Таким образом, дело обстоит так, как если бы мы просто прибавили энергию свободного электрона к правильно вычисленной энергии основного состояния.

Методом Вигнера — Зейтца пользовались различные авторы для расчета энергий связи в металлах и для оценки взаимного расположения s - и d -зон в переходных металлах (Вигнер и Зейтц [667], Зейтц [576], Милман [448], Мотт [462], Фукс [187], Горин [213], Гомбаш [210, 211], Штернхеймер [632]). Приближение (2.7.4) иногда достаточно; однако фактически оно связано с пренебрежением членом

$$- \frac{\hbar^2}{2m} 2ik \cdot \nabla u$$

в уравнении для $u(r)$. Этот член можно учесть в качестве возмущения и получить поправку для коэффициента при k^2 в выражении для энергии. Таким образом, мы приходим к замене массы свободного электрона m на *эффективную массу* m^* . Бардин [22] предложил изящный метод оценки этой поправки к уравнению для ψ_0 на основе решения только радиального уравнения. Его соображения были обобщены Сильверменом и Коном [591] и Сильверменом [590].

Сравнительно недавно были изобретены способы написания решений различных радиальных уравнений, основанные на интерполяции наблюдаемых уровней энергии свободного атома. Оказалось, что хорошие результаты можно получить, исходя из представления о так называемых *квантовых дефектах*, т. е. о разностях между главными квантовыми числами, используемыми в спектроскопии, и параметрами, которые следует ввести в формулы для водородоподобных уровней, дабы получить наблюдаемую последовательность термов. В этом методе не приходится проходить промежуточный этап построения потенциала Хартри или Хартри — Фока для атома и затем вновь решать волновое уравнение с новыми граничными условиями. Очень точные вычисления были выполнены *методом квантовых дефектов* для щелочных металлов (Кун и Ван Флек [374], Брукс [91], Камбе [315]; см. также обзор Хэма [236]).

Хотя метод Вигнера — Зейтца может давать вполне удовлетворительные результаты для тех свойств твердого тела, которые не очень существенно зависят от структуры кристалла, очевидно, что он не пригоден в случае почти заполненных зон Бриллюэна. Действительно, при этом необходимо взять ячейку в форме многогранника и исследовать поведение волновой функции при переходе от ячейки к ячейке. Дело сводится к тому, что при прохождении расстояния d от некоторой точки на границе ячейки до симметричной ей точки на противоположной границе волновая функция ψ_k умножается на $\exp(ik \cdot d)$. Слэтер [598] предложил разлагать волновую функцию по сферическим гармоникам относительно центра ячейки (считая, что внутри ячейки удовлетворяется соответствующее радиальное уравнение), выбирая коэффициенты при различных гармо-

никах в соответствии с граничными условиями по крайней мере для некоторых точек границы многогранника. Таким образом, можно найти энергию для любых значений k во всей зоне Бриллюэна.

Этот метод ячеек Слэтера использовался различными авторами (Хунд [276], Кимбал [329], Кратер [371], Шокли [581, 582], Ивинг и Зейтц [159], Мэннинг и Кратер [435], Ходоров и Мэннинг [109], Тиббс [637, 638], Мэннинг и Ходоров [434], Мэннинг [433], Грин и Мэннинг [217], Маллэни [470], Морита и Хори [458]). К сожалению, этот метод не дает достаточной сходимости и для получения надежных результатов нужно учитывать большое число гармоник. Это можно показать очень изящным методом пустой решетки (Шокли [583]), в котором энергия вычисляется в предположении, что атомный потенциал равен нулю, и показывается, что она может существенно отличаться от энергии свободного электрона.

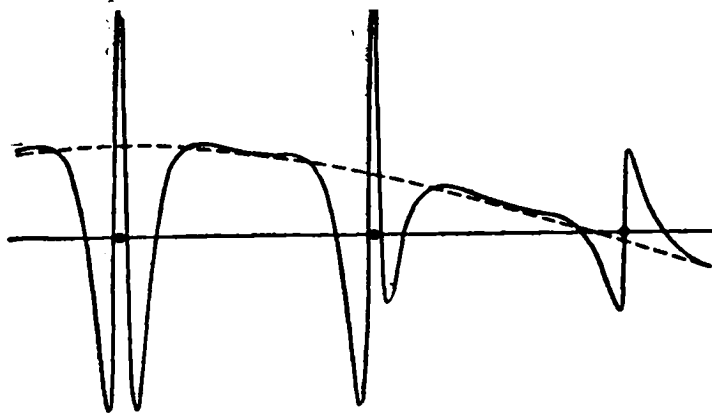
Большую точность можно получить, если рассмотреть специальные точки высокой симметрии в зоне Бриллюэна. В этих точках функция ψ должна удовлетворять требованиям симметрии, преобразуясь сама в себя при различных преобразованиях симметрии. Эти требования автоматически определяют большое число коэффициентов сферических гармоник, тогда как другие коэффициенты в значительно меньшем количестве определяются условиями на границе. Иначе говоря, можно, решая уравнение с тем же количеством коэффициентов, получить волновую функцию со значительно большей точностью, если производить разложение по кубическим гармоникам. Последние были введены фон дер Лаге и Бете [376] на основании теоретико-групповых соображений. При преобразованиях симметрии кубические гармоники преобразуются друг через друга так, как это требуется для точек соответствующей симметрии в зоне. Судя по данным метода пустой решетки, этот метод очень точен; он использовался в целом ряде расчетов (Говарт и Джонс [267], Холмс [259], Зелер [682], Ямака и Сугита [678], Белл, Хэм, Пинкерл, Скиама и Вудфорд [31], Говарт [265], Дженкинс [286], Белл, Хенсман, Дженкинс и Пинкерл [30], Шифф [567]).

Основную трудность во всех вариантах метода ячеек составляет выбор точек на границе зоны Бриллюэна, в которых накладываются граничные условия на волновую функцию. Ясно, что для любой точки граничные условия могут удовлетворяться, только если взять бесконечное число членов разложения. Результаты можно несколько уточнить, усредняя ошибки, с которыми выполняются граничные условия, по всей границе ячейки и используя некоторые вариационные теоремы для получения наилучших значений энергии (Кон [355], Дженкинс и Пинкерл [287], Пинкерл [516]).

§ 8. Метод плоских волн

Несмотря на то, что метод ячеек используется чаще всего и дает очень точные результаты, наряду с ним существуют и другие пути расчета структуры зон, основанные на нескольких иных принципах. Рассмотрим волновую функцию электрона в решетке (фиг. 37; расчет произведен по методу ячеек). Видно, что в промежутке между ионами она представляет собой в основном почти идеальную синусоидальную волну, а вблизи ядер содержит быстро изменяющуюся часть; сходную с атомными волновыми функциями. Это обстоятельство есть следствие того факта, что потенциал решетки очень слабо меняется в промежутках между ионами, так что, например, функция $u_k(r)$ в формуле (2.7.3) приблизительно постоянна в значительной части объема ячейки.

Из фигуры видно, что попытки разложить ψ_k в ряд Фурье просто по *плоским волнам* не могут дать хорошей сходимости; нужно взять все члены разложения вплоть до очень высоких порядков, чтобы описать хотя бы частично волновую функцию вблизи ядер. С другой стороны, атомные волновые функции, спадающие очень быстро по мере удаления от непосредственной окрестности иона, не могут правильным образом описать почти идеальную плоскую волну в промежутке между ионами. Таким образом, нам необходимы функции со свойствами, промежуточными между свойствами волновых функций в приближениях сильной связи и свободных электронов.

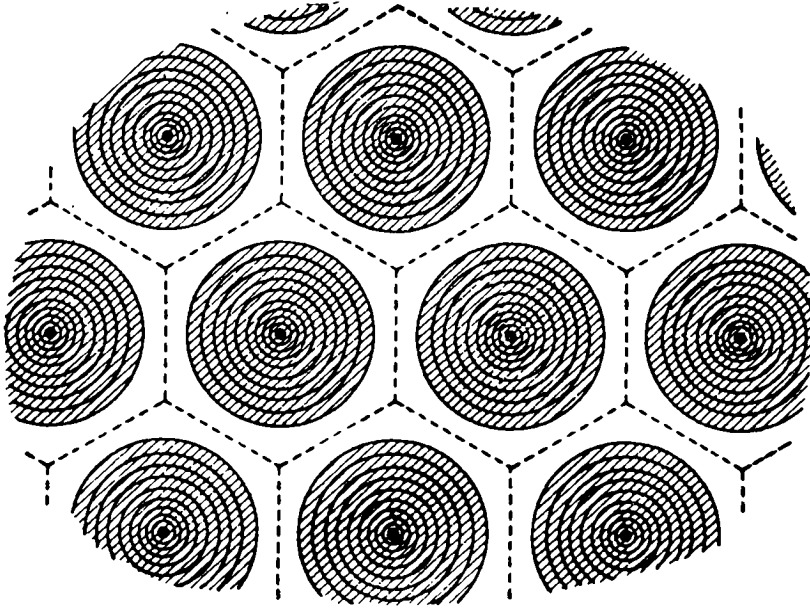


Ф и г. 37. Волновые функции электрона в решетке (Слэтер [598]).

Такие функции можно построить двумя путями. Херринг [249] пользуется изящным математическим приемом. Функцию, сходную с изображенной на фиг. 37, можно имитировать, вычитая из плоской волны линейную комбинацию блоховских сумм, образованных атомными функциями *внутренних* электронов (т. е. описывающих состояния, составляющие заполненные оболочки ионов). Так, хотя функция ψ_k внутри ионного остова скорее всего близка, например, к $3s$ -функции (с двумя узлами в радиальной части), ее можно приближенно описать комбинацией $1s$ -, $2s$ - и $2p$ -функций и плоской волны приближенно постоянной амплитуды, $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$. Так как волновые функции внутренних электронов всегда быстро спадают по мере удаления от иона, в промежуточной области остается только часть, относящаяся к плоской волне. Кроме того, надлежащие линейные комбинации нужных атомных функций можно написать раз и навсегда, ибо они должны быть, во всяком случае, ортогональны ко всем волновым функциям внутренних электронов; последнее условие и определяет коэффициенты в линейной комбинации. Пользуясь этим методом, мы получаем *ортогонализированные плоские волны* (OPW).

Для одноатомных металлов вполне удовлетворительное приближение дает уже одна ортогонализованная плоская волна. В более сложных случаях вблизи границы зоны следует пользоваться несколькими такими функциями (строим каждую из них на плоской волне вида $\exp\{i(\mathbf{k} + \mathbf{g}) \cdot \mathbf{r}\}$) и находить наилучшую их линейную комбинацию, минимизируя среднее значение энергии. Разложение по ортогонализированным плоским волнам сходно с *фурье-разложением* волновой функции, но с более сильной модуляцией вблизи ядер и соответственно с лучшей сходимостью. С другой стороны, оно аналогично блоховской сумме. Парментер [490] рассмот-

ред обстоятельства, при которых приближение сильной связи переходит в метод ортогонализированных плоских волн по мере уменьшения локализации электронов. Расчеты этим методом выполнены Херрингом и Хиллом [255], Германом [244, 245], Германом и Кэллэуем [247], Кэллэуем [97—99], Вудрафом [675, 676] и Гейне [243].



Ф и г. 38. Потенциал, принимаемый в методе присоединенных плоских волн.

Другой метод основан на рассмотрении непосредственно самого потенциала. Как уже было сказано, последний очень слабо изменяется в пространстве между узлами решетки. Разумно поэтому считать его приблизительно постоянным в области между ионами, а внутри сферы, окружающей каждый ион, положить его равным обычному атомному потенциалу (фиг. 38). Если сферы не пересекаются, не нужно прибегать к каким-либо аппроксимациям при учете структуры кристалла. Волновая функция строится из двух частей: решения внутри атомной сферы, разложенного по сферическим гармоникам, и плоских волн для области между ионами. Условия непрерывности на поверхности сферы определяют, как обычно, коэффициенты и энергию.

Преимущество этого метода состоит в том, что он очень ясно отражает реальные физические условия в кристалле. К сожалению, в этом методе, первоначально предложенном Слэтером [600], учет граничных условий оказался очень трудоемким. В последнее время был найден способ получения быстрой сходимости при вычислениях (Слэтер [605], Сэффрен и Слэтер [560], Говарт [266]). Как и в методе ортогонализированных плоских волн, оказалось, что волновая функция весьма близка к простой плоской волне, если должным образом исключить области, ограниченные атомными сферами. Этот метод *присоединенных плоских волн* (APW) не очень чувствителен к радиусу атомной сферы, так что в значительной части кристалла электроны можно считать почти свободными, несмотря на то, что соприкасающиеся сферы должны давать, по-видимому, наиболее правильные

результаты. Возмущение волновой функции, вызываемое отдельным ионом, ограничено собственной сферой последнего и может считаться локализованным и не распространяющимся на области между сферами. Конечно, вблизи границы зоны решетка оказывает свое влияние, однако оно в большей степени обусловлено дифракцией от упорядоченно расположенных ионов, чем теми препятствиями движению электронов в объеме кристалла, которые создаются непосредственно ионами.

Этой простой физической картиной можно пользоваться не только в связи с методом присоединенных плоских волн. Корринга [362], Трефд [641], Матиаш [441], Трлифай [642], Дэнк и Кэллен [124], Кон и Ростокер [358], пользуясь другими математическими приемами различной степени сложности, также пытались рассматривать кристалл как совокупность сферических атомов, разделенных областями пустого пространства.

В последних трех параграфах была предпринята попытка описать те физические принципы, на которых основаны различные методы расчета энергии электронов в кристаллах. Ради полноты следует упомянуть еще об одном методе, в котором используются *функции Ванье* (Костер [365], Парзен [493], Уэйнрайт и Парзен [650]); однако из-за математической сложности метода описать его в наглядной форме затруднительно. В этом беглом изложении мы не пытались судить о сравнительных достоинствах и недостатках различных методов. Во всех этих методах для получения надежных результатов должны использоваться теоретико-групповые соображения с целью учета симметрии кристалла наиболее полным образом, а для количественных оценок обычно требуются электронные счетные машины. По-видимому, наилучшие методы согласуются друг с другом, т. е. они дают одинаковые ответы на одни и те же вопросы. В этом смысле можно сказать, что мы теперь знаем, как решать уравнение Шредингера с периодическим потенциалом.

Однако с другой точки зрения эти успехи следует считать малоутешительными. Несмотря на громадную изобретательность и труд, вложенные в решение этой задачи, согласие вычисленных значений энергии электронов с опытом совсем не такое хорошее, как между результатами различных расчетных методов. Мы вернемся к этому вопросу позже (в § 12 настоящей главы), когда будем рассматривать электронные свойства различных элементов. По-видимому, детали структуры зон очень сильно зависят от формы атомного потенциала, который в свою очередь зависит от того, каким образом мы получаем самосогласованный потенциал. Фактически он должен получаться как итерационное решение уравнения Хартри — Фока для твердого тела. Такое решение еще не было получено, и соответственно атомный потенциал никогда еще не был должным образом исправлен на предмет учета истинного распределения заряда в кристалле.

§ 9. Динамические свойства электронов

В теории, излагавшейся до сих пор, речь шла только о *стационарных* состояниях электронов. Обратимся теперь к рассмотрению состояний, изменяющихся со временем под влиянием внешнего электрического и магнитного полей. Для классического электронного газа влияние таких полей проявляется в ускорении частиц или в отклонении их от прямолинейного движения, а также в установлении стационарных потоков, интерпретируемых как тепловой или электрический ток. Что соответствует этому в случае электронов в периодическом поле решетки металла?

Так как описание таких явлений связано с корпускулярной картиной, мы не можем больше пользоваться простыми плоскими волнами — даже

в случае свободных частиц. Надо построить *волновые пакеты*, движение которых соответствует движению частиц, подобно тому как это делается в элементарной квантовой механике. Но в среде с дисперсией волновой пакет движется с *групповой скоростью*. Если $\mathbf{k}$ — волновой вектор «электронной волны», то ее «частота», как это следует из уравнения Шредингера, зависящего от времени, равна $\mathcal{E}_{\mathbf{k}}/\hbar$. Поэтому групповая скорость есть

$$\mathbf{v}_{\mathbf{k}} = \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} \left(\frac{\mathcal{E}_{\mathbf{k}}}{\hbar} \right) = \frac{1}{\hbar} \left(\frac{\partial \mathcal{E}_{\mathbf{k}}}{\partial \mathbf{k}} \right). \quad (2.9.1)$$

Этот результат, который можно получить столь просто из общих соображений (и который, как будет показано ниже, можно оправдать более строгими вычислениями), имеет очень большое значение. Он показывает, что динамика электронного волнового пакета (или, как мы будем говорить теперь, «электрона в состоянии $\mathbf{k}$ ») может существенно отличаться от динамики свободной классической материальной точки. Как бы ни была соблазнительна аналогия между величиной $\hbar \mathbf{k}$ и импульсом, мы не должны считать, что скорость электрона в твердом теле имеет что-нибудь общее с этой величиной, деленной на массу. Действительно, как нетрудно видеть из фигур, изображающих структуру зон (см. фиг. 25 и 33), скорость стремится к нулю при приближении к границе зоны и, оставаясь нормальной к поверхности постоянной энергии в $\mathbf{k}$ -пространстве, как правило, не параллельна волновому вектору.

Можно показать формально (Джонс и Зинер [304]), что вектор тока, связанного с электроном в состоянии $\mathbf{k}$, всегда равен $e\mathbf{v}_{\mathbf{k}}$. Исследование влияния электрического поля на волновые пакеты рассматриваемого типа несколько более сложно и основано на следующей изящной теореме, первоначально высказанной Ванье [653] и полностью разъясненной Пекаром [513] и Слэтером [604].

Предположим для простоты, что функция

$$\mathcal{E}_{\mathbf{k}} = \mathcal{E}(\mathbf{k}) \quad (2.9.2)$$

однозначна и непрерывна внутри зоны Бриллюэна. Она определяет энергию в одной невырожденной зоне, не перекрывающейся с другими зонами. Пусть $\mathcal{E}$ ($-i\nabla$) имеет смысл дифференциального оператора, получающегося путем замены в $\mathcal{E}(\mathbf{k})$ вектора $\mathbf{k}$ оператором $-i\nabla$. Тогда, если $\psi_{\mathbf{k}}$ есть решение уравнения Шредингера с собственным значением $\mathcal{E}(\mathbf{k})$, то

$$\mathcal{E}(-i\nabla) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \mathcal{E}(\mathbf{k}) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (2.9.3)$$

При доказательстве используется свойство периодичности решетки. Напомним прежде всего, что $\mathcal{E}(\mathbf{k})$ есть периодическая функция $\mathbf{k}$ в обратной решетке. При выводе формулы (2.2.4) мы видели, каким образом такие периодические функции раскладываются в ряд Фурье. Так как прямая и обратная решетки взаимно обратны, периодическая функция в *обратной* решетке представима в виде разложения

$$\mathcal{E}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{l}} \mathcal{E}_{\mathbf{l}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{l}}, \quad (2.9.4)$$

где коэффициенты $\mathcal{E}_{\mathbf{l}}$ подлежат определению.

В том же смысле можно написать

$$\mathcal{E}(-i\nabla) = \sum_{\mathbf{l}} \mathcal{E}_{\mathbf{l}} \exp(i\mathbf{l} \cdot \nabla). \quad (2.9.5)$$

Оператор $\exp(\mathbf{z} \cdot \nabla)$ имеет совершенно ясный смысл. Действительно, разложим его в степенной ряд (представляющий собой просто определение экспоненциальной функции) и подействуем этим оператором на $\psi_{\mathbf{k}}$. В результате получим, пользуясь теоремой Тейлора для нескольких переменных:

$$\exp(\mathbf{z} \cdot \nabla) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \left\{ 1 + \mathbf{z} \cdot \nabla + \frac{1}{2} (\mathbf{z} \cdot \nabla)^2 + \dots \right\} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + \mathbf{z} \cdot \nabla \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \left(l_x^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \dots + 2l_x l_y \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} + \dots \right) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + \dots = \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{z}). \quad (2.9.6)$$

Наконец, примем во внимание теорему Блоха в форме

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{z}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{z}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (2.9.7)$$

Комбинируя эти равенства, находим

$$\mathcal{E}(-i\nabla) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{l}} \mathcal{E}_{\mathbf{l}} \exp(\mathbf{l} \cdot \nabla) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{l}} \mathcal{E}_{\mathbf{l}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{l}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \mathcal{E}(\mathbf{k}) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (2.9.8)$$

Этой теоремой пользуются при следующих условиях. Предположим, что наряду с периодическим потенциалом решетки, описываемым гамильтонианом $\mathcal{H}^0$, мы имеем некоторое поле сил, действующих на электрон (соответствующий гамильтониан есть $\mathcal{H}'$). Чтобы определить движение электрона в суммарном поле, надо решить зависящее от времени уравнение Шредингера

$$(\mathcal{H}' + \mathcal{H}^0) \psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) \quad (2.9.9)$$

для волновой функции $\psi(\mathbf{r}, t)$. Представим последнюю в виде волнового пакета, образованного различными состояниями в зоне с энергией $\mathcal{E}(\mathbf{k})$. Считая, что возможные значения волнового вектора изменяются непрерывно, имеем

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \int a(\mathbf{k}, t) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d\mathbf{k}. \quad (2.9.10)$$

Принимая во внимание, что функция $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ удовлетворяет уравнению

$$\mathcal{H}^0 \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \mathcal{E}(\mathbf{k}) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (2.9.11)$$

легко видеть, что уравнение (2.9.9) можно представить в форме

$$\{\mathcal{H}' + \mathcal{E}(-i\nabla)\} \psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t). \quad (2.9.12)$$

Таким образом, мы получаем теорему об эквивалентном гамильтониане: уравнение (2.9.12) есть не что иное, как уравнение Шредингера для волновой функции $\psi(\mathbf{r}, t)$, на которую действует гамильтониан $\mathcal{H}'$, описывающий взаимодействие электрона с внешним полем, и оператор $\mathcal{E}(-i\nabla)$, описывающий влияние периодического потенциала решетки. Если известна функция $\mathcal{E}(\mathbf{k})$, то нет необходимости возвращаться к уравнению (2.9.9) и решать его в явной форме при наличии одновременно $\mathcal{H}^0$ и $\mathcal{H}'$. Достаточно решить более простое уравнение (2.9.12), в котором $\psi(\mathbf{r}, t)$ фигурирует в роли волновой функции свободной частицы.

Чтобы представить это более ясно, рассмотрим простейший случай. У дна зоны почти свободных электронов энергию можно представить в форме

$$\mathcal{E}(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}, \quad (2.9.13)$$

где константа m^* имеет размерность массы, но по величине не обязательно совпадает с массой свободного электрона. Уравнение Шредингера (2.9.12) в этом случае имеет вид

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 + \mathcal{H}'\right) \psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) \quad (2.9.14)$$

и представляет собой как раз обычное волновое уравнение для свободной частицы с массой m^* во внешнем поле. По этой причине соображения, приводящие к уравнению (2.9.12), часто называют *теоремой об эффективной массе*. Все эффекты, связанные с решеткой, сосредоточены здесь в изменении инерционных свойств волнового пакета.

Пойдем дальше. Как известно из рассмотрения классического предельного случая, решение уравнения (2.9.12) в форме волнового пакета дает в точности ту же траекторию частицы, что и соответствующий классический гамильтониан. Последний представляет собой функцию, которая получается из квантового гамильтониана путем обращения правил квантования, т. е. заменой оператора $-i\hbar \nabla$ классическим импульсом $\mathbf{p}$. Иными словами, получаются классические уравнения движения, выведенные из функции Гамильтона

$$\mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \mathcal{H}'(\mathbf{r}, \mathbf{p}) + \mathcal{E}\left(\frac{\mathbf{p}}{\hbar}\right). \quad (2.9.15)$$

Уравнения движения в форме Гамильтона при этом принимают вид

$$\dot{\mathbf{r}} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}}, \quad \dot{\mathbf{p}} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{r}}, \quad (2.9.16)$$

отсюда можно исключить $\mathbf{p}$ и определить траекторию частицы в виде зависимости $\mathbf{r}$ от времени.

Если $\mathcal{H}'$ зависит только от $\mathbf{r}$, то первое из уравнений (2.9.16) сразу возвращает нас к формуле (2.9.1), поскольку мы можем формально использовать соотношение между классическим импульсом частицы и волновым вектором соответствующего волнового пакета:

$$\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}. \quad (2.9.17)$$

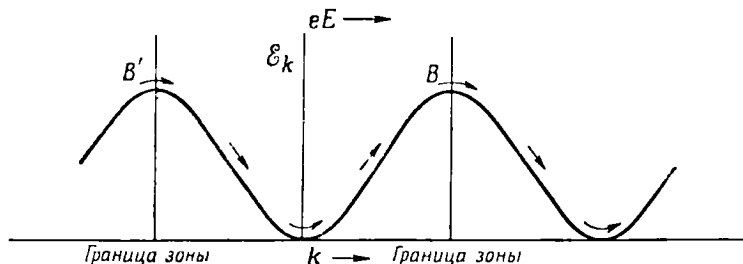
Тем самым доказана формула для групповой скорости волнового пакета.

Второе уравнение имеет иную природу: оно показывает, что скорость изменения динамической переменной $\mathbf{p}$ всегда равна внешней силе. Для волнового пакета в электростатическом поле $\mathbf{E}$ мы можем сразу написать формулу

$$\hbar \dot{\mathbf{k}} = e\mathbf{E}, \quad (2.9.18)$$

которая показывает, как волновой вектор $\mathbf{k}$ изменяется со временем. Изображающая точка в $\mathbf{k}$ -пространстве движется непрерывно с постоянной скоростью, оставаясь, однако, всегда в одной и той же зоне. В рамках схемы расширенных зон мы видим, что эта точка проходит через периодически повторяющиеся максимумы и минимумы функции $\mathcal{E}_{\mathbf{k}}$ (фиг. 39). В схеме приведенных зон ее движение напоминает движение армейских колонн на сцене: она исчезает на границе зоны в точке B и вновь появляется с противоположной стороны в точке B' , готовая снова совершить тот же цикл. Можно сказать, что волновой пакет ускоряется до тех пор, пока длина его волны не удовлетворит условию Брэгга — Вульфа, после чего он отражается от какой-нибудь кристаллографической плоскости и поворачивает обратно; затем опять ускоряется полем и т. д.

При наличии магнитного поля $\mathbf{H}$ задача выглядит несколько более сложно. Для детального рассмотрения необходимо ввести вектор-потенциал $\mathbf{A}$ и показать, что остается в силе основное правило как классической, так и квантовой механики: $\mathbf{p}$ следует заменить на $\mathbf{p} - e\mathbf{A}/c$ во всех случаях, где эта переменная встречается либо в виде динамической переменной, либо в виде оператора. Такой подход существенно связан с условием лоренцевской инвариантности; результат можно получить совсем



Ф и г. 39. Движение изображающей точки в k -пространстве под воздействием однородного электрического поля.

Эта схема изображает также действительное движение электрона в координатном пространстве, если по оси ординат откладывать расстояние в направлении электрического поля, а по оси абсцисс — время.

просто на основании следующих рассуждений. Перейдя к системе координат, движущейся со скоростью волнового пакета $\mathbf{v}_k$, мы будем наблюдать только электрические поля, действующие на покоящуюся заряженную частицу. Эти поля релятивистски связаны с магнитным полем $\mathbf{H}$ в первоначальной системе координат и описываются эквивалентным *полем Лоренца*:

$$\mathbf{E}_L = \frac{1}{c} [\mathbf{v}_k \mathbf{H}]; \quad (2.9.19)$$

последнее изменяет импульс точно так же, как и всякое другое электрическое поле. Полное уравнение движения в электрическом и магнитном полях имеет вид

$$\hbar \dot{\mathbf{k}} = e \left(\mathbf{E} + \frac{1}{c} [\mathbf{v}_k \mathbf{H}] \right). \quad (2.9.20)$$

Эта теорема, как и все полученные здесь результаты, слишком хороша, чтобы быть совершенно точной. Неточность содержится в предположении, что мы всегда можем представить решение уравнения (2.9.9) в виде (2.9.10), ограничиваясь волновыми функциями только одной зоны. Эти функции не образуют полной системы, и точности ради в разложение следовало бы включить и примесь состояний из других зон. Осложнения могут возникнуть также при наличии вырожденных уровней в двух различных полосах. В сильном магнитном поле циклотронная частота ω_H может быть столь большой, что энергия $\hbar\omega_H$ будет сравнима с шириной запрещенной зоны; при этом можно ожидать возникновения индуцированных переходов или по крайней мере таких возмущений волновой функции, при которых проведенное выше рассмотрение неприменимо. Необходимо всегда иметь в виду, что волновой пакет, построенный из волновых функций отдельной зоны, не может быть локализован в области с размерами, меньшими длины волны электрона, которая по порядку величины равна постоянной решетки a . Таким образом, мы, очевидно, не можем считать, что волновой пакет в магнитном поле описывает обычную спиральную траекторию, если радиус этой траектории слишком мал.

Зинер [683] высказал мысль, что переход электрона из зоны в зону может быть вызван относительно слабыми электрическими полями. Ваннье [654], однако, показал, что условия для такого *пробоя Зинера* являются более жесткими: необходимые электрические поля должны заметно изменяться на расстояниях порядка a . Существует ряд статей, посвященных обсуждению применимости этой теоремы (Латтинджер [413], Адамс [4, 5], Фейер [166], Киттель и Митчелл [333], Латтинджер и Кон [414], Адамс и Аргирес [8])¹⁾, однако имеется очень мало экспериментальных работ, позволяющих понять пределы применимости уравнения (2.9.20)²⁾. Бесспорно, однако, что эти пределы гораздо шире, чем утверждалось в первой работе Джонса и Зинера [304].

Что означает уравнение (2.9.20) на языке обычных кинематических понятий? Формула (2.9.1) определяет скорость электрона. Его *ускорение* под действием внешней силы F должно, следовательно, равняться

$$v_k = \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{\hbar} \frac{\partial \mathcal{E}_k}{\partial k} \right) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial^2 \mathcal{E}_k}{\partial k \partial k} \cdot \dot{k} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \mathcal{E}_k}{\partial k \partial k} \cdot F. \quad (2.9.21)$$

Сравнивая это выражение с соответствующей формулой для свободной частицы

$$\dot{v} = m^{-1} F, \quad (2.9.22)$$

мы видим, что величина, обратная массе, должна в общем случае заменяться тензором с компонентами

$$(M^{-1})_{\alpha\beta} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \mathcal{E}_k}{\partial k_\alpha \partial k_\beta}. \quad (2.9.23)$$

В простейшем случае (2.9.13) этот тензор сводится просто к скаляру $1/m^*$, но в общем случае нет никаких оснований считать ускорение параллельным силе. Рассмотрим для примера электроны у дна зоны проводимости в полупроводнике типа германия. В этом случае состояния с минимальной энергией зачастую соответствуют не центру зоны Бриллюэна: может быть несколько эквивалентных минимумов в различных точках зоны. Вблизи каждого такого минимума энергию можно разложить в ряд и представить в виде квадратичной формы по компонентам волнового вектора, т. е.

$$\mathcal{E}_k = \mathcal{E}_0 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \hbar^2 (M^{-1})_{\alpha\beta} \Delta k_\alpha \Delta k_\beta. \quad (2.9.24)$$

Здесь Δk — вектор, соединяющий точку k_0 , в которой энергия минимальна, с точкой k . Поверхности постоянной энергии, таким образом, представляют собой совокупность эллипсоидов; последние могут быть сильно анизотропны (фиг. 40). При этом векторы v_k и k , равно как и $\dot{v}_k$ и $\dot{k}$, отнюдь не параллельны.

В этом случае в качестве локальных осей координат в k -пространстве можно выбрать главные оси того или иного эллипсоида и написать

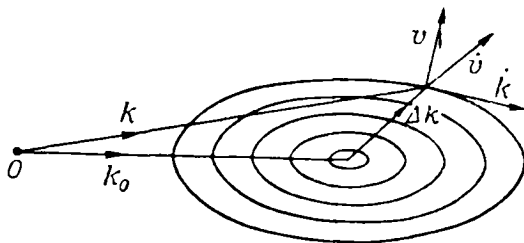
$$\mathcal{E}_k = \mathcal{E}_0 + \frac{\hbar^2}{2} \left\{ \frac{(\Delta k_1)^2}{m_1^*} + \frac{(\Delta k_2)^2}{m_2^*} + \frac{(\Delta k_3)^2}{m_3^*} \right\}; \quad (2.9.25)$$

¹⁾ См. также работу [1*]. — *Прим. ред.*

²⁾ Наиболее существенный случай, когда аппроксимация (2.9.10) оказывается безусловно недостаточной, составляет туннельный эффект (пробой Зинера) в полупроводниках. Он становится заметным при напряженности поля порядка 10^6 в/см. — *Прим. ред.*

величины m_1^* , m_2^* , m_3^* — эффективные массы — представляют собой главные значения тензора M , обратного M^{-1} . Таким образом, электрон может ускоряться более сильно в том направлении, в котором эффективная масса мала (например, вдоль малой полуоси эллипсоида на фиг. 40), чем в том, в котором величина m^* велика.

Еще более непривычные явления можно обнаружить вблизи верхней границы (потолка) разрешенных энергий или на границе зоны Бриллюэна.



Ф и г. 40. Скорость и ускорение в случае анизотропной изоэнергетической поверхности.

Производная $\mathcal{E}_k$ по направлению, нормальному к границе, должна здесь обращаться в нуль, так что функция $\mathcal{E}_k$ должна иметь вид, изображенный на фиг. 23. Так как функция $\mathcal{E}_k$ здесь построена для случая минимума в начале координат, скорость v_k должна обращаться в нуль как на границе зоны, так и в начале координат. Между этими точками производная $\mathcal{E}$ по k должна проходить через максимум. За точкой максимума скорость v убывает с увеличением k , т. е. величина

$$\frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \mathcal{E}_k}{\partial k^2} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial v_k}{\partial k} \quad (2.9.26)$$

становится отрицательной. Таким образом, мы попадаем в область отрицательных эффективных масс. Здесь приложенная внешняя сила замедляет движение волнового пакета. Волновой вектор возрастает непрерывно, но такое возрастание приближает состояние к границе зоны, где взаимодействие с решеткой проявляется наиболее сильно. Движение электрона здесь подобно восхождению на Джомолунгму: чем ближе вершина, тем медленнее подъем.

При рассмотрении этого случая вводят понятие дырок в энергетической зоне. В зоне, заполненной целиком, электрический ток не может возникнуть. Проще всего показать это, заметив, что каждой волновой функции ψ_k отвечает комплексно сопряженная функция ψ_{-k} , принадлежащая тому же значению энергии; из этих функций можно построить вещественную линейную комбинацию. Хорошо известно, что в состоянии с вещественной волновой функцией среднее значение тока равно нулю.

Теперь предположим, что все состояния, за исключением состояния k , заняты. Соответствующую волновую функцию можно записать (Шокли [584]) в виде определителя, элементы которого представляют собой все пакеты, за исключением ψ_k . Под воздействием электрического поля все распределение электронов будет смещаться (это относится как к заполненным, так и к свободным состояниям) и в целом будет наблюдаться ток. Очевидно, плотность тока при этом будет с обратным знаком такой же, как если бы было занято только одно состояние — то самое, которое фактически ва-

кантно; если бы и это состояние было заполнено, полный ток был бы равен нулю. Итак,

$$\mathbf{j} = (e\mathbf{v}_k) = (-e)\mathbf{v}_k. \quad (2.9.27)$$

С другой стороны, влияние поля на такое состояние, заполненное не целиком, определяется прежними уравнениями движения. Можно ввести волновой вектор незаполненного состояния (фактически описывающий, конечно, перемещение электронов в занятых состояниях). Он изменяется в электромагнитном поле со скоростью, определяемой из формулы (2.9.20). Таким образом, наблюдая ток в твердом теле, мы измеряем плотность тока (2.9.27), изменяющуюся со скоростью

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{j}}{dt} &= (-e)\dot{\mathbf{v}}_k = (-e)\frac{1}{\hbar^2}\frac{\partial^2 \mathcal{E}_k}{\partial \mathbf{k} \partial \mathbf{k}} \cdot e \left\{ \mathbf{E} + \frac{1}{c} [\mathbf{v}_k \mathbf{H}] \right\} = \\ &= (-e) \left(-\frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \mathcal{E}_k}{\partial \mathbf{k} \partial \mathbf{k}} \right) \cdot (-e) \left\{ \mathbf{E} + \frac{1}{c} [\mathbf{v}_k \mathbf{H}] \right\}. \end{aligned} \quad (2.9.28)$$

Равенства (2.9.27) и (2.9.28) представляют собой просто уравнения движения частицы с зарядом $(-e)$, движущейся в полях $\mathbf{E}$ и $\mathbf{H}$ со скоростью $\mathbf{v}_k$. Но эта частица характеризуется тензором эффективных масс, по знаку *противоположным* величине (2.9.26), написанной для самого состояния $\mathbf{k}$. Поэтому ее динамические свойства вполне «нормальные». Поскольку электроны, по определению, заряжены отрицательно, дырки заряжены положительно. Очевидна аналогия этих рассуждений с теорией *позитрона* Дирака. Важно подчеркнуть, что любое вакантное состояние вблизи потолка зоны почти обязательно следует считать «занятым дыркой», а не просто «свободным от электронов».

В некоторых точках зоны состояния нельзя однозначно разделить на электронные или дырочные. Рассмотрим, например, окрестность точки симметрии G на границе зоны. Пусть в этой точке пересекаются две полосы с не слишком различными энергиями $\mathcal{E}_{G-}$ и $\mathcal{E}_{G+}$. Общий вид зависимости энергии от квазиимпульса в окрестности этой точки можно определить по формуле (2.2.13), полученной с помощью простой теории возмущений. Пусть, например, $G = \frac{1}{2}g$. Воспользуемся расширенной зонной схемой, считая, что точка $\mathcal{E}_{G-}$ расположена по внутреннюю сторону от границы, а $\mathcal{E}_{G+}$ — по внешнюю. Тогда разность этих энергий можно отождествить с энергетической щелью на границе зоны [см. (2.2.13)] и соответственно

$$\mathcal{E}_{G\pm k} \approx \frac{1}{2}(\mathcal{E}_{G-} + \mathcal{E}_{G+}) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \pm \frac{1}{2} \left\{ (\mathcal{E}_{G+} - \mathcal{E}_{G-})^2 + 16 \left(\frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{G} \cdot \mathbf{k} \right)^2 \right\}^{1/2}. \quad (2.9.29)$$

Для малых значений $\mathbf{k}$ эту формулу можно записать в виде

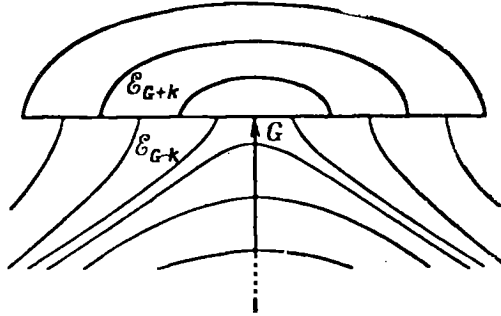
$$\mathcal{E}_{G\pm k} \approx \mathcal{E}_{G\pm} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \pm \frac{4}{\Delta \mathcal{E}} \left(\frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{G} \cdot \mathbf{k} \right)^2. \quad (2.9.30)$$

Здесь противоположные знаки соответствуют двум сторонам границы. Основным параметром в этой формуле является ширина запрещенной зоны $\Delta \mathcal{E}$, которую часто можно вычислить, принимая во внимание условия симметрии в точке G . Формулу (2.9.30) можно вывести и иным, несколько более убедительным путем (Херринг и Хилл [255]); при этом становятся ясными основные условия ее применимости: она годится для систем, в применении к которым модель свободных электронов не безнадежно не-правильна, и для точек, в которых соприкасается не более двух зон.

Считая выражение (2.9.30) формально правильным, находим, что компонента тензора обратных эффективных масс вдоль направления G имеет вид

$$\frac{1}{m^*} \approx \frac{1}{m} \left(1 \pm \frac{4\hbar^2 G^2}{2m\Delta\mathcal{E}} \right). \quad (2.9.31)$$

Она отрицательна по внутреннюю сторону границы и положительна по внешнюю ее сторону. При этом по обе стороны абсолютная величина m^* тем меньше, чем уже запрещенная зона. Однако кривизна в направлении,



Ф и г. 41. Поверхности постоянной энергии вблизи границы зоны Бриллюэна.

параллельном поверхности, оказывается положительной по обе стороны от границы; она такая же, как и для свободных электронов. Изоэнергетические поверхности имеют в этой области форму двуполостных гиперболоидов во внутренней части зоны и эллипсоидов во внешней (фиг. 41).

§ 10. Статистика Ферми — Дирака

Выше уже упоминалось о принципе Паули, согласно которому любое состояние с определенными импульсом и спином может быть занято не более чем одним электроном. Следовательно, в одноэлектронном приближении энергия всей системы электронов есть

$$\mathcal{E} = \sum_{\mathbf{k}, s} f_{\mathbf{k}, s} \mathcal{E}_{\mathbf{k}}, \quad (2.10.1)$$

где $f_{\mathbf{k}, s}$ — число электронов в состоянии $\mathbf{k}$ со спином s и энергией $\mathcal{E}_{\mathbf{k}}$. Величины $f_{\mathbf{k}, s}$ могут принимать значения только 0 и 1, и если полное число электронов равно nV , то должно быть

$$\sum_{\mathbf{k}, s} f_{\mathbf{k}, s} = nV. \quad (2.10.2)$$

Вывод стандартных формул статистической механики таких систем завел бы нас слишком далеко. Для дальнейшего достаточно напомнить, что равновесное значение $f_{\mathbf{k}, s}$ определяется формулой

$$f^0(\mathcal{E}_{\mathbf{k}}) = \frac{1}{\exp\{(\mathcal{E}_{\mathbf{k}} - \zeta)/kT\} + 1}. \quad (2.10.3)$$

Это выражение называется *функцией распределения Ферми — Дирака*. Параметр ζ можно определить из условия (2.10.2). Так как компоненты

вектора $\mathbf{k}$ пробегают почти непрерывную последовательность значений, можно заменить суммирование интегрированием. Используя *плотность состояний*, введенную в § 4 настоящей главы, мы можем записать этот интеграл в виде

$$n = \int \frac{\mathcal{N}(\mathcal{E}) d\mathcal{E}}{e^{(\mathcal{E}-\zeta)/kT} + 1}. \quad (2.10.4)$$

Далее, мы знаем, что величина $f^0(\mathcal{E})$ меньше единицы. Поэтому подынтегральное выражение в (2.10.4) должно иметь заметную величину по крайней мере в области, ограниченной дном зоны и уровнем Ферми $\mathcal{E}_F$. Последний определяется соотношением

$$n = \int_0^{\mathcal{E}_F} \mathcal{N}(\mathcal{E}) d\mathcal{E}. \quad (2.10.5)$$

Выше отмечалось, с другой стороны, что в большинстве случаев уровень Ферми лежит на несколько электронвольт выше дна зоны. Для обычных температур это означает, что отношение $(\mathcal{E} - \zeta)/kT$ изменяется вплоть до очень больших чисел, когда $\mathcal{E}$ пробегает все значения от дна зоны до $\mathcal{E}_F$. Соответственно величина $f^0(\mathcal{E})$ пренебрежимо мала, если величина $(\mathcal{E} - \zeta)$ не становится отрицательной. Таким образом, равенства (2.10.4) и (2.10.5) могут удовлетворяться, только если

$$\zeta \approx \mathcal{E}_F. \quad (2.10.6)$$

Отсюда следует, что функция $f^0(\mathcal{E})$ приблизительно равна единице, если $\mathcal{E} < \mathcal{E}_F$, и нулю, если $\mathcal{E} > \mathcal{E}_F$. Тем самым определяется предельное значение *уровня Ферми* при абсолютном нуле, когда функция распределения $f^0(\mathcal{E})$ имеет просто вид «ступеньки».

В общем случае величина ζ несколько отличается от $\mathcal{E}_F$, но для обычных металлов и при обычных температурах поправка невелика. При увеличении температуры ступенька, изображающая функцию $f^0(\mathcal{E})$, несколько размывается. В слое шириной порядка нескольких kT около уровня Ферми величина $f^0(\mathcal{E})$ не равна точно ни нулю, ни единице, т. е. все состояния там ни полностью заняты, ни совсем свободны. Если представить себе это в трех измерениях, то можно видеть, что в окрестности поверхности Ферми располагается *тепловой слой*, толщина которого пропорциональна kT ; в этом слое есть как электроны, так и незаполненные состояния, в которые электроны могут переходить. Несколько фигурально можно говорить о море электронов, на поверхности которого распространяются волны; высота их растет с увеличением теплового возбуждения. Для процессов переноса, осуществляемых электронами («кораблями!»), неважно, что происходит на глубине свежее 1 км, но важно, каково состояние поверхности моря.

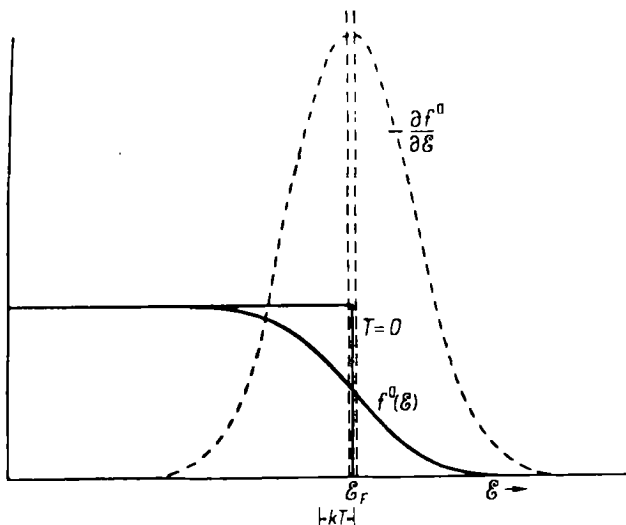
В дальнейшем мы постоянно будем использовать функцию распределения для вычисления различных термодинамических величин: удельной теплоемкости, электропроводности и т. д. Для этой цели нам нужны некоторые математические следствия, вытекающие из громадной разницы между толщиной теплового слоя и полной шириной зоны. Пусть, ради общности, нужно вычислить среднее значение некоторой функции энергии $\varphi(\mathcal{E})$. Удобно ввести новую функцию $F(\mathcal{E})$, такую, что

$$\varphi(\mathcal{E}) \mathcal{N}(\mathcal{E}) = \frac{dF(\mathcal{E})}{d\mathcal{E}}. \quad (2.10.7)$$

Среднее значение $\varphi(\mathcal{E})$ по распределению Ферми при этом равно

$$\begin{aligned}\bar{\varphi} &= \int_0^{\infty} f^0(\mathcal{E}) \varphi(\mathcal{E}) \mathcal{N}(\mathcal{E}) d\mathcal{E} = \int_0^{\infty} f^0(\mathcal{E}) \frac{dF(\mathcal{E})}{d\mathcal{E}} d\mathcal{E} = \\ &= [f^0(\mathcal{E}) F(\mathcal{E})]_0^{\infty} - \int_0^{\infty} F(\mathcal{E}) \frac{df^0(\mathcal{E})}{d\mathcal{E}} d\mathcal{E}. \quad (2.10.8)\end{aligned}$$

Начало отсчета энергии всегда можно выбрать так, чтобы величина $F(0)$ обращалась в нуль (например, можно отсчитывать энергию от дна зоны); величина $f^0(\infty)$ заведомо равна нулю. В подынтегральном выражении в формуле (2.10.8) появляется функция $df^0/d\mathcal{E}$, изображенная



Ф и г. 42. Функция Ферми — Дирака и ее производная.

штриховой линией на фиг. 42. Так как она резко сосредоточена вблизи точки $\mathcal{E} = \zeta$, то можно приблизительно вычислить интеграл, рассматривая значения $F(\mathcal{E})$ в окрестности этой точки. В самом деле, вынося $F(\zeta)$ как приблизительно постоянный множитель за знак интеграла, мы получаем

$$\begin{aligned}\bar{\varphi} &\approx -F(\zeta) \int_0^{\infty} \frac{df^0(\mathcal{E})}{d\mathcal{E}} d\mathcal{E} = -F(\zeta) [f^0(\infty) - f^0(0)] = F(\zeta) = \\ &= \int_0^{\zeta} \varphi(\mathcal{E}) \mathcal{N}(\mathcal{E}) d\mathcal{E}. \quad (2.10.9)\end{aligned}$$

Это есть, очевидно, среднее значение функции $\varphi(\mathcal{E})$ при температуре, равной нулю.

В общем случае следует разложить $F(\mathcal{E})$ в ряд Тейлора в окрестности точки $\mathcal{E} = \zeta$, так что

$$\bar{\varphi} = - \int_0^{\infty} \left\{ F(\zeta) + (\mathcal{E} - \zeta) F'(\zeta) + \frac{1}{2} (\mathcal{E} - \zeta)^2 F''(\zeta) + \dots \right\} \frac{df^0}{d\mathcal{E}} d\mathcal{E}. \quad (2.10.10)$$

Подставляя сюда выражение для $f^0(\xi)$ из формулы (2.10.3) и производя замену

$$\frac{\xi - \zeta}{kT} = \eta \quad (2.10.11)$$

(переменная η называется *приведенной энергией*), мы можем выразить $\bar{\varphi}$ в виде ряда

$$\bar{\varphi} = F(\zeta) + 2c_1 kT F'(\zeta) + 2c_2 (kT)^2 F''(\zeta) + \dots + 2c_r (kT)^r F^{(r)}(\zeta) + \dots \quad (2.10.12)$$

Коэффициенты c_r суть определенные интегралы, которые легко вычислить. Члены нечетного порядка обращаются в нуль. Для четных членов мы имеем

$$\begin{aligned} 2c_{2r} &= \frac{1}{(2r)!} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\eta^{2r} e^{-\eta}}{(1 + e^{-\eta})^2} \eta = \frac{1}{(2r)!} \int_{-\infty}^{\infty} \eta^{2r} e^{-\eta} \sum_{s=0}^{\infty} (s+1) (-1)^s e^{-s\eta} d\eta = \\ &= \frac{1}{(2r)!} \sum_{s=0}^{\infty} \frac{(-1)^s}{(s+1)^{2r}} \int_{-\infty}^{\infty} x^{2r} e^{-x} dx = 2 \sum_{s=0}^{\infty} \frac{(-1)^s}{(s+1)^{2r}}. \end{aligned} \quad (2.10.13)$$

Вычисление этих сумм представляет собой элегантную задачу чистой математики, связанную с использованием дзета-функции Римана и чисел Бернули (Янке и Эмде [284]). Первые три коэффициента равны соответственно

$$2c_2 = \frac{\pi^2}{6}, \quad 2c_4 = \frac{7\pi^4}{360}, \quad 2c_6 = \frac{31\pi^6}{15120}. \quad (2.10.14)$$

В соотношении (2.10.12) в математической форме выражен принцип, который был выше сформулирован качественно: существенны только явления, происходящие в тепловом слое около поверхности Ферми. Коль скоро последовательные производные функции $F(\xi)$ (и, следовательно, также и $\varphi(\xi)\mathcal{N}(\xi)$) быстро убывают с увеличением их порядка, эта формула дает хорошее приближение. Часто можно установить, что r -я производная, $F^{(r)}(\zeta)$, ведет себя как ζ^{-r} , если измерять ζ от ближайшего края зоны. Если отношение kT/ζ мало, то ряд (2.10.12) сойдется быстро.

Приведенные здесь рассуждения приложимы главным образом к металлам. Когда мы подойдем к изучению свойств полупроводников (гл. X), на распределение Ферми — Дирака нужно будет смотреть с другой точки зрения. Там будет показано, что уровень Ферми ζ лежит обычно в запрещенной зоне, так что для энергий, которым соответствуют разрешенные уровни, отношение $(\xi - \zeta)/kT$ довольно велико. Функция распределения принимает тогда вид

$$f^0(\xi) \approx e^{-(\xi - \zeta)/kT}, \quad (2.10.15)$$

т. е. сводится к *распределению Больцмана*, как если бы электроны образовывали классический газ. Отметим также, что

$$1 - f^0(\xi) = \frac{1}{1 + e^{-(\xi - \zeta)/kT}} \approx e^{(\xi - \zeta)/kT}, \quad (2.10.16)$$

если отношение $(\xi - \zeta)/kT$ велико по модулю и отрицательно. Это выражение дает распределение *дырок* на уровнях ниже уровня Ферми.

Формулы и таблицы функций, связанные с распределением Ферми, имеются в работах Мотта [463], Магдугалла и Стокера [428], Родса [552] и Вильсона [669].

§ 11. Экспериментальное изучение поверхности Ферми

Физические свойства твердых тел, особенно металлов, зависят от их электронной структуры. Соответственно последнюю можно определять по экспериментальным данным. Кинетические свойства зависят от формы поверхности Ферми и от производных функции $\mathcal{E}_k$ в ее окрестности. Какие еще другие явления надо исследовать, дабы иметь возможность предсказывать кинетические свойства? Мы дадим здесь краткий обзор различных явлений без обсуждения деталей (такое обсуждение свелось бы, в конце концов, к анализу всей теории твердого тела!), а также рассмотрим сведения, которые можно получить, наблюдая эти явления.

Как будет показано в гл. IX, *электропроводность* металла может непосредственно зависеть (помимо других факторов) от площади поверхности Ферми. Из этой *площади Ферми*, которую мы будем обозначать через $\mathcal{S}$, исключаются части, совпадающие с граничной поверхностью зоны Бриллюэна, так что площадь Ферми дает меру только «свободной» поверхности, ограничивающей заполненные электронные состояния. Если поверхность Ферми представляет собой сферу радиуса $\mathcal{R}$, как это имеет место для свободных электронов [см. формулу (2.1.9) настоящей главы], то

$$\mathcal{S} = 4\pi\mathcal{R}^2 = 4\pi(3\pi^2n)^{1/3}, \quad (2.11.1)$$

т. е. $\mathcal{S}$ зависит только от концентрации электронов. Исключая случай одновалентных металлов, истинная площадь Ферми должна быть заметно меньше этой величины из-за влияния границ зоны.

Другой величиной, дающей аналогичные сведения о поверхности Ферми, является *термоэлектродвижущая сила* металла. В гл. IX будет показано, что она частично зависит от скорости изменения площади Ферми с энергией, т. е. от производной $d\mathcal{S}/d\mathcal{E}_F$. Здесь, однако, мы не будем пользоваться этим источником информации о поверхности Ферми, чтобы сохранить за собой право «предсказывать» величину термо-э.д.с. и сопоставлять результаты такого предсказания с опытом.

Большое значение имеет скалярный параметр $\mathcal{N}(\mathcal{E}_F)$ — плотность состояний вблизи уровня Ферми. Он непосредственно измеряется по электронному вкладу в *теплоемкость*. Воспользуемся вычислениями, выполненными в предыдущем параграфе, полагая $\varphi(\mathcal{E}) = \mathcal{E}$ в выражении (2.10.8). Найдем

$$\bar{\mathcal{E}} = \int_0^{\zeta} \mathcal{E} \mathcal{N}(\mathcal{E}) d\mathcal{E} + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \left\{ \frac{\partial}{\partial \mathcal{E}} [\mathcal{E} \mathcal{N}(\mathcal{E})] \right\}_{\mathcal{E}=\zeta} + \dots, \quad (2.11.2)$$

Теплоемкость получается путем дифференцирования средней энергии по температуре. Принимая во внимание, что ζ неявно зависит от температуры T , согласно формуле (2.10.4), имеем

$$C_{эл.} = \frac{1}{3} \pi^2 k^2 T \mathcal{N}(\mathcal{E}_F) + O(T^3) = \gamma T. \quad (2.11.3)$$

Через γ принято обозначать всю совокупность множителей при T . Такой линейный член в теплоемкости можно наблюдать при низких температурах (когда решеточная теплоемкость спадает более быстро — как T^3) и, таким образом, определять величину $\mathcal{N}(\mathcal{E}_F)$. Существо дела здесь связано, конечно, с тем, что при изменении температуры только электроны в тепловом слое, число которых приблизительно равно $kT\mathcal{N}(\mathcal{E}_F)$, могут изменять свою полную энергию; тем самым каждый из них вносит в полную теплоемкость классический вклад, равный k .

Когда прямые измерения теплоемкости невозможны или ненадежны, можно использовать соотношение между температурой перехода в сверхпроводящее состояние T_c и критическим магнитным полем H_c при абсолютном нуле:

$$\gamma = \frac{H_c^2}{2\pi T_c^2}. \quad (2.11.4)$$

Это соотношение, полученное Коком [359], хорошо выполняется для всех веществ, для которых были приведены аккуратные исследования.

Другой способ определения плотности состояний связан со спиновым парамагнетизмом Паули для электронов. Легко показать, что соответствующий вклад в магнитную восприимчивость описывается членом

$$\chi_s = \mu_B^2 \mathcal{N}(\mathcal{E}_F), \quad (2.11.5)$$

где μ_B — магнитон Бора. Однако этот член частично маскируется диамагнитной восприимчивостью электронов, которую непосредственно измерить невозможно. Кроме того, в модели, на основе которой выведено выражение (2.11.5), не принимается во внимание обмен и ряд других эффектов, которые приводят к различию двух спиновых систем. Поэтому есть основания полагать (Пайнс [518]), что значения $\mathcal{N}(\mathcal{E}_F)$, получаемые из опытов по магнитной восприимчивости и по теплоемкости, могут и не совпадать друг с другом¹⁾.

Плотность состояний связана со средней групповой скоростью электронов на поверхности Ферми. Вспомним, что плотность состояний на единицу объема в k -пространстве постоянна, и вычислим число состояний, заключенных между поверхностями $\mathcal{E}$ и $\mathcal{E} + d\mathcal{E}$, которые отстоят друг от друга на расстоянии dk_n . Имеем

$$\mathcal{N}(\mathcal{E}) d\mathcal{E} = \frac{2}{V} \frac{V}{8\pi^3} \int dk_n d\mathcal{E} = \frac{1}{4\pi^3} \int \frac{d\mathcal{E}}{(\partial \mathcal{E}_k / \partial k_n)} d\mathcal{E}. \quad (2.11.6)$$

Совместно с (2.9.1) это дает

$$\mathcal{N}(\mathcal{E}_F) = \frac{1}{4\pi^3} \int \frac{d\mathcal{E}}{\hbar v_k}. \quad (2.11.7)$$

Если определить фермиевскую скорость v_F как гармоническое среднее скоростей электронов на поверхности Ферми, то формула (2.11.7) будет эквивалентна выражению

$$\mathcal{N}(\mathcal{E}_F) = \frac{\mathcal{E}}{4\pi^3 \hbar v_F}. \quad (2.11.8)$$

Здесь уместно отметить, что высокой плотности состояний соответствует низкая скорость электронов, так как величина $\mathcal{E}$ обычно ограничена.

Из-за первоначальных успехов теории свободных электронов, к сожалению, возник обычай определять в первую очередь параметр m^* , называемый эффективной массой, а не измеряемую величину $\mathcal{N}(\mathcal{E}_F)$. Основанием для этого является тот факт, что зависимость энергии от волнового вектора в зоне приближенно можно представить в виде

$$\mathcal{E}_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}, \quad (2.11.9)$$

¹⁾ В работе Латтинджера [2 *] при довольно общих предположениях показано, что и при учете взаимодействия между электронами в выражения для теплоемкости и парамагнитной восприимчивости входит одна и та же плотность состояний. — Прим. ред.

как если бы эта зависимость была изотропной и параболической. В этой модели для фермиевской скорости получается

$$v_F = \frac{\hbar \mathfrak{E}}{m^*}, \quad (2.11.10)$$

а плотность состояний выражается в виде

$$\mathcal{N}(\mathcal{E}) = \frac{\frac{3}{2} n \mathcal{E}^{1/2}}{\mathcal{E}_F}, \quad (2.11.11)$$

так что ее значение на поверхности Ферми равно

$$\mathcal{N}(\mathcal{E}_F) = \frac{3}{2} \frac{n}{\mathcal{E}_F} = n \frac{3m^*}{\hbar^2 \mathfrak{E}^2} = n \frac{3m^*}{\hbar^2} \left(\frac{1}{3\pi^2 n} \right)^{1/2}. \quad (2.11.12)$$

Величину m^* находят, измеряя $\mathcal{N}(\mathcal{E}_F)$ и используя ту или иную из указанных формул. Для определения $\mathcal{E}_F$ или соответственно m^* использовались даже измерения полной ширины зоны по рентгеновским спектрам испускания.

Аналогичную форму функции $\mathcal{E}_k$ используют иногда для описания поверхности Ферми, когда энергия $\mathcal{E}_k$ максимальна вблизи начала координат в k -пространстве или вблизи углов почти заполненной зоны. В этом случае может оказаться [например, если применимо приближение сильной связи (2.6.5)], что можно написать

$$\mathcal{E}_k = \mathcal{E}_0 - \frac{\hbar^2 |k - k_0|^2}{2m^*}, \quad (2.11.13)$$

где вектор k_0 относится, например, к центру сферического распределения дырок в схеме повторяющихся зон (см. фиг. 32). Это выражение Вильсон [672] назвал *обращенной зоной стандартной формы*. Формулы (2.11.10) и (2.11.12) применимы к этой модели, если значение $\mathcal{E}_F$ отсчитывать от потолка той зоны, которая содержит n дырок.

Нет никаких гарантий, что поверхность Ферми на самом деле так проста. Она может, например, состоять из нескольких сильно анизотропных эллипсоидов, как в случае (2.9.25) (см. фиг. 40). Выражение (2.11.11) сохраняется в силе, если энергии $\mathcal{E}$ и $\mathcal{E}_F$ отсчитывать от центра эллипсоида; только величину m^* в (2.11.12) следует заменить на $(m_1^* m_2^* m_3^*)^{1/3}$. Однако при вычислении каких-нибудь других характеристик вместо m^* могут появиться и совсем иные комбинации величин m_1^* , m_2^* , m_3^* .

Термин «эффективная масса» обычно применяют к множителю, появляющемуся в соотношении между силой и ускорением. В общем случае, как показано в § 9 настоящей главы, этот множитель есть тензор. Свойства последнего проявляются в ряде более сложных явлений, в частности при наличии магнитного поля. Эти свойства будут рассмотрены в гл. XII в связи с *эффектом Холла и магнетосопротивлением*, где анизотропия поверхности Ферми может проявляться непосредственно.

Существует два других, особенно важных явления, о которых здесь следует упомянуть. Это *эффект де Гааза — ван Альфена* и *диамагнитный резонанс*¹⁾, определяющие статическую и динамическую диамагнитные восприимчивости. Эти явления обусловлены тем фактом, что магнитное

¹⁾ Мы избрали этот термин вместо использованного в английском тексте термина «циклотронный» резонанс, дабы избежать смешения с другим типом резонансных явлений; см. гл. XII. — *Прим. ред.*

поле вынуждает волновой вектор электрона описывать в обратном пространстве кривую, лежащую на поверхности постоянной энергии, и, следовательно, совершать периодическое движение, в точности эквивалентное вращению электрона в циклотроне. Если частота этого вращения равна ω_H , то, как будет показано в § 7 гл. XII,

$$\omega_H = \frac{eH}{m_H^* c}, \quad (2.11.14)$$

где

$$m_H^* = \frac{\hbar^2}{2\pi} \frac{d\mathcal{A}(k_z)}{d\mathcal{E}} \quad (2.11.15)$$

и $\mathcal{A}(k_z)$ — часть площади плоскости $k_z = \text{const}$ (нормальной к магнитному полю), лежащая внутри линии пересечения ее с поверхностью $\mathcal{E}_k = \text{const}$.

По эффекту де Гааза — ван Альфена определяют предельное значение величины (2.11.15), когда $\mathcal{A}(k_z)$ стационарна, т. е. для максимальных и минимальных сечений поверхности Ферми. С помощью диамагнитного резонанса можно обнаружить весь набор частот ω_H , если они различны для различных точек поверхности. При эллипсоидальных изоэнергетических поверхностях эффективная масса m_H^* одна и та же для всех сечений одного и того же эллипсоида; ее можно представить в виде некоторой функции ориентации поля и главных значений тензора эффективных масс m_1^* , m_2^* и m_3^* .

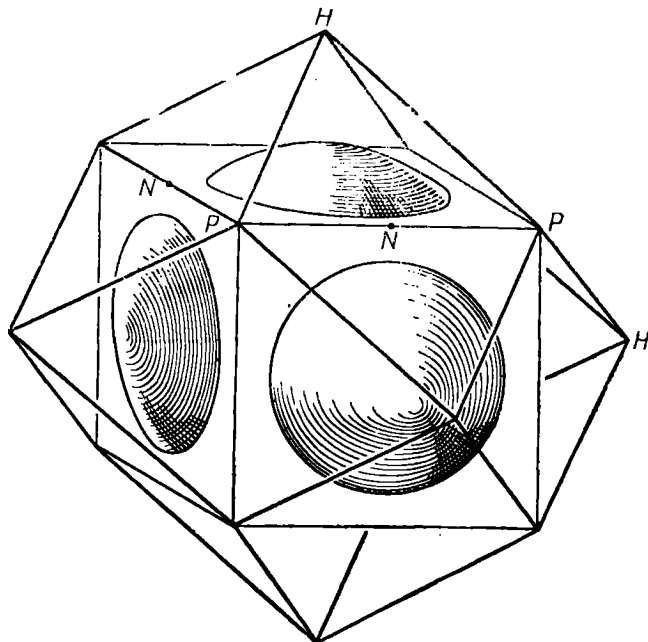
В принципе, тот или другой метод могут давать большую часть необходимых сведений относительно поверхности Ферми. К сожалению, существуют экспериментальные трудности, связанные с выделением основной части зоны проводимости в достаточно хорошо приготовленных металлах, так что сведения, полученные до сих пор, относятся только к дыркам и электронам в небольших участках («кармашках») вблизи некоторых специальных точек. Для более подробного ознакомления с вопросом можно рекомендовать обзоры Чэмберса [106] и Лэкса [386].

Совершенно иной подход к «зондированию поверхности Ферми» состоит в изучении *аномального скин-эффекта*, который будет рассмотрен в соответствующем месте, в гл. XI. В этом методе измеряемые величины сложным образом зависят от геометрии поверхности Ферми. Они выражаются через интегралы, содержащие обратную гауссову кривизну, взятые вдоль траектории, на которой скорость электрона параллельна поверхности металла. В настоящее время это — единственный метод, позволяющий детально исследовать всю поверхность Ферми; он требует колоссальной вычислительной работы для обработки экспериментальных данных на предмет установления вида функции $\mathcal{E}_k = \mathcal{E}_F$.

Наконец, следует отметить, что и некоторые другие свойства металлов существенно определяются точной формой поверхности Ферми и ее расположением относительно границы зоны. Сплавления металлы с различным числом валентных электронов, можно менять эффективную концентрацию электронов, сохраняя неизменной структуру кристалла. Возникающие при этом изменения магнитных, упругих, термоэлектрических и других свойств можно связать с заполнением или освобождением зон и делать качественные выводы относительно вида поверхности Ферми или проверять их (Фридель [176]).

§ 12. Электронная структура элементов

В этом параграфе рассматриваются элементы различных групп периодической системы и делается попытка суммировать различные данные об их электронных свойствах, известные из теории и эксперимента с риском, что эти данные скоро устареют.



Фиг. 43. Зона Бриллюэна для объемноцентрированной кубической решетки.

Показаны изоэнергетические поверхности, соответствующие сферической аппроксимации и приближению сильной связи (один электрон на атом).

1а. Щелочные металлы. Атомы этих металлов имеют как раз по одному электрону сверх замкнутых оболочек. Все они кристаллизуются в структуре кубической объемноцентрированной решетки (фиг. 43); постоянные решетки приведены в табл. 1. Зона Бриллюэна здесь представляет собой ячейку гранецентрированной кубической решетки; она изображена на фиг. 1. В модели свободных электронов поверхность Ферми представляет собой сферу радиуса $\mathfrak{R}$; она ограничивает половину зоны Бриллюэна и не касается ее границ. Ближе всего она подходит к точке N , центру одной из граней (110). Радиус сферы составляет 0,875 расстояния ΓN . В другом предельном случае простая формула приближения сильной связи имеет вид

$$\mathcal{E}_{\mathbf{k}} = \mathcal{E}_{\alpha} - \mathcal{E}(0) - 8\mathcal{E}(111) \cos k_x a \cdot \cos k_y a \cdot \cos k_z a. \quad (2.12.1)$$

Поверхность, ограничивающая половину зоны Бриллюэна, в данном случае представляет собой куб с вершинами в точках P и ребрами на границах зоны.

Не существует *прямых* экспериментальных измерений анизотропии поверхности Ферми для каких-либо щелочных металлов. Не дают таких сведений и многие расчеты (Li — Зейтц [576], Милман [448], Херринг [250]; Na — Вигнер и Зейтц [666, 667], Слэтер [598], Фукс [188], фон дер Лаге и Бете [376], Лёвдин [411], Реймс [540]; K — Горин [213],

Таблица 1

Параметры щелочных металлов

Данные о рентгеновских спектрах взяты из работы Скиннера [594], значений m^*/m — из работы Пайнса [518]

	Li	Na	K	Rb	Cs
Постоянная решетки a , Å (при 90° K)	3,47	4,23	5,20	5,62	6,05
Атомный радиус r	1,71	2,08	2,56	2,77	2,98
Энергия Ферми $\mathcal{E}_F$ для свободных электронов, эв	4,76	3,20	2,12	1,81	1,57
Отношение ширины валентной зоны, определенной по рентгенографическим данным, к энергии Ферми	0,75	0,96	1,46	—	—
m^*/m при $k=0$	0,69	1,02	1,08	1,13	1,21
m^*/m при $\mathcal{E}=\mathcal{E}_F$ с учетом корреляции	0,82	1,13	1,16	1,19	1,26

Берман, Кэллэуей и Вудз [45]; Cs — Штернхеймер [632]; Na, K, Rb, Cs — Гомбаш [211]). Однако в некоторых более поздних работах энергия рассчитана более точно (Li — Пармендер [490], Уэйнрайт и Парзен [650], Шифф [567], Кон и Ростокер [358]; Na — Говарт и Джонс [267], Холл [235], Хэм [236]; K — Кэллэуей [99]). Результаты этих работ сведены в табл. 2. Там указаны отношения энергий, соответствующих фермиевскому радиусу $\mathcal{R}$, к соответствующей величине для газа свободных

Таблица 2

Энергии Ферми для различных металлов, отнесенные к соответствующей величине для газа свободных электронов

Li: a — Пармендер [490], b — Кон и Ростокер [358]; Na: a — Говарт и Джонс [267], b — Хэм [236]; K — Кэллэуей [99]

Направление	Li		Na		K	Приближение сильной связи
	a	b	a	b		
110 Г N	0,840	0,754	1,045	1,065	1,375	0,506
111 Г P	0,867	0,750	1,240	—	1,631	0,484
100 Г H	0,881	0,760	1,075	1,070	1,665	0,715

электронов. Для сравнения приведены соответствующие значения для приближения сильной связи [см. формулу (2.12.4) настоящей главы], обладающего свойствами свободных электронов асимптотически у дна зоны.

Общая картина довольно ясна. Энергия на расстоянии фермиевского радиуса несколько меньше в направлении [110], чем в направлении [100]. Поверхность Ферми должна быть, таким образом, вытянута в направлении ГN и сжата вдоль оси куба ГH. Степень анизотропии составляет всего 1 или 2% у Li и Na, у K она несколько больше. К этим металлам совсем не применимо приближение сильной связи, для которого анизотропия составляет 40%. Энергия в направлении [111] лежит, по-видимому, где-то между ее значениями для двух других симметричных направлений — во всех случаях, за исключением вычислений для Na, выполненных Говартом и Джонсом; последние авторы получили поверх-

ность Ферми, заметно сжатую в этих направлениях. Этот результат маловероятен и обусловлен, по-видимому, неточностью вычислений.

Однако косвенные соображения наводят на мысль, что только у Na поверхность Ферми близка к сфере. У K она, по-видимому, имеет выпуклость размером около половины расстояния до границы зоны, у Rb и Cs — еще больше, а у Li, в противоположность вычислениям, она может даже касаться границы зоны. Это вытекает из теории расщепления зон на границе (Коган и Гейне [111]), из данных о магнетосопротивлении (Гарсиа—Молинер [195], см. § 5 гл. XII) и о термоэлектрических свойствах при низких температурах (Займан [691], см. § 13 гл. IX).

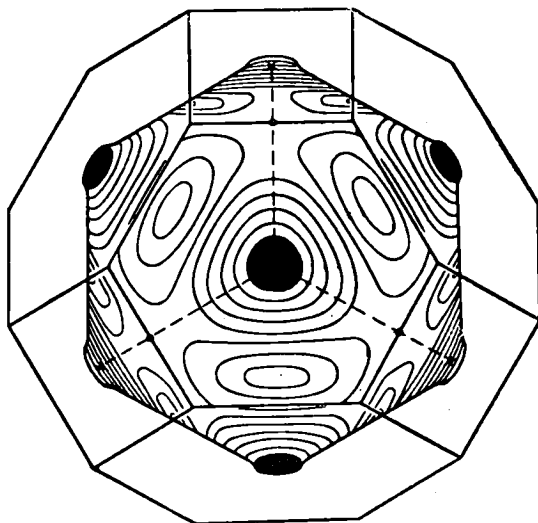
Не существует вполне надежных данных о фермиевской скорости (т. е. о плотности состояний) для щелочных металлов. Прямые данные о теплоемкости имеются только для Na (Кеезом и Перльман [320]); результаты почти вдвое превышают значения для свободных электронов, однако точность измерений сомнительна. Ширины зон, полученные по интенсивности рентгеновского излучения Скинером [594], даны в табл. 1 в виде отношений их к соответствующим значениям для свободных электронов. Видно, что эти отношения удовлетворительно согласуются с результатами вычислений, приведенными в табл. 1 (было произведено усреднение по направлениям).

Проводились также теоретические расчеты эффективных масс у d -зоны (Бардин [22], Сэмпсон и Зейтц [565], Кун и Ван Флек [374], Силвермен и Кон [591, 592], Силвермен [590], Брукс [91], Хэм [236]). Полученные значения m/m^* заметно меньше отношений наблюдаемой ширины зоны к соответствующему значению для свободных электронов. Пайнс [518] показал, что влияние корреляции проявляется в увеличении энергии при больших k ; тем самым несколько увеличивается фермиевская скорость. В этих расчетах, однако, не учитывается должным образом отклонение функции $\mathcal{E}_k$ от параболического вида. Так, Кэллэуей [99] отмечает, что плотности состояний на поверхности Ферми, вычисленная с помощью интерполяционной формулы для $\mathcal{E}_k$, по-видимому, больше, чем получилась бы в предположении о параболической зоне с отношением масс $m/m^* = 1,17$. Это могло бы в известной мере компенсировать эффект корреляции. Таким образом, к данным табл. 1 следует относиться с осторожностью, диктуемой их разбросом. К вопросу о кривизне изоэнергетических поверхностей мы еще вернемся при рассмотрении эффекта Холла в этих металлах.

16. Благородные металлы. Атомы металлов этой группы, весьма сходные по своей электронной структуре с атомами щелочных металлов, имеют сверхзаполненных оболочек по одному лишнему электрону в s -состоянии. Отличие состоит в том, что d -электроны ионных остовов в свою очередь образуют зону, которая перекрывается с дном s -зоны и потому влияет на электроны проводимости. Точное положение и форма d -зоны представляют интерес сами по себе (см., например, Рэйнор [544]); здесь нам нужно знать лишь, что d -зона лежит ниже уровня Ферми и потому прямого влияния на свойства проводимости не оказывает. Эти d -электроны важнее, так сказать, в обычном пространстве, чем в k -пространстве. Они образуют довольно большую и жесткую оболочку вокруг ядер, мешая ионам располагаться друг относительно друга так плотно, как это должно было бы быть на основе общих представлений о силах металлической связи, обусловленных электронами проводимости. По этой причине благородные металлы кристаллизуются в плотноупакованной гранцентрированной кубической структуре.

Это обстоятельство сказывается на виде зоны Бриллюэна (фиг. 44). Сферу Ферми, охватывающую половину объема зоны, можно уместить

внутри изображенного на фигуре многогранника, однако радиус сферы достигает $9/10$ расстояния до ближайшей точки поверхности L —центра шестиугольной грани. Предположение, что фактически поверхность Ферми может касаться границы зоны, согласуется с изящными экспериментами Пиппарда [524], исследовавшего аномальный скин-эффект в меди.



Ф и г. 44. Поверхность Ферми для Cu (Пиппард [524]).

Пиппард нашел, что поверхность Ферми сильно отличается от сферы и касается границ зоны вблизи точки L . Интересно, что истинная поверхность представляет собой некий компромисс между предельными случаями идеального газа (сфера) и приближения сильной связи. Именно,

$$\mathcal{E}_k = \mathcal{E}_a - \mathcal{E}(0) - 4\mathcal{E}(110) \times \\ \times \{\cos k_x a \cdot \cos k_y a + \cos k_y a \cdot \cos k_z a + \cos k_z a \cdot \cos k_x a\}. \quad (2.12.2)$$

Это выражение представляет собой не что иное, как первый член интерполяционной формулы Слэтера и Костера [607], которую можно использовать для более точного описания поверхности Ферми (Гарсиа-Молинер [197]).

Вопрос о том, имеют ли и другие благородные металлы, Ag и Au, поверхность Ферми того же типа — многосвязную в схеме повторяющихся зон и топологически отличную от простой сферы, — обсуждался Коганом и Гейне [111]. Теоретических данных по этому поводу нет. За исключением работ Говарта [265, 266] для Cu, в которых, к сожалению, имеются вычислительные ошибки (частное сообщение), интересы исследователей сосредоточились главным образом на положении d -зоны. Все расчеты (Фукс [187], Кратер [371], Тиббс [637], Камбе [315]) согласуются в том отношении, что у центра зоны Бриллюэна электроны проводимости обладают массой, близкой к массе свободного электрона. Если принять во внимание искривление изоэнергетических поверхностей при приближении к границам зоны, то можно ожидать, что фермиевская скорость будет несколько ниже, чем для свободных электронов. Если площадь поверхности Ферми не очень сильно отличается от площади сферы, то это значит, что плотность состояний должна быть повышенной. Джонс

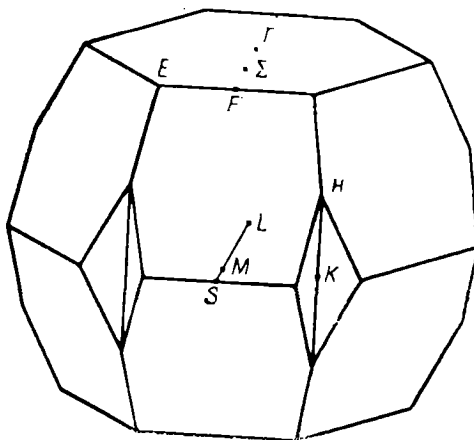
[296] рассчитал этот эффект на основе простой модели и получил, в общем, согласие с измерениями электронной теплоемкости (Кеезом и Перльман [320], см. также табл. 3).

Таблица 3

Параметры благородных металлов

	Cu	Ag	Au
Постоянная решетки a , Å (при 20° C)	3,608	4,078	4,070
Атомный радиус r	1,41	1,59	1,59
Энергия Ферми для свободных электронов, эв	7,04	5,51	5,51
Удельная теплоемкость $\gamma/\gamma_{\text{своб. эл.}}$	1,44	1,02	1,16

II а, б. Двухвалентные металлы. В нулевом приближении эти вещества должны были бы быть изоляторами: два валентных электрона заполняют зону целиком. Оказывается, однако, что зоны в небольшой степени перекрываются; это приводит к образованию в углах зоны некоторого количества дырок и к появлению такого же количества электронов в следующей зоне. Таким образом, получаются типичные плохие металлы с небольшой площадью поверхности Ферми в каждой зоне.



Ф и г. 45. Зона Джонса для гексагональной плотноупакованной решетки (2 электрона на атом).

Для металлов этой группы характерна гексагональная структура более или менее близкая к плотноупакованной. В ряду Be, Mg, β -Ca, Zn, Cd отношение c/a — постоянных решетки вдоль и перпендикулярно оси шестого порядка — систематически возрастает и заметно отклоняется от значения, характерного для плотнейшей упаковки (1,632).

Структура энергетических полос здесь несколько усложнена из-за наличия двух атомов в элементарной ячейке. По этой причине первая зона Бриллюэна может содержать лишь один электрон на атом и, следовательно, в данном случае нужно рассматривать две полосы, чтобы разместить в них все электроны. Проще воспользоваться зоной Джонса, которая изображена на фиг. 45. Это — сложный многогранник с гра-

нями — шестиугольниками, но с изломами во внутреннюю сторону у углов. Первая зона Бриллюэна представляет собой гексагональную призму, расположенную внутри многогранника; она, однако, не по всем направлениям окружена разрывами энергии.

Если мы попытаемся поместить сферическую поверхность Ферми в этот многогранник, то она должна будет распирасть его изнутри, упираясь в некоторые грани. Поэтому при сферической поверхности Ферми может возникать перекрытие со следующей полосой. Степень его зависит от отношения c/a . Джонс [299] показал, что когда это отношение меньше 1,632, как, например, у Be и Mg, то зона вытянута и тенденция к перекрытию на гранях Г понижена. Если же это отношение больше 1,632, как у Zn и Cd, то обратная решетка сплюснута и перекрытие в направлении одной из осей весьма вероятно. Опыты со сплавами (Джонс [297], Батчелдер и Рохль [28]) показали, что у Mg, как и ожидалось, уже небольшая добавка электронов может вызвать перекрытие полос.

Единственные подробные расчеты (Be — Херринг и Хилл [255], Mg — Трлифай [642]) показали, что у этих металлов возникает перекрытие полос и в других направлениях. Так, в окрестности точки K некоторое количество электронов может заполнять излом во внутреннюю сторону; при этом у вершин и граней вблизи точек E , F и S образуется соответствующее количество дырок. Энергетическая щель между зонами в направлениях, перпендикулярных к граням, становится очень малой так что если воспользоваться приближенным правилом (2.9.31), то можно ожидать, что в этой области эффективные массы малы. Однако геометрия зоны столь сложна, что детально этот вопрос еще не рассмотрен. Исследование этих металлов (особенно Zn и Cd) в известной мере облегчается наличием осцилляций де Гааза—ван Альфена при очень малых значениях m^* в некоторых направлениях.

При столь большой площади границы зоны, вмещающей электроны, можно ожидать, что площадь поверхности Ферми будет очень малой; соответственно должна уменьшиться и плотность состояний. Электронная часть теплоемкости, однако, не отличается существенно от ее значения для свободных электронов. Это наводит на мысль, что соответствующая фермиевская скорость (2.11.8) также должна быть довольно небольшой — естественный результат влияния границ зоны. Значение γ , рассчитанное Херрингом и Хиллом, хорошо согласуется с опытом. Единственные другие вычисления (Донован [138, 139], Реймс [539]) относятся лишь к центру зоны — вдали от опасной области.

Таблица 4

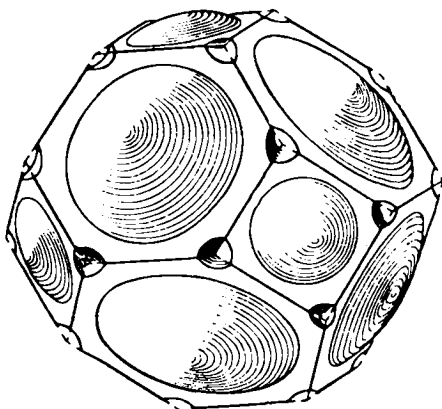
Параметры двухвалентных металлов с гексагональной структурой

		Be	Mg	β -Ca	Zn	Cd
Постоянные решетки	a	2,28	3,20	3,98	2,65	2,87
	c	3,59	5,20	6,52	4,93	5,61
Отношение постоянных решетки c/a		1,575	1,625	1,635	1,861	1,890
Удельная теплоемкость $\gamma/\gamma_{\text{своб. эл.}}$		0,46	(1,32)	—	1,00	0,75

Из других двухвалентных металлов α -Ca и Sr кристаллизуются в кубической гранецентрированной решетке с зоной Бриллюэна, изображенной на фиг. 44. Ранние вычисления Мэннинга и Кратера [435], по-видимому, свидетельствуют о том, что у Ca углы зоны перекрываются с d -состояниями. С точки зрения свободных электронов это кажется маловероятным, и вычисленная высокая плотность состояний не согласуется с экспериментом. Барий образует объемноцентрированную решетку с зоной Бриллюэна, изображенной на фиг. 43. Особую ромбоэдрическую решетку образует Hg. Об электронных свойствах этих металлов известно мало (см. табл. 4).

III. Трехвалентные металлы. Относительно электронных свойств металлов этой группы почти ничего не известно, за исключением алюминия. При трех валентных электронах можно ожидать, что первая зона и половина следующей окажутся целиком заполненными; это приведет к большой площади поверхности Ферми и хорошей проводимости. Структуры кристаллов столь разнообразны, что для сопоставлений имеет смысл задавать только один параметр — атомный радиус r .

Алюминий, однако, исследован более детально. Этот металл кристаллизуется в кубической гранецентрированной структуре с постоянной решетки 4,04 Å. Поэтому зона Бриллюэна имеет форму, изображенную на фиг. 44; она может вместить теперь только два из трех валентных электронов. Здесь возможны две противоположные точки зрения. Во-первых, сфера нужного объема, соответствующая приближению свободных электронов, как раз охватывает зону Бриллюэна; последняя оказывается, таким образом, под поверхностью Ферми, за исключением аномальных областей вблизи углов зоны, где она пересекает поверхность Ферми. Во-вторых, в модели сильной связи (Матиаш [440]) электроны вытесняются с квадратных граней, где полосы в приближении свободных электронов не должны перекрываться; поверхность Ферми при этом имеет выпуклости на гексагональных гранях.



Ф и г. 46. Поверхность Ферми для Al.

Как показывает эксперимент, фактическая ситуация — промежуточная между этими двумя случаями. Как можно показать (Гуннерсен [225], Гейне [243]), эффект де Гааза — ван Альфена обусловлен в основном небольшими ($3,6 \cdot 10^{-2}$ на 1 атом) «карманами» дырок вблизи вершин многогранника; существование этих «карманов» согласуется с результатами приближения сильной связи. Исследование упругих постоянных (Лейг [393]), однако, показывает, что перекрытие может возникать и на квадратных гранях — в большем соответствии с моделью свободных электронов. Общее представление может дать фиг. 46. Здесь видна вторая зона Бриллюэна (в расширенной схеме), содержащая приблизительно один электрон на атом. Она представляет собой совокупность сплюснутых полусфероидов, лежащих на всех гранях многогранника. Не ясно, перекрывается ли поверхность Ферми с третьей зоной и доходит ли она до углов многогранника во второй зоне.

Основная особенность здесь состоит в том, что топология поверхности Ферми, равно как и ее площадь, не очень отклоняется от случая свободных электронов. «Острова» и «риффы», образуемые углублениями

и выпуклостями истинной поверхности Ферми, равно как и небольшие «карманы» с дырками, не вносят заметного вклада в явления переноса — главную роль играет остальная, большая часть поверхности Ферми. Влияние близости поверхности Ферми к границам зоны проявляется в основном в понижении фермиевской скорости по сравнению со случаем свободных электронов. Дело в том, что градиент $\mathcal{E}_k$ должен обращаться в нуль в точках симметрии на границе зоны; поэтому, несмотря на большую кривизну поверхности в случае малой запрещенной зоны [см. формулу (2.9.31) настоящей главы], величина $\mathcal{E}_k$ не может всюду на поверхности достигнуть значения, характерного для сферической модели. Этим можно объяснить сравнительно большую величину плотности состояний (табл. 5).

Таблица 5

Параметры элементов III группы

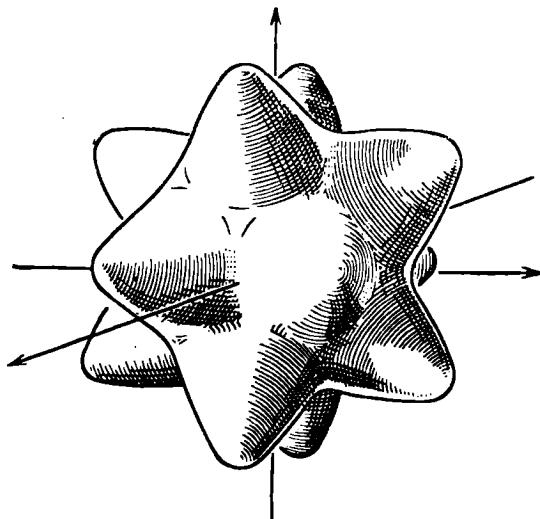
	Al	Ga	In	Tl	Y	La
Атомный радиус r , Å	1,58	1,67	1,84	1,89	1,97	2,07
Удельная теплоемкость $\gamma/\gamma_{\text{своб. эл.}}$	1,6	—	1,4	1,2	—	4,3

IV. Полупроводниковые элементы. Элементы четвертой группы, обладающие четырьмя валентными электронами, являются типичными изоляторами или полупроводниками. Они кристаллизуются в структуре алмаза (за исключением β -Sn и Pb); при этом образуются тетраэдрические ковалентные связи, направленные от атома к атому, точно ориентированные и полностью насыщенные. Зоны Бриллюэна здесь либо целиком заполнены, либо полностью свободны при значительной ширине запрещенной зоны.

Строго говоря, в этих кристаллах нет поверхности Ферми: уровень Ферми лежит посредине запрещенной зоны. Значительно ниже, у потолка валентной зоны, обычно образуется некоторое количество дырок; они возникают из-за того, что тепловое движение забрасывает часть электронов в зону проводимости. При высоких температурах или при наличии примесей в обеих зонах могут появиться носители тока; они определяют важные черты явлений переноса. В связи с этим мы обобщим определение поверхности Ферми, дабы иметь возможность рассматривать энергии, лежащие вблизи запрещенной зоны.

Структура алмаза — кубическая гранецентрированная, с двумя атомами в элементарной ячейке. Поэтому зона имеет тот же вид, что и изображенная на фиг. 44. Электроны, образующие ковалентные связи, ни в коей мере не свободны, так что в данном случае удобна только схема приведенных зон. На атом приходится 4 электрона; поэтому нужно найти такие энергетические полосы, чтобы в зоне умещалось 8 электронов. Качественно это легко описать; был выполнен ряд теоретических работ, в которых положение полос было рассчитано с большей или меньшей точностью (алмаз — Кимбалл [329], Морита [456], Герман [244], Холл [233, 234], Целер [682], Шмид [569]; Si — Маллэни [470], Ямака и Сугита [678], Дженкинс [286], Белл, Хенсман, Дженкинс и Пинкерл [30], Вудраф [675]; Ge — Герман и Коллэуей [247], Герман [245]). Никому, однако, не удалось получить правильные значения даже для ширины запрещенной зоны $\mathcal{E}_G$. Этот важный параметр можно получить из ряда различных экспериментов; значения $\mathcal{E}_G$ монотонно убывают от алмаза до серого олова.

Детали структуры зон вблизи края запрещенной зоны получаются главным образом из экспериментов по диамагнитному резонансу (см., например, Киттель [331]). Оказалось, что потолок валентной зоны как для Si, так и для Ge приходится на центр зоны Бриллюэна. При $k = 0$



Ф и г. 47. Поверхность постоянной энергии для «тяжелых» дырок в Si.

выделенных направлений нет; поэтому все три p -зоны должны быть вырожденными в этой точке, если пренебречь спин-орбитальным взаимодействием (Эллиот [148]), из-за которого одна из зон отщепляется, смещаясь несколько вниз. Другие две зоны должны смыкаться, и, комбинируя две ветви $\mathcal{E}_k$ в точке $k = 0$, можно описать эти зоны формулой

$$\mathcal{E}_k = Ak^2 \pm \{B^2k^4 + C^2(k_x^2k_y^2 + k_y^2k_z^2 + k_z^2k_x^2)\}^{1/2}, \quad (2.12.3)$$

Знаки плюс и минус здесь относятся к различным зонам.

Если пренебречь членом с C^2 , то получаются две простые параболические функции со сферической симметрией, касающиеся в начале координат. Им соответствуют две эффективные массы, m_1 и m_2 , описывающие соответственно «легкие» и «тяжелые» дырки. Точнее говоря, поверхности постоянной энергии деформируются, сохраняя кубическую симметрию, как это изображено на фиг. 47. Тем не менее такое детальное описание обычно является излишней роскошью.

Дно зоны проводимости не совпадает с центром зоны. В Ge имеется 8 минимумов, лежащих в зоне Бриллюэна в некоторых точках на осях [111]. Поверхности постоянной энергии вблизи этих минимумов представляют собой сильно вытянутые сфероиды, которые можно описать формулой типа (2.9.25). Эффективные массы $m_{\parallel}$ и $m_{\perp}$, относящиеся к продольному и поперечному направлениям, приведены в табл. 6. В Si имеются такие же сфероиды, но они ориентированы вдоль направлений [100], как изображено на фиг. 48. В связи с этим говорят о «многодолинной модели» полупроводника.

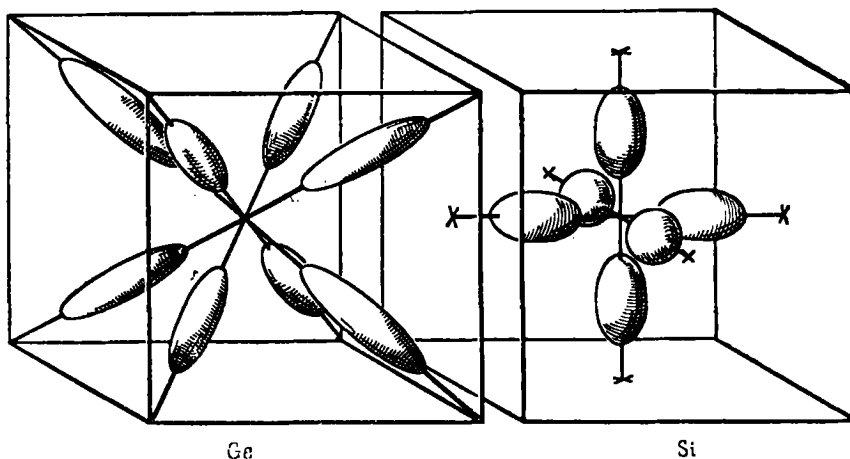
О деталях структуры изознергетических поверхностей алмаза и серого олова, по-видимому, ничего не известно. Однако сейчас появился ряд сведений относительно *интерметаллических соединений* типа InSb.

Таблица 6

Эффективные массы носителей в Ge и Si

	Потолок валентной зоны, $\hbar^2/2m$			Дырки, ед. m		Электроны, ед. m	
	A	B	C	m_1	m_2	$m_{ }$	$m_{\perp}$
Si	-4,0	1,1	4,1	0,16	0,5	0,98	0,19
Ge	-13,1	8,3	12,5	0,04	0,3	1,64	0,082

Эти вещества содержат в среднем по 4 электрона на атом и могут поэтому образовывать кристаллы с ковалентными связями со структурой цинковой обманки, гомологичные Ge и Si (см. табл. 7). Эта область быстро развивается, однако она еще не созрела для того, чтобы ее можно было здесь рассматривать.



Ф и г. 48. Эллипсоиды постоянной энергии для электронов в полупроводниках.

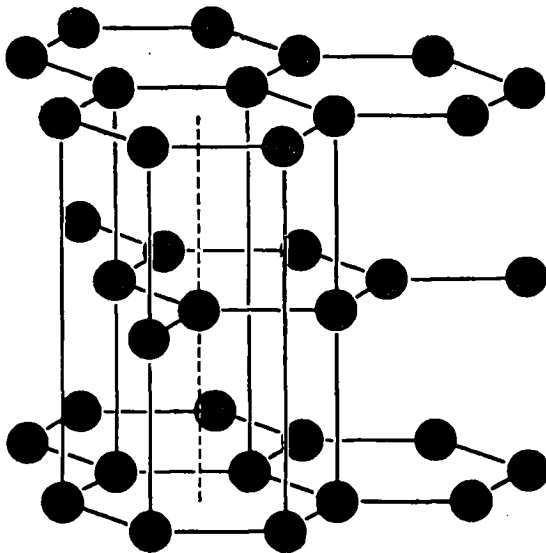
Таблица 7

Параметры полупроводниковых элементов

	Алмаз	Si	Ge	α -Sn
Постоянные решетки a , Å	3,56	5,43	5,65	6,46
Ширина запрещенной зоны $\mathcal{E}_G$, эв	6	1,10	0,68	0,08

IV. Графит. В другой кристаллической модификации углерод представляет собой полуметалл. Структура этой модификации гексагональна и сильно анизотропна. Слои атомов образуют плоские гексагональные сетки, состоящие из правильных шестиугольников со стороной 1,42 Å. Эти плоскости отстоят друг от друга на расстоянии 3,35 Å, как показано на фиг. 49, так что на элементарную ячейку приходится 2 атома.

В первом приближении каждый слой представляет собой двумерный кристалл с ковалентными связями, в то же время друг с другом слои связаны силами Ван дер Ваальса. Очевидно, здесь имеет смысл воспользоваться методом линейных комбинаций атомных функций. Примем направление нормали к плоскости за направление оси z и построим из $2s$ -, $2p_x$ - и $2p_y$ -орбит обычные ковалентные связи между атомами в плоскости. Мы имеем две $2p_z$ -орбиты на элементарную ячейку и по два электрона в ячейке. Из этих орбит можно построить две π -зоны, из которых нижняя как раз и может целиком заполняться валентными электронами. В этом приближении мы имеем полупроводник.

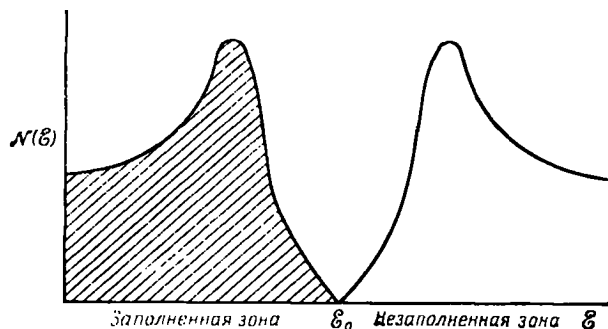


Ф и г. 49. Последовательные слои в решетке графита.

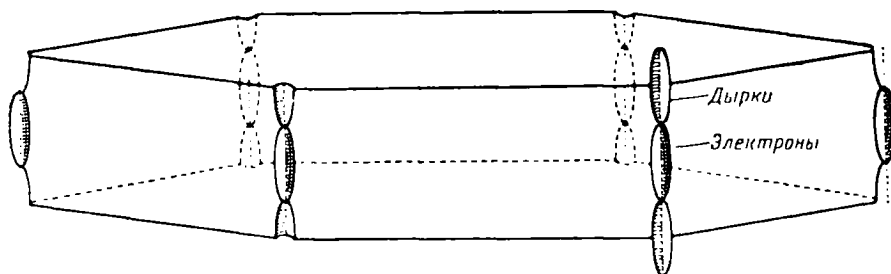
Однако слоистая гексагональная решетка имеет ось симметрии третьего порядка, проходящую через каждый угол гексагональной зоны Бриллюэна. Можно показать, что при прохождении через такой угол не возникает разрыва между двумя π -зонами. Как отметил Коулсон [119], это означает, что кривая плотности состояний может иметь форму, изображенную на фиг. 50, причем занятая зона соприкасается с незанятой в точке $\mathcal{E}_0$, где плотность состояний обращается в нуль. Иначе говоря, мы имеем здесь полупроводник с запрещенной зоной, равной нулю.

В более новых работах (Уоллес [652], Коулсон и Тейлор [120], Бреннан [86], Ломер [405], Джонстон [292, 293]) эта картина была несколько видоизменена. Именно, обнаружено не точное обращение функции $\mathcal{N}(\mathcal{E})$ в нуль, а слабое перекрытие двух зон. При рассмотрении истинной трехмерной структуры оказывается, что при движении в направлении оси z вдоль вертикального ребра шестиугольной призмы, образующей зону Бриллюэна, величина $\mathcal{E}_0$ слабо изменяется (согласно Джонстону, на 0,0135 эв). На некоторых участках этой оси мы находимся ниже уровня Ферми, так что на этих участках часть электронов переходит в следующую зону, создавая дырки в нижней зоне. Пренебрегая некоторыми усложняющими геометрическими деталями в точках, где поверхность Ферми пересекается с осью, мы получаем (в схеме повторяющихся зон) последовательность вытянутых эллипсоидов, заполненных попеременно то дырками, то электронами. Эти эллипсоиды (в схеме повторяющихся зон)

нанизаны, как бусы, на вертикальные оси третьего порядка (фиг. 51). Они (как и примыкающие к ним изоэнергетические поверхности) сильно анизотропны: отношение эффективных масс для направлений вдоль и поперек оси z составляет приблизительно $10^4:1$. Эта величина согласуется



Ф и г. 50. Схема зон графита (Коулсон [119]).



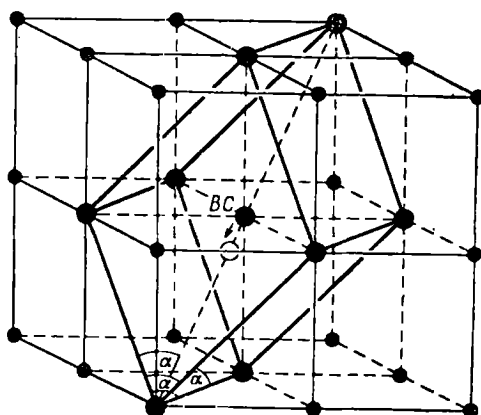
Ф и г. 51. Поверхности Ферми в графите.

с данными по эффекту де Гааза — ван Альфена (Шонберг [586]). Однако из-за того, что энергии, характеризующие структуру зоны, в этом случае невелики, при температурах порядка нескольких сот градусов Кельвина картина сильно затемняется тепловыми возбуждениями электронов.

IV. Четырехвалентные металлы. Здесь все так сложно, что мы должны ограничиться лишь несколькими словами. Белое олово кристаллизуется в сложной тетрагональной структуре с 4 атомами в элементарной ячейке. Все еще не совсем ясно, какова истинная зона Джонса для такой структуры (см. Чэмберс [106]), и нет детальных расчетов структуры зон. Фосет [162] исследовал аномальный скин-эффект и сумел представить поверхность Ферми в виде 3 эллипсоидов, содержащих в общей сложности 0,28 электронов и дырок; расположение электронов в зоне Бриллюэна, однако, не было указано.

Свинец кристаллизуется в простой кубической, гранецентрированной структуре с постоянной решетки $4,93\text{\AA}$. Если провести сферу, отвечающую газу свободных электронов с 4 электронами на атом, то она пересечет четвертую зону Бриллюэна, и действительно, согласно Голду [209], эффект де Гааза — ван Альфена в свинце можно качественно объяснить, распределив электроны по четырем зонам приблизительно в тех количествах, которые подсказываются моделью свободных электронов. Однако если «привести» эти зоны в первую зону, то условия непрерывности сглаживают границы. Таким образом, оказывается, что а) одна из зон полностью заполнена электронами; б) другая зона также заполнена, за

исключением сферических областей, содержащих 0,36 дырки; в) имеет еще третья зона с очень малым числом электронов; изоэнергетические поверхности в ней образуются просто путем размытия границ стандартной зоны Бриллюэна; г) шесть поверхностей в форме подушек соответствуют перекрытию в углах четвертой зоны Бриллюэна. Очаровательная картина, которую едва ли можно было предсказать чисто теоретическим путем!



Ф и г. 52. Схема построения структуры Bi.

Сначала угол уменьшается от 60° до α ; затем происходит небольшой сдвиг центрального атома в направлении BC вдоль диагонали ромбоэдра.

Металлы Ti, Zr и Hf кристаллизуются в гексагональной структуре. Относительно их электронных свойств известно мало (табл. 8).

Таблица 8

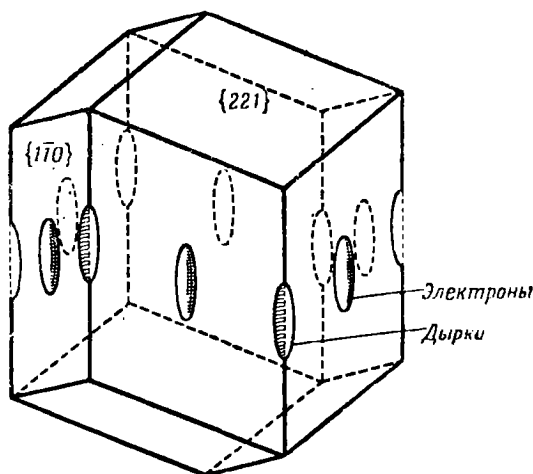
Параметры четырехвалентных металлов

	Sn	Pb	Ti	Zr	Hf
r , Å	1,86	1,93	1,62	1,71	1,76
Структура	Тетрагональная	Гранецентрированная кубическая	Гексагональная	Гексагональная	Гексагональная
$\gamma/\gamma_{\text{своб. вл.}}$	1,2	2,1	3,2 (?)	2,5	—

V. Пятивалентные металлы. Три металла, As, Sb и Bi, обладают свойствами, которые можно объяснить тем, что, хотя на каждый атом и приходится по 5 электронов, атомы решетки стремятся ассоциироваться в пары, образуя 2 иона с 10 электронами в элементарной ячейке.

Решетки этих веществ можно построить следующим образом. Возьмем простую кубическую решетку и представим ее себе как наложение ромбоэдрических элементарных ячеек с 2 атомами в каждой ячейке, один из которых находится в углу ее, а другой — в центре (фиг. 52). Сделаем, далее, ромбоэдрические углы более острыми, уменьшив их от 60° до α . Сместим атом в центре ячейки по направлению к его партнеру, пока расстояние между ними не составит $1/2$ и (вместо $1/2$ длины наибольшей диагонали ромбоэдра). Эти малые смещения сильно влияют на

структуру зон. Как заметил Джонс (1934 г.), на плоскостях $\{221\}$, для которых структурный фактор в простой кубической решетке равен нулю, после смещения появляются заметные разрывы энергии (фиг. 53). Зная величины этих разрывов и расположение плоскостей $\{110\}$, легко построить зону Джонса, содержащую точно 10 электронов. Величина смещения, вероятно, ограничивается появлением запрещенной зоны, которая теперь полностью охватывает заполненную область в обратном пространстве.



Ф и г. 53. Зона Джонса для Вi и эллипсоидальные части поверхности Ферми.

Однако рассматриваемые элементы не являются полупроводниками, а имеют небольшое число свободных электронов. Причиной этого должно быть перекрытие с областью вне зоны, согласно Джонсу — в центрах граней $\{110\}$. Это подтверждается данными по эффекту де Гааза — ван Альфена (Шонберг [587]). У всех трех элементов обнаружено наличие небольшого числа электронов (или дырок) в сильно анизотропных эллипсоидах, длинные оси которых на несколько градусов отклоняются от тригональных осей кристалла. Эта картина качественно согласуется с опытами по диамагнитному резонансу в висмуте (Дэкстер и Лэкс [134], Тинкхэм [639], Лэкс, Баттон, Цейгер и Рот [387]) и с гальваномагнитными явлениями (Джонс [295], Абель и Мейбум [1]), хотя точные размеры и положения эллипсоидов пока неизвестны. Гейне [242] собрал все доказательства того, что в висмуте имеется $1,5 \cdot 10^{-5}$ электронов в эллипсоидах и соответствующее число дырок в углах зоны (табл. 9).

Таблица 9

Параметры решеток металлов V группы

	As	Sb	Bi
a , Å	4,123	4,498	4,736
α	$54^\circ 10'$	$57^\circ 6,6'$	$57^\circ 14,5'$
u	0,226	0,233	0,237

Переходные металлы. Это понятие охватывает целый ряд металлов, обладающих одной общей чертой: электронные состояния у поверхности Ферми распадаются на две совершенно различные группы, одна из которых относится к s -состояниям, а другая — к d -состояниям. Типичным переходным металлом является никель, который имеет на один электрон меньше, чем медь, т. е. его электронов как раз достаточно для образования замкнутой $3d$ -оболочки из 10 электронов. Состояния в этой оболочке образуют набор энергетических зон, которые перекрываются и смешиваются в силу их естественного вырождения в свободном атоме. Все эти d -зоны довольно узки, ибо соответствующие атомные волновые функции довольно сильно локализованы, и потому взаимодействие между соседними атомами невелико. Оказывается, что $4s$ -зона, изоэнергетические поверхности в которой близки к сферам, перекрывается с $3d$ -зоной и может захватывать электроны из нее. Различными экспериментами можно показать, что в $4s$ -зоне никеля имеется около 0,54 электрона на атом (и, конечно, соответствующее число дырок в $3d$ -зоне). Другие переходные металлы этого периода содержат менее 10 электронов, которые, однако, предпочитают в какой-то степени выходить в $4s$ -зону, а не оставаться, пока возможно, в d -зоне, как это могло бы быть¹⁾.

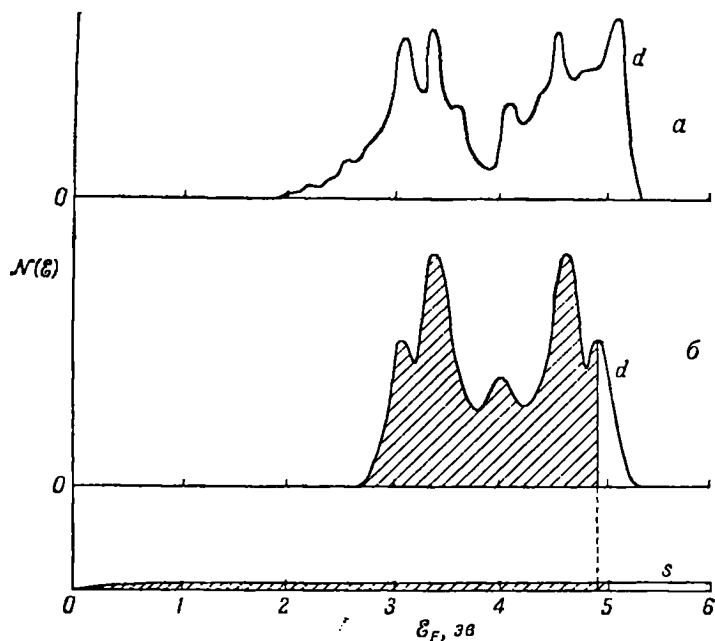
Свойства переходных металлов столь сложны, что описание их заняло бы целую книгу. Особенно важны их магнитные свойства, обусловленные тем, что электроны в частично заполненной d -зоне стремятся к максимальному упорядочению спинов, что и приводит к большим магнитным моментам.

Из-за сложности и сравнительно большого количества d -зон сколь угодно достоверный расчет их влияния на поверхность Ферми затруднен. В некотором смысле, однако, переходные металлы очень просты, поскольку прямой вклад d -электронов в процессы переноса, по-видимому, невелик, пока s -электроны с достаточной точностью можно рассматривать как свободные. Поэтому обычно основной характеристикой системы считается величина n_s — число s -электронов, вышедших из d -зон.

Роль d -состояний в проводимости проявляется скорее всего в том, что им соответствуют дополнительные уровни, на которые могут переходить s -электроны при рассеянии (см. § 8 гл. IX). Следовательно, важно знать плотность уровней в d -зоне. По этому поводу имеется некоторое количество не очень точных расчетных работ (общие — Мотт [462, 465], Слэтер [599, 601], Джонс и Мотт [302], Ганцхорн [193, 194], Костер [366]; Fe — Грин и Мэниннг [217], Мэниннг [433], Кэллзэей [98]; Ni — Флетчер, Вольфарт [170], Флетчер [169]; Nb — Трефц [641]; Pd, Pt — Вольфарт [673]; W — Мэниннг и Ходоров [434]). Некоторое представление о результатах, которые здесь получены, дает фиг. 54 (Костер [366]). Плотность состояний оказывается весьма нерегулярной функцией энергии. Ее можно представить в виде суммы 5 более или менее различных функций с пиками. Характерен провал в плотности состояний в середине зоны.

На фиг. 54 особенно важно обратить внимание на масштаб. Внизу на фигуре показана плотность состояний для зоны свободных электронов, подогнанная для никеля так, чтобы на атом приходилось 0,54 s -электрона. Величина $N(\mathcal{E})$ для s -электронов намного меньше, чем для d -электронов. В s -зоне имеется 1 электрон на атом на интервале энергии около 7 эв

¹⁾ Фигурирующие в одноэлектронной теории представления об s - и d -зонах, понимаемые буквально, вряд ли можно признать убедительными. Однако и в многоэлектронной теории, видимо, можно говорить о ветвях спектра, «генетически» связанных с атомными s - и d -уровнями (см., например, [3*]). — *Прим. ред.*



Ф и г. 54. Плотности состояний в d -зонах (Костер [366]).
 a — гранецентрированная кубическая структура; b — объемноцентрированная кубическая структура.

Таблица 10

Параметры переходных металлов

Через γ (s') обозначено значение γ , рассчитанное по модели свободных электронов при одном электроном на атом.

	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
$r, \text{\AA}$	1,52	1,42	1,43	1,40	1,38	1,38
n_s	—	—	—	$\sim 0,1$	$\sim 0,6$	$\sim 0,6$
$\gamma/\gamma(s')$	15,1	3,0	26,6	10,0	10,3	15,3

	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd
$r, \text{\AA}$	1,63	1,55	—	1,48	1,49	1,54
n_s	—	—	—	—	—	$\sim 0,5$
$\gamma/\gamma(s')$	12,6	3,5	—	—	—	17,8

	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt
$r, \text{\AA}$	1,64	1,56	1,51	1,49	1,50	1,53
n_s	—	—	—	—	—	$\sim 0,6$
$\gamma/\gamma(s')$	8,0	2,4	—	—	—	11,5

по сравнению с 10 d -электронами на атом, сосредоточенными в интервале, меньшем 3 эв. Более того, перекрытие столь велико, что можно изъять почти все электроны из $3d$ -уровней, прежде чем окажется пустой s -зона.

Экспериментальные данные подтверждают эту картину. Наблюдаемая плотность состояний вблизи уровня Ферми для большинства этих металлов весьма велика и заметно изменяется от элемента к элементу при перемещении внутри каждого периода. Эта величина в основном и определяет большинство кинетических характеристик элементов этой группы (табл. 10).

Редкоземельные элементы. В заключение упомянем еще о нескольких металлах с незаполненной $4f$ -оболочкой, выше которой размещаются 11 других электронов на $5s$ -, $5p$ -, $5d$ - и $6s$ -уровнях. Магнитные свойства этих металлов интересны, однако относительно структуры их зон и о связи ее с явлениями переноса почти ничего не известно. То же самое можно сказать о некоторых неметаллах VI группы периодической системы. Эти вещества (Se, Te) являются, конечно, полупроводниками, но имеют тенденцию образовывать сложные кристаллические структуры (см. Рейц [550]).

III

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕЖДУ ФОНОНАМИ

§ 1. Общая теория вероятностей переходов

Все предыдущие утверждения относились лишь к *свободным* электронам и к *гармоническим* колебаниям кристаллической решетки. Мы все время предполагали, что возбужденные состояния системы можно рассматривать как газ совершенно невзаимодействующих частиц — электронов и фононов. Иначе говоря, предполагалось, что энергия и характер движения любого элементарного возбуждения совершенно не зависят от того, имеются ли в системе другие возбуждения того же или какого-либо иного типа. Довольно очевидно, что в таком приближении в теории явлений переноса можно рассматривать лишь весьма ограниченный круг вопросов. Подобная система, например, не обладает конечной *теплопроводностью* или *электропроводностью*; в ней может возникнуть лишь излучение при движении отдельных заряженных частиц. В кинетической теории газов причиной рассеяния частиц газа и искривления их траекторий является факт конечности размеров молекул. Если же газ столь разрежен, что вероятность рассеяния частицы на расстоянии порядка размера всей системы мала, то обычная теория диффузии неприменима.

Для рассмотрения всех этих эффектов уже нельзя пренебрегать некоторыми отброшенными ранее членами в полном гамильтониане системы. Таковы, например, члены, описывающие *ангармоничность* колебаний решетки и приводящие к возникновению фононов. Сюда же можно отнести *силы кулоновского взаимодействия* между электронами и сложные силы, действующие на электрон, когда последний движется в поле кристаллической решетки, искаженной волной упругой деформации. Кроме того, для описания реального кристалла в гамильтониан надо вводить члены, учитывающие влияние вакансий, дислокаций, примесных атомов, границ зерен и других дефектов кристаллической решетки, что и будет сделано в гл. VI.

Все эти взаимодействия мы будем рассматривать с некоторой единой точки зрения. Дело в том, что во всех случаях, за исключением сверхпроводимости, поправки к основному гамильтониану, описывающие эти взаимодействия, малы по сравнению с ним самим. Поэтому обычно удается рассматривать их как малые *возмущения*, вызывающие переходы между состояниями движения независимых частиц.

Для этой цели мы используем хорошо известные результаты *теории квантовых переходов*. Вероятность того, что под действием возмущения $\mathcal{H}'$ система за время t перейдет из состояния $|i\rangle$ с энергией $\mathcal{E}_i$ в состояние $|f\rangle$ с энергией $\mathcal{E}_f$, равна

$$2|\langle i|\mathcal{H}'|f\rangle|^2 \frac{1 - \cos(\mathcal{E}_f - \mathcal{E}_i)t/\hbar}{(\mathcal{E}_f - \mathcal{E}_i)^2}. \quad (3.1.1)$$

Здесь $\langle i|\mathcal{H}'|f\rangle$ — *матричный элемент возмущающего гамильтониана $\mathcal{H}'$* , взятый между начальным и конечным состояниями, $|i\rangle$ и $|f\rangle$. Эту формулу можно найти в любом руководстве по квантовой механике.

Нас интересует вероятность рассматриваемого процесса, отнесенная к единице времени. Эту величину мы назовем *вероятностью перехода*. Ее можно получить, дифференцируя (3.1.1) по времени:

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_i^f &= 2 |\langle i | \mathcal{H}' | f \rangle|^2 \frac{d}{dt} \left\{ \frac{1 - \cos (\mathcal{E}_f - \mathcal{E}_i)t/\hbar}{(\mathcal{E}_f - \mathcal{E}_i)^2} \right\} = \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} |\langle i | \mathcal{H}' | f \rangle|^2 \mathcal{O}(\mathcal{E}_f - \mathcal{E}_i), \end{aligned} \quad (3.1.2)$$

где

$$\mathcal{O}(\mathcal{E}) \equiv \frac{\sin \mathcal{E}/\hbar}{\pi \mathcal{E}} \quad (3.1.3)$$

(Вильсон [672] пользуется обозначением $\Omega(\mathcal{E}) \equiv \pi \hbar \mathcal{O}(\mathcal{E})$).

Функция $\mathcal{O}(\mathcal{E}_f - \mathcal{E}_i)$ заметно отлична от нуля только в интервале

$$|\mathcal{E}_f - \mathcal{E}_i| < \frac{\hbar}{t}. \quad (3.1.4)$$

Численные множители выбраны так, чтобы интеграл от нее равнялся 1:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{O}(\mathcal{E}) d\mathcal{E} = 1. \quad (3.1.5)$$

В пределе больших t эта функция совпадает с δ -функцией от разности энергий начального и конечного состояний, $\delta(\mathcal{E}_f - \mathcal{E}_i)$; тем самым обеспечивается сохранение энергии в процессе перехода.

Часто бывает необходимо вычислить только полную вероятность перехода из начального состояния $|i\rangle$ в любое из состояний $|f\rangle$, энергии которых лишь очень незначительно отличаются друг от друга. Тогда интегрирование по $\mathcal{E}_f$ в формуле (3.1.2) с использованием (3.1.5) дает известную формулу

$$\mathcal{P}_i^f = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle i | \mathcal{H}' | f \rangle|^2 \mathcal{D}_f(\mathcal{E}_i), \quad (3.1.6)$$

где $\mathcal{D}_f(\mathcal{E})$ — *плотность конечных состояний* (произведение $\mathcal{D}_f(\mathcal{E}) d\mathcal{E}$ дает число конечных состояний с энергией, лежащей в интервале $d\mathcal{E}$ около значения $\mathcal{E}$).

Может показаться странным, что, интересуясь *стационарными* процессами, мы тем не менее собираемся использовать теорию квантовых переходов под влиянием возмущения, зависящего от времени. Казалось бы, с самого начала следует рассматривать только *стационарные состояния* системы, описываемые ее полным гамильтонианом, в который включены члены, описывающие как рассеяние, так и воздействие внешних полей. Законность принятого нами подхода к задаче — как на данной стадии, так и позднее в связи с кинетическим уравнением — еще нельзя считать полностью доказанной, хотя попытки в этом направлении (связанные с довольно тонкими рассуждениями) и предпринимались. Мы можем порекомендовать читателю ознакомиться с замечаниями Пайерлса [512] и с работами Ван Хова [644, 645].

Здесь нам кажется более уместным привести лишь некоторые грубые «физические» соображения. Действительное стационарное состояние системы, состоящей, скажем, из взаимодействующих молекул, можно попытаться описать, задавая какую-то усредненную траекторию каждой молекулы или, во всяком случае, волновую функцию. Эти траектории

не будут прямыми и соответственно волновые функции не будут в точности плоскими волнами. Пусть, однако, в какой-то момент времени в большой области пространства волновая функция будет сильно напоминать плоскую волну. Такое состояние может существовать в течение заметного времени, прежде чем исказится до неузнаваемости. Пользуясь нашей картиной стационарных состояний, мы фактически считаем, что частицы в течение некоторого интервала времени движутся по прямолинейным траекториям (и, следовательно, описываются плоскими волнами), затем — с какой-то вероятностью — скачком изменяют свою траекторию и т. д. Иначе говоря, постепенное искажение плоской волны, математически описываемое с помощью примеси других (плоских) волн, мы замечаем внезапными переходами в другие состояния.

§ 2. Анггармонические силы в решетке

Формальное рассмотрение фонон-фононного рассеяния очень просто. Вспомним, что потенциальную энергию колебаний кристаллической решетки, согласно формуле (1.4.3), мы разлагали в ряд Тейлора по степеням смещений атомов решетки $\mathbf{r}_{l,b}$ из положений равновесия. Для определения колебательного спектра достаточно было ограничиться членами, квадратичными по $\mathbf{r}_{l,b}$. В общем же случае в разложении потенциальной энергии имеются и другие члены — кубические и члены четвертого порядка по смещениям и т. д., к рассмотрению которых мы сейчас и перейдем. Естественно предположить, что из всех *ангармонических членов* кубические — наиболее существенны, и на данной стадии мы только ими и ограничимся. Остальные члены ряда любой степени сложности можно написать по аналогии с ними.

Итак, добавим к гамильтониану (1.4.5) выражение вида

$$\mathcal{H}_{pp} = \frac{1}{3!} \sum_{l, b; l', b'; l'', b''} \mathbf{r}_{l, b} \cdot \mathbf{r}_{l', b'} \cdot \mathbf{r}_{l'', b''} : \mathbf{A}_{l, b; l', b'; l'', b''}, \quad (3.2.1)$$

где $\mathbf{A}_{l, b; l', b'; l'', b''}$ — тензор 3-го ранга, написанный в прямоугольных координатах; символ $:$ означает скалярное произведение

$$\mathbf{XYZ} : \mathbf{A} \equiv \sum_{\alpha\beta\gamma} X^\alpha Y^\beta Z^\gamma A_{\alpha\beta\gamma} \quad (\alpha, \beta, \gamma = 1, 2, 3).$$

Коэффициенты в ряду Тейлора имеют вид

$$\mathbf{A}_{l, b; l', b'; l'', b''} = \left. \frac{\partial^3 \mathcal{V}}{\partial \mathbf{r}_{l, b} \partial \mathbf{r}_{l', b'} \partial \mathbf{r}_{l'', b''}} \right|_0. \quad (3.2.2)$$

Это — константы, которые в принципе можно вычислить, если известны силы, действующие между атомами кристаллической решетки.

Перейдем теперь с помощью формулы (1.6.2) к операторам $\mathfrak{U}_{q, b}$ и т. д. в представлении волновых векторов. Получим

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{pp} = \frac{1}{3!} (NV)^{-3/2} \sum_{q, b; q', b'; q'', b''} \sum_{l, l', l''} e^{-i(q \cdot \mathbf{l} + q' \cdot \mathbf{l}' + q'' \cdot \mathbf{l}'')} \times \\ \times \mathfrak{U}_{q, b} \mathfrak{U}_{q', b'} \mathfrak{U}_{q'', b''} : \mathbf{A}_{l, b; l', b'; l'', b''}. \end{aligned} \quad (3.2.3)$$

Чтобы использовать свойства симметрии кристалла, перейдем от суммирования по $\mathbf{l}'$ и $\mathbf{l}''$ к новым индексам суммирования, $\mathbf{h}'$ и $\mathbf{h}''$, полагая

$$\mathbf{l}' = \mathbf{l} + \mathbf{h}', \quad \mathbf{l}'' = \mathbf{l} + \mathbf{h}''. \quad (3.2.4)$$

Тогда ряд (3.2.3) можно переписать в виде

$$\mathcal{H}_{pp} = \frac{1}{3!} (NV)^{-1/2} \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{b}; \mathbf{q}', \mathbf{b}'; \mathbf{q}'', \mathbf{b}''} \sum_{\mathbf{l}} e^{-i(\mathbf{q}+\mathbf{q}'+\mathbf{q}'') \cdot \mathbf{l}} \mathcal{Y}_{\mathbf{q}, \mathbf{b}} \mathcal{Y}_{\mathbf{q}', \mathbf{b}'} \mathcal{Y}_{\mathbf{q}'', \mathbf{b}''} : F_{\mathbf{q}, \mathbf{b}; \mathbf{q}', \mathbf{b}'; \mathbf{q}'', \mathbf{b}''}, \quad (3.2.5)$$

где

$$F_{\mathbf{q}, \mathbf{b}; \mathbf{q}', \mathbf{b}'; \mathbf{q}'', \mathbf{b}''} \equiv \sum_{\mathbf{h}\mathbf{h}'} e^{-i\mathbf{q}' \cdot \mathbf{h}'} e^{-i\mathbf{q}'' \cdot \mathbf{h}''} A_{\mathbf{l}, \mathbf{b}; \mathbf{l}+\mathbf{h}', \mathbf{b}'; \mathbf{l}+\mathbf{h}'', \mathbf{b}''}. \quad (3.2.6)$$

В силу трансляционной инвариантности решетки величина $A_{\mathbf{l}, \mathbf{b}; \mathbf{l}+\mathbf{h}', \mathbf{b}'; \mathbf{l}+\mathbf{h}'', \mathbf{b}''}$ не должна зависеть от $\mathbf{l}$, ибо она характеризует взаимодействие, определяемое лишь относительным расположением атомов; поэтому и $F_{\mathbf{q}, \mathbf{b}; \mathbf{q}', \mathbf{b}'; \mathbf{q}'', \mathbf{b}''}$ не будет зависеть от $\mathbf{l}$. Таким образом, суммирование по $\mathbf{l}$ можно провести в (3.2.5) независимо, в результате чего будем иметь

$$\mathcal{H}_{pp} = \frac{1}{3!} (NV)^{-1/2} \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{b}; \mathbf{q}', \mathbf{b}'; \mathbf{q}'', \mathbf{b}''} \delta_{\mathbf{g}, \mathbf{q}+\mathbf{q}'+\mathbf{q}''} \mathcal{Y}_{\mathbf{q}, \mathbf{b}} \mathcal{Y}_{\mathbf{q}', \mathbf{b}'} \mathcal{Y}_{\mathbf{q}'', \mathbf{b}''} : F_{\mathbf{q}, \mathbf{b}; \mathbf{q}', \mathbf{b}'; \mathbf{q}'', \mathbf{b}''}. \quad (3.2.7)$$

Здесь $\delta_{\mathbf{g}, \mathbf{q}}$ — обобщенная δ -функция (или символ Кронекера, если считать, что разрешенные значения волновых векторов составляют дискретный набор точек в обратном пространстве). Согласно формуле (1.5.16), удобно положить

$$\delta_{\mathbf{g}, \mathbf{q}} = \frac{1}{NV} \sum_{\mathbf{l}} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{l}} = \begin{cases} 1, & \text{если } \mathbf{q} = \mathbf{g}, \\ 0, & \text{если } \mathbf{q} \neq \mathbf{g}. \end{cases} \quad (3.2.8)$$

Следует заметить, что, согласно (3.2.6), величина $F_{\mathbf{q}, \mathbf{b}; \mathbf{q}', \mathbf{b}'; \mathbf{q}'', \mathbf{b}''}$ явно от $\mathbf{q}$ не зависит. Однако надо иметь в виду, что этот тензор всюду оказывается умноженным на функцию $\delta_{\mathbf{g}, \mathbf{q}+\mathbf{q}'+\mathbf{q}''}$, так что каждая пара значений $\mathbf{q}'$ и $\mathbf{q}''$ автоматически отвечает единственному значению вектора $\mathbf{q}$, при котором это произведение отлично от нуля. Удобней все же оставить вектор $\mathbf{q}$ в качестве аргумента у величины $F_{\mathbf{q}, \mathbf{b}; \mathbf{q}', \mathbf{b}'; \mathbf{q}'', \mathbf{b}''}$, ибо в действительности она симметрична по всем трем аргументам $\mathbf{q}$, $\mathbf{q}'$ и $\mathbf{q}''$.

Перепишем выражение (3.2.7) в терминах операторов порождения и уничтожения фононов, $a_{\mathbf{q}, \mathbf{p}}$ и $a_{\mathbf{q}, \mathbf{p}}^*$, результат действия которых на фоновые состояния $|n_{\mathbf{q}, \mathbf{p}}\rangle$ нам уже известен. Пользуясь соотношениями (1.6.16) и (1.6.18) (точнее, обратными им), мы получаем

$$\begin{aligned} \mathcal{Y}_{\mathbf{q}, \mathbf{b}} &= m_b^{1/2} \sum_p e_{\mathbf{q}, \mathbf{b}, p} \mathcal{U}_{\mathbf{q}, p}, & \mathcal{Y}_{\mathbf{q}, \mathbf{b}} &= m_b^{-1/2} \sum_p e_{\mathbf{q}, \mathbf{b}, p} \mathcal{V}_{\mathbf{q}, p}, \\ \mathcal{U}_{\mathbf{q}, p} &= \left(\frac{1}{2} \hbar v_{\mathbf{q}, p} \right)^{1/2} (a_{\mathbf{q}, p} + a_{-\mathbf{q}, p}^*), & \mathcal{V}_{\mathbf{q}, p} &= -i \left(\frac{\hbar}{2v_{\mathbf{q}, p}} \right)^{1/2} (a_{\mathbf{q}, p}^* - a_{-\mathbf{q}, p}). \end{aligned} \quad (3.2.10)$$

Гамильтониан взаимодействия теперь приводится к виду

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{pp} &= \frac{1}{3!} \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{p}; \mathbf{q}', \mathbf{p}'; \mathbf{q}'', \mathbf{p}''} \delta_{\mathbf{g}, \mathbf{q}+\mathbf{q}'+\mathbf{q}''} (a_{\mathbf{q}, p}^* - a_{-\mathbf{q}, p}) \times \\ &\times (a_{\mathbf{q}', p'}^* - a_{-\mathbf{q}', p'}) (a_{\mathbf{q}'', p''}^* - a_{-\mathbf{q}'', p''}) \mathcal{F}_{\mathbf{q}, \mathbf{p}; \mathbf{q}', \mathbf{p}'; \mathbf{q}'', \mathbf{p}''}. \end{aligned} \quad (3.2.11)$$

Новая функция $\mathcal{F}_{\mathbf{q}, \mathbf{p}; \mathbf{q}', \mathbf{p}'; \mathbf{q}'', \mathbf{p}''}$ есть скаляр, определяемый равенством

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_{\mathbf{q}, \mathbf{p}; \mathbf{q}', \mathbf{p}'; \mathbf{q}'', \mathbf{p}''} &= i \left(\frac{1}{2} \hbar \right)^{1/2} (NV)^{-1/2} (v_{\mathbf{q}, p} v_{\mathbf{q}', p'} v_{\mathbf{q}'', p''})^{-1/2} \times \\ &\times \sum_{\mathbf{b}, \mathbf{b}', \mathbf{b}''} (m_b m_{b'} m_{b''})^{-1/2} e_{\mathbf{q}, \mathbf{b}, p} e_{\mathbf{q}', \mathbf{b}', p'} e_{\mathbf{q}'', \mathbf{b}'', p''} : F_{\mathbf{q}, \mathbf{b}; \mathbf{q}', \mathbf{b}'; \mathbf{q}'', \mathbf{b}''}. \end{aligned} \quad (3.2.12)$$

Помимо весовых множителей, зависящих от масс различных атомов в элементарной ячейке, сюда входит среднее значение (по различным поляризациям) фурье-образа ангармонического тензора $F_{q, b; q', b'; q'', b''}$, свернутого с тремя векторами поляризации.

Роль оператора $\mathcal{H}_{pr}$ абсолютно ясна. Возьмем какой-либо характерный член в ряду (3.2.11), например член, содержащий произведение операторов $a_{-q, p} a_{-q', p'} a_{q'', p''}$. Действуя на любое фоновое состояние, совокупность этих операторов приводит к тому, что число фононов, принадлежащих к ветвям $(-q, p)$ и $(-q', p')$, уменьшается на единицу, а число фононов типа (q'', p'') увеличивается на единицу. Итак, за счет уничтожения двух фононов типа $(-q, p)$ и $(-q', p')$ мы создали фоновый тип (q'', p'') .

Эти *трехфононные* процессы ограничены условием интерференции, выражаемым множителем $\delta_{g, q+q'+q''}$; последний обращается в нуль, если не выполняется соотношение

$$q + q' + q'' = g. \quad (3.2.13)$$

Удобно переписать его в виде

$$(-q) + (-q') = q'' - g. \quad (3.2.14)$$

Слева стоит сумма волновых векторов двух исчезнувших фононов.

Случай $g = 0$ легко интерпретировать. Волновой вектор возникшего фонона равен сумме волновых векторов уничтоженных фононов. В квантовой теории поля (например, в теории фотонов) величина $\hbar q$ играет роль импульса свободной частицы; таким образом, условие (3.2.14) при $g = 0$ есть не что иное, как закон сохранения импульса.

Однако эта аналогия между $\hbar q$ и импульсом еще не дает возможности их отождествить, ибо в случае $g \neq 0$ условие (3.2.14) означало бы, что импульс не сохраняется. В действительности же при *колебаниях кристаллической решетки не происходит передачи импульса*. Это легко показать, вычисляя полный импульс кристалла. Соответствующий оператор есть

$$\mathcal{P}_0 = \sum_{b, l} p_{l, b}, \quad (3.2.15)$$

и среднее значение его в любом состоянии с заданными числами заполнения фононов равно нулю. Если читателю не нравится это доказательство, ему можно посоветовать обратиться к работе Лейбфрида [390], где отчетливо демонстрируется принципиальное различие между непрерывной средой и кристаллической решеткой. Обычно величины $\hbar q$ и $\hbar k$ называют *квазиимпульсами* соответственно фонона и электрона, хотя этот термин и может привести к недоразумениям.

Процессы, в которых волновой вектор фононов изменяется на величину $g \neq 0$, были названы Пайерлсом [507] *процессами переброса*. Название подчеркивает то обстоятельство, что в таких процессах имеет место «переброс» конечного состояния в какую-либо из точек обратного пространства, эквивалентных начальному состоянию. Процессы переброса мы будем иногда называть *U-процессами*¹⁾, а процессы, в которых волновой вектор сохраняется, будем называть *нормальными*, или *N-процессами*. Какую же роль играют ангармонические члены? Поясним это с помощью следующих соображений. Пусть через кристалл движется волна деформации с волновым вектором q . По мере того как решетка колеблется, неко-

¹⁾ Название связано с немецким термином «Umklappprozesse». — Прим. ред.

торые атомы оказываются ближе друг к другу, чем это соответствует их равновесному расположению, а некоторые — дальше. Поэтому другой фонон с волновым вектором $\mathbf{q}'$ будет проходить через среду уже со слегка измененными упругими свойствами. В том месте, где решетка сжата, из-за нелинейности межатомных сил (ангармоничности) сжимаемость изменится. Таким образом, фонон с волновым вектором $\mathbf{q}$ создает периодическое изменение показателя преломления среды, и за счет этого фонон $\mathbf{q}'$ будет испытывать такое же отражение, как от дифракционной решетки. Коль скоро дифракционная решетка движется, следует ожидать сложных интерференционных эффектов. Легко показать, однако, что отраженный фонон будет иметь волновой вектор

$$\mathbf{q}'' = \mathbf{q} + \mathbf{q}'. \quad (3.2.16)$$

В принятой нами терминологии — это N -процесс.

В непрерывной среде такой тип рассеяния возможен всегда. В кристаллической решетке, однако, никакой волновой вектор не должен выходить за пределы первой зоны Бриллюэна. Пусть векторы $\mathbf{q}$ и $\mathbf{q}'$ столь велики, что их сумма не удовлетворяет этому условию. Означает ли это, что процесс рассеяния типа (3.2.16) вообще невозможен? Отнюдь нет! Действительно, как мы знаем, существует правило, позволяющее интерпретировать такие коротковолновые колебания, как колебания с гораздо большими длинами волн (см. фиг. 3).

Представим левую часть равенства (3.2.16) в виде $\mathbf{q}'' + \mathbf{g}$ и будем считать, что $\mathbf{q}''$ — «настоящий» волновой вектор отраженного фонона. Из определения обратной решетки и зоны Бриллюэна (см. § 5 гл. I) очевидно, что существует только одно значение вектора обратной решетки $\mathbf{g}$ переводящее вектор $\mathbf{q}''$ в пределы первой зоны. С этими оговорками мы можем заключить, что каждому набору $\mathbf{q}$ и $\mathbf{q}'$ отвечает только одно «настоящее» значение $\mathbf{q}''$ как для N -, так и для U -процессов.

Все сказанное в равной мере относится и к любому другому члену ряда (3.2.11). Очевидно, каждый из них описывает определенный трехфононный процесс рассеяния, при котором имеет место сохранение квазиимпульса с точностью до некоторого вектора обратной решетки. С чисто формальной точки зрения возможны все процессы, в том числе и одновременное рождение или уничтожение трех фононов. Ведь все они характеризуются одними и теми же коэффициентами типа (3.2.12), зависящими только от типа поляризации и от волновых векторов фононов и не зависящими от того, рождаются или уничтожаются эти фононы. Матричные элементы, необходимые для вычисления вероятностей переходов, легко вычислить, пользуясь основными свойствами операторов $\mathbf{a}_{\mathbf{q}, p}$, $\mathbf{a}_{\mathbf{q}, p}^*$ [см. формулу (1.3.31)]:

$$\begin{aligned} \langle n_{\mathbf{q}, p} - 1 | \mathbf{a}_{\mathbf{q}, p} | n_{\mathbf{q}, p} \rangle &= (n_{\mathbf{q}, p})^{1/2}, \\ \langle n_{\mathbf{q}, p} + 1 | \mathbf{a}_{\mathbf{q}, p}^* | n_{\mathbf{q}, p} \rangle &= (n_{\mathbf{q}, p} + 1)^{1/2}. \end{aligned} \quad (3.2.17)$$

Из способа вычисления ясно, что все высшие члены в разложении потенциальной энергии будут описывать взаимодействия того же типа, но с участием одновременно 4 фононов, 5 фононов и т. д. Таким образом, проблема написания формул, характеризующих эти процессы, сводится к тому, чтобы пробраться сквозь джунгли индексов.

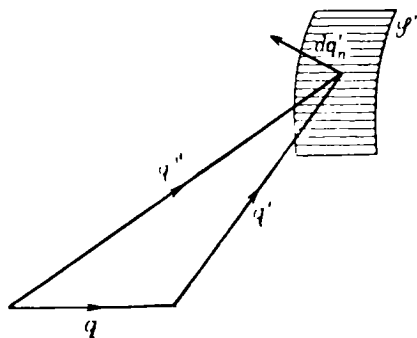
§ 3. Роль правил отбора

Процессы рассеяния фононов на фононах играют весьма важную роль в интересующих нас задачах, поэтому необходимо получить о них как можно больше количественной информации. К сожалению, наши сведения

о численном значении ангармонических членов очень скудны и получаются из косвенных соображений, связанных с интерпретацией других макроскопических явлений, таких, например, как тепловое расширение, о котором еще будет идти речь в конце этой главы. Однако очень многое можно понять, исследуя правила отбора и условия интерференции, которые чрезвычайно сужают возможности рассеяния фононов друг на друге.

Прежде всего следует отметить, что в любом процессе перехода, успевающим полностью завершиться, должна сохраняться энергия. Это сразу же запрещает одновременное рождение или одновременное уничтожение фононов, хотя члены, ответственные за такие процессы, и содержатся в гамильтониане (3.2.11). Возможны только процессы, в которых два взаимодействующих фонона уничтожаются, порождая третий, или наоборот. Такие трехфононные переходы мы будем символически изображать в виде

$$(\mathbf{q}, p) + (\mathbf{q}', p') \rightleftharpoons (\mathbf{q}'', p''), \quad (3.3.1)$$



Ф и г. 55. Связь между волновыми векторами для разрешенных процессов.

что позволяет явно указать значения волновых векторов и векторов поляризации у всех трех фононов, участвующих в процессе.

Закон сохранения энергии гласит:

$$\hbar v_{\mathbf{q}, p} + \hbar v_{\mathbf{q}', p'} = \hbar v_{\mathbf{q}'', p''}. \quad (3.3.2)$$

В дополнение к нему мы имеем еще условие интерференции для волновых векторов

$$\mathbf{q} + \mathbf{q}' = \mathbf{q}'' + \mathbf{g}. \quad (3.3.3)$$

Чтобы уяснить себе последствия этих ограничений, рассмотрим переход, описываемый формулой (3.3.1) со стрелкой, направленной вправо. Зафиксируем наше внимание на фононе сорта $(\mathbf{q}, p)$ и посмотрим, что с ним происходит при взаимодействии с фононами поляризации p' , если в результате рождается фонон с поляризацией p'' . Соотношения (3.3.2) и (3.3.3) накладывают 4 условия на векторы $\mathbf{q}'$ и $\mathbf{q}''$, оставляя произвольными только 2 из 6 компонент. Припишем эти 2 степени свободы вектору $\mathbf{q}'$, конец которого, таким образом, должен быть расположен на некоторой поверхности в обратном пространстве. Обозначим эту поверхность через $\mathcal{S}'$ (фиг. 55); тогда можно утверждать, что если $\mathbf{q}'$ лежит на $\mathcal{S}'$, то значение вектора $\mathbf{q}''$, вычисленное согласно (3.3.3), удовлетворяет закону сохранения энергии, и рассеяние возможно. Если же конец вектора $\mathbf{q}'$ не лежит на поверхности $\mathcal{S}'$, то таких процессов третьего порядка нет (по крайней мере среди процессов типа (3.3.1) с заданным набором поляризаций для всех трех фононов). Очевидно, полная вероятность рассеяния фонона $(\mathbf{q}, p)$ зависит от площади поверхности $\mathcal{S}'$. Эти соображения дают много полезных сведений, особенно если учесть, что площадь поверхности $\mathcal{S}'$ может существенно зависеть от абсолютного значения $\mathbf{q}$ и от номеров ветвей p, p' и p'' колебательного спектра, кванты которых участвуют в данном процессе.

Чтобы облечь эти рассуждения в количественную форму, рассмотрим общее выражение для вероятности перехода при таком процессе. Пусть в начальном состоянии $n_{q,p} = n$, $n_{q',p'} = n'$ и $n_{q'',p''} = n''$. Тогда равенства (3.1.2) и (3.2.11) дают

$$\mathcal{P}_{q,p;q',p'}^{q'',p''} = \frac{2\pi}{\hbar} nn' (n'' + 1) |\mathcal{F}_{q,p;q',p';q'',p''}|^2 \times \\ \times \delta_{g,q+q'-q''} \mathcal{O}(\hbar v_{q'',p''} - \hbar v_{q,p} - \hbar v_{q',p'}). \quad (3.3.4)$$

Используя свойства δ -функции, просуммируем эту вероятность по всем значениям q' и q'' :

$$\mathcal{P}_{q,p;p'}^{p''} = \iint \mathcal{P}_{q,p;q',p'}^{q'',p''} dq' dq'' = \\ = \frac{2\pi}{\hbar} \int nn' (n'' + 1) |\mathcal{F}_{q,p;q',p';q'',p''}|^2 \mathcal{O}(\hbar v_{q'',p''} - \hbar v_{q,p} - \hbar v_{q',p'}) dq'. \quad (3.3.5)$$

Здесь подразумевается, что вектор q'' удовлетворяет соотношению (3.3.3).

В выражении (3.3.5) функция $\mathcal{O}(\mathcal{E})$ также является δ -функцией. Чтобы избавиться от нее, проведем в пространстве волнового вектора q' поверхности постоянной разности энергий конечного и начального состояний, т. е. поверхности, на которых

$$\hbar v_{q'',p''} - \hbar v_{q,p} - \hbar v_{q',p'} = \hbar (v_{q+q'-g,p''} - v_{q,p} - v_{q',p'}) = \Delta \mathcal{E}. \quad (3.3.6)$$

Поверхность $\mathcal{S}'$ есть частный случай (3.3.6), когда $\Delta \mathcal{E} = 0$. Двигаясь по нормали dq'_n к поверхности $\mathcal{S}'$, мы будем пересекать поверхности (3.3.6), находящиеся в непосредственной близости к $\mathcal{S}'$; при этом разность энергий начального и конечного состояний будет испытывать приращение

$$d(\Delta \mathcal{E}) = \hbar v'_n dq'_n, \quad (3.3.7)$$

где величина

$$v_n = \frac{\partial}{\partial q'_n} (v_{q+q'-g,p''} - v_{q,p} - v_{q',p'}) \quad (3.3.8)$$

имеет размерность скорости. Обозначим через $d\mathcal{S}'$ элемент площади на поверхности $\mathcal{S}'$. Тогда $dq'_n d\mathcal{S}'$ будет элементом объема в обратном пространстве, заполненным точками q' с плотностью $V/8\pi^3$. Другими словами, мы получаем, используя (3.1.5),

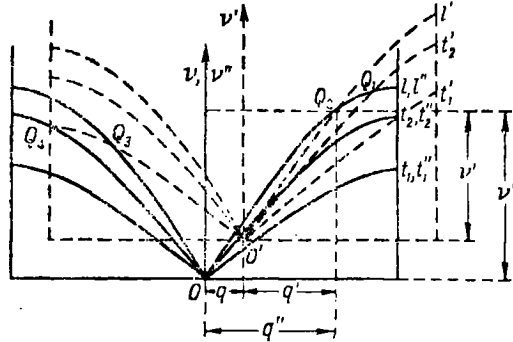
$$\mathcal{P} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{V}{8\pi^3} \iint nn' (n'' + 1) |\mathcal{F}_{q,p;q',p';q'',p''}|^2 \mathcal{O}(\Delta \mathcal{E}) dq'_n d\mathcal{S}' = \\ = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{V}{8\pi^3} \iint nn' (n'' + 1) |\mathcal{F}_{q,p;q',p';q'',p''}|^2 \mathcal{O}(\Delta \mathcal{E}) \frac{d(\Delta \mathcal{E})}{\hbar v'_n} d\mathcal{S}' = \\ = \frac{V}{4\pi^2 \hbar^2} \int nn' (n'' + 1) |\mathcal{F}_{q,p;q',p';q'',p''}|^2 \frac{d\mathcal{S}'}{v'_n}. \quad (3.3.9)$$

Таким образом, полная вероятность исчезновения фонона (q, p) в процессах рассмотренного типа пропорциональна интегралу по поверхности сохранения энергии $\mathcal{S}'$.

Какой может быть форма поверхности $\mathcal{S}'$? Это очень деликатный вопрос, и лучше всего подходить к нему осторожно, используя различные

приближенные модели колебательного спектра, обсуждавшиеся в § 11 гл. I. Здесь мы рассмотрим только N -процессы с участием акустических фононов.

Довольно очевидно, что в модели Дебая, когда волны разной поляризации имеют одинаковые фазовые скорости s , легко удовлетворить равенствам (3.3.2) и (3.3.3), направляя векторы $\mathbf{q}$, $\mathbf{q}'$ и $\mathbf{q}''$ вдоль одной прямой. Действительно, в этом случае модули волновых векторов складываются, т. е. $q'' = q' + q$. Поверхность $\mathcal{S}'$ обладает нулевой площадью и вырождается в линию. Интеграл (3.3.9) не обращается в нуль только потому, что одновременно с числителем в нуль обращается и знаменатель v_n .



Ф и г. 56. Картина пересечения ветвей для трех фононов, движущихся в одном направлении.

Прежде чем приступить к точному вычислению вероятности перехода, исследуем более тщательно ситуацию, возникающую, когда все три вектора направлены по одной прямой. Рассмотрим построение на фиг. 56. Нарисуем дисперсионные кривые, представляющие частоты ν трех колебательных ветвей в зависимости от q вдоль некоторого радиального направления от центра зоны Бриллюэна. Пусть точка O' характеризует выбранное значение q и ν . Нарисуем ту же самую дисперсионную картину с центром в точке O' . Тогда точки пересечения кривых $O't'_1$, $O't'_2$, $O'l'$ с кривыми Oi'_1 , Oi'_2 , Oi' дадут значения q'' и ν'' , удовлетворяющие правилам отбора. Доказательство этого утверждения видно непосредственно из фиг. 56.

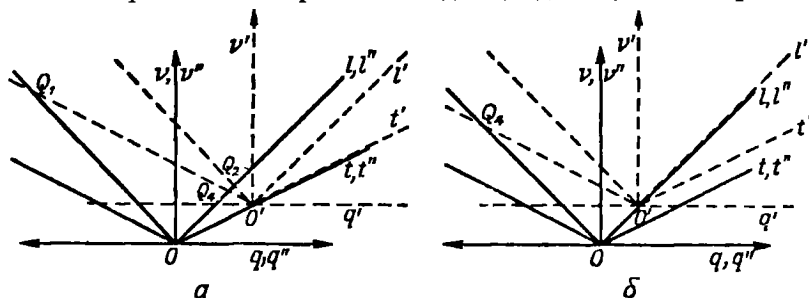
Пусть, как это обычно бывает, дисперсионные кривые обращены выпуклостью вверх и имеют почти горизонтальный наклон на границе зоны Бриллюэна. Тогда легко убедиться, что кривые $O't'_2$ и Oi'_2 не пересекаются, т. е. нет таких процессов, в которых принимали бы участие три фона, принадлежащие одной и той же ветви спектра. Таким образом, учет дисперсии в рамках простой модели Дебая исключает все трехфононные процессы.

Еще одно общее свойство можно выявить, рассматривая изображенный на фиг. 57 упрощенный вариант колебательного спектра, в котором дисперсия не принимается во внимание и рассматриваются только две ветви, l и t , отвечающие соответственно продольным и поперечным колебаниям изотропного континуума. Рассмотрим точки пересечения кривых на фиг. 57, а и б, где фотон с волновым вектором $\mathbf{q}$ принадлежит соответственно продольной и поперечной ветвям. Видно, что фактически реализуются только два различных типа процессов:

$$\begin{aligned} t + t &\rightarrow l, \\ t + l &\rightarrow l. \end{aligned} \quad (3.3.10)$$

Отсюда вытекает следующее простое правило: *порождаемый фонон должен принадлежать более высокой колебательной ветви, чем по крайней мере один из исчезающих фононов.*

Мы получили это правило только для случая, когда все волновые векторы коллинеарны. В изотропной модели, однако, можно рассмотреть



Ф и г. 57. Геометрическое построение для фононов, движущихся в одном направлении без учета дисперсии (разрешенные процессы).

и более общий случай. Надо найти величины q' и q'' — длины отрезков, соединяющих некоторую точку Q с концами O и O' заданного вектора q , причем должно выполняться равенство

$$s''q'' = s'q' + sq, \quad (3.3.11)$$

где s , s' , s'' — соответствующие фазовые скорости. Пользуясь правилом треугольника, легко показать, что s'' должно быть больше одной из величин s или s' .

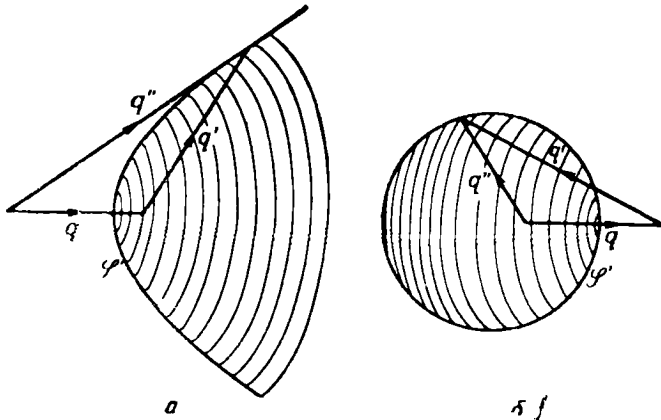
Если в данной модели спектра мы найдем действительное положение точки Q в q -пространстве и будем вращать треугольник вокруг вектора q , изменяя при этом длину векторов q' и q'' так, чтобы при этом выполнялся закон сохранения энергии, то точка Q опишет в q -пространстве некоторую поверхность $\mathcal{S}'$. Форма последней будет существенно зависеть от того, одинаковы ли величины s' и s'' или нет. Действительно, при $s' = s''$ уравнение (3.3.11) всегда имеет решение, при котором q' и q'' гораздо больше q . Поверхность $\mathcal{S}'$ в этом случае представляет собой полость гиперboloида и простирается в бесконечность или по крайней мере подходит к границам зоны. Этот случай изображен на фиг. 58, а. Если же $s'' \neq s'$ (см. фиг. 58, б), то решений указанного типа нет и поверхность $\mathcal{S}'$ будет замкнутой.

Различие между этими двумя случаями особенно сильно проявляется в значении площади поверхности $\mathcal{S}'$. При $s' = s''$ площадь будет более или менее независима от величины q , в то время как замкнутая поверхность, изображенная на фиг. 58, б, очевидно, построена в масштабе q и поэтому ее площадь пропорциональна q^2 . Это очень важно, поскольку, как это видно из (3.3.10), продольный фонон может распадаться лишь за счет процессов типа $l + l' \rightarrow l''$, которым отвечает фиг. 58, б. Иными словами: число процессов рассеяния, в которых принимает участие продольный фонон с большой длиной волны, обратно пропорционально квадрату его длины волны. Для поперечных фононов такой трудности не возникает, ибо они могут распадаться посредством процесса типа $l + l' \rightarrow l''$, для которого указанные ограничения отсутствуют.

Это правило чревато серьезными последствиями для теории теплопроводности (Померанчук [526, 527, 529], Херпин [248]). Было бы, однако, не вполне правильно применять его к реальным кристаллам, ибо оно

не учитывает анизотропии. Правильный результат получается с помощью следующих соображений, принадлежащих Херрингу [252].

Для отыскания возможных типов рассеяния воспользуемся более общим геометрическим построением (фиг. 59). Как обычно, выберем определенное колебание типа (q, p) , волновой вектор q которого представим



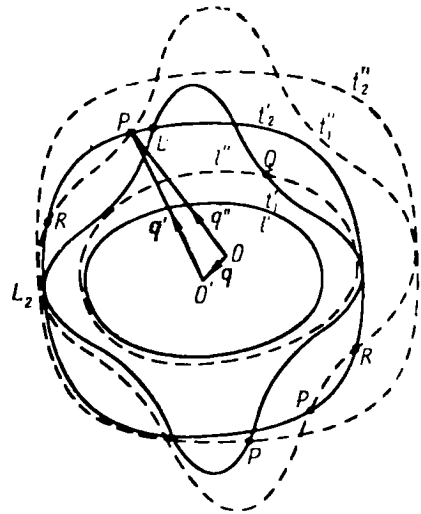
Ф и г. 58. Поверхности сохранения энергии в q -пространств

отрезком OO' . Отсчитывая q' от точки O' , нарисуем для всех трех ветвей три поверхности постоянной частоты $\nu_{q', p'} = \nu'$ (ν' — фиксированная величина). С центром в точке O нарисуем три поверхности постоянной частоты $\nu_{q'', p''} = \nu_{q, p} + \nu'$ (для вектора q'' всех трех поляризаций p''). Любые точки пересечения P, Q, R поверхностей q' и q'' , описанных концами векторов q' и q'' , отвечают одному из возможных типов процессов рассеяния, ибо векторы q, q' и q'' образуют треугольник $OO'P$ и, как видно из построения, энергия в таких процессах сохраняется. Изменяя величину ν' , мы получим различные точки пересечения, геометрическим местом которых будет поверхность S' .

Если вектор q принадлежит продольному фону, т. е. фону с наибольшей фазовой скоростью, то семейства поверхностей (l', l'') , (l', l'') , как это можно видеть из фиг. 59, не пересекаются. Единственному разрешенному в изотропном случае процессу $l + l' \rightarrow l''$ здесь отвечает пересечение в точке Q . Если $\nu' \gg \nu$, то поверхность l'' будет лежать внутри поверхности l' и, следовательно, пересечения не будет.

Из фигуры видно, однако, что есть много других точек пересечения (таких, например, как P или l), не соответствующих процессам типа (3.3.10). Если бы мы условились различать оба поперечных колебания, то все эти процессы принадлежали бы типу

$$l + l'_1 \rightarrow l''_2, \quad (3.3.12)$$



Ф и г. 59. Геометрическое построение для разрешенных процессов в общем случае.

где индекс t_2' отвечает поперечной ветви, лежащей «над» t_1' . По единой классификации поперечных ветвей колебательного спектра не существует, поскольку всегда имеются *точки (или линии) вырождения*, в которых поверхности постоянной частоты касаются или пересекаются. И именно в окрестностях таких точек (L , L_2 и т. д.) и разрешены новые процессы рассеяния.

Какова же форма поверхности $\mathcal{S}'$ для процессов типа (3.3.12)? По мере того как мы увеличиваем значение v' , поверхности постоянной частоты, принадлежащие ветви t' и т. д., раздуваются, но обычно они при этом по-прежнему касаются или пересекаются в окрестности точек вырождения типа P или R . Если *геометрическое место точек вырождения*, образующееся по мере изменения параметра v' , простирается вплоть до границ зоны Бриллюэна, то площадь возникающей таким образом поверхности $\mathcal{S}'$ уже не будет определяться значением вектора q , и именно такие процессы рассеяния, а не процессы типа (3.3.10) будут теперь играть доминирующую роль в ограничении времени жизни длинноволновых продольных фононов.

Более подробное рассмотрение этих вопросов сопряжено с большими математическими трудностями, однако сразу же бросается в глаза, что число таких процессов определяется в основном типом вырождения, что, в свою очередь, связано с симметрией кристалла. В зависимости от того, что представляет собой геометрическое место точек вырождения — поверхность, линию или просто изолированную точку, — площадь поверхности $\mathcal{S}'$ будет пропорциональна q , $q^{1/2}$ или даже совсем не будет зависеть от q . Величина v_n' также будет определяться свойствами энергетических поверхностей вблизи точек вырождения.

Можно вычислить, какой степени q будет пропорционален каждый множитель в различных случаях. Результаты сведены в табл. 11, заимствованной из работы Херринга [252]. В табл. 12, взятой из той же работы,

Таблица 11

Тип процесса	Точки пересечения на фиг. 59	Геометрическое место точек вырождения	Степень		
			$\mathcal{S}'$	v_n'	$\mathcal{S}'/v_n'$
$t + l' \rightarrow l''$	Q	—	0	1	—1
	P	L -плоскость	0	0	0*
	R	L_2 -линия	$1/2$	$1/2$	0
$l + t_1' \rightarrow t_2''$	R	L_2 -точка	1	$1/2$	$1/2^*$
	P	L -линия	1	0	1
	P	L -точка	2	0	2
$l + t' \rightarrow l''$	Q	—	2	0	2
$t + t' \rightarrow l''$	Q	—	2	0	2

* Отвечает точкам на границе зоны Бриллюэна, т. е. оба вектора q' и q'' должны быть велики. Такие столкновения играют роль только при высоких температурах.

приведены общие результаты теоретико-группового исследования, полученные для различных классов симметрии. В каждом случае приводится наинизшая степень q в асимптотическом разложении величины $\mathcal{S}'/v_n'$ при малых q . Столбец табл. 12, озаглавленный «с учетом дисперсии», составлен на основании некоторых точных свойств, характеризующих решения уравнений для колебаний кристаллической решетки и вытекающих только из соображений симметрии. При достаточно малых q (т. е. практически при

Таблица 12

Сингония	Класс	Наименьшая степень q в отношении $\mathcal{E}'/v'_n$	
		с учетом дис- персии	без учета дис- персии *
Кубическая	O_h	0	0
	O	2	0
	T'_d	0	0
	T_h	1	0
	T	2	0
Гексагональная	D_{6h}	0	0
	D_6	2	0
	C_{6v}	0	0
	C_{6h}	0	0
	C_6	2	0
Тригональная	D_{3h}	1	1
	C_{3h}	2	1
	D_{3d}	1	1
	D_3	2	1
	C_{3v}	1	1
	C_{3i}	1	1
	C_3	2	1
Тетрагональная	D_{4h}	0	0
	D_4	2	0
	C_{4v}	0	0
	C_{4h}	0	0
	C_4	2	0
	V_d	0	0
	S_4	0	0
Орторомбическая, моноклиная и триклинная		2	1 или 2

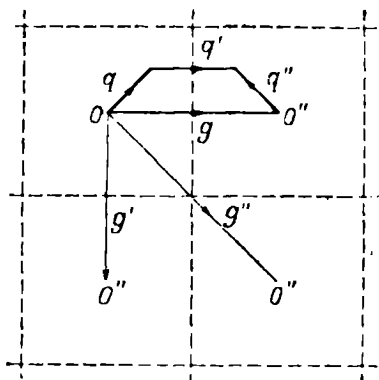
* Столбец «без учета дисперсии» относится к континуальной модели, когда для отыскания фазовых скоростей решается кубическое секулярное уравнение. Результаты применимы и в общем случае для достаточно малых значений q .

низких температурах) для описания свойств всех трех фононов, участвующих в акте рассеяния, можно использовать приближение непрерывной анизотропной среды. Данные в столбце табл. 12, озаглавленном «без учета дисперсии», получены с помощью простого векового уравнения для фазовых скоростей звука в упругом анизотропном континууме. В этом случае степень q всегда получается меньшей, чем в точной теории. Причина этого состоит в том, что по мере приближения к границам зоны Бриллюэна колебательные ветви, вырожденные вблизи центра зоны Бриллюэна, могут начать расходиться. Кроме того, всегда может иметь место случайное вырождение, приводящее к уменьшению степени q .

Рассмотрим теперь роль правил отбора в U -процессах. Последние имеют место, если

$$\mathbf{q} + \mathbf{q}' = \mathbf{q}'' + \mathbf{g}, \quad (3.3.13)$$

где $\mathbf{g}$ — какой-либо не равный нулю вектор обратной решетки. Мы можем изобразить такой процесс на расширенной зонной схеме (фиг. 60), принимая точку O'' за центр следующей ячейки, находящийся на расстоянии $\mathbf{g}$ от точки O . Очевидно, величины $\mathbf{q}$, $\mathbf{q}'$ и $\mathbf{q}''$ должны быть достаточно малыми, чтобы уместиться в пределах зоны, но в то же время они должны быть столь велики, чтобы в сумме составлять большой вектор $\mathbf{g}$. Из-за сложной



Фиг. 60. Расположение волновых векторов в процессах переброса.

Пунктиром показаны ячейки обратной решетки.

нона, рожденного в U -процессе, всегда сравнима по величине с предельными частотами в колебательном спектре.

Чтобы получить хотя бы грубый численный критерий, рассмотрим модель изотропного континуума, когда закон сохранения энергии выражается через фазовые скорости условием (3.3.11). Кроме того, на длины сторон четырехугольника, образованного векторами $\mathbf{q}$, $\mathbf{q}'$, $\mathbf{q}''$, $\mathbf{g}$, накладывается еще условие

$$\mathbf{q} + \mathbf{q}' + \mathbf{q}'' \geq \mathbf{g}. \quad (3.3.14)$$

Более того, поскольку все волновые векторы должны лежать внутри зоны Бриллюэна, можно написать

$$q, q', q'' \leq \frac{1}{2} g. \quad (3.3.15)$$

В случае, когда три вектора не параллельны $\mathbf{g}$, верхний предел может быть несколько выше.) Если $s' \geq s$, то формулы (3.3.11), (3.3.14) и (3.3.15) дают после простых вычислений

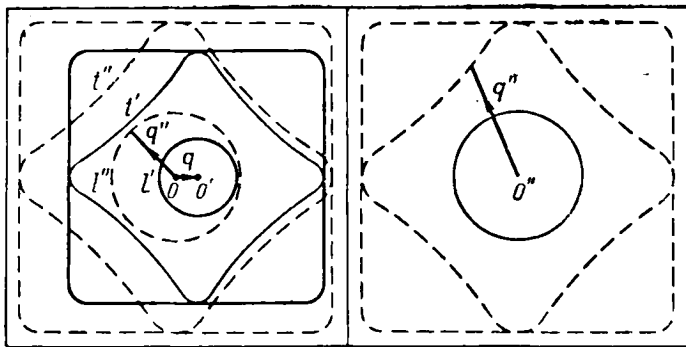
$$q'' \geq \frac{1}{2} \left(\frac{s + s'}{s'' + s'} \right) g. \quad (3.3.16)$$

Даже в самых неблагоприятных условиях, когда волновые векторы $\mathbf{q}$ и $\mathbf{q}'$ принадлежат поперечным фононам, а $\mathbf{q}''$ — продольному фонону, нельзя ожидать, что фазовые скорости будут различаться сильнее, чем, скажем, в 2 раза. Пусть $s'' \approx 2s \approx 2s'$; тогда минимальное значение $q'' \approx \approx \frac{1}{3} g$. Соответствующее условие, налагаемое на энергию фонона, можно написать в виде

$$\hbar v_{q''} > \alpha k \Theta_l, \quad (3.3.17)$$

где Θ_1 — температура Дебая для продольных колебаний, а множитель α лежит в пределах между $1/2$ и $2/3$. Конечно, эта модель очень нереалистична, ибо как раз для таких коротких волн важно учитывать дисперсию, но все же нет оснований сомневаться в том, что условия типа (3.3.16) или (3.3.17) получаются и при точном рассмотрении.

Следует отметить, что процессы переброса не могут вызвать дополнительного рассеяния длинноволновых продольных фононов. Это можно



Ф и г. 61. Геометрические построения, иллюстрирующие невозможность процессов переброса для длинноволновых продольных фононов.

усмотреть из фиг. 61, представляющей собой обобщение фиг. 59. Поверхности постоянной частоты для вектора q'' центрированы около точки O , а также — в расширенной зонной схеме — около точки O'' . Найдем точки пересечения этих поверхностей с l' - и t' -поверхностями постоянной частоты для фонона q' . Как мы видели при рассмотрении нормальных процессов, в случае, когда вектор q мал и принадлежит продольной ветви колебаний, поверхности l' , t' всегда лежат внутри соответствующих поверхностей l'' , t'' , и пересечения между ними нет из-за дисперсии. Поскольку поверхности l'' и t'' должны, очевидно, находиться внутри своей зоны Бриллюэна, а поверхности l' и t' тоже не могут проникнуть в следующую зону, ничто не сможет обеспечить их пересечение. Наличие линий стыка для поперечных ветвей не влияет на этот вывод.

Далее можно показать, что, как и в случае нормальных процессов, три фонона, принадлежащие одной и той же ветви колебаний, не могут участвовать в процессах переброса, и возникающий фонон должен принадлежать ветви, более высокой, чем один из исчезающих. Все эти условия могут сильно упростить исследование формы тех поверхностей в q -пространстве, на которых выполняется закон сохранения энергии. Сведения о форме этих поверхностей необходимы для подсчета числа возможных U -процессов в каждой из колебательных ветвей. Можно думать, что только прямые численные расчеты в рамках различных конкретных моделей могут дать в этом направлении сколько-нибудь надежные результаты.

§ 4. Взаимодействие с оптическими колебаниями

До сих пор мы говорили только о взаимодействии между акустическими фононами. Однако такой же подход автоматически переносится на случай взаимодействия акустических фононов с оптическими. Эти процессы могут играть существенную роль в теории теплопроводности, несмотря на то, что групповая скорость оптических фононов может быть столь

мала, что сами по себе они не вносят заметного вклада в перенос тепла. Далее, такие процессы существенны в теории инфракрасного поглощения, комбинационного рассеяния света в кристаллах и т. д., поскольку именно таким путем энергия, поглощенная при возбуждении оптических колебаний, переходит в энергию тепловых колебаний решетки. Эти процессы ответственны также за уширение линий оптического поглощения в результате многократного поглощения (Паули [496], Борн и Блэкмен [77], Блэкмен [56], Барнс, Брэттан и Зейтц [25], Борн и Хуан [78]).

Возможные процессы здесь сильно ограничены законом сохранения энергии. Все оптические ветви, как правило, лежат выше акустических, за исключением несущественных точек вблизи границ зоны Бриллюэна; это обстоятельство препятствует реализации процессов типа $a + o \rightleftharpoons a$ и $o + o \rightleftharpoons a$ (буквы o и a обозначают соответственно оптические и акустические волны). Кроме того, групповая скорость акустических фононов больше, чем оптических. Поэтому процессы типа $a + o \rightleftharpoons o$ запрещены правилом, согласно которому возникающий фонон должен принадлежать более высокой колебательной ветви, чем один из исчезнувших. Итак, остаются только процессы типа $a + a \rightleftharpoons o$. Они оказываются возможными, если оптические частоты не слишком велики — так, чтобы хоть одна комбинация двух акустических частот совпадала с оптической частотой.

Чтобы исследовать эти процессы наиболее простым способом, примем за основу модель Дебая — Эйнштейна, в которой все акустические колебания обладают одной и той же фазовой скоростью s , а все оптические колебания — одной и той же частотой ν_0 , не зависящей от волнового вектора. Нечто подобное мы видели на фиг. 12, иллюстрировавшей модель двухатомной цепочки. В рамках этого приближения условие сохранения квазиимпульса не играет роли. Действительно, если найдутся два вектора q и q' , абсолютные значения которых удовлетворяют условию

$$sq + sq' = \nu_0, \quad (3.4.1)$$

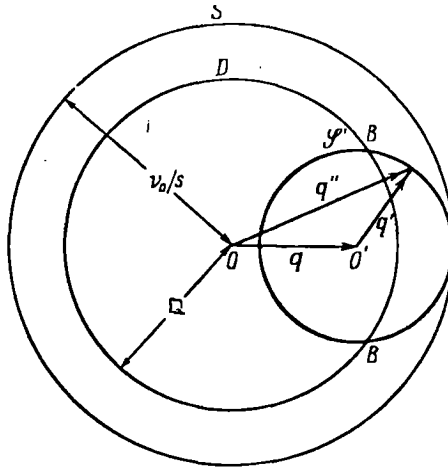
то их *векторная* сумма всегда может быть волновым вектором оптического фонона. При желании производить все геометрические построения в пределах первой зоны Бриллюэна может понадобиться вычестить из этой суммы некоторый вектор обратной решетки, но поправка тривиальна и не меняет сути рассуждений. Условие (3.4.1) определяет поверхность сохранения энергии $\mathcal{S}'$ в пространстве волнового вектора q' . Это есть сфера с радиусом $(\nu_0/s) - q$.

В связи с этим важное замечание сделал Блэкмен [58]. Именно, посмотрим, какая часть поверхности $\mathcal{S}'$ отвечает U -процессам. На фиг. 62 векторы q и q' проведены так, чтобы их сумма равнялась ν_0/s ; эта величина и выбрана в качестве радиуса наружной сферы $\mathcal{S}$. Но значения q и q' не могут превышать величины Ω радиуса дебаевской сферы D . Ясно, что часть поверхности $\mathcal{S}'$, лежащая вне D , соответствует процессам переброса, так как для нее векторная сумма q и q' больше радиуса зоны. Путем элементарных геометрических рассуждений можно показать, что при заданном значении q эта область составляет от всей поверхности $\mathcal{S}'$ долю

$$\frac{\nu_0^2 - (\Omega s)^2}{2qs(\nu_0 - qs)}. \quad (3.4.2)$$

Очевидно, эта доля, а следовательно, и полный вклад процессов переброса данного типа, будет увеличиваться, по мере того как возрастает отношение ν_0 к Ωs . Но произведение Ωs есть предельное значение частоты акустического фонона, и, следовательно, оно пропорционально Θ_D , в то время как частота ν_0 пропорциональна температуре Эйнштейна Θ_E . Иначе

говоря, при взаимодействии с оптическими фононами вклад процессов переброса в вероятность перехода возрастает по мере возрастания отношения Θ_E/Θ_D . Конечно, это возрастание ограничено, ибо для слишком больших ν_0 можно не найти волновых векторов $\mathbf{q}$ и $\mathbf{q}'$, удовлетворяющих условию (3.4.1) и все еще меньших, чем $\mathbf{\Omega}$. Можно думать, что относительный вклад процессов переброса будет вновь убывать до нуля, по мере того как



Ф и г. 62. Условия для рассеяния оптических фононов на акустических.

отношение Θ_E/Θ_D будет приближаться к 2. Этот эффект можно наблюдать в ионных кристаллах, если варьировать отношение масс ионов, входящих в элементарную ячейку. При больших отношениях масс (например, в кристаллах NaBr) оптические ветви проходят гораздо выше акустических, в то время как в KCl близость масс ионов K^+ и Cl^- приводит к тому, что на границе зоны Бриллюэна оптическая ветвь фактически сливается с акустической, являясь как бы ее продолжением.

§ 5. Четырехфононные процессы

Как мы видели, многие типы взаимодействия между тремя фононами запрещены в силу правил отбора. Трудность здесь связана в основном с тем, что сумма квазиволновых векторов и энергий двух фононов должна равняться соответственно квазиволновому вектору и энергии третьего фонона. Процессы такого типа почти всегда запрещены, если все возбуждения характеризуются одним и тем же законом дисперсии. Тем не менее в системах с незадаанным числом частиц их роль очень велика, так как именно они регулируют изменение числа частиц с температурой. Однако ниоткуда не следует, что одни только трехфононные рассеяния полностью определяют теплопроводность; поэтому следует уделить внимание и процессам более высокого порядка.

Раньше уже отмечалось, что высшие ангармонические члены в разложении потенциальной энергии приводят к процессам взаимодействия любого порядка. Однако надо еще любым — теоретическим или экспериментальным — способом определить численные значения параметров, входящих в соответствующие формулы, и путь к этому далеко не так ясен (если, конечно, не говорить о прямой подстановке явно заданных межатом-

ных потенциалов взаимодействия). Тем не менее можно указать один довольно прямой и практически осуществимый способ вычисления эквивалентного матричного элемента для четырехфононного процесса. Именно в предыдущих рассуждениях мы использовали первое приближение обычной теории возмущений, зависящих от времени [см. формулу (3.1.4)]. Легко показать, что в случае, когда матричный элемент $\langle i | \mathcal{H}' | f \rangle$, взятый между начальным и конечным состояниями, исчезает или очень мал, его надо дополнить членом второго порядка

$$\sum_{\alpha \neq i, f} \frac{\langle i | \mathcal{H}' | \alpha \rangle \langle \alpha | \mathcal{H}' | f \rangle}{\mathcal{E} - \mathcal{E}_\alpha}. \quad (3.5.1)$$

Здесь индекс α соответствует состояниям с энергией $\mathcal{E}_\alpha$, не равной энергии начального или конечного состояний $\mathcal{E}$.

Эту формулу можно интерпретировать как результат двух последовательных переходов — сначала из состояния $|i\rangle$ в виртуальное состояние $|\alpha\rangle$, а затем из состояния $|\alpha\rangle$ в конечное состояние $|f\rangle$. В промежуточном состоянии $|\alpha\rangle$ система находится столь непродолжительное время, что ее энергия в соответствии с принципом неопределенности не имеет определенного значения (и потому, в частности, не обязана совпадать с энергией начального состояния). Ясно, что можно скомбинировать два трехфононных процесса $\mathbf{q} + \mathbf{q}' \rightarrow \mathbf{q}''$ и $\mathbf{q}'' \rightarrow \mathbf{q}''' + \mathbf{q}^{IV}$ так, чтобы в результате получить четырехфононный: $\mathbf{q} + \mathbf{q}' = \mathbf{q}''' + \mathbf{q}^{IV}$. Таким образом, какими бы ни были значения коэффициентов, определяющих члены 4-го порядка в разложении потенциальной энергии по степеням смещений, мы можем получить процессы такого же типа только за счет кубических членов.

Единственные условия, ограничивающие процессы 4-го порядка (среди которых могут быть, например, процессы типа $\mathbf{q} \rightarrow \mathbf{q}' + \mathbf{q}'' + \mathbf{q}'''$ и другие), вытекают из законов сохранения энергии (в процессе в целом) и волнового вектора (по модулю $\mathbf{g}$). При раскрытии выражения (3.5.1) нужно быть очень осторожным и учесть все промежуточные состояния, для которых матричные элементы отличны от нуля. В частности, надо учитывать и такие процессы, когда на первой стадии все три фонона (в том числе и $\mathbf{q}''$) исчезают, а на последней стадии фонон $\mathbf{q}''$ рождается вновь. Известные трудности могут возникнуть и в том случае, когда энергия в промежуточном состоянии почти сохраняется. Такой процесс можно рассматривать как результат двух обычных последовательных трехфононных актов рассеяния. Задачу такого типа, хотя и в несколько ином аспекте, рассматривал Пайл [535]. При этом оказалось необходимым провести более тщательный анализ основных предположений, положенных в основу теории возмущений, и математических методов ее. Поскольку для четырехфононных процессов законы сохранения не приводят к сильным ограничениям, достаточно ограничиться простой моделью изотропного континуума без учета дисперсии колебательных ветвей. Однако даже и в этом случае точные формулы очень сложны и условия интерференции для разрешенных процессов имеют крайне запутанный вид. Главное заключается, по-видимому, в том, что в данном случае длинноволновый фонон легко может взаимодействовать с фононами почти любой длины волны. Поэтому здесь не возникает никаких ограничений на число актов рассеяния, подобных тем, которые обсуждались при рассмотрении длинноволновых продольных фононов в § 3 настоящей главы. По этой причине Померанчук [526, 527, 529] и рассматривал четырехфононные процессы, вычисляя теплопроводность при высоких температурах.

Таким же образом можно исследовать и процессы с участием 5 и более фононов. Число промежуточных состояний здесь велико, и условия

интерференции столь чудовищно усложняются, что записать формулы в виде, пригодном для употребления, оказывается совершенно невозможным; маловероятно, чтобы они имели какое-нибудь отношение к теории явлений переноса в твердых телах. Однако интересно отметить, что процессы пятого порядка рассматривались в теории поглощения звука в жидком гелии при температурах ниже 1°K . Дело в том, что в указанных условиях поперечные колебания отсутствуют и пятифононные столкновения оказываются первыми разрешенными процессами, за счет которых может изменяться число фононов (Ландау и Халатников [377], Халатников [328]).

§ 6. Исследование ангармонизма в рамках теории упругости

Приступим теперь к исследованию вопроса о величине ангармонических членов и о зависимости функции $\mathcal{F}_{q,p;q',p';q'',p''}$, фигурировавшей в формулах (3.2.11) и (3.3.9) настоящей главы, от аргументов $q, q', \dots$. Следует помнить, что с помощью соотношений (3.2.6) и (3.2.12) настоящей главы функция $\mathcal{F}_{q,p;q',p';q'',p''}$ выражается через компоненты тензора $A_{l,b;r,b';l'',b''}$; последние в свою очередь представляют собой производные от потенциальной энергии решетки по компонентам вектора смещения. Конечно, мы могли бы сделать какие-нибудь специальные предположения о виде функций, характеризующих межатомные силы в кристалле, и, пропустив все это через математическую мельницу, вычислить необходимые коэффициенты. Однако мы уже видели в § 8 гл. I, что, за исключением ионных и молекулярных кристаллов, сколько-нибудь надежная информация об этих функциях отсутствует. Поэтому имеет смысл рассмотреть лишь определенную модель, возложив на нее ответственность за все неясности. В качестве таковой мы выберем уже изучавшуюся в § 10 гл. I модель упругого континуума, включив в нее еще макроскопический ангармонический член. Свойства такой модели легко исследовать, и они очень близки к свойствам реальной решетки, точное описание которой, как это можно видеть из работы Борна и Хуана [78], встречается с большими алгебраическими трудностями.

Прибавим к потенциальной энергии упругой среды (1.10.1) еще один член, кубический по деформациям:

$$\mathcal{V}_{pp} = \frac{1}{3!} \iiint \sum_{\alpha\beta\gamma\delta\sigma} \frac{\partial \eta_\alpha}{\partial r_\beta} \frac{\partial \eta_\gamma}{\partial r_\delta} \frac{\partial \eta_\rho}{\partial r_\sigma} A_{\alpha\gamma\rho}^{\beta\delta\sigma} d^3r. \quad (3.6.1)$$

Это выражение, содержащее декартов тензор 6-го ранга, заменяет выражение (3.2.1), написанное для дискретной среды. Посредством подстановки (1.10.4) перейдем к представлению волновых векторов, после чего получим

$$\mathcal{V}_{pp} = \frac{1}{3!} (NV)^{-1/2} \sum_{q,q',q''} \delta_{0,q+q'+q''} \mathcal{Y}_q \mathcal{Y}_{q'} \mathcal{Y}_{q''} : F_{q,q',q''}, \quad (3.6.2)$$

где

$$[F_{q,q',q''}]_{\alpha\gamma\rho} = -iN^{1/2} \sum_{\beta\delta\sigma} q_\beta q'_\delta q''_\sigma A_{\alpha\gamma\rho}^{\beta\delta\sigma}. \quad (3.6.3)$$

Если в выражении (3.2.7) опустить суммирование по векторам обратной решетки и подставить величину $\delta_{0,q+q'+q''}$ вместо $\delta_{g,q+q'+q''}$, то оно в точности перейдет в (3.6.2).

Перейдем теперь к представлению вторичного квантования и введем операторы рождения и уничтожения фононов. Поправку к гамильтону

ниану, отвечающую ангармоническим членам, по-прежнему можно записать в виде (3.2.11), если под $\mathcal{F}_{\mathbf{q}, p; \mathbf{q}', p'; \mathbf{q}'', p''}$ понимать выражение

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_{\mathbf{q}, p; \mathbf{q}', p'; \mathbf{q}'', p''} &= i \left(\frac{1}{2} \hbar \right)^{3/2} (NV)^{-1/2} \mathcal{D}_0^{-3/2} \times \\ &\times (\mathbf{v}_{\mathbf{q}, p} \mathbf{v}_{\mathbf{q}', p'} \mathbf{v}_{\mathbf{q}'', p''})^{-1/2} \mathbf{e}_{\mathbf{q}, p} \mathbf{e}_{\mathbf{q}', p'} \mathbf{e}_{\mathbf{q}'', p''} : \mathbf{F}_{\mathbf{q}, \mathbf{q}', \mathbf{q}''} = \\ &= \left(\frac{\hbar^3}{8V\mathcal{D}_0^3} \right)^{1/2} \left\{ \frac{q q' q''}{s_{\mathbf{q}, p} s_{\mathbf{q}', p'} s_{\mathbf{q}'', p''}} \right\}^{1/2} A_{\mathbf{q} \mathbf{q}' \mathbf{q}''}^{pp'p''}. \end{aligned} \quad (3.6.4)$$

Здесь

$$A_{\mathbf{q} \mathbf{q}' \mathbf{q}''}^{pp'p''} = \sum_{\alpha\beta\gamma\delta\rho\sigma} e_{\mathbf{q}, p}^{\alpha} u_{\beta} e_{\mathbf{q}', p'}^{\gamma} u'_{\delta} e_{\mathbf{q}'', p''}^{\rho} u''_{\sigma} A_{\alpha\gamma\rho}^{\beta\delta\sigma}, \quad (3.6.5)$$

а $\mathbf{u}$, $\mathbf{u}'$ и $\mathbf{u}''$ суть единичные векторы, параллельные $\mathbf{q}$, $\mathbf{q}'$ и $\mathbf{q}''$.

Видно, что функция $\mathcal{F}_{\mathbf{q}, p; \mathbf{q}', p'; \mathbf{q}'', p''}$ пропорциональна квадратному корню из произведения волновых чисел всех трех фононов: переменные $e_{\mathbf{q}, p}^{\alpha}$, u_{β} и т. д. суть просто направляющие косинусы векторов поляризации и волновых векторов. Величины $A_{\mathbf{q} \mathbf{q}' \mathbf{q}''}^{pp'p''}$ представляют собой компоненты тензора $A_{\alpha\gamma\rho}^{\beta\delta\sigma}$ относительно осей $\mathbf{e}_{\mathbf{q}, p}$ и $\mathbf{q}$. Для изотропного континуума можно разделить вклады от продольных и поперечных колебаний, поскольку они характеризуются совершенно различными комбинациями величин $A_{\alpha\gamma\rho}^{\beta\delta\sigma}$; эта новая аппроксимация существенно упростит дальнейшие вычисления, не внося серьезных ошибок.

Следует особо отметить, что коэффициенты $A_{\alpha\gamma\rho}^{\beta\delta\sigma}$ являются уже макроскопическими, а не микроскопическими величинами и, следовательно, в принципе их можно измерить на опыте. Можно было бы попытаться использовать эти данные, возвратившись к рассмотрению реальной решетки, и оценить с их помощью константы межатомного взаимодействия, но обычно в наших знаниях остается еще столько пробелов, что приходится дополнительно делать много не поддающихся контролю предположений. Проще, по-видимому, использовать феноменологическую модель, позволяющую установить более тесную связь между теорией и экспериментом. Предложенная выше модель непосредственно связана с различными континуальными моделями, о которых шла речь в § 10 гл. I. Действительно, она становится неприменимой, когда длина волны фонона оказывается сравнимой с постоянной решетки, и надо принимать во внимание дисперсию и процессы переброса.

Что можно сказать о коэффициентах $A_{\alpha\gamma\rho}^{\beta\delta\sigma}$? Поскольку они являются компонентами тензора и подчиняются условиям кристаллографической симметрии, число независимых величин здесь гораздо меньше, чем можно было бы подумать. С помощью теории групп (Багавантам и Суриянараяна [46, 47], Ян [283]) можно определить число независимых компонент тензоров любого ранга для различных кристаллических классов симметрии. К настоящему времени такие таблицы уже составлены (Бирч [55], Фуми [190, 191], Хирмон [240]), и при желании ими всегда можно воспользоваться. Например, для кубических кристаллов, содержащих оси четвертого порядка, имеются только 6 независимых компонент:

$$A_{111}^{111}, A_{112}^{112}, A_{123}^{123}, A_{122}^{133}, A_{111}^{122}, A_{231}^{312}. \quad (3.6.6)$$

Если же силы взаимодействия между атомами центральные, то вдобавок имеют место соотношения Коши

$$A_{231}^{312} = A_{123}^{133} = A_{122}^{133}, \quad A_{111}^{122} = A_{112}^{112}. \quad (3.6.7)$$

Таким образом, в изотропной среде остаются всего три *ангармонические константы*:

$$A_{111}^{111}, A_{111}^{122}, A_{231}^{312}. \quad (3.6.8)$$

Следует иметь в виду, что, прибавляя к потенциальной энергии член, кубический по компонентам тензора деформаций, мы неизбежно изменяем простые соотношения между напряжениями и деформациями, вытекающие из закона Гука: *модули упругости зависят от деформаций*. В качестве простейшей иллюстрации рассмотрим полную упругую энергию тела как функцию от тензора деформации $\mathbf{Y}$; компоненты этого тензора имеют вид

$$Y_{\beta}^{\alpha} = \frac{\partial \eta_{\alpha}}{\partial r_{\beta}}. \quad (3.6.9)$$

Используя предположение о кубической симметрии и вводя, как и в § 2, сокращенные обозначения для скалярных произведений, получаем

$$\mathcal{V} = \frac{1}{2} \mathbf{G} :: \mathbf{Y}\mathbf{Y} + \frac{1}{3!} \mathbf{A} :: \mathbf{Y}\mathbf{Y}\mathbf{Y}. \quad (3.6.10)$$

Тензор напряжений $\mathbf{T}$ определяется как производная от $\mathcal{V}$ по $\mathbf{Y}$, т. е.

$$\mathbf{T} = \mathbf{G} : \mathbf{Y} + \frac{1}{2!} \mathbf{A} :: \mathbf{Y}\mathbf{Y}. \quad (3.6.11)$$

Тензор модулей упругости характеризует изменение напряжений в зависимости от деформаций, т. е.

$$\mathbf{G}(\mathbf{Y}) = \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial \mathbf{Y}} = \mathbf{G} + \mathbf{A} : \mathbf{Y}. \quad (3.6.12)$$

Когда тензор $\mathbf{Y}$ равен нулю и тело находится в равновесии в отсутствие внешних сил, эта функция сводится к $\mathbf{G}$, однако если деформация существенна, то наблюдаемые модули упругости изменятся. Изменение *дифференциальных модулей упругости* (т. е. модулей для малых добавочных деформаций), обусловленное начальными большими деформациями $\mathbf{Y}$, можно записать в вид

$$\Delta G_{\alpha\gamma}^{\beta\delta} = \sum_{\rho\sigma} A_{\alpha\gamma\rho}^{\beta\delta\sigma} Y_{\rho}^{\sigma}. \quad (3.6.13)$$

Единственным практически удобным способом создания больших однородных упругих деформаций в твердом теле оказывается гидростатическое давление. Большие скалывающие напряжения приводят просто к пластической деформации. Выражение для изменения объема ΔV при всестороннем сжатии имеет вид

$$Y_{\alpha}^{\beta} = \frac{1}{3} \frac{\Delta V}{V} \delta_{\alpha\beta}; \quad (3.6.14)$$

с этим связано изменение модуля упругости

$$\Delta G_{\alpha\gamma}^{\beta\delta} = \frac{1}{3} \frac{\Delta V}{V} \sum_{\rho} A_{\alpha\gamma\rho}^{\beta\delta\rho}. \quad (3.6.15)$$

Строго говоря, это «доказательство» и приведенная выше формула несколько наивны. Большие деформации не только увеличивают роль ангармонических членов, но, кроме того, изменяют и геометрию среды. По-

этому надо тщательно исследовать, что именно характеризуют измеренные таким способом модули упругости. Это — сложная проблема (см. монографию Мурнагана [471]), и полная теория здесь еще отсутствует. Однако поправки к формуле (3.6.15) были найдены Бирчем [54, 55] для двух единственно важных случаев — изотропного континуума и кубического кристалла. В обозначениях Бирча

$$\begin{aligned} C_{111} &= \frac{1}{6} A_{111}^{111}, & C_{112} &= \frac{1}{2} A_{112}^{112}, & C_{114} &= A_{112}^{113}, & C_{123} &= A_{123}^{123}, \\ C_{124} &= 2A_{123}^{123}, & C_{144} &= 2A_{122}^{133}, & C_{145} &= 4A_{123}^{131}, & C_{456} &= 8A_{231}^{312}. \end{aligned}$$

Наиболее простое следствие высокого давления состоит в уменьшении сжимаемости. Поскольку в наших обозначениях объемный модуль равен

$$\overline{G_{\alpha\gamma}^{\alpha\gamma}} = \frac{1}{3} \sum_{\gamma} G_{1\gamma}^{1\gamma}, \quad (3.6.16)$$

в силу соотношения (3.6.15) достаточно вычислить сумму $\sum_{\gamma\rho} A_{1\gamma\rho}^{1\gamma\rho}$. Удобным безразмерным параметром является скорость изменения объемного модуля с давлением; точная формула для него имеет вид

$$-V \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right) = 1 - \frac{\frac{1}{9} \sum_{\gamma\rho} A_{1\gamma\rho}^{1\gamma\rho}}{\frac{1}{3} \sum_{\gamma} G_{1\gamma}^{1\gamma}}. \quad (3.6.17)$$

Обычно (Бриджмен [87]) результаты измерений $\Delta V/V$ при высоких давлениях выражают с помощью эмпирической формулы

$$-\frac{\Delta V}{V} = aP - bP^2. \quad (3.6.18)$$

В этом случае левая часть равенства (3.6.17) равна $2b/a^2$, т. е. можно написать

$$\left(\frac{2b}{a^2} - 1 \right) = \frac{\overline{A_{\alpha\gamma\rho}^{\alpha\gamma\rho}}}{G_{\alpha\gamma}^{\alpha\gamma}}. \quad (3.6.19)$$

Это позволяет найти отношение «усредненного» ангармонического коэффициента типа $A_{\alpha\gamma\rho}^{\alpha\gamma\rho}$ к «усредненному» модулю упругости класса $G_{\alpha\gamma}^{\alpha\gamma}$. В табл. 13 приведены численные значения этого отношения для различных элементов и соединений. Таблица составлена Бирчем [55] на основании экспериментальных данных Бриджмена и др.

Из табл. 13 видно, что величина $(2b/a^2 - 1)$ может изменяться в довольно широких пределах, но обычно значение колеблется для элементов вблизи 3,5, а для химических соединений — вблизи 4,5. Интересно отметить, что, воспользовавшись степенным законом $Ar^{-m} - Br^{-n}$ для потенциала межатомного взаимодействия, мы получим для этой величины значение $1/3(m + n + 6)$ (Грюнайзен [219]). Следовательно, желая удовлетворить экспериментальным данным табл. 13, необходимо считать, что сумма $(m + n)$ приближенно равна 6. Это меньше, чем обычно предполагается в расчетных работах, выполняемых на основе моделей с центральными силами (Гоу [216]).

Таблица 13

Значения параметра $(2b/a^2)-1$ для различных элементов и химических соединений (Бирч [55])

Ca	2,9	Ge	3,6	Cb	4
Sr	2,0	Pb	3—5	Rh	22 ?
Ba	1,5	V	6,1	Pd	5
Cu	3—5	Cr	6	W	1—3
Ag	6,4	Mn	12 ?	Pt	4
Au	4	Fe	4—6	Th	6
B	4	Co	4	Pr	1,0
Al	4,3	Ni	5	La	1,2

LiF	3,8	LiCl	4,6	LiBr	4,6	LiJ	5,1
NaF	6,7	NaCl	4,6	NaBr	3,9	KJ	3,3
KF	4,9	KCl	3,8	KBr	3,7	CsJ	4,7
CaF ₂	7,7	CsCl	4,7	CsBr	5,0	RbJ	3,5
SrF ₂	6,3	CuCl	3,2	RbBr	3,4	CuJ	5,3
BaF ₂	6,3	CaS	13,5	SrS	12,2	BaS	11,1

Изменение других упругих моделей с давлением можно определить, измеряя скорость звука (Бирч [54], Лазарус [389], Хьюз и Келли [273], Даниэльс и Смит [123]). Из соотношений (3.6.15) следует, что в данном случае появляются следующие характерные комбинации ангармонических коэффициентов:

$$\begin{aligned}
 C_a &= \Delta G_{11}^{11} = A_{111}^{111} + 2A_{112}^{112}, \\
 C_b &= \Delta G_{12}^{12} = A_{123}^{123} + 2A_{112}^{112}, \\
 C_d &= \Delta G_{11}^{22} = A_{122}^{133} + 2A_{111}^{122}.
 \end{aligned} \quad (3.6.20)$$

Формулы, в которых учтено влияние деформаций на геометрию образцов, были даны в работах Бирча [55]. Используя эти формулы и экспериментальные данные Лазаруса, Хирмон [240] нашел численные значения упомянутых выше комбинаций коэффициентов. По аналогии с (3.6.19) мы поделим эти значения на $3\bar{G}_{\alpha\gamma}^{\alpha\gamma}$, что позволит найти отношение «усредненного» ангармонического коэффициента того или иного типа к усредненным модулям упругости (табл. 14).

Таблица 14

Отношения ангармонических коэффициентов к комбинациям модулей упругости полученные из опытов по зависимости упругих постоянных от давления

	KCl	NaCl	CuZn	Cu	Al	Cu	Ag	Au
$C_a/3\bar{G}_{\alpha\gamma}^{\alpha\gamma}$	-14,7	-13,4	-6,0	-6,0	-9,7	-7,6	-8,3	-1,1
$C_b/3\bar{G}_{\alpha\gamma}^{\alpha\gamma}$	-0,3	-1,9	-3,3	-3,2	-1,4	-4,4	-4,9	-4,0
$C_d/3\bar{G}_{\alpha\gamma}^{\alpha\gamma}$	-0,6	-1,5	-4,0	-2,0	-3,2	-3,5	-3,4	-3,8
Источник	Лазарус [389]				Даниэльс и Смит [123]			

Наиболее достопримечательным в табл. 14 является тот факт, что отношения, содержащие C_a , гораздо больше двух других. Согласно (3.6.20), это означает, что величины A_{111}^{111} гораздо больше остальных, если только в упомянутых суммах не происходит взаимной компенсации членов, обусловленной различием их знаков. Однако коэффициент A_{111}^{111} не играет роли при рассеянии фононов на фононах, ибо определяет лишь процессы типа $l + l \rightarrow l$, а они все равно запрещены правилами отбора. Таким образом, разрешенные процессы фонон-фононного рассеяния определяются другими коэффициентами, явно меньшими, чем A_{111}^{111} . Однако все эти данные пока еще недостаточно точны и приводятся здесь лишь для того, чтобы показать, что задачу можно решить. Прямой способ определения всех 6 ангармонических коэффициентов в случае кубической симметрии еще никем не найден.

§ 7. Тепловое расширение

Другим эффектом, связанным с ангармоничностью, является *тепловое расширение*. Действительно, пусть тело подвергнуто однородной деформации Y . Как мы уже знаем, это может вызвать изменение модулей упругости, связывающих дополнительно приложенные малые деформации с соответствующими дополнительными напряжениями. В состоянии равновесия роль таких малых дополнительных деформаций могут играть тепловые колебания решетки, которые приносят в свободную энергию кристалла вклад

$$F_{\text{тепл.}} = kT \sum_{q, p} \ln \left(2 \text{sh} \frac{\hbar v_{q, p}}{2kT} \right). \quad (3.7.1)$$

Поскольку теперь частоты колебаний решетки зависят от деформаций, сама свободная энергия также будет зависеть от Y . Прибавив к выражению (3.7.1) потенциальную энергию деформации (3.6.10), мы получим для полной свободной энергии

$$F = V_0! \left(\frac{1}{2} G :: YY + \frac{1}{3!} A :: YYY \right) + kT \sum_{q, p} \ln \left\{ 2 \text{sh} \frac{\hbar v_{q, p}(Y)}{2kT} \right\}. \quad (3.7.2)$$

Здесь V_0 — объем образца в ненапряженном состоянии.

Каждый член в выражении (3.7.2) зависит от деформаций, и их можно рассматривать как термодинамические переменные, по отношению к которым свободная энергия должна иметь минимум. Продифференцируем равенство (3.7.2) формально по Y . Чтобы учесть влияние деформаций на частоты колебаний, введем тензор $\Gamma_{q, p}$, полагая

$$\Delta v_{q, p} = v_{q, p}(Y) - v_{q, p}(0) = v_{q, p} \Gamma_{q, p} : Y. \quad (3.7.3)$$

Свободная энергия достигает минимума, если выполняются соотношения типа:

$$\begin{aligned} G : Y + \frac{1}{2} A :: YY &= - \frac{1}{V_0} \sum_{q, p} \hbar v_{q, p} \cdot \frac{1}{2} \text{cth} \frac{\hbar v_{q, p}}{2kT} \Gamma_{q, p} = \\ &= - \frac{1}{V_0} \sum_{q, p} \bar{\mathcal{E}}_{q, p}(T) \cdot \Gamma_{q, p}, \end{aligned} \quad (3.7.4)$$

где $\bar{\mathcal{E}}_{q, p}(T)$ — средняя энергия колебательной ветви (q, p) при температуре T . Опуская члены, содержащие A , в левой части равенства (3.7.4) (там они представляют собой лишь малые поправки к упругим на-

прижениям $G : Y$) и умножая все равенство на тензор, обратный G , мы получаем формулу, выражающую Y как функцию температуры. Это и определяет величину однородной деформации в решетке, находящейся в равновесии при температуре T (отсчет деформаций производится от положений равновесия при абсолютном нуле температуры).

Роль ангармоничности здесь состоит в изменении колебательных частот при наличии деформаций за счет соответствующего изменения модулей упругости. Опуская поправки, связанные с изменением геометрии образца (и частично компенсируемые изменением плотности с давлением; см., например, Дагдэйл и Макдональд [141]), мы будем относить весь эффект за счет ангармоничности, обуславливающей поправки (3.6.13) к модулям упругости. Задачу мы поставим точно так же, как это делают в квантовой механике, когда рассматривают влияние возмущений на стационарные состояния. Итак, вернемся к уравнению (1.10.7), из которого определялись частоты и поляризации фононов, и представим изменение $E(q)$ в виде

$$\Delta E(q) = q \cdot \Delta G \cdot q = q \cdot (A : Y) \cdot q. \quad (3.7.5)$$

В первом приближении теории возмущений векторы поляризации не изменяются, но частоты претерпевают изменение

$$\Delta \nu_{q,p}^2 \bar{E} = \mathfrak{D}_0^{-1} e_{q,p} \cdot \Delta E(q) \cdot e_{q,p} = \mathfrak{D}_0^{-1} e_{q,p} \cdot \{q \cdot (A : Y) \cdot q\} \cdot e_{q,p}. \quad (3.7.6)$$

Отсюда следует, что компоненты тензора $\Gamma_{q,p}$ равны

$$(\Gamma_{q,p})_{\rho}^{\sigma} = \frac{1}{2} \frac{\sum_{\alpha\beta\gamma\delta} e_{q,p}^{\alpha} u_{\rho}^{\beta} e_{q,p}^{\gamma} u_{\delta}^{\alpha} A_{\alpha\gamma\rho}^{\beta\delta\sigma}}{\sum_{\alpha\beta\gamma\delta} e_{q,p}^{\alpha} u_{\rho}^{\beta} e_{q,p}^{\gamma} u_{\delta}^{\alpha} G_{\alpha\gamma}^{\beta\delta}}. \quad (3.7.7)$$

При написании формулы (3.7.7) было использовано соотношение (1.10.7), позволяющее выразить частоты колебаний через модули упругости. Таким образом, компоненты тензора $\Gamma_{q,p}$ определяются отношениями ангармонических констант к модулям упругости, подобным тем, что встречались в § 6 настоящей главы.

Все изложенное формально относится к тепловым деформациям общего вида. Однако сравнительно простое рассмотрение допускает только случай кубической симметрии, когда имеет место однородное тепловое расширение. Используя соотношение (3.6.14) и пренебрегая членами с A в левой части (3.7.4), можем написать

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{K}{V_0} \sum \gamma_{q,p} \bar{\mathfrak{D}}_{q,p}(T). \quad (3.7.8)$$

Здесь K — сжимаемость. Коэффициенты $\gamma_{q,p}$ выражаются через компо-

который заменяет все величины $\gamma_{q,p}$. Тогда вместо (3.7.8) получается простая формула

$$\frac{\Delta V}{V_0^{1/3}} = K\gamma \frac{\bar{\varepsilon}(T)}{V_0}, \quad (3.7.11)$$

связывающая коэффициент расширения с плотностью средней энергии теплового движения.

Хотя нет никаких очевидных оснований считать все величины $\gamma_{q,p}$ равными между собой, формула Грюнайзена (3.7.11) все же сравнительно неплохо согласуется с экспериментом. При высоких температурах, когда у всех ветвей колебаний средняя энергия теплового движения имеет одно и то же значение kT , расширение оказывается пропорциональным температуре, что позволяет ввести простой коэффициент расширения. При низких температурах средняя энергия должна быть пропорциональна T^4 . В опытах по измерению объемного расширения действительно наблюдается соответствующая тенденция. При описании таких эффектов очень удобно пользоваться безразмерным параметром γ . Поэтому наряду с величинами, которые дают меру теплоемкости твердых тел, табулируются и значения γ для разных веществ.

Рассматривая задачу более подробно, имеем ли мы основания ожидать, что все $\gamma_{q,p}$ окажутся одинаковыми для всех колебательных ветвей? Данные табл. 14 не дают достаточно полной информации на этот счет, но если бы удалось разделить колебания на продольные и поперечные, то величина C_a в соотношениях (3.6.20) относилась бы к продольным, а C_d — к поперечным волнам, причем C_a обычно много больше C_d . Конечно, для того чтобы получить γ , нужно поделить величины C_a и C_d на усредненные модули упругости; для волн сжатия последние гораздо больше, чем для сдвиговых. Но и с этими оговорками величина γ для продольных волн должна быть больше, чем для поперечных. Имеются и некоторые экспериментальные данные, свидетельствующие в пользу этого утверждения. Так, опыты Бийла и Паллена [52, 53] показывают, что у некоторых веществ по мере понижения температуры γ резко убывает. Это явление можно отнести за счет «вымораживания» продольных колебаний, приводящего к уменьшению их относительного вклада в среднее — измеряемое на опыте — значение γ (см. соответствующие расчеты Бэррона [26]). По-видимому, использование наблюдаемых на опыте значений γ для оценки ангармонических констант (Лейбфрид и Шлеман [392], Лейбфрид [390], Клеменс [340]) может привести к существенным ошибкам, коль скоро мы интересуемся фонон-фононным взаимодействием. Действительно, в определение γ входят большие слагаемые типа A_{III}^{III} , которые не отвечают каким-либо разрешенным процессам рассеяния.

Интересно попытаться рассчитать γ непосредственно из экспериментальных данных по зависимости упругих постоянных от объема. В расчеты такого рода, естественно, могут вкрасться ошибки, проистекающие из-за пренебрежения дисперсией для коротких волн, но все же таким путем можно независимо проверить, не содержит ли внутренних противоречий феноменологическая теория упругого континуума с учетом ангармонизма. Так, значения параметра γ , полученные Шердом [580] на основании табл. 14, хорошо согласуются с экспериментальными данными по тепловому расширению, исключая результаты Лазаруса по CuZn, Cu и Al. Как показали расчеты Мотта и Джонса [467] и Слэтера [602, 603], учет изменения одной только сжимаемости (взятой из опытов Бриджмена) дает результаты, грубо согласующиеся со значением γ , наблюдаемым на опыте и приблизительно равным 2.

Дальнейшее следствие ангармоничности колебаний состоит в зависимости упругих констант от температуры. Это явление можно частично отнести за счет изменения объема с температурой, что благодаря ангармоничности приводит к изменению упругих констант. Однако эксперименты Лазаруса [389] показывают, что изменение упругих свойств с температурой может происходить и за счет непосредственного изменения амплитуд тепловых колебаний атомов. Макроскопические коэффициенты в G и A сами по себе тоже зависят от температуры, и формула (3.7.4) определяет равновесные деформации только через значения этих коэффициентов при заданной температуре. Полная теория, содержащая точное *уравнение состояния твердого тела*, исключительно сложна. Она была разработана только для случая центральных сил (см. Борн [76], Фюрт [192], Гоу [216], Борн и Хуан [78] и т. д.). Детальные расчеты для ионных кристаллов были выполнены Кришнаном и Роем [367, 368].

Ангармонические члены ответственны за отклонения от классического значения теплоемкости при высоких температурах. Однако окончательная формула (см., например, Пайерлс [512]) столь сложна, что вряд ли можно надеяться выпутать из нее значения отдельных ангармонических коэффициентов. Теория спин-решеточных взаимодействий в твердом теле тоже существенно связана с ангармонизмом (Ван Флек [646]), но все же не в такой мере, чтобы с ее помощью можно было экспериментально определить все соответствующие коэффициенты. Суммируя все сказанное, можно утверждать, что некоторые комбинации ангармонических констант можно определить непосредственно из опытных данных, полученных при высоких давлениях, или же оценить по порядку величины из экспериментальных значений параметра γ , но целый ряд констант (например, те, которые определяют взаимодействие трех поперечных колебаний) невозможно определить из каких-либо экспериментов; их можно только рассчитывать, задавшись предварительно видом функций межатомных сил в кристаллах. Надежность таких моделей можно проверить по точности, с которой они предсказывают такие явления, как изменение упругих констант с температурой или отклонения от закона Дюлонга и Пти. С другой стороны, мы могли бы ограничиться рассмотрением твердых тел, образующихся при замерзании благородных газов. В этом случае силы взаимодействия между атомами хорошо известны и экспериментальные данные допускали бы прямое сопоставление с теорией.

§ 8. Поглощение звука в твердом теле

Как мы знаем, тепловые колебания решетки представляют собой, по существу, звуковые волны (с очень малой длиной волны), которые могут рассеиваться друг на друге за счет ангармонических членов в гамильтониане. Естественно возникает вопрос, нельзя ли непосредственно наблюдать это рассеяние, пропуская через кристалл макроскопическую звуковую волну и измеряя ее поглощение. Соответствующие расчеты были выполнены Ландау и Румером [378] и Слонимским [609] с помощью методов, изложенных в этой главе. *Внутреннее трение* в твердом теле можно измерять очень чувствительным методом, исследуя затухание упругих резонансных колебаний твердого бруска. Сама по себе проблема *неупругих* свойств твердых тел уже довольно хорошо разработана (см. Зинер [685]).

Однако в силу очень интересных причин ни одно из этих измерений не имеет непосредственного отношения к нашей задаче. Вспомним, что в § 1 настоящей главы, вычисляя вероятность перехода для элементарных актов рассеяния, мы должны были исключить функцию $\mathcal{O}(\xi_j - \xi_i)$, описывающую зависящие от времени интерференционные члены. В пределе при $t \rightarrow \infty$

она отождествлялась с δ -функцией от энергии, т. е. предполагалось, что энергия сохраняется, если процесс взаимодействия длится достаточно долго. Но фононные состояния не бессмертны, а обладают конечным временем жизни, которое мы обозначим через τ . Таким образом, в процессах с участием фононов энергия сохраняется лишь приближенно, и в силу принципа неопределенности неизбежная ошибка будет порядка

$$\Delta \mathcal{E} \sim \frac{\hbar}{\tau}. \quad (3.8.1)$$

Пайерлс [510, 511] исследовал эту же проблему в связи с общей теорией явлений переноса (с вопросом о справедливости кинетического уравнения), и, кажется, имеются основания полагать, что в рассмотренном им случае все эти поправки, в конце концов, оказываются несущественными (Пайерлс [512]). Мы, однако, исследуем рассеяние макроскопических упругих волн с частотой ν за счет их взаимодействия с тепловыми фононами, и время τ может оказаться столь малым, что

$$\frac{1}{\tau} > \nu. \quad (3.8.2)$$

Это означало бы, что энергия каждого кванта ультразвуковой волны меньше, чем неопределенность в энергии у фононов, которые она поглощает. На простом классическом языке можно было бы сказать, что тепловые фононы просто «не могут дожить» до завершения полного периода колебаний ультразвуковой волны и не могут пройти большое расстояние. Соответственно не могут установиться и необходимые условия интерференции в пространстве и во времени.

Для исследования неупругих эффектов, когда имеет место неравенство (3.8.2), нужно использовать совершенно иной подход (Зинер [684]). Пролетание упругой волны приводит к крупномасштабным сжатиям и расширениям в различных областях упругой среды. Эти процессы происходят столь медленно, что распределение фононов остается в локальном термодинамическом равновесии, т. е. температура меняется адиабатически. Следовательно, области, отделенные расстояниями в половину длины волны, будут находиться при различных температурах, и в силу обычной теплопроводности между ними возникнет необратимый поток тепла. Это приведет к перекачиванию энергии звуковых колебаний в тепло, т. е. к поглощению звука. Эта теория *термоупругого внутреннего трения* пользуется совсем другим языком, чем микроскопическая теория взаимодействия между элементарными возбуждениями, и содержит только макроскопические величины — модули упругости, коэффициент теплового расширения, теплопроводность и т. д.

Современные технические средства пока еще не позволяют получать ультразвук такой большой частоты, чтобы можно было избежать условия (3.8.2). Так, если наибольшая из достижимых частот составляет около 100 мггц, то τ должно превышать 10^{-8} сек. Из данных по измерению теплопроводности (см. гл. VIII) следует, что это имеет место лишь при низких температурах, ниже, скажем, чем $\Theta/15$. К сожалению, концентрация тепловых фононов в этих условиях очень мала. Расчеты Симонса [593] показывают, что при этих температурах затухание, обусловленное взаимодействием ультразвука с колебаниями решетки, примерно на порядок ниже, чем может обнаружить современный эксперимент.

IV

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕЖДУ ЭЛЕКТРОНАМИ

§ 1. Экранирование

В гл. II был дан краткий очерк теории электронов проводимости в металлах. В § 5 гл. II указывалось, что при расчете энергии электронов следует принимать во внимание кулоновское взаимодействие их друг с другом. Точнее говоря, было высказано предположение, что облако электронов проводимости, в котором движется любой данный электрон, почти однородно во всем пространстве (кроме областей вблизи центров ионов, где его деформация была учтена с помощью метода Хартри — Фока). В связи с этим на движение электрона влияет лишь изменение среднего поля электронного облака и далее можно пользоваться одноэлектронными волновыми функциями.

На первый взгляд такое предположение кажется совершенно невероятным. Электронное облако, хотя и однородное в среднем, претерпевает флуктуации плотности. Кроме того, кулоновские силы столь медленно убывают с расстоянием, что флуктуация заряда в данной точке кристалла будет чувствоваться в любой другой его точке и может повлиять на движение электронов во всем кристалле. Математически это проявляется в расходимости вклада второго порядка теории возмущений в электростатическую энергию электронной системы. Если подсчитать вероятность перехода из состояния, в котором импульсы двух электронов имеют определенные значения, в состояние с несколько измененными значениями импульсов, то эта вероятность окажется очень большой при малом изменении импульсов. Таким образом, электроны не могут оставаться в состояниях, описываемых плоскими волнами, но постоянно рассеиваются друг на друге, хотя и на очень малые углы.

Уже давно было высказано предположение (Вигнер [664, 665]), что эффекты такого рода должны смягчаться за счет корреляции движений отдельных электронов. Такая корреляция не позволяет электронам сближаться слишком сильно и создает вблизи любого данного электрона виртуальные дырки в облаке отрицательного заряда. Эти дырки действуют как положительные заряды, компенсирующие электрическое поле электрона везде, кроме очень близких расстояний. Таким образом, два электрона могут взаимодействовать, лишь будучи в непосредственной близости друг от друга.

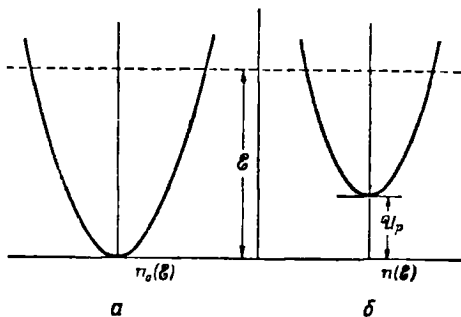
Разумеется, такой *экранированный потенциал* возникает в любой системе, в которой облако электронов может смещаться вблизи кулоновского центра. Для электронов в металле этот эффект легко рассчитать следующим способом (Фридель [178]), представляющим собой применение в данном случае метода Томаса — Ферми [636, 165].

Будем исходить из того, что уровень Ферми представляет собой не что иное, как химический потенциал системы электронов, и потому постоянен во всей области кристалла, находящейся в равновесии. Пусть в точке r кристалла имеется возмущающая потенциальная энергия $\mathcal{U}_p$. В невозмущенном кристалле число состояний в единице объема с энергией, *меньшей* $\mathcal{E}$, равно $n_0(\mathcal{E})$. Влияние возмущения (если оно не слишком велико) сводится к сдвигу этой функции (без изменения ее формы).

в окрестности точки Γ на величину, равную $\mathcal{U}_p$. Как видно из фиг. 63, это означает, что новая плотность состояний будет равна

$$n(\mathcal{E}) = n_0(\mathcal{E} - \mathcal{U}_p). \quad (4.1.1)$$

Пусть, далее, электроны в металле заполняют все уровни ниже некоторого стандартного уровня энергии $\mathcal{E}_F$. Тогда концентрация электронов в каждой точке должна быть равна $n(\mathcal{E}_F)$, и, следовательно, она будет



Ф и г. 63. Плотность электронов с энергией, меньшей $\mathcal{E}$.

a — для невозмущенного кристалла;
 b — для возмущенного кристалла.

вместе с $\mathcal{U}_p$ меняться от точки к точке. Это, конечно, приведет к возникновению энергии электростатического поля, которая, однако, будет меньше, чем если бы слишком много электронов находилось в областях с высоким потенциалом. В самом деле, потенциал $\mathcal{U}_p$ сам определяется этими изменениями плотности заряда и должен удовлетворять уравнению Пуассона

$$\nabla^2 \mathcal{U}_p = -4\pi e^2 \{n(\mathcal{E}_F) - n_0(\mathcal{E}_F)\} \approx 4\pi e^2 \mathcal{U}_p \left[\frac{\partial n_0}{\partial \mathcal{E}} \right]_{\mathcal{E}=\mathcal{E}_F} = 4\pi e^2 \mathcal{U}_p \mathcal{N}(\mathcal{E}_F). \quad (4.1.2)$$

Здесь $\mathcal{U}_p$ считается малой величиной. В уравнение (4.1.2) естественным образом вошла плотность состояний на поверхности Ферми, $\mathcal{N}(\mathcal{E}_F)$.

Это уравнение при подходящих граничных условиях легко решить. Мы ищем поле точечного заряда e , поэтому в точке $r = 0$ потенциал должен иметь сингулярность типа e/r . Такое решение имеет вид

$$\mathcal{U}_p = \frac{e^2}{r} \exp[-(q)r], \quad (4.1.3)$$

где

$$q^2 = 4\pi e^2 \mathcal{N}(\mathcal{E}_F). \quad (4.1.4)$$

Таким образом, область, в которой заметно влияние возмущенного заряда, имеет размеры порядка длины экранирования $1/q$. Электроны, находящиеся на больших расстояниях друг от друга, могут рассматриваться как независимые.

Такое рассмотрение, при котором выделяется один электрон и ищется его влияние на все остальные так, как если бы этот электрон был просто избыточным зарядом, введенным в металл извне, оказывается полезным в некоторых случаях, но приводит к серьезным трудностям. Если попытаться подсчитать кулоновскую энергию системы электронов, подставляя выражение (4.1.3) вместо неэкранированного кулоновского потенциала в формулы теории возмущений, то результат получится слишком малым.

Это было показано Слэтером и Кратером [608] и Фейнбергом [163]. Указанная трудность была преодолена в работах Бома и Пайнса [72—74], которые были продолжены Пайнсом [517—519]. Их метод описан в следующих параграфах.

§ 2. Плазменные колебания

Ключ к проблеме состоит в учете одного важного свойства кулоновских сил. Именно эти силы, будучи дальнедействующими, могут привести к организованному «коллективному» движению электронов, на которое накладываются индивидуальные движения. Пусть по какой-либо причине в электронном облаке возникнет область разрежения. Окружающие электроны придут в движение, дабы заполнить ее и поддержать плотность постоянной; существенно, однако, что речь идет здесь не только о ближайших частицах; скорее следует говорить о небольшом сокращении всего электронного облака. Последнее приобретет при этом кинетическую энергию и, двигаясь по инерции, создаст относительный избыток заряда в центре. Этот избыток в свою очередь будет компенсироваться за счет расширения облака и т. д. Таким образом, силы, способные вызывать малые ускорения электронов на больших расстояниях, приводят к возникновению длинноволновых колебаний плотности электронного облака.

Газ заряженных частиц (помещенных в область с противоположным знаком заряда для поддержания электрической нейтральности) называется *плазмой*. Основную частоту *плазменных колебаний* легко вычислить простым классическим путем. Пусть заряженные частицы, концентрация которых есть n , сдвинуты из своих положений равновесия на расстояние x . Это вызовет поляризацию

$$P = nex, \quad (4.2.1)$$

которая в свою очередь создаст электрическое поле $E = -4\pi P$; соответственно на каждый заряд начнет действовать сила eE , возвращающая его в положение равновесия, и уравнение движения заряда будет

$$m\ddot{x} = -4\pi ne^2x. \quad (4.2.2)$$

Это уравнение описывает простые гармонические колебания с частотой

$$\omega_p = \left(\frac{4\pi ne^2}{m} \right)^{1/2}. \quad (4.2.3)$$

При концентрации электронов, соответствующей металлам, частота ω_p оказывается весьма большой, порядка 10^{16} сек^{-1} .

При квантовании мы получили бы, что плазменные колебания обладают нулевой энергией по $\frac{1}{2}\hbar\omega_p$ на каждую степень свободы. По мысли Бома и Пайнса, это как раз и есть вклад кулоновских сил в энергию связи. Необходимо, однако, иметь способы фактического расчета *коллективных колебаний* электронного газа или *плазмонов*, а также способы отделения их от индивидуальных движений электронов. Именно сюда и входит длина экранирования. Плазма может экранировать кулоновское поле отдельных зарядов только вне радиуса $1/q$. Этот радиус, очевидно, должен быть минимальной длиной волны коллективных колебаний; тем самым обеспечивается необходимый обрыв спектра плазмонов¹⁾.

¹⁾ Этот подход к задаче нельзя признать вполне убедительным. В строгой теории предельное значение длины плазменной волны должно получаться «само собой» — из решения некоторой задачи на собственные значения, — а не навязываться *ad hoc*. Такая программа была выполнена в работах [1*, 2*]. — *Прим. ред.*

§ 3. Коллективные координаты

Закончив рассмотрение физических основ теории плазменных колебаний, перейдем теперь к формальному математическому обоснованию ее. Используемый для этой цели метод Бома и Пайнса не является единственно возможным (см., например, Хаббард [272]), однако его по крайней мере можно считать почти строгим.

Рассмотрим газ свободных электронов, гамильтониан которых, выраженный через импульсы p_i и координаты r_i отдельных частиц, имеет вид

$$\mathcal{H} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} e^2 \sum_{i,j} \frac{1}{|r_i - r_j|}. \quad (4.3.1)$$

Мы будем работать почти исключительно в импульсном представлении; в связи с этим удобно произвести фурье-преобразование кулоновского потенциала. Соответствующая формула имеет вид

$$\frac{1}{r} = \frac{4\pi}{V} \sum_{\mathbf{k}}' \frac{1}{k^2} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}. \quad (4.3.2)$$

Суммирование здесь производится по всем значениям $\mathbf{k}$, допустимым для системы в объеме V при наличии периодических граничных условий, причем член с $\mathbf{k} = 0$ опускается. Этот член соответствует средней плотности заряда электронов и, по предположению, компенсируется равным ему по величине и противоположным по знаку неподвижным положительным зарядом, который в нашем случае представляет собой положительный заряд ионов решетки. Такая модель металла часто называется удобной (Херринг [251]). Подставляя (4.3.2) в (4.3.1), вычтем явно из кулоновского члена бесконечную собственную энергию электронов

$$\mathcal{H} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \frac{2\pi e^2}{V} \sum_{i,j} \sum_{\mathbf{k}}' \frac{e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)}}{k^2} - 2\pi n e^2 \sum_{\mathbf{k}}' \frac{1}{k^2}. \quad (4.3.3)$$

Введем теперь коллективные координаты $Q_{\mathbf{k}}$, пропорциональные фурье-компонентам плотности электронов. Это означает, что, рассматривая точечные частицы, мы вводим плотность частиц в данной точке

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \quad (4.3.4)$$

как сумму δ -функций для каждой частицы, а затем производим фурье-преобразование

$$Q_{\mathbf{k}} = \left(\frac{4\pi e^2}{k^2} \right)^{1/2} n_{\mathbf{k}} = \left(\frac{4\pi e^2}{k^2 V} \right)^{1/2} \int n(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} = \left(\frac{4\pi e^2}{k^2 V} \right)^{1/2} \sum_i e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i}. \quad (4.3.5)$$

Очевидно, кулоновский член в формуле (4.3.3) можно переписать в виде $\sum_{\mathbf{k}}' Q_{\mathbf{k}} Q_{-\mathbf{k}}$. Казалось бы, таким путем можно описать все движение электронов на языке коллективных координат, но это не согласуется с оператором кинетической энергии. Выберем вместо этого значение k , равное k_c , так, чтобы [коллективные степени свободы входили лишь

с волновыми векторами, меньшими k_c . Тогда второе слагаемое в правой части (4.3.3) можно представить в виде

$$\frac{2\pi e^2}{V} \sum_{i,j} \sum_{\mathbf{k}}' \frac{e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)}}{k^2} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k} < k_c} Q_{\mathbf{k}} Q_{\mathbf{k}}^* + \frac{2\pi e^2}{V} \sum_{i,j} \sum_{\mathbf{k} > k_c} \frac{e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)}}{k^2}. \quad (4.3.6)$$

Трудность состоит в наличии координат разного рода — одна часть их описывает индивидуальные движения частиц, а другая приспособлена для описания крупномасштабных колебаний плотности электронов. Кроме того, гамильтониан, представленный таким образом, не имеет смысла, ибо координаты $Q_{\mathbf{k}}$ на самом деле зависят от $\mathbf{r}_i$. Заметим, однако, что формальные свойства этого гамильтониана не изменятся, если добавить к нему следующий член, содержащий импульсы $P_{\mathbf{k}}$, сопряженные с $Q_{\mathbf{k}}$:

$$\mathcal{H}_{\text{add}} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k} < k_c} P_{\mathbf{k}}^* P_{\mathbf{k}} - i \sum_{\mathbf{k} < k_c} P_{\mathbf{k}} \left(\frac{4\pi e^2}{k^2 V} \right)^{1/2} n_{\mathbf{k}}. \quad (4.3.7)$$

При этом надо лишь потребовать, чтобы все рассматриваемые в дальнейшем волновые функции Ψ удовлетворяли *дополнительному условию*

$$P_{\mathbf{k}} \Psi = 0. \quad (4.3.8)$$

Гамильтониан, описывающий и эти дополнительные степени свободы, вводимые членом (4.3.7) и исключаемые условием (4.3.8), имеет вид

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k} < k_c} \left\{ P_{\mathbf{k}}^* - i \left(\frac{4\pi e^2}{k^2 V} \right)^{1/2} n_{\mathbf{k}} \right\} \left\{ P_{\mathbf{k}} + i \left(\frac{4\pi e^2}{k^2 V} \right)^{1/2} n_{\mathbf{k}}^* \right\} - \\ & - 2\pi n e^2 \sum_{\mathbf{k} < k_c}' \frac{1}{k^2} + \frac{2\pi e^2}{V} \sum_{i,j} \sum_{\mathbf{k} > k_c} \frac{e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)}}{k^2}. \end{aligned} \quad (4.3.9)$$

Вся кинетическая энергия сконцентрирована пока еще в первом члене. Мы можем разделить ее на коллективную и индивидуальную части, написав

$$\mathbf{p}_i = \mathbf{p}_i' + \sum_{\mathbf{k} < k_c}' Q_{\mathbf{k}} \mathbf{k} \left(\frac{4\pi e^2}{k^2 V} \right)^{1/2} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i}. \quad (4.3.10)$$

Здесь $\mathbf{p}_i'$ обозначает импульс i -го электрона за вычетом величины, описывающей участие этого электрона в различных коллективных движениях, каждое из которых характеризуется амплитудой $Q_{\mathbf{k}}$ и продольной поляризацией (последнее явствует из появления вектора $\mathbf{k}$). Чтобы правильно работать с новыми импульсами $\mathbf{p}_i'$, надо произвести соответствующее преобразование также и над коллективными импульсами, а именно:

$$P_{\mathbf{k}} = P_{\mathbf{k}}' - i \left(\frac{4\pi e^2}{V k^2} \right)^{1/2} n_{\mathbf{k}}^*. \quad (4.3.11)$$

Оба эти преобразования можно рассматривать как канонические; очевидно, дополнительное условие (4.3.8) принимает теперь вид

$$\left\{ P_{\mathbf{k}}' - i \left(\frac{4\pi e^2}{V k^2} \right)^{1/2} n_{\mathbf{k}}^* \right\} \Psi = 0. \quad (4.3.12)$$

Через новые импульсы гамильтониан можно выразить следующим образом:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}' = & \sum_i \frac{\mathbf{p}_i'^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{k < k_c} \{P_k^* P_k' + \omega_p^2 Q_k^* Q_k\} + \\ & + \sum_{i, k < k_c} \left(\frac{4\pi e^2}{k^2 V} \right)^{1/2} \left(\frac{\mathbf{k} \cdot (\mathbf{p}_i' - \frac{1}{2} \hbar \mathbf{k})}{m} \right) Q_k e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} + \frac{2\pi e^2}{V} \sum_{\substack{i, j \\ k > k_c}} \frac{e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)}}{k^2} - \\ & - 2\pi n e^2 \sum_{k < k_c} \frac{1}{k^2} + \frac{2\pi e^2}{mV} \sum_{\substack{k, k' < k_c \\ k \neq -k'}} \sum_i \hat{\mathbf{k}} \cdot \hat{\mathbf{k}}' Q_k Q_{k'} e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}_i}. \end{aligned} \quad (4.3.13)$$

Поскольку собственные функции удовлетворяют условию (4.3.12), переменные $(\mathbf{p}_i, \mathbf{r}_i)$, (P_k, Q_k) можно рассматривать как независимые пары канонически сопряженных операторов координат и импульсов.

Проведенные преобразования оправдываются тем, что благодаря им в гамильтониане выделяются члены, описывающие независимые коллективные (Q_k) и индивидуальные $(\mathbf{r}_i)$ движения. Очевидно, оператор

$$\mathcal{H}_p = \frac{1}{2} \sum_{k < k_c} (P_k^* P_k' + \omega_p^2 Q_k^* Q_k) \quad (4.3.14)$$

описывает коллективные колебания с обычной плазменной частотой ω_p как раз такой, как и в (4.2.3). Члены

$$\mathcal{H}_e = \sum_i \left[\frac{\mathbf{p}_i'^2}{2m} + \frac{2\pi e^2}{V} \sum_{\substack{i \neq j \\ k > k_c}} \frac{e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)}}{k^2} - 2\pi n e^2 \sum_{k < k_c} \frac{1}{k^2} \right] \quad (4.3.15)$$

соответствуют индивидуальным движениям в системе электронов с измененным законом взаимодействия.

Остающиеся члены описывают взаимодействие между коллективными и индивидуальными степенями свободы. Очевидно, последним членом можно пренебречь, так как множитель $\exp\{i(\mathbf{k} + \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}_i\}$ даст нуль при суммировании по большому числу частиц. Таким образом, остается следующий гамильтониан электрон-плазменного взаимодействия:

$$\mathcal{H}_{ep} = \sum_{i, k < k_c} \left(\frac{4\pi e^2}{V k^2} \right)^{1/2} \left(\frac{\mathbf{k} \cdot (\mathbf{p}_i' - \frac{1}{2} \hbar \mathbf{k})}{m} \right) Q_k e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i}. \quad (4.3.16)$$

Успех метода зависит, таким образом, от относительной величины $\mathcal{H}_{ep}$ по сравнению с другими слагаемыми $\mathcal{H}_e$ и $\mathcal{H}_p$. Прямой расчет по теории возмущений дает поправку к уровням энергии гамильтониана $\mathcal{H}_e + \mathcal{H}_p$ в виде

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{H}_{ep} \rangle & \approx - \frac{2\pi \hbar}{\omega_p} \frac{e^2}{m^2 V} \sum_{k < k_c} \sum_i \frac{\left\{ \hat{\mathbf{k}} \cdot \left(\mathbf{p}_i' - \frac{1}{2} \hbar \mathbf{k} \right) \right\}^2}{\hbar \omega_p} = \\ & = - \frac{n'}{3n} \left\{ \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} - \frac{9n}{40} \frac{\hbar^2 k_c^2}{m} \right\}. \end{aligned} \quad (4.3.17)$$

Здесь n' есть полное число допустимых значений $\mathbf{k}$, не превосходящих по модулю граничного волнового числа k_c . Следовательно, $\mathcal{H}_{ep}$ будет мало по сравнению с энергией Ферми, если полное число плазменных степеней свободы много меньше общего числа электронов.

Предположив, что это условие выполнено, мы можем, следуя Бому и Пайнсу, исключить взаимодействие путем дальнейшего канонического преобразования к координатам, которые все еще напоминают координаты отдельных электронов и плазмонов, однако масса электронов при этом оказывается слегка перенормированной, а плазменная частота — зависящей от $\mathbf{k}$. Говоря физически, каждый электрон движется, будучи сопровождаем облаком разрежения — «дыркой» — в распределении «других» электронов, что слегка увеличивает его массу. Аналогично частота коротковолновых плазменных колебаний увеличивается из-за того, что хаотическое индивидуальное движение электронов мешает им точно следовать за мелко-масштабным коллективным движением. Эти эффекты могут интересовать нас лишь в той мере, в какой они обуславливают поправки к любому расчету электронных свойств металла, о чем говорилось в § 5 гл. II.

§ 4. Короткодействующие силы

Рассмотрим более внимательно выражение (4.3.15), описывающее эффективный гамильтониан электронов после отделения плазменных переменных. Помимо члена собственной энергии, который следует включить при расчете энергии связи, мы имеем здесь кинетическую энергию электронов и член, описывающий взаимодействие между электронами. Обращая фурье-преобразование (4.3.2) и учитывая наличие минимального значения k , получаем

$$\mathcal{H}_{s.r} = \frac{2\pi e^2}{V} \sum_{\substack{i+j \\ k > k_c}} \frac{e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)}}{k^2} = \frac{1}{2} \sum_{i+j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \left\{ 1 - \frac{2}{\pi} \text{Si}(k_c |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \right\}, \quad (4.4.1)$$

где

$$\text{Si}(y) \equiv \int_0^y \frac{\sin x}{x} dx. \quad (4.4.2)$$

Величина $\mathcal{H}_{s.r}$ описывает короткодействующие силы между электронами, находящимися в точках $\mathbf{r}_i$ и $\mathbf{r}_j$ ¹⁾. В самом деле, рассматриваемая функция, за исключением небольших осцилляций на далеком «хвосте», почти совпадает с экранированным потенциалом (4.1.3), если положить $k_c = q$. Это можно заключить из рассмотрения фиг. 64. Фурье-образ экранированного потенциала (4.1.3) очень похож на фурье-образ $\mathcal{H}_{s.r}$. В самом деле, подобно (4.3.2), легко получить равенство

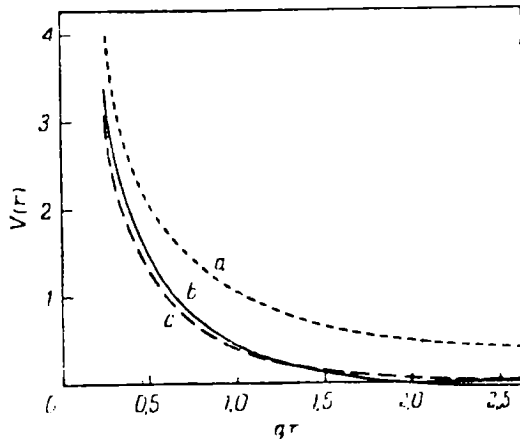
$$\frac{1}{r} e^{-qr} = \frac{4\pi}{V} \sum_{\mathbf{k}} \frac{e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}}{k^2 + q^2}; \quad (4.4.3)$$

здесь вместо ограничения снизу на значения $\mathbf{k}$ при суммировании мы имеем плавное отклонение от зависимости $1/k^2$ при $\mathbf{k} \rightarrow 0$. Обе эти функции практически заменяют друг друга.

До сих пор мы не приписывали какого-либо определенного значения величине k_c , которая, как оказалось, является параметром экранирования электрон-электронного взаимодействия. Это можно сделать, требуя,

¹⁾ Сокращение s.r. происходит от английского слова «short-range» — «короткодействующий». — *Прим. перев.*

чтобы значение k_c выбиралось из условия минимальности энергии основного состояния всей системы. Для этой цели, пользуясь соотношениями коммутации различных операторов, входящих в выражение (4.3.13), найдем собственные функции оператора $\mathcal{H}'$ и затем будем менять величину k , до тех пор, пока энергия основного состояния не станет минимальной



Ф и г. 64. Экранированный потенциал (Бом и Пайнс [74]).

Кривая a : $V(r) = e^2/r$; кривая b : $V(r) = \mathcal{H}_{\text{в.г.}}$; кривая c : $V(r) = (e^2/r) \exp(-qr)$.

Чтобы убедиться в обоснованности этого, вспомним, что мы рассматриваем лишь слабо возбужденные состояния системы. Они бесспорно не могут содержать ни одного дополнительного кванта плазменной частоты, поскольку энергия такого кванта по порядку величины составляет 10 эв. Если пренебречь электрон-плазмонным взаимодействием, то волновая функция основного состояния должна иметь вид

$$\Phi = \psi_{\text{плазм.}} \Phi_D(r_1, \dots, r_n). \quad (4.4.4)$$

Здесь $\psi_{\text{плазм.}}$ есть собственная функция оператора $\mathcal{H}_p$. Как известно, волновая функция основного состояния гармонического осциллятора в импульсном представлении имеет вид

$$\psi_{\text{плазм.}} = \exp \left\{ - \sum_{k < k_c} \frac{|P_k|^2}{2\hbar\omega_p} \right\}. \quad (4.4.5)$$

Волновая функция, описывающая индивидуальные движения электронов $\Phi_D(r_1, \dots, r_n)$, должна быть весьма близка к обычному детерминанту Слэтера для независимых электронов (2.1.7), поскольку влиянием $\mathcal{H}_{\text{в.г.}}$ в этом случае можно пренебречь.

Вспомним теперь, что надо удовлетворить еще дополнительному условию (4.3.12). Оно приводит к некоторым соотношениям между операторами P_k и r_i . Основной интерес для нас представляют координаты электронов r_i , поэтому мы воспользуемся названными дополнительными условиями для исключения P_k из волновой функции Φ . Таким образом, из соотношений (4.3.12), (4.4.4), (4.4.5) мы получаем

$$\Phi = \exp \left\{ - \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{F(r_i - r_j)}{\hbar\omega_p} \right\} \Phi_D(r_1, \dots, r_n), \quad (4.4.6)$$

где

$$F(r_i - r_j) = \frac{2\pi e^2}{V} \sum_{k < k_c} \frac{e^{ik \cdot (r_i - r_j)}}{k^2}. \quad (4.4.7)$$

В типичных металлах это почти совпадает с атомным радиусом r . Эффект корреляции приводит к ослаблению электростатического взаимодействия между любым данным атомом и всеми остальными атомами решетки, за исключением лишь небольшого числа ионов и электронов, находящихся в непосредственной близости от него.

§ 5. Экранирование в реальных твердых телах

Два предшествующих параграфа содержат почти строгое доказательство того, что частицы в вырожденном ферми-газе ведут себя так, как если бы их взаимодействие описывалось экранированным потенциалом. Даже если считать это утверждение строго доказанным, возникает вопрос, в какой мере оно приложимо к реальным твердым телам, в которых электроны находятся под действием периодического потенциала решетки?

Как было показано в § 9 гл. II, с помощью теоремы об эффективной массе в ряде случаев удается исключить явно влияние решетки. Критерий допустимости этого состоит в малости энергии возмущения (которой в данном случае была бы величина $\hbar\omega_p$) по сравнению с характерным масштабом энергии на зонной диаграмме. Этот критерий заведомо не выполняется для большинства металлов, у которых плазменная частота едва ли не больше, чем ширина зоны проводимости. Таким образом, нельзя просто заменить m на m^* в формуле (4.2.3) (Вольф [674], Хаббард [271], Адамс [71]).

Более того, поскольку в типичных металлах $\hbar\omega_p$ обычно превосходит энергии большинства разрешенных межзонных переходов, можно показать (Фрелих и Пельцер [186], Хаббард [272], Пайнс [518]), что плазма ведет себя во многом подобно газу свободных электронов с обычной массой. Это остается справедливым даже для заполненной зоны изолятора или полупроводника, что было подтверждено экспериментально путем измерения потерь энергии электронов, проходящих сквозь тонкие пленки твердых тел.

Не столь прост эффект экранирования. В § 1 настоящей главы мы вычислили параметр экранирования q с помощью простого метода Томаса — Ферми. Как мы видели, величина q пропорциональна плотности состояний на поверхности Ферми. Поэтому следовало бы ожидать, что электроны заполненной зоны не будут давать вклада в экранирование (хотя их влияние и сказывается в явлении поляризации — происходит изменение диэлектрической проницаемости среды; так, в частности, обстоит дело в типичных полупроводниках). Однако при согласовании формул (4.1.4) и (4.4.9) возникают трудности: для свободного электронного газа формула (4.1.4) дает

$$\frac{q}{k} = 0,814r_s^{1/2}, \quad (4.5.1)$$

что, согласно (4.4.9), более чем вдвое превосходит величину k_c/k . Известно (см. § 3 гл. VI), что в метод Томаса — Ферми нужно вводить поправку, учитывающую отталкивание электронов неподвижным зарядом, однако ее недостаточно, чтобы свести (4.5.1) к (4.4.9). Теория плазмы, по-видимому, дает более точную оценку, но тем не менее мы не знаем, как поступать, имея дело с металлами, поскольку плотность состояний в них совсем не такая, как в газе свободных электронов. Экспериментальные данные о величине параметра экранирования не являются окончательными (см. Пайнс [518]).

В теории полупроводников метод эффективной массы можно применять при рассмотрении плазменных колебаний свободных носителей, так

как ввиду малой концентрации их значение ω_p будет невелико. Для описания эффекта экранирования свободными носителями необходимо видоизменить теорию § 1 настоящей главы, чтобы учесть, что газ таких частиц не вырожден и подчиняется обычной классической статистике. В этом случае применимы формулы теории Дебая — Хюккеля [128] для экранирования ионами в растворах. Эти формулы можно получить путем, аналогичным описанному в § 1 настоящей главы; следует лишь вместо выражения (4.1.1) ввести изменение концентрации электронов, вызванное изменением бoльцмановского множителя за счет избыточной потенциальной энергии $\mathcal{U}_p$, т. е.

$$n(r) - n_0 = n_0 e^{-\mathcal{U}_p/kT} - n_0 \approx -n_0 \frac{\mathcal{U}_p}{kT}. \quad (4.5.2)$$

Тогда вместо (4.1.2) получается уравнение, описывающее экранированный потенциал с параметром экранирования

$$q^2 = \frac{4\pi e^2}{kT}. \quad (4.5.3)$$

В тех случаях, когда присутствует несколько видов носителей с существенно различными массами, могут возникать сложные эффекты (Пайнс [519]). Главным для нас здесь является то, что экранирование осуществляется в основном быстро движущимися легкими частицами, которые экранируют друг друга и тяжелые частицы на расстояниях, определяемых формулами (4.4.9) или (4.5.3) в зависимости от условий. Такое рассмотрение применимо к переходным металлам, в которых медленные и тяжелые d -электроны сильно локализованы и связаны друг с другом и не успевают следовать за быстро движущимися s -электронами, обеспечивающими в связи с этим весь эффект экранирования. При этом в формулу (4.1.4), выведенную методом Томаса — Ферми, нельзя подставлять большие значения $\mathcal{N}(\mathcal{E}_F)$, ибо они соответствуют в основном состояниям d -зоны. Поэтому мы будем пользоваться формулой (4.4.9), вычисляя r_s с учетом лишь s -электронов.

§ 6. Рассеяние электронов на электронах

Теперь нам предстоит, исходя из формулы для электрон-электронного взаимодействия, вычислить вероятность рассеяния электронов проводимости (носителей тока) друг на друге.

Пусть электрон, находящийся в состоянии $\mathbf{k}_1$, рассеивается в состояние $\mathbf{k}'_1$ при столкновении с другим электроном, который сам при этом переходит из состояния $\mathbf{k}_2$ в $\mathbf{k}'_2$. Чтобы такое событие вообще имело место, в начальных состояниях $\mathbf{k}_1$ и $\mathbf{k}_2$ действительно должны быть электроны, а в конечных состояниях $\mathbf{k}'_1$ и $\mathbf{k}'_2$ их быть не должно. В противном случае такой переход будет запрещен принципом Паули. Поэтому если $f_{\mathbf{k}_1}$, $f_{\mathbf{k}_2}$ и т. д. обозначают числа заполнения указанных состояний, то на основании формулы (3.1.2) мы получаем

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}^{\mathbf{k}'_1, \mathbf{k}'_2} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2 | \mathcal{H}_{s.r.} | \mathbf{k}'_1, \mathbf{k}'_2 \rangle|^2 f_{\mathbf{k}_1} f_{\mathbf{k}_2} (1 - f_{\mathbf{k}'_1}) (1 - f_{\mathbf{k}'_2}) \times \\ \times \mathcal{O}(\mathcal{E}_{\mathbf{k}'_1} + \mathcal{E}_{\mathbf{k}'_2} - \mathcal{E}_{\mathbf{k}_1} - \mathcal{E}_{\mathbf{k}_2}). \end{aligned} \quad (4.6.1)$$

Здесь «эффективная дельта-функция» $\mathcal{O}(\mathcal{E})$ учитывает закон сохранения энергии. Сейчас нет смысла далее преобразовывать эту формулу, поскольку геометрические соотношения при таком рассеянии весьма сложны; этот вопрос будет рассмотрен в § 14 гл. IX.

Рассмотрим, однако, матричный элемент $\mathcal{H}_{s. r.}$ для перехода между начальным и конечным состояниями (именно он определяет вероятность перехода). Предположим для начала, что электроны свободны. Тогда из соотношений (4.4.3) и (1.10.5) следует

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2 | \mathcal{H}_{s. r.} | \mathbf{k}'_1, \mathbf{k}'_2 \rangle &= \frac{e^2}{V^2} \iint e^{-i(\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}_1 + \mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}_2)} \frac{e^{-i\varphi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)}}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} e^{i(\mathbf{k}'_2 \cdot \mathbf{r}_1 + \mathbf{k}'_1 \cdot \mathbf{r}_2)} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \\ &= \frac{4\pi e^2}{V^2} \iint e^{i(\mathbf{k}'_1 - \mathbf{k}_1) \cdot \mathbf{r}_1} e^{i(\mathbf{k}'_2 - \mathbf{k}_2) \cdot \mathbf{r}_2} \sum_{\mathbf{k}} \frac{e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)}}{k^2 + q^2} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \\ &= \frac{4\pi e^2}{V} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}'_1} \cdot \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'_2 - \mathbf{k}_2}}{k^2 + q^2} = \frac{4\pi e^2}{V} \frac{\delta_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2, \mathbf{k}'_1 + \mathbf{k}'_2}}{|\mathbf{k}'_1 - \mathbf{k}_1|^2 + q^2}. \quad (4.6.2) \end{aligned}$$

С другой стороны, используя для экранированного потенциала представление (4.4.1), мы получили бы в знаменателе $|\mathbf{k}'_1 - \mathbf{k}_1|^2$, однако все выражение было бы равно нулю при $|\mathbf{k}'_1 - \mathbf{k}_1| < q$.

Формула (4.6.2) довольно проста и кажется правдоподобной. К сожалению, однако, она содержит серьезную ошибку и существенно завышает эффект электрон-электронного рассеяния. В основе этой формулы лежит *борновское приближение*, которое не справедливо, если кинетическая энергия электронов мала по сравнению с величиной рассеивающего потенциала. Чтобы разобраться в этом, можно подсчитать (см. § 3 гл. VI, § 2 гл. IX) сечение рассеяния электрона, сталкивающегося с другим неподвижным электроном. Предполагая, что имеются свободные электроны с концентрацией, соответствующей натрию, мы получаем для поперечного сечения в борновском приближении приблизительно 60π (в атомных единицах). Соответствующий расчет *по методу фаз* (Абрагамс [3]) приводит для той же величины к значению, равному всего лишь 17π. Поэтому любой результат, полученный с помощью формулы (4.6.2), может привести к резко завышенному (скажем, в 5 раз) сечению рассеяния одного электрона на другом. Для точного вычисления не остается ничего другого, кроме численного расчета фаз.

Но это еще не все. Как будет показано в § 14 гл. IX, столкновения типа описываемых формулой (4.6.2), при которых сохраняется волновой вектор электронов, вообще не вносят вклада в электрическое сопротивление. Чтобы получить такой вклад, нужно явно ввести в рассмотрение решетку. С этой целью заменим простые плоские волны периодическими функциями, т. е.

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (4.6.3)$$

Подставив функцию (4.6.3) в интегралы, фигурирующие в (4.6.2), мы получим не просто множители вида $\delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}'_1}$, как раньше, а интегралы типа

$$\frac{1}{V} \int \psi_{\mathbf{k}_1}^*(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_1} \psi_{\mathbf{k}'_1}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \frac{1}{V} \int u_{\mathbf{k}_1}^*(\mathbf{r}) u_{\mathbf{k}'_1}(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{k}'_1 - \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r}. \quad (4.6.4)$$

Этот интеграл легко представить в виде суммы интегралов, взятых по элементарным ячейкам, а затем несколько упростить с помощью равенства (1.5.16):

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{l}} e^{i(\mathbf{k}'_1 - \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}) \cdot \mathbf{l}} \cdot \frac{1}{V_c} \int_{\text{По ячейке}} u_{\mathbf{k}_1}^*(\mathbf{r}) u_{\mathbf{k}'_1}(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{k}'_1 - \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} = \\ = \delta_{\mathbf{g}, \mathbf{k}'_1 - \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}} \cdot \frac{1}{V_c} \int_{\text{По ячейке}} u_{\mathbf{k}_1}^*(\mathbf{r}) u_{\mathbf{k}'_1}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r}. \quad (4.6.5) \end{aligned}$$

Объединив два таких интеграла так, чтобы получить весь матричный элемент, мы увидим, что разрешены лишь те процессы рассеяния, для которых

$$\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}'_1 - \mathbf{k}'_2 = \mathbf{g}. \quad (4.6.6)$$

По аналогии с соответствующими фовон-фононными столкновениями будем говорить, что мы имеем дело с *электрон-электронными процессами переброса*.

Вероятности таких процессов должны быть заведомо много меньше, чем вероятности обычных N -процессов, в которых «импульс» электрона сохраняется. В качестве грубой аппроксимации можно предположить, что функции $u_{\mathbf{k}_i}$ и $u_{\mathbf{k}'_i}$ одинаковы и равны $u(\mathbf{r})$. Тогда в матричном элементе появится квадрат величины

$$\frac{1}{v_c} \int |u(\mathbf{r})|^2 e^{i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} = \frac{\int n(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r}}{\int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}}, \quad (4.6.7)$$

По ячейке

где $n(\mathbf{r})$ есть концентрация электронов проводимости в точке $\mathbf{r}$ элементарной ячейки. Если эта величина постоянна, то интеграл в числителе (4.6.7) тождественно обращается в нуль. (Проверка этого тождества в случае, когда ячейка взята в виде сферы равновеликого объема, представляет собой интересный способ оценки точности метода Вигнера — Зейтца. Для объемноцентрированной и гранецентрированной решетки получается ошибка порядка нескольких процентов.) В противном случае выражение (4.6.7) представляет собой, по существу, *атомный форм-фактор рассеяния* рентгеновских лучей электронами проводимости. Это, вероятно, довольно малая величина.

§ 7. Рассеяние связанными электронами

Электроны проводимости могут рассеиваться не только электронами той же зоны, но и электронами других зон. В качестве примера можно указать на эффекты рассеяния s -электронов d -электронами в переходных металлах. Мы обсудим их в § 8 и 14 гл. IX. Другим примером, который нельзя рассматривать так, как это делалось до сих пор, служат системы, содержащие f -электроны в незаполненных внутренних оболочках (например, редкоземельные металлы). Для f -электронов характерно то, что, будучи сильно связаны со своими ионами и локализованы внутри них, они все же могут находиться в том или другом из некоторого числа состояний, весьма близких по энергии — отличающихся, скажем, на 100°K в температурной шкале. Такие связанные электроны могут рассеивать другие электроны. Излагаемая далее теория этих процессов была предложена Эллиоттом [149].

В рассеяние могут давать вклад два механизма. Будучи в разных состояниях, f -электроны характеризуются различными сечениями *упругого* рассеяния электронов проводимости. Если бы f -электроны находились в одинаковых состояниях, это не играло бы роли: взаимодействие с ними давало бы просто добавку к периодическому полю решетки. Однако в тех случаях, когда имеется случайное распределение ионов по разным состояниям, как это должно быть, если температура больше расстояния между соответствующими уровнями, возникают эффекты, аналогичные рассеянию электронов проводимости на хаотически распределенных примесях. Другой механизм представляет собой *неупругое* рассеяние электрона, связанное с переходом внутри данного иона с одного f -уровня на другой.

Для рассмотрения обоих механизмов надо вычислить матричный элемент рассеяния. Пусть взаимодействие между связанными и свободными электронами описывается экранированным кулоновским потенциалом. Пусть, далее, волновые функции падающего и рассеянного электронов представляют собой плоские волны $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ и $\exp(i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r})$. Связанные f -электроны находятся в состояниях $\psi_i(\mathbf{r})$ до столкновения и $\psi_j(\mathbf{r})$ после него. Эти функции содержат некоторую линейную комбинацию зональных гармоник 3-го порядка и имеют вид

$$\psi_i(\mathbf{r}) \sim r^3 e^{-r/a} \sum_{m=-1}^3 a_i^m Y_3^m(\theta, \varphi). \quad (4.7.1)$$

Коэффициенты a_i^m зависят от вида электрического поля в кристалле и от других факторов.

Тогда искомый матричный элемент будет

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k}, \psi_i | \mathcal{H}_{\text{с. г.}} | \mathbf{k}', \psi_j \rangle &= \frac{e^2}{V} \iint e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}} \psi_j^*(\mathbf{r}') \psi_i(\mathbf{r}') \frac{e^{-q|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' = \\ &= \frac{e^2}{V} \int \frac{e^{i\mathbf{K} \cdot (\mathbf{r}-\mathbf{r}')} e^{-q|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r} \int \psi_j^*(\mathbf{r}') e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}'} \psi_i(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' = \\ &= \frac{4\pi e^2}{V} \frac{1}{K^2 + q^2} \int \psi_j^*(\mathbf{r}') e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}'} \psi_i(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'. \end{aligned} \quad (4.7.2)$$

Здесь $\mathbf{K} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$. Остающийся интеграл более сложен, и его можно вычислить, только разлагая $\exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}')$ по сферическим гармоникам. Для получения численных результатов надо знать также коэффициенты a_i^m . В качестве примера, иллюстрирующего ожидаемый порядок величины эффекта, Эллиотт рассчитывал фактор неупругого рассеяния между состояниями, для которых ψ_i точно равна Y_3^0 , а ψ_j точно равна Y_3^2 . Результат имеет вид

$$B_{ij} \equiv \langle \mathbf{k}, \psi_i | \mathcal{H}_{\text{с. г.}} | \mathbf{k}', \psi_j \rangle = \frac{4\pi e^2}{K^2 + q^2} \frac{K^2 \sigma^2}{4} \left(\frac{3}{5}\right)^{1/2} Y_2^2(\theta_K, \varphi_K), \quad (4.7.3)$$

где θ_K и φ_K — угловые координаты вектора рассеяния $\mathbf{K}$.

Эффект упругого рассеяния возникает из-за того, что f -электроны, находящиеся в разных состояниях, рассеивают различным образом. Поэтому такое рассеяние заметно лишь, если разность

$$A_{ij} \equiv \langle \mathbf{k}, \psi_i | \mathcal{H}_{\text{с. г.}} | \mathbf{k}', \psi_j \rangle - \langle \mathbf{k}, \psi_j | \mathcal{H}_{\text{с. г.}} | \mathbf{k}', \psi_j \rangle \quad (4.7.4)$$

не равна нулю. Величина (4.7.4), по-видимому, того же порядка, что и (4.7.3).

Рассмотрение вопроса о влиянии рассеяния такого типа на явления переноса в металлах группы редких земель мы оставляем до § 8 гл. IX.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭЛЕКТРОНОВ С ФОНОНАМИ

§ 1. Адиабатическое приближение

В этой главе будет рассмотрена центральная проблема теории. Речь идет о взаимодействии электрона с колебаниями решетки. По предположению, электрон находится в определенном состоянии, описываемом волновой функцией, а состояние решетки задается собственными функциями фононов. Основная идея очень проста. Фонон искажает решетку, сдвигая часть атомов из положений, которые они должны были бы занимать в «идеальном» кристалле. Изменение положения атомов влияет на электрон, который соответственно отклоняется от начальной траектории, рассеивается. Этот процесс весьма сходен с процессом взаимодействия между фононами. Продольные колебания, например, сжимают или растягивают решетку в различных точках. В этих точках эффективный электростатический потенциал, действующий на электрон, меняется, что и приводит к возможности рассеяния. Далее, имеет место тот же закон сохранения волнового вектора, что и при фонон-фононном взаимодействии, т. е. электрон может рассеяться только, если испускается или поглощается фонон и полный волновой вектор при этом не изменяется (с точностью до вектора обратной решетки).

Трудности связаны с оценкой роли «других» электронов. Когда атом движется, он не увлекает за собой всего своего облака зарядов. Свободные электроны с волновыми функциями, размазанными по всей решетке, образуют газ, в котором и движутся ионные остовы. Этот газ, однако, нельзя рассматривать просто как статическую нейтральную среду — он представляет собой плазму, в которой возможны коллективные движения. Последние приводят к экранированию электростатического потенциала, связанного с движением ионов. Это обстоятельство нетрудно учесть в предельном случае длинноволновых фононов, причем ряд различных методов дает одну и ту же формулу. Когда же длина волны фонона сравнима с радиусом экранирования, все аппроксимации становятся непригодными.

До сих пор мы рассуждали так, как если бы влияние движения ионов на электроны можно было разделить на две части: изменение плотности заряда, сглаживающее электростатическое поле смещенных ионов, и рассеяние электронов с переходом из одного состояния в другое. Необходимо показать, что такое разделение действительно имеет смысл. Это можно сделать с помощью *адиабатического приближения*, развитого Борном и Опенгеймером [81].

Запишем полный гамильтониан системы ионов и электронов:

$$\mathcal{H} = \sum_l \frac{\mathbf{p}_l^2}{2m_l} + \mathcal{V}(\mathbf{r}_l) + \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_i \mathcal{U}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_l) + \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (5.1.1)$$

Выражение (5.1.1) похоже просто на сумму энергии ионов (1.3.1) и электронов (2.1.1). Эта сумма, однако, содержала бы некоторые члены дважды, так как потенциальная энергия решетки в конфигурации $\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_l \dots$ включает не только непосредственное взаимодействие между ионами, но учитывает и энергию, связанную с неравномерным распределением элект-

тронного газа в пространстве. Таким образом, функция $\mathcal{V}(\mathbf{r}_l)$ отличается от выражения, фигурирующего в формуле (1.3.1), тем, что она не содержит членов, входящих в собственно энергию взаимодействия ионов и электронов $\mathcal{U}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_l)$. Ионы теперь уже не фиксированы в узлах решетки, так что $\mathcal{U}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_l)$ зависит от $\mathbf{r}_l$.

В *адиабатическом приближении* предположим сначала, что система ионов заморожена в некоторой конфигурации, и вычислим энергию электронов. Обозначим ее через $\mathcal{E}_{ef}$, так как она зависит от координат ионов. Эта энергия в сумме с энергией непосредственного взаимодействия между ионами, $\mathcal{V}(\mathbf{r}_l)$, дает полную эффективную потенциальную энергию движения ядер и, следовательно, определяет фоновый спектр.

Чтобы обосновать это утверждение, выделим из гамильтониана (5.1.1) ту часть, которая действует на электронные координаты:

$$\mathcal{H}_{ef} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_i \mathcal{U}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_l) + \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (5.1.2)$$

и обозначим через $\Phi_{\mathbf{r}}(\mathbf{r}_i)$ решение уравнения Шредингера

$$\mathcal{H}_{ef} \Phi_{\mathbf{r}}(\mathbf{r}_i) = \mathcal{E}_{ef} \Phi_{\mathbf{r}}(\mathbf{r}_i). \quad (5.1.3)$$

Индекс $\mathbf{r}$ показывает, что функция $\Phi_{\mathbf{r}}(\mathbf{r}_i)$ зависит от координат ионов.

Будем искать теперь собственные функции полного гамильтониана (5.1.1) в форме

$$\Xi(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_i) = \Psi(\mathbf{r}_l) \Phi_{\mathbf{r}}(\mathbf{r}_i). \quad (5.1.4)$$

Подставляя их в соответствующее уравнение Шредингера и используя (5.1.3), находим

$$\begin{aligned} \mathcal{H} \Xi(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_i) &= - \sum_l \frac{\hbar^2}{2m_l} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_l^2} \Psi(\mathbf{r}_l) \Phi_{\mathbf{r}}(\mathbf{r}_i) + \\ &+ \mathcal{V}(\mathbf{r}_l) \Psi(\mathbf{r}_l) \Phi_{\mathbf{r}}(\mathbf{r}_i) + \mathcal{E}_{ef} \Phi_{\mathbf{r}}(\mathbf{r}_i) \Psi(\mathbf{r}_l) = \\ &= \Phi_{\mathbf{r}}(\mathbf{r}_i) \left\{ - \sum_l \frac{\hbar^2}{2m_l} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_l^2} + \mathcal{V}(\mathbf{r}_l) + \mathcal{E}_{ef} \right\} \Psi(\mathbf{r}_l) - \\ &- \sum_l \frac{\hbar^2}{2m_l} \left\{ 2 \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}_l)}{\partial \mathbf{r}_l} \frac{\partial \Phi_{\mathbf{r}}(\mathbf{r}_i)}{\partial \mathbf{r}_l} + \Psi(\mathbf{r}_l) \frac{\partial^2 \Phi_{\mathbf{r}}(\mathbf{r}_i)}{\partial \mathbf{r}_l^2} \right\}. \end{aligned} \quad (5.1.5)$$

Если теперь пренебречь последней суммой и выбрать функцию $\Psi(\mathbf{r}_l)$ такой, чтобы она удовлетворяла равенству

$$\left\{ - \sum_l \frac{\hbar^2}{2m_l} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_l^2} + \mathcal{V}(\mathbf{r}_l) + \mathcal{E}_{ef} \right\} \Psi(\mathbf{r}_l) = \mathcal{E} \Psi(\mathbf{r}_l), \quad (5.1.6)$$

то выражение (5.1.4) будет собственной функцией всей системы с полной энергией $\mathcal{E}$.

Для обоснования этой аппроксимации нужно выяснить порядок величины членов, отброшенных в (5.1.5). Напомним, что функция $\Phi_{\mathbf{r}}(\mathbf{r}_i)$ есть решение уравнения Шредингера для возмущенной решетки. Разумно предположить, на худой конец, что она построена из блоховских функций типа (2.3.2), причем аргумент функции $u(\mathbf{r})$ в каждой точке решетки сдвинут на величину $\mathbf{r}_l - \mathbf{l}$, т. е.

$$\psi_{\mathbf{r}}(\mathbf{r}_i) \approx u(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_l + \mathbf{l}) e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}_i}. \quad (5.1.7)$$

Таким образом, в l -й ячейке

$$\frac{\partial^2 \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}_i)}{\partial \mathbf{r}_i^2} \approx e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}_i} \frac{\partial^2 u}{\partial \mathbf{r}_i^2}. \quad (5.1.8)$$

В дальнейшем нам понадобится вычислить матричные элементы, получающиеся умножением последнего члена в (5.1.5) на функцию $\Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}_i)$ с последующим интегрированием по всем электронным координатам. Легко видеть, что эти матричные элементы пропорциональны величинам

$$\left(\frac{m}{m_l} \right) \int u^*(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_l + \mathbf{l}) \cdot \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_i^2} \right) u(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_l + \mathbf{l}) d\mathbf{r}_i. \quad (5.1.9)$$

Последние в (m_l/m) меньше кинетической энергии электрона при движении его вокруг иона, расположенного в точке $\mathbf{r}_l$. Наиболее существенным здесь является не то, что это выражение крайне мало (отношение $m/m_l < 1/1840$), а то, что оно почти не зависит от $\mathbf{r}_l$. Наибольшие вклады в него дают области вблизи ионов, причем обычно считается, что эти вклады не зависят от положения ионов. Таким образом, матричные элементы представляют собой просто функцию $\Psi(\mathbf{r}_l)$, умноженную на постоянную (размерности энергии). Можно условиться включить ее в уравнение (5.1.6) в качестве малой поправки к энергии основного состояния. Если рассматривается только энергия системы в стационарном состоянии, то оставшийся член тоже не дает вклада. Действительно, среднее значение описывает не что иное, как изменение полного заряда электронов в кристалле при смещении ионов. Эта величина, очевидно, равна нулю.

Итак, что же получено? Уравнение Шредингера (5.1.6) показывает, что движение ионов, описываемое функцией $\Psi(\mathbf{r}_l)$, определяется эффективной потенциальной энергией $\mathcal{V}(\mathbf{r}_l) + \mathcal{E}_{\text{ex}}$. Электронам отводится подчиненная роль; они так быстро реагируют на движение ионов, что их волновая функция всегда зависит от мгновенных значений ионных координат. Мы молчаливо предполагаем, что $\Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}_i)$ есть непрерывная функция $\mathbf{r}_i$. При колебаниях решетки, когда атомы движутся, электронные орбиты непрерывно деформируются в такт с этим движением. Здесь не происходит резкого сдвига, соответствующего, как можно было бы подумать, необратимому процессу: энергия ионных колебаний постепенно переходит в энергию электронного газа и так же постепенно передается обратно без потерь.

Здесь не возникает вопроса об ограничении состояния $\Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}_i)$ одной определенной конфигурацией электронов. Мы допускаем, что могут реализоваться любые собственные состояния гамильтониана $\mathcal{H}_{\text{ex}}$. Действительно, он представляет собой обычный гамильтониан электронов в решетке, рассматривавшийся в гл. II. Он обладает бесконечным множеством собственных функций, нумеруемых векторами $\mathbf{k}$, подчиняющихся статистике Ферми, и т. д. Может показаться, что разным электронным состояниям должны соответствовать различные уравнения для частот колебаний решетки. Обычно это не так. Согласно принципу исключения, большинство электронов находится всегда в одном и том же состоянии, и лишь незначительную часть составляют свободные электроны, у которых энергия лежит в пределах слоя, шириной порядка тепловой энергии. Кроме того, частоты колебаний определяются не абсолютной величиной энергии $\mathcal{E}_{\text{ex}}$, а, согласно формуле (1.4.3), — ее вторыми производными по координатам $\mathbf{r}_i$; эти же производные почти наверняка очень мало зависят от точной электронной конфигурации в той узкой зоне состояний, где действительно возможны изменения. Однако следует помнить об изменении

упругих констант некоторых металлов, когда число электронов меняется при образовании сплавов и границы зон перекрываются (см. § 12 гл. II, Mg).

Постольку, поскольку мы здесь этого касаемся, адиабатическое приближение позволяет нам рассматривать электронные состояния системы в значительной степени независимо от колебательных состояний решетки; каждая подсистема дает свой собственный вклад в полную энергию. Разделение этих энергий является большим достижением адиабатического приближения. Именно оно придает смысл вычислениям, проделанным в предыдущих главах. Следует заметить тем не менее, что электронные *волновые функции* не перестали из-за этого зависеть от положений ионов решетки; наоборот, как видно из равенства (5.1.3), они зависят от мгновенных координат ионов.

§ 2. Члены взаимодействия

Ценность адиабатического приближения состоит в том, что оно дает надежную оценку энергии. Если же мы собираемся исследовать другие свойства твердого тела, такие, как электропроводность, то необходимо провести рассмотрение более тщательно и убедиться в том, что мы используем правильные волновые функции. В частности, не следует забывать о члене

$$-\sum_i \frac{\hbar^2}{m_i} \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}_i)}{\partial \mathbf{r}_i} \frac{\partial \Phi_{\mathbf{r}}(\mathbf{r}_i)}{\partial \mathbf{r}_i} = \mathcal{H}_{ep} \Psi(\mathbf{r}_i) \Phi_{\mathbf{r}}(\mathbf{r}_i), \quad (5.2.1)$$

который был опущен в адиабатическом гамильтониане, потому что среднее значение его в состояниях типа (5.1.4) равно нулю. Будучи оператором, этот член, однако, действует на волновые функции как электронов, так и фононов и тем самым описывает связь между ними. Иначе говоря, если мы умножим это выражение на какую-либо другую возможную собственную функцию всей системы вида (5.1.4), то матричный элемент, вычисленный таким образом, необязательно будет равен нулю. Отличные от нуля матричные элементы получаются в тех случаях, когда меняются конфигурации и электронов и ионов. Адиабатическое описание, в котором электронная конфигурация остается неизменной или меняется случайным образом, должно быть модифицировано с тем, чтобы учесть и такие переходы, когда, как мы увидим далее, поглощение или испускание фононов происходит при одновременном изменении состояния электронов.

Таким образом, можно сказать, что член (5.2.1) описывает рассеяние электронов тепловыми колебаниями, обуславливающее сопротивление переносу электронов. Важно помнить, что если этот эффект велик, то само адиабатическое приближение может сделаться несостоятельным, так как предположение о непрерывной деформации электронных волновых функций при движении ионов может нарушиться: электроны, напротив, будут стремиться перейти на орбиты, резко отличающиеся от исходных. Предполагается, что любой такой эффект будет мал, коль скоро период колебаний решетки много меньше времени релаксации электронов τ , т. е. считается, что данный электрон продолжает оставаться в одном и том же состоянии в течение многих осцилляций ионов. Оба эти времени зависят от температуры. Средняя тепловая частота колебаний при температуре T — порядка $kT/\hbar$, так что необходимо выполнение неравенства

$$\tau > \frac{\hbar}{kT}. \quad (5.2.2)$$

Оказывается (Пайерлс [512]), что критерий (5.2.2) не слишком хорошо выполняется для типичных металлов при высоких температурах. Пока это не должно нас слишком беспокоить, поскольку нет доказательства, что выполнение этого критерия абсолютно необходимо для общей справедливости адиабатического приближения в применении к вычислениям энергетических состояний системы. Таким образом, можно принять (пока не будет доказано обратное), что функции типа (5.1.4) достаточно хорошо описывают электроны и фононы во всех допустимых конфигурациях и что член (5.2.1) описывает взаимодействие электронов с фононами. Высказанное только что возражение было приведено как пример тех трудностей, которые все еще остаются в основах теории. Более серьезные возражения, основанные на аналогичных общих принципах, будут обсуждаться в § 12 настоящей главы.

Оператор взаимодействия $\mathcal{H}_{ep}$, определяемый формулой (5.2.1), практически не удобен для применения. Чтобы воспользоваться им, надо, задавшись некоторой неравновесной конфигурацией решетки, вычислить соответствующие электронные волновые функции и определить, как они изменяются при смещении ионов. Обычно при рассмотрении этой задачи исходят из более интуитивного представления, развитого Блохом [69]. При колебаниях решетки ионы смещаются, так что потенциальная энергия решетки меняется на величину $\delta\mathcal{U}$ по сравнению с потенциальной энергией неискаженного кристалла. Это изменение воспринимается электронами как возмущение, вызывающее рассеяние в новые состояния. Дабы учесть обратное воздействие этого рассеяния на состояние решетки, произведем разложение

$$\delta\mathcal{U} = \sum_{i,b} \mathbf{r}_{i,b} \frac{\partial \mathcal{U}(\mathbf{r}_i)}{\partial \mathbf{r}_{i,b}}, \quad (5.2.3)$$

считая дополнительный потенциал линейной функцией смещений $\mathbf{r}_{i,b}$ ионов из их положений равновесия. Будем теперь рассматривать величину $\delta\mathcal{U}$ как оператор возмущения, эквивалентный $\mathcal{H}_{ep}$ и действующий на состояния неискаженной решетки. Вектор смещения $\mathbf{r}_{i,b}$ представляет собой оператор, действующий на волновые функции фононов, а производная $\partial \mathcal{U}(\mathbf{r}_i) / \partial \mathbf{r}_{i,b}$ описывает потенциал, действующий на электроны.

Фактически (Займан [687], Гудмен [212], Честер и Хогтон [108]) выражение (5.2.3) приводит к той же самой вероятности рассеяния, что и (5.2.1), по крайней мере в первом порядке теории возмущений. Чтобы убедиться в этом, достаточно показать, что изменение электронной волновой функции при смещении ионов или атомов решетки эквивалентно изменению потенциала решетки вида (5.2.3). Таким путем в адиабатическом приближении метод Блоха может быть обоснован более строго. Смысл потенциала возмущения также становится более ясным. Этот потенциал представляет собой полное изменение гамильтониана $\mathcal{H}_{ex}$ в уравнении (5.1.3) при искажении решетки. Иными словами, он включает любое изменение члена электрон-электронного взаимодействия в (5.1.2), вычисленного в приближении самосогласованного поля. Каждый данный электрон «чувствует» не только сдвиг ионов, но и сопровождающее его смещение всего облака электронного заряда, стремящегося заэкранировать электростатическое поле ионов.

Несколько иначе подходят к этой проблеме Бардин и Пайнс [23]¹⁾. Они исходят из представления о решетке, как о совокупности «голых» ионов,

¹⁾ См. также работу [1*], где аналогичная программа проведена, по-видимому, более строго. — Прим. ред.

погруженных в электронное облако. Все без исключения частицы взаимодействуют друг с другом. Вводя коллективные переменные, как это делалось в гл. IV, они показывают, что плазменный эффект приводит к модификации взаимодействия каждого отдельного электрона с решеткой и к изменению частоты колебаний решетки. Метод Бардина и Пайнса представляет собой попытку свести рассмотрение описанных эффектов к более простым понятиям, таким, как взаимодействие электронов с «голыми» ионами или скорость звука в решетке без электронов. До сих пор этот «перенормировочный» подход не дал ничего нового, хотя в принципе таким путем можно более точно учесть эффект экранирования. Поскольку соответствующий математический аппарат сложен и еще недостаточно строго обоснован, мы не будем приводить здесь вычислений.

§ 3. Матричный элемент для рассеяния электронов фононами

Для исследования процесса рассеяния мы воспользуемся обычной теорией возмущений, зависящих от времени. В этом методе встречается ряд трудностей, рассмотрение которых будет отложено до § 12 настоящей главы.

Согласно формуле (3.1.2), вероятность рассеяния зависит от квадрата модуля матричного элемента, взятого между начальным и конечным состояниями, при условии сохранения энергии в данном процессе. В качестве волновой функции электронов $\Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}_i)$ мы, естественно, возьмем произведение одноэлектронных функций, а волновую функцию решетки разложим по квазистационарным волновым функциям фононов $|n_{\mathbf{q}, \nu}\rangle$, как это делалось в гл. I. Таким образом, единственно возможный процесс состоит в переходе отдельного электрона из состояния $\psi_{\mathbf{k}}$ в состояние $\psi_{\mathbf{k}'}$. Напомним, далее [ср. формулы (1.6.16) и (1.6.18)], что оператор $p_{l, \mathbf{b}}$ можно выразить через операторы уничтожения и рождения фононов $a_{\mathbf{q}, \nu}$, $a_{\mathbf{q}, \nu}^*$, векторы поляризации $\mathbf{e}_{\mathbf{q}, \nu}$ и т. д., согласно формуле

$$p_{l, \mathbf{b}} = -i \sum_{\mathbf{q}, \nu} \left(\frac{\hbar}{2NVm_b v_{\mathbf{q}, \nu}} \right)^{1/2} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{l}} \mathbf{e}_{\mathbf{q}, \nu} (a_{\mathbf{q}, \nu}^* - a_{-\mathbf{q}, \nu}). \quad (5.3.1)$$

Этот оператор может вызывать переходы только между теми состояниями, в которых числа фононов одного определенного типа отличаются на единицу. Рассмотрим, например, нормальное колебание с волновым вектором $\mathbf{q}$ и поляризацией ν и вычислим матричный элемент

$$\begin{aligned} \mathcal{M}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') &= \langle n_{\mathbf{q}, \nu} | \int \psi_{\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}) \mathcal{H}_{ep} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} | n_{\mathbf{q}, \nu} - 1 \rangle = \\ &= i \sum_{\mathbf{l}, \mathbf{b}} \left(\frac{\hbar n_{\mathbf{q}, \nu}}{2NVm_b v_{\mathbf{q}, \nu}} \right)^{1/2} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{l}} \int \psi_{\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}) \left(\mathbf{e}_{\mathbf{q}, \nu} \cdot \mathbf{r} \cdot \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial \mathbf{y}_{\mathbf{l}, \mathbf{b}}} \right) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (5.3.2)$$

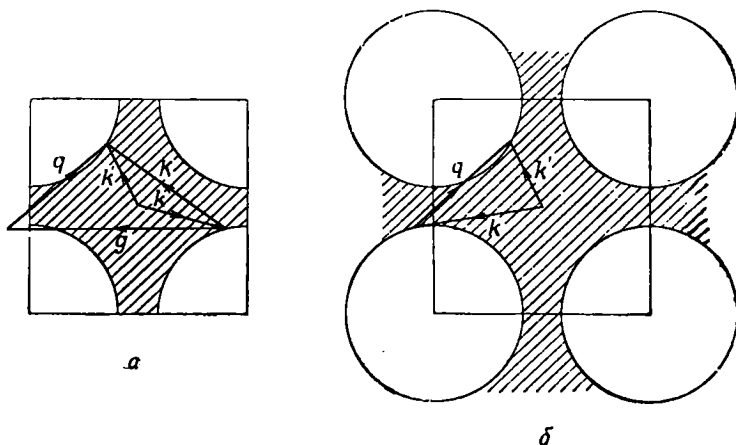
По теореме Блоха, волновые функции электронов должны удовлетворять условию

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{l}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{l}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (5.3.3)$$

В выражении (5.3.2) каждое слагаемое в сумме по $\mathbf{l}$ содержит интеграл, взятый по всему объему кристалла. Произведем в каждом интеграле замену переменной $\mathbf{r}$, поместив начало координат в центр ячейки, в пределах которой фактически совершается движение иона. Получим выражение

$$-i \left(\frac{\hbar n_{\mathbf{q}, \nu}}{2NV v_{\mathbf{q}, \nu}} \right)^{1/2} \sum_{\mathbf{l}} e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k} - \mathbf{q}) \cdot \mathbf{l}} \sum_{\mathbf{b}} m_b^{-1/2} \int \psi_{\mathbf{k}'}^* \left(\mathbf{e}_{\mathbf{q}, \nu} \cdot \mathbf{r} \cdot \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial \mathbf{y}_{\mathbf{l}, \mathbf{b}}} \right) \psi_{\mathbf{k}} d\mathbf{r}, \quad (5.3.4)$$

которое можно просуммировать по $\mathbf{l}$, так как все интегралы, относящиеся к разным ячейкам, будут одинаковы. В результате получаем символ Кронекера $\delta_{\mathbf{g}, \mathbf{k}' - \mathbf{k} - \mathbf{q}}$, помноженный на NV . Удобно опустить множитель NV , предположив электронные волновые функции нормированными, так что интеграл от $|\psi|^2$ по объему элементарной ячейки равен единице [главный вклад в интеграл в (5.3.4) дает ячейка, в которой находится смещенный ион]. Вообще суммирование по базисным векторам решетки носит



Ф и г. 65. Один и тот же электрон-фононный переход.

а — рассматривается как U -процесс в схеме приведенных зон;
б — рассматривается как N -процесс в схеме повторяющихся зон.

скорее формальный характер и редко нам понадобится; поэтому простоты ради его можно опустить. Тогда матричный элемент принимает вид

$$\mathcal{M}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')_i = (n_{\mathbf{q}, p})^{1/2} \left(\frac{\hbar}{2mNVV_{\mathbf{q}, p}} \right)^{1/2} \delta_{\mathbf{g}, \mathbf{k}' - \mathbf{k} - \mathbf{q}} \mathcal{J}_{\mathbf{q}, p}(\mathbf{k}, \mathbf{k}'), \quad (5.3.5)$$

где множитель

$$\mathcal{J}_{\mathbf{q}, p}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \int \psi_{\mathbf{k}}^* \left(\mathbf{e}_{\mathbf{q}, p} \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial \mathbf{r}} \right) \psi_{\mathbf{k}'} d\mathbf{r} \quad (5.3.6)$$

еще подлежит определению.

Мы видим, что матричный элемент может связывать любые два электронные состояния. Входящие в него волновые функции фононов определяются условием

$$\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k} - \mathbf{g}, \quad (5.3.7)$$

выражающим закон сохранения квазиимпульса с точностью до произвольного вектора обратной решетки. В тех случаях, когда в формуле (5.3.7) вектор $\mathbf{g}$ не равен нулю, мы говорим о *процессах электрон-фононного переброса*, аналогичных процессам переброса при фонон-фононном рассеянии. Следует, однако, помнить, что строгого различия между N - и U -процессами не существует. Все зависит от того, как определить зонную схему для электронов. В схеме приведенных зон (фиг. 65, а) могут встретиться такие U -процессы, которые в схеме повторяющихся зон (фиг. 65, б) описывались бы как N -процессы.

Матричный элемент (5.3.5) относится к процессу, в котором при рассеянии электрона фонон поглощается. Существует, разумеется, и обратный процесс, в котором фонон испускается. В таком случае следует заменить

множитель $(n_{q,p})^{1/2}$ на $(n_{q,p} + 1)^{1/2}$ в соответствии с формулой (1.3.31). Поскольку в вероятность перехода входит квадрат матричного элемента, она будет пропорциональна n или $n + 1$ в зависимости от того, поглощается или испускается фотон при рассеянии электрона. Такие множители типичны для системы бозе-частиц. При вычислении полной скорости ухода электрона из данного состояния мы должны будем ввести множители f_k и $(1 - f_{k'})$. Здесь f_k означает вероятность того, что данное состояние первоначально занято электроном, а $(1 - f_{k'})$ — вероятность того, что конечное состояние свободно и рассеянный электрон может в него перейти. Такие множители всегда возникают при «уничтожении» или «рождении» ферми-частиц (фиг. 65).

Хотя при подходящем подборе фотона могут быть отличны от нуля матричные элементы, связывающие любые два электронных состояния, фактически возможны лишь те процессы, при которых сохраняется энергия, т. е. выполняется условие

$$\mathcal{E}_{k'} = \mathcal{E}_k + \hbar \nu_{q,p}. \quad (5.3.8)$$

Характерные энергии электронов проводимости столь велики, что часто можно пренебречь энергией фотона и считать, что электрон рассеивается в состояние с той же энергией. Однако эта аппроксимация неприменима, когда речь идет о переносе тепла электронами. В этом случае наиболее существенную роль играет как раз «тепловой» слой около поверхности Ферми; ширина его kT сравнима с энергией фотона.

§ 4. Приближение жестких ионов

Приступим теперь к вычислению интеграла $\mathcal{J}_{q,p}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$, определяемого равенством (5.3.6). Эта проблема является основной при написании гамильтониана взаимодействия электронов с фотонами. Простейшее предположение, которое можно сделать (Нордгейм [484]) для оценки интеграла, состоит в том, что поле, создаваемое каждым ионом, считается жестко с ним связанным и как целое движется вместе с ним. Таким образом, мы предполагаем, что потенциал $\mathcal{U}(\mathbf{r})$ можно представить в виде суммы атомных потенциалов

$$\mathcal{U} = \sum_i \mathcal{U}_a(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i), \quad (5.4.1)$$

центрированных на ионах в точках $\mathbf{r}_i$. Тогда

$$\frac{\partial \mathcal{U}}{\partial \mathbf{r}_i} = - \frac{\partial \mathcal{U}_a}{\partial \mathbf{r}} = - \nabla \mathcal{U}_a \quad (5.4.2)$$

и, следовательно,

$$\mathcal{J}_{q,p}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = - \mathbf{e}_{q,p} \cdot \int \psi_{\mathbf{k}}^* (\nabla \mathcal{U}_a) \psi_{\mathbf{k}'} d\mathbf{r}. \quad (5.4.3)$$

Формально здесь интегрирование должно проводиться по всему кристаллу. Хотя атомный потенциал $\mathcal{U}_a$ замечен лишь в пределах одной ячейки, потенциал «голого» иона распространяется на несколько больших расстояний. Однако эффект экранирования другими электронами проводимости, как мы видели, должен привести к очень быстрому убыванию потенциала до нуля на расстояниях, превышающих атомный радиус. Поэтому ошибка будет невелика, если вести интегрирование только по одной ячейке.

В методе Вигнера — Зейтца (§ 7, гл. II) предполагается, что потенциал отличен от нуля только в пределах ячейки, где он равен *полному потенциа-*

лю «голового» иона. Иначе говоря, если рассеянный электрон находится где-то в пределах данной ячейки, то вследствие корреляции там уже не может быть другого электрона проводимости. Это довольно грубое предположение, но оно позволяет без труда вычислить матричный элемент методом Мотта и Джонса [467].

Продифференцируем сначала уравнение Шредингера (2.2.1) для функции $\psi_{\mathbf{k}'}$. Получим

$$\psi_{\mathbf{k}'}^* (\nabla \mathcal{U}_a) \psi_{\mathbf{k}'} = \psi_{\mathbf{k}'}^* \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_{\mathbf{k}'} + \psi_{\mathbf{k}'}^* (\mathcal{E}_{\mathbf{k}'} - \mathcal{U}_a) \nabla \psi_{\mathbf{k}'} \quad (5.4.4)$$

Далее воспользуемся формулой Блоха (2.3.2):

$$\nabla \psi_{\mathbf{k}'} \equiv i\mathbf{k}' \psi_{\mathbf{k}'} + e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}} \nabla u_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}). \quad (5.4.5)$$

Подставляя это в (5.4.4) и вспоминая, что для реального процесса рассеяния энергия $\mathcal{E}_{\mathbf{k}}$ примерно равна $\mathcal{E}_{\mathbf{k}'}$, имеем

$$\begin{aligned} \psi_{\mathbf{k}'}^* (\nabla \mathcal{U}_a) \psi_{\mathbf{k}'} &= i\mathbf{k}' \psi_{\mathbf{k}'}^* \left\{ \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \mathcal{E}_{\mathbf{k}'} - \mathcal{U}_a \right\} \psi_{\mathbf{k}'} + \\ &+ \psi_{\mathbf{k}'}^* \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 (e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}} \nabla u_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r})) - \frac{\hbar^2}{2m} (\nabla^2 \psi_{\mathbf{k}'}^*) e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}} \nabla u_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (5.4.6)$$

Выражение в фигурной скобке в правой части (5.4.6) равно нулю в силу уравнения Шредингера. Чтобы вычислить интеграл (5.4.3), надо проинтегрировать (5.4.6) по элементарной ячейке. С помощью теоремы Грина можно свести объемный интеграл к поверхностному:

$$\int_{\text{элементарная ячейка}} \psi_{\mathbf{k}'}^* (\nabla \mathcal{U}_a) \psi_{\mathbf{k}'} d\mathbf{r} = \frac{\hbar^2}{2m} \int \{ \psi_{\mathbf{k}'}^* \nabla (e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}} \nabla u_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r})) - e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}} \nabla u_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) \nabla \psi_{\mathbf{k}'}^* \} \cdot d\mathbf{S}. \quad (5.4.7)$$

Сделаем теперь еще более грубое предположение. Именно, допустим, что функция $u(\mathbf{r})$ совпадает с $\psi_0(\mathbf{r})$ из соотношения (2.7.1), т. е. представляет собой сферически симметричную функцию, градиент которой на поверхности ячейки Вигнера — Зейтца равен нулю. Тогда все члены в правой части выражения (5.4.7) обращаются в нуль, кроме одного, который можно записать в виде

$$\int \psi_{\mathbf{k}'}^* (\nabla \mathcal{U}_a) \psi_{\mathbf{k}'} d\mathbf{r} \approx \int \psi_{\mathbf{k}'}^* e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}} \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_0 d\mathbf{S}. \quad (5.4.8)$$

Напомним теперь, что функция ψ_0 представляет собой решение волнового уравнения для нулевого значения $\mathbf{k}$. В принятой аппроксимации имеем

$$\left. \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_0 \right|_{r=r} = \{ \mathcal{U}(r) - \mathcal{E}_0 \} \psi_0(r), \quad (5.4.9)$$

где $\mathcal{E}_0$ — энергия дна зоны, а $\mathcal{U}(r)$ — потенциальная энергия электрона на границе ячейки. Удобно вынести этот множитель за знак интеграла и записать интеграл в форме, удобной для применения одного из вариантов теоремы Гаусса. В результате интеграл снова преобразуется в объемный

$$\begin{aligned} \int \psi_{\mathbf{k}'}^* (\nabla \mathcal{U}_a) \psi_{\mathbf{k}'} d\mathbf{r} &\approx \{ \mathcal{U}(r) - \mathcal{E}_0 \} \int \psi_{\mathbf{k}'}^* \psi_{\mathbf{k}'} d\mathbf{S} = \\ &= \{ \mathcal{U}(r) - \mathcal{E}_0 \} \int \nabla (\psi_{\mathbf{k}'}^* \psi_{\mathbf{k}'} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (5.4.10)$$

Далее, в рамках той же аппроксимации, интеграл можно еще упростить, предположив, что в большей части объема ячейки градиент $\nabla u(\mathbf{r})$ пренебрежимо мал. Тогда формула (5.4.5) дает

$$\int \nabla (\psi_{\mathbf{k}}^* \psi_{\mathbf{k}}) d\mathbf{r} \approx i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \int \psi_{\mathbf{k}}^* \psi_{\mathbf{k}} d\mathbf{r}. \quad (5.4.11)$$

Комбинируя равенства (5.4.3), (5.4.10) и (5.4.11), получаем следующую оценку для интеграла рассеяния:

$$\mathcal{J}_{\mathbf{q}, p}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = -ie_{\mathbf{q}, p} \cdot (\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \{ \mathcal{U}(\mathbf{r}) - \mathcal{E}_0 \} \int \psi_{\mathbf{k}}^* \psi_{\mathbf{k}} d\mathbf{r}. \quad (5.4.12)$$

Отсюда можно извлечь ряд качественных результатов. Во-первых, заметим, что при N -процессах *вектор рассеяния*

$$\mathbf{K} = \mathbf{k}' - \mathbf{k} \quad (5.4.13)$$

равен волновому вектору фонона $\mathbf{q}$. Множитель $e_{\mathbf{q}, p} \cdot \mathbf{K}$ показывает, что истинно поперечные колебания решетки не дают вклада в N -процессы рассеяния электронов. Однако правило, что *только продольные фононы вызывают рассеяние электронов*, несправедливо, если возможен переброс; в этом случае вектор $\mathbf{K}$ не обязательно параллелен $\mathbf{q}$. Процессы переброса описываются более сложными геометрическими соотношениями и делают возможным участие сдвиговых колебаний в рассеянии электронов. Различие во взаимодействии электрона с колебаниями, поляризованными в разных направлениях, является существенным при количественном рассмотрении задачи. Частоты поперечных колебаний обычно гораздо ниже частот продольных колебаний; поэтому подход к спектру как к единому целому путем введения, например, общей «дебаевской температуры» не оправдан. Мы будем называть произведение $e_{\mathbf{q}, p} \cdot \mathbf{K}$ *поляризационным множителем* в матричном элементе.

Далее следует член, который мы назовем *энергетическим множителем*. Его можно в случае необходимости непосредственно вычислить методом Вигнера — Зейтца. Хантер и Набарро [277], однако, дали поучительный вывод простой формулы для этого множителя. Представим себе, что произойдет, если равномерно растянуть или сжать решетку. Обозначим относительное изменение объема через Δ . Радиус каждой ячейки изменится от величины r до $r(1 + \frac{1}{3}\Delta)$, так что волновая функция, соответствующая дну зоны, должна будет удовлетворять новым граничным условиям и потому превратится из ψ_0 в ψ_1 . Энергия $\mathcal{E}_0$ претерпит изменение на величину $\delta\mathcal{E}$. Из уравнений Шредингера для функций ψ_0 и ψ_1 можно получить соотношение

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \{ \psi_0 \nabla^2 \psi_1 - \psi_1 \nabla^2 \psi_0 \} = \psi_0 \psi_1 \delta\mathcal{E}. \quad (5.4.14)$$

Проинтегрируем его по объему недеформированной ячейки. Член, содержащий $\nabla \psi_0$, обращается в нуль на границе ячейки, а интеграл от $\psi_0 \psi_1$ приблизительно равен единице. Таким образом,

$$\delta\mathcal{E}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \int \psi_0(\mathbf{r}) \nabla \psi_1(\mathbf{r}) dS. \quad (5.4.15)$$

Градиент $\nabla \psi_1$ обращается в нуль на границе деформированной ячейки. В пренебрежении различием вторых производных от ψ_0 и ψ_1 на границе

простое разложение в ряд Тейлора дает

$$\nabla \psi_1(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{S} \approx -\frac{1}{3} \mathbf{r} \cdot \Delta \cdot \nabla^2 \psi_0 \cdot d\mathbf{S}. \quad (5.4.16)$$

На основании (5.4.15) и (5.4.9) получаем

$$\delta \mathcal{E}_0 \approx \{\mathcal{U}(\mathbf{r}) - \mathcal{E}_0\} \Delta. \quad (5.4.17)$$

Другими словами, разность $\mathcal{U}(\mathbf{r}) - \mathcal{E}_0$ описывает сдвиг дна зоны проводимости при изменении объема ячейки. Можно назвать ее *потенциалом деформации*, связанным с данным видом искажения.

Двинемся дальше. Предположим, что деформация не меняет эффективной массы электронов, которые почти свободны, как в щелочном металле. Для простой параболической зоны средняя энергия электрона в деформированной решетке, определяющая его вклад в энергию связи, будет равна

$$\bar{\mathcal{E}} = \mathcal{E}_0 + \delta \mathcal{E}_0 + \frac{1}{n} \int_0^{\mathcal{E}_F} \mathcal{E} \mathcal{N}(\mathcal{E}) d\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 + \{\mathcal{U}(\mathbf{r}) - \mathcal{E}_0\} \Delta + \frac{3}{5} \mathcal{E}_F. \quad (5.4.18)$$

Энергия Ферми $\mathcal{E}_F$ пропорциональна объему в степени $-2/3$ [см. формулу (2.1.10)]. Допустим теперь, что полная энергия связи в твердом теле имеет чисто электронное происхождение; условие минимальности $\mathcal{E}$ при равновесном объеме имеет вид

$$\mathcal{U}(\mathbf{r}) - \mathcal{E}_0 \approx \frac{2}{5} \mathcal{E}_F. \quad (5.4.19)$$

Эта формула, пожалуй, не менее точна, чем любое непосредственное решение уравнения Вигнера — Зейтца, и примерно столь же обоснованна. Мы видим, что энергетический множитель в формуле (5.4.12) несколько меньше энергии Ферми. Типичное значение его для щелочных металлов — порядка 1 эв.

Последний множитель в формуле (5.4.12) представляет собой *интеграл перекрытия* (или *интерференционный множитель* для волновой функции начального и конечного состояний), взятый по одной ячейке. Для свободных электронов в ячейке Вигнера — Зейтца он вычисляется элементарно

$$\int \psi_{\mathbf{k}}^* \psi_{\mathbf{k}'} d\mathbf{r} = \frac{2\pi}{v} \int_0^{\pi} \int_0^{\pi} e^{i|\mathbf{k}' - \mathbf{k}|r \cos \theta} r^2 \sin \theta dr d\theta = \mathcal{G}(|\mathbf{k}' - \mathbf{k}| r), \quad (5.4.20)$$

где

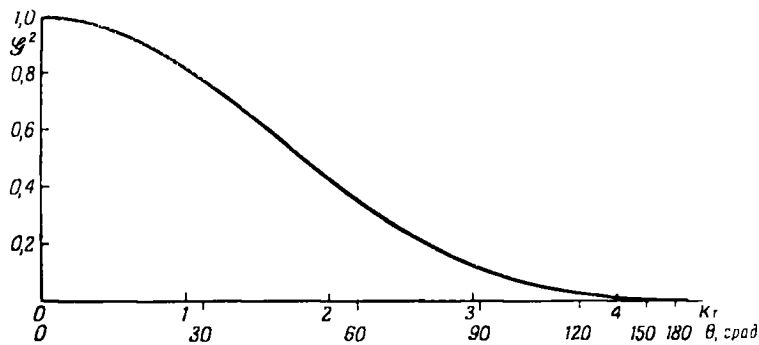
$$\mathcal{G}(x) \equiv 3 \left(\frac{x \cos x - \sin x}{x^3} \right). \quad (5.4.21)$$

При $x = 0$ эта функция равна единице, а при больших значениях аргумента весьма быстро затухает. Таким образом, рассеяние на большие углы маловероятно, особенно если вспомнить, что формула для вероятности рассеяния содержит *квадрат* матричного элемента (см. фиг. 66).

Мы проделали выкладку довольно подробно, дабы наглядно продемонстрировать особенности электрон-фононного взаимодействия в простом металле. Все множители, входящие в правую часть выражения (5.4.12), играют свою роль в теории, и физический смысл каждого из них можно выяснить относительно просто. Окончательный результат для функции $\mathcal{J}_{q,p}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ также является вполне определенным. Все входящие в него выражения выведены с одинаковой степенью точности в пределах одних и

тех же физических аппроксимаций. Если этот результат неудовлетворителен, то причину следует искать в допущениях модели Вигнера — Зейтца, а не пытаться уточнять математические вычисления, основанные на этой модели металла.

В рамках того же приближения жестких ионов несколько иной путь был избран Хаустоном [262, 264]. В качестве потенциала $\mathcal{U}_a$, входящего



Ф и г. 66. Квадрат интеграла перекрытия для свободных электронов одновалентного металла.

θ — угол между направлениями векторов $\mathbf{k}$ и $\mathbf{k}'$.

в интеграл (5.4.3), Хаустон выбирает экранированный потенциал единичного заряда, как, например, в формуле (4.1.3). Это было бы разумно, если бы можно было правильно рассчитать зонную структуру невозмущенного кристалла, исходя из такого вида потенциала. Известно, однако, что такой расчет требует рассмотрения волновых функций электронов проводимости внутри ионных остовов, где использование экранированного потенциала единичного заряда было бы некорректно.

§ 5. Деформируемые ионы

Предположение о том, что потенциал иона жестко с ним связан при движении, отнюдь не легко обосновать, особенно когда рассматривается движение «других» электронов проводимости, адиабатически следующих за возмущением решетки. Вблизи границы между двумя соседними ячейками весьма искусственно выглядит предположение о том, что потенциал зависит только от движения иона в одной ячейке и не зависит от движения иона в другой. Следовало бы ожидать плавного изменения потенциала возмущения при переходе через воображаемую границу ячейки.

До некоторой степени от этих недостатков свободна модель *деформируемых ионов*, предложенная Блохом [69]. Изменение потенциала в точке $\mathbf{r}$, будучи записано в виде

$$\delta\mathcal{U}(\mathbf{r}) = \mathcal{U}_a(\mathbf{r} - \mathbf{y}_l) - \mathcal{U}_a(\mathbf{r}), \quad (5.5.1)$$

тем самым связывается со смещением $\mathbf{y}_l$ иона, находящегося в той же самой или какой-либо другой ячейке l . Вместо этого определим изменение потенциала следующим образом:

$$\delta\mathcal{U}(\mathbf{r}) = \mathcal{U}\{\mathbf{r} - \mathbf{y}(\mathbf{r})\} - \mathcal{U}(\mathbf{r}). \quad (5.5.2)$$

Тем самым величина $\delta\mathcal{U}(\mathbf{r})$ предполагается пропорциональной *локальному смещению* $\mathbf{y}(\mathbf{r})$ в той же точке $\mathbf{r}$. Конечно, строго говоря, функция $\mathbf{y}(\mathbf{r})$

определена лишь в узлах решетки. Разумно, однако, предположить, что она представляет собой гладкую функцию и совпадает с вектором смещения атома $\mathbf{r}_l$ в каждом узле решетки l . Пусть, например, в решетке распространяется волна, описываемая выражением (5.3.1); тогда следует ожидать, что $\mathbf{p}(\mathbf{r})$ будет простой синусоидальной функцией типа

$$\mathbf{p} \sim \mathbf{e}_q \cdot \mathbf{p} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}. \quad (5.5.3)$$

Согласно формулам (5.5.2) и (5.5.3), мы имеем

$$\delta \mathcal{U}(\mathbf{r}) \sim e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \mathbf{e}_q \cdot \nabla \mathcal{U}(\mathbf{r}). \quad (5.5.4)$$

Подставляя это в формулы § 3 настоящей главы для матричного элемента и поступая, как и раньше, получим формулы, отличающиеся от выведенных в предыдущем параграфе только наличием дополнительного множителя $\exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})$ под знаком интеграла, т. е.

$$\mathcal{I}_{q,p}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = -\mathbf{e}_{q,p} \cdot \int \psi_{\mathbf{k}}^* (e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \nabla \mathcal{U}) \psi_{\mathbf{k}'} d\mathbf{r}. \quad (5.5.5)$$

В этом выражении $\mathcal{U}(\mathbf{r})$ означает, скорее всего, реальный потенциал в точке $\mathbf{r}$. Аппроксимируя его потенциалом Вигнера — Зейтца, можно получить оценку интеграла таким же образом, как и в предыдущем параграфе. Умножим, например, равенство (5.4.6) на $\exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})$. Можно добиться того, чтобы этот множитель стоял перед функцией $\psi_{\mathbf{k}}^*$ всюду, где она встречается. Для этого вычтем несколько компенсирующих членов:

$$\begin{aligned} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \psi_{\mathbf{k}}^* \nabla \mathcal{U}_a \psi_{\mathbf{k}'} &= e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \psi_{\mathbf{k}}^* \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 (e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}} \nabla u_{\mathbf{k}'}) - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 (e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \psi_{\mathbf{k}}^*) e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}} \nabla u_{\mathbf{k}'} + \\ &+ \frac{\hbar^2}{2m} \{-q^2 \psi_{\mathbf{k}}^* + 2i\mathbf{q} \cdot \nabla \psi_{\mathbf{k}}^*\} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}} \nabla u_{\mathbf{k}'}. \end{aligned} \quad (5.5.6)$$

Интегрирование по ячейке дает нам слева искомый интеграл (5.5.5). Справа комбинация первых двух членов с помощью теоремы Грина дает поверхностный интеграл, аналогичный интегралу в (5.4.7). Записав подынтегральное выражение через функции $u_{\mathbf{k}}^*$, $u_{\mathbf{k}'}$ и т. д., увидим, что синусоидальные множители во всех членах дают в совокупности множитель $\exp\{i(\mathbf{q} + \mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}\}$, который равен либо единице, либо $\exp(i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r})$. Поверхностный интеграл, таким образом, содержит только функции, периодические с периодом решетки, и, следовательно, равен нулю. Остается еще объемный интеграл от двух последних членов в правой части (5.5.6):

$$\begin{aligned} \mathcal{I}_{q,p}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') &= \frac{\hbar^2}{2m} (-q^2 + 2\mathbf{q} \cdot \mathbf{k}) \mathbf{e}_{q,p} \cdot \int e^{i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}^* \nabla u_{\mathbf{k}'} d\mathbf{r} - \\ &- 2i\mathbf{q} \frac{\hbar^2}{2m} \int e^{i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}} \nabla u_{\mathbf{k}}^* \nabla u_{\mathbf{k}'} d\mathbf{r} \cdot \mathbf{e}_{q,p}. \end{aligned} \quad (5.5.7)$$

Рассмотрим N -процессы рассеяния, пользуясь схемой приведенных зон. Первый интеграл в (5.5.7) будет мал, так как в силу симметрии он равен нулю, если функция $u_{\mathbf{k}}$ не зависит от $\mathbf{k}$. Кроме того, перед ним стоит множитель, равный, по существу, $k^2 - (k')^2$ и также малый при не слишком сильной анизотропии поверхности Ферми. Во втором интеграле подставим ψ_0 в качестве аппроксимации для функций $u_{\mathbf{k}}^*$ и $u_{\mathbf{k}'}$. Заменяя единичный тензор на $1/3$ его следа, получаем

$$\begin{aligned} \mathcal{I}_{q,p}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') &\approx i\mathbf{e}_{q,p} \cdot \mathbf{q} \frac{2}{3} \int \frac{\hbar^2}{2m} |\nabla \psi_0|^2 d\mathbf{r} = -i\mathbf{e}_{q,p} \cdot \mathbf{q} \frac{2}{3} \int \psi_0^* \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_0 d\mathbf{r} = \\ &= -i\mathbf{e}_{q,p} \cdot \mathbf{q} \frac{2}{3} \int \psi_0^* \{\mathcal{U}_a(\mathbf{r}) - \mathcal{E}_0\} \psi_0 d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (5.5.8)$$

При выводе второго и третьего равенств (5.5.8) были использованы теорема Грина и уравнение Шредингера.

Сравним полученные выражения с формулой (5.4.12). Они содержат тот же поляризационный множитель $\epsilon_{q,p,q}$, показывающий, что только продольные фононы принимают участие в N -процессах рассеяния электронов. Энергетический множитель составляет теперь $2/3$ величины $\mathcal{U}(r)$ — $\mathcal{E}_0$, усредненной по всему объему ячейки, вместо ее значения на границе. Поскольку функция $\mathcal{U}(r)$ — $\mathcal{E}_0$ на границе ячейки положительна, а у центра иона обязательно меняет знак, о величине энергетического множителя судить трудно. В качестве грубой оценки можно было бы рассматривать его как кинетическую энергию электрона, связанного внутри ячейки в поле иона, а затем предположить, что эта энергия примерно равна средней энергии электрона в кристалле, т. е. $3/5 \mathcal{E}_F$. Таким (весьма ненадежным) путем мы приходим к тому же значению энергетического множителя ($2/5 \mathcal{E}_F$), что и в случае (5.4.19). Заметим, наконец, что в формулы (5.5.8) не входит интеграл перекрытия (5.4.20). Исключая множитель q , все выражение не зависит от вектора рассеяния. Этот результат характерен для модели деформируемых ионов, не связанных более с жесткой ячейкой, на границах которой должны интерферировать падающая и рассеянная электронные волны.

В случае U -процессов интегралы в (5.5.7) не удастся упростить заметным образом. Здесь оба слагаемых будут существенны. Вклад первого члена будет больше, чем прежде, так как перед интегралом теперь стоит множитель $(g + k)^2 - (k')^2$, а сам интеграл содержит еще одну нечетную функцию, которую можно объединить с ∇u_k . Второй член дает теперь меньший вклад, так как интеграл по элементарной ячейке от $\exp(i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r})$ тождественно равен нулю, что уменьшает влияние другого подынтегрального члена $|\nabla \psi_0|^2$.

В этом пункте, однако, становятся ясны недостатки принятого метода. Возвращаясь снова к выражению (5.5.3), легко усмотреть, что ничто не мешает добавить к потенциалу возмущения еще члены вида

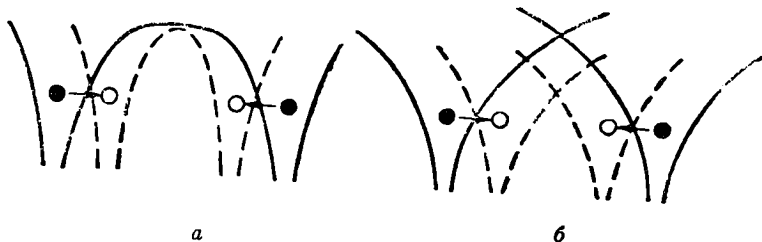
$$\delta \mathcal{U}_{\mathbf{g}}(\mathbf{r}) \sim e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{g}) \cdot \mathbf{r}} \mathbf{e}_{\mathbf{q},\{p\}} \cdot \nabla \mathcal{U}(\mathbf{r}) \quad (5.5.9)$$

с некоторым коэффициентом пропорциональности. Они привели бы как к нормальным процессам, так и к процессам переброса — и при том неизвестной интенсивности. Таким образом, исходные предположения модели — (5.5.2) и (5.5.3) — произвольны и не могут быть обоснованы *a priori*. Если потенциал иона и изменяется при колебаниях решетки, то отсюда еще не следует, что он будет описываться всюду простой и гладкой функцией, написанной по аналогии со случаем непрерывной среды. Модель деформируемых ионов интересна как исторический этап, так как это была первая серьезная попытка рассмотреть взаимодействие электронов с колебаниями решетки. Сейчас к ней следует относиться лишь как к одной из эвристических гипотез, которым нельзя доверять в деталях.

§ 6. Потенциал деформации

Модель деформируемых ионов страдает еще одним недостатком, который мы тоже обсудим, ибо это приведет нас к новому взгляду на проблему в целом. Рассмотрим колебания решетки с малой длиной волны. Как видно из фиг. 67, соседние ионы могут сместиться навстречу друг другу, и потенциал в области между ними изменится. В рамках модели деформируемых ионов возмущение будет велико в пределах каждого ионного остова, а в средней точке между ними оно будет равно нулю. Рассмотрим,

с другой стороны, соответствующую картину в модели жестких ионов. Потенциал иона сместится, и в средней точке абсолютная величина потенциала заметно изменится. Это изменение можно связать с изменением объема ячейки, задаваемым, как мы видели в (5.4.17), *потенциалом деформации*, пропорциональным локальному изменению объема решетки, Δ . Едва ли можно сомневаться в том, что при однородном сжатии или растяжении твердого тела потенциальная энергия электрона в междузлиях изменится. Полное игнорирование таких эффектов в модели деформируемых ионов служит доказательством нереальности ее.



Ф и г. 67. Поведение потенциала ионов при сжатии решетки.

а — деформируемый ион; б — жесткий ион.

Вычисление потенциала деформации, проведенное нами в рамках модели жестких ионов, не намного точнее. Оно не учитывает перераспределения заряда электронов при деформации решетки (Петерсон и Нордгейм [514]) — предполагается, что каждая ячейка содержит только по одному электрону, с которым она все время взаимодействует. В действительности оказывается, что в предельном случае больших длин волн перераспределение заряда играет главную роль в энергии возмущения и потенциал деформации зависит только от параметра $\mathcal{N}(\mathcal{E}_F)$, а не от детального хода ионного потенциала в каждой ячейке.

Этот результат, содержащийся в работе Хантера и Набарро [277], был явно доказан Оверхаузером [488], а также Гибсоном и Келлером [208]¹⁾. Он является простым следствием теории Томаса — Ферми.

Будем рассматривать кристалл как континуум, в единице объема которого содержится n электронов. Допустим, что известно влияние *однородной деформации* Y на энергию $\mathcal{E}_k$. Иначе говоря, пусть энергия электрона с волновым вектором k изменяется на величину

$$\delta_{Yn} \mathcal{E}_k = \mathcal{E}_k(Y) - \mathcal{E}_k(0). \quad (5.6.1)$$

Поскольку однородно деформированная решетка остается периодичной и свободной от дефектов, проблема вычисления функции $\mathcal{E}_k(Y)$ в принципе разрешима. Например, как следует из равенства (5.4.17), полученного на основе модели Вигнера — Зейтца, энергия каждого состояния изменяется на величину, пропорциональную относительному изменению объема.

В однородно деформированном кристалле уровень Ферми займет новое положение. Изменится также форма изоэнергетических поверхностей в k -пространстве. Чтобы найти новую поверхность Ферми, содержащую прежнее число состояний, может понадобиться сместить элемент площади $d\mathcal{E}$ на расстояние δk_n . Тем самым при переходе от старой поверхности Ферми к новой энергия в каждой точке изменится на величину

¹⁾ См. также [1*]. — Прим. ред.

$\delta k_n |\partial \mathcal{E}_k / \partial \mathbf{k}|$. Это изменение, по предположению, известно и равно $\delta_{Yh} \mathcal{E}_k$. Отсюда абсолютный сдвиг уровня Ферми при деформации дается формулой

$$\overline{\delta_Y \mathcal{E}} = \frac{v_F}{\mathfrak{S}} \int \frac{\delta_{Yh} \mathcal{E}_k}{v_k} d\mathfrak{S}. \quad (5.6.2)$$

Однако это еще не полный сдвиг. Следует учесть также изменение плотности электронов в кристалле, компенсирующее изменение плотности ионов в силу условия нейтральности. Если относительное изменение объема равно Δ , то добавочная концентрация электронов есть $-n\Delta$; ей соответствует дополнительное повышение уровня Ферми на величину

$$\delta_{\Delta} \mathcal{E}_F = \frac{-n\Delta}{\mathcal{N}(\mathcal{E}_F)}. \quad (5.6.3)$$

В результате полное изменение энергии Ферми при однородной деформации есть

$$\delta_h \mathcal{E}_F = \frac{-n}{\mathcal{N}(\mathcal{E}_F)} \Delta + \overline{\delta_Y \mathcal{E}}. \quad (5.6.4)$$

Рассмотрим теперь синусоидально меняющуюся деформацию

$$\mathbf{Y} = \mathbf{Y}_0 e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}, \quad (5.6.5)$$

сопутствующую фонону с волновым вектором $\mathbf{q}$. Эта неоднородная деформация должна вызвать локальные изменения уровня Ферми, согласно формуле (5.6.4). Однако известно, что на самом деле этого не произойдет: некоторая часть электронов перейдет из областей, где уровень Ферми повышен, в области, где он понижен. Вместо локальной нейтральности, теперь в сжатых областях возникнет небольшой избыток положительного заряда, а в растянутых областях — избыток отрицательного заряда. Пусть в окрестности точки $\mathbf{r}$ избыточная концентрация электронов равна $\delta n(\mathbf{r})$. Это вызовет локальное повышение энергии Ферми на величину

$$\frac{\delta n(\mathbf{r})}{\mathcal{N}(\mathcal{E}_F)}, \quad (5.6.6)$$

что приведет к некоторой компенсации сдвига $\mathcal{E}_F$, обусловленного локальной деформацией решетки.

Более важную роль, однако, играет электростатическое поле, связанное с новым распределением заряда. Потенциал этого поля $\mathcal{U}_s/e$ вызовет подъем локальных энергетических зон (вместе с уровнем Ферми) на величину $\mathcal{U}_s(\mathbf{r})$. Соотношение между $\mathcal{U}_s(\mathbf{r})$ и $\delta n(\mathbf{r})$ дается уравнением Пуассона

$$\nabla^2 \mathcal{U}_s(\mathbf{r}) = -4\pi e^2 \delta n(\mathbf{r}). \quad (5.6.7)$$

Собирая формулы, получаем полный сдвиг уровня Ферми

$$\frac{-n}{\mathcal{N}(\mathcal{E}_F)} \Delta + \overline{\delta_Y \mathcal{E}} + \frac{1}{\mathcal{N}(\mathcal{E}_F)} \delta n(\mathbf{r}) + \mathcal{U}_s(\mathbf{r}), \quad (5.6.8)$$

который должен быть постоянен во всем кристалле. Предположим, что функции $\delta n(\mathbf{r})$ и $\mathcal{U}_s(\mathbf{r})$ меняются в пространстве по тому же закону, что и $\mathbf{Y}$. Тогда легко найти амплитуду электростатической энергии, связанной с перераспределением электронного заряда в неоднородно деформирован-

ном твердом теле:

$$\mathcal{U}_s = \frac{[n / \mathcal{N}(\mathcal{E}_F)] \Delta - \overline{\delta_Y \mathcal{E}}}{1 + q^2 / [4\pi \mathcal{N}(\mathcal{E}_F)]}. \quad (5.6.9)$$

Чтобы найти полную энергию возмущения $\delta \mathcal{E}_{\mathbf{k}}(\mathbf{Y})$ для электрона с волновым вектором $\mathbf{k}$ в области деформации $\mathbf{Y}$, следует добавить сюда еще член $\delta_{Yh} \mathcal{E}_{\mathbf{k}}$:

$$\delta \mathcal{E}_{\mathbf{k}}(\mathbf{Y}) = \left\{ \frac{n}{\mathcal{N}(\mathcal{E}_F)} \Delta + \delta_{Yh} \mathcal{E}_{\mathbf{k}} - \overline{\delta_Y \mathcal{E}} + \frac{q^2}{q^2} \delta_{Yh} \mathcal{E}_{\mathbf{k}} \right\} \cdot \left\{ 1 + \frac{q^2}{q^2} \right\}^{-1}; \quad (5.6.10)$$

здесь q означает параметр экранирования Томаса — Ферми (4.1.4), гл. IV.

Чтобы оценить воздействие возмущения на электрон, перемещающийся в решетке из одной деформированной области в другую, воспользуемся, как и в предыдущих параграфах, борновским приближением. Амплитуда поля деформации, соответствующего фонону с волновым вектором $\mathbf{q}$ и поляризацией p , пропорциональна тензору

$$\mathbf{Y}_0 = iq \mathbf{e}_{\mathbf{q}, p}, \quad (5.6.11)$$

след которого равен относительному изменению объема

$$\Delta_0 = iq \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{q}, p}. \quad (5.6.12)$$

В результате для матричного элемента получается формула (5.3.5), в которой интеграл рассеяния берется по элементарной ячейке решетки и имеет вид

$$\mathcal{J}_{\mathbf{q}, p}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \int \psi_{\mathbf{k}}^* \frac{1}{2} \{ \delta \mathcal{E}_{\mathbf{k}}(\mathbf{q} \mathbf{e}_{\mathbf{q}, p}) + \delta \mathcal{E}_{\mathbf{k}'}(\mathbf{q} \mathbf{e}_{\mathbf{q}, p}) \} \psi_{\mathbf{k}'} d\mathbf{r}. \quad (5.6.13)$$

Выражение (5.6.10) содержит несколько членов, кажущихся довольно сложными. Упростим на некоторое время рассуждение, выбрав систему со сферически симметричной поверхностью Ферми, подвергнутую чистому всестороннему сжатию. Очевидно, в этом случае величина $\delta_{Yh} \mathcal{E}_{\mathbf{k}}$ не будет зависеть от направления, а только от величины относительного изменения объема Δ , т. е. можно положить

$$\delta_{Yh} \mathcal{E}_{\mathbf{k}} = \overline{\delta_Y \mathcal{E}} = \mathcal{E}_1 \Delta. \quad (5.6.14)$$

В предельном случае длинных волн (при $q \rightarrow 0$)

$$\mathcal{J}_{\mathbf{q}, p}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \rightarrow iq \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{q}, p} \frac{n}{\mathcal{N}(\mathcal{E}_F)}. \quad (5.6.15)$$

Это очень похоже на соответствующие предельные формы выражений (5.4.12) или (5.5.8) настоящей главы. Интерференционный множитель в каждом случае стремится к единице, а поляризация оказывается чисто продольной. Однако в выражении (5.6.15) вместо энергетического множителя, выведенного исходя из определенной модели, стоит просто отношение полного числа электронов к плотности электронных уровней на поверхности Ферми. Изменение потенциальной энергии, вызванное однородной деформацией, экранируется небольшим перераспределением заряда, которое и дает главный вклад в наблюдаемый потенциал деформации. Величина эффекта зависит только от грубых свойств поверхности Ферми. В простейшем случае параболической зоны [см. формулу (2.11.11)] мы получаем

$$\frac{n}{\mathcal{N}(\mathcal{E}_F)} = \frac{2}{3} \mathcal{E}_F. \quad (5.6.16)$$

Интересно сравнить этот результат с формулами (5.4.14) — (5.4.19). Последние тоже могли бы послужить основой для вычисления потенциала деформации в модели не только жестких ионов, но и «жестко связанных электронов». Действительно, считая каждую ячейку в точности нейтральной (за исключением единственного рассматриваемого электрона), мы приходим к заниженной величине $^{2/5}\mathcal{E}_F$ вместо $^{2/3}\mathcal{E}_F$. Поэтому, очевидно, этот эффект перераспределения заряда играет важную роль, и пренебрежение им может повести к серьезной ошибке в оценке поперечных сечений рассеяния электронов на фононах, особенно на малые углы.

Тот факт, что нам удалось получить точную формулу (5.6.15) для предельного случая длинных волн, обусловлен в некотором смысле «везением». Действительно, рассуждения § 4 настоящей главы вызывают ряд серьезных возражений. В вычислениях Бардина [21], которые будут рассмотрены в следующем параграфе, используется другая модель. Она состоит в следующем: ячейка считается не свободной от всех «других» электронов, а, наоборот, заполненной однородным облаком заряда согласно модели Хартри. Таким образом, потенциал $\mathcal{U}(\mathbf{r})$ не равен теперь в точности потенциалу «голого» иона $\mathcal{U}_i(\mathbf{r})$, а включает еще и потенциал заряда, равномерно распределенного по сфере, т. е.

$$\mathcal{U}(\mathbf{r}) = \mathcal{U}_i(\mathbf{r}) + \frac{3e^2}{2r} - \frac{e^2 r^2}{2r^3}, \quad (5.6.17)$$

откуда

$$\mathcal{U}(\mathbf{r}) = \mathcal{U}_i(\mathbf{r}) + \frac{e^2}{r}. \quad (5.6.18)$$

Изменится также и энергия основного состояния $\mathcal{E}_0$, но не на ту же величину, что и потенциальная энергия, а только на среднее значение дополнительного кулоновского потенциала внутри ячейки, равное $^{6/5}e^2/r$. Таким образом, параметр $\mathcal{U}(\mathbf{r}) - \mathcal{E}_0$ уменьшится на $^{1/5}e^2/r$, что сводит его почти к нулю или по крайней мере к нескольким десяткам электронвольт; рассуждения § 4 настоящей главы при этом полностью рушатся.

Мы вступаем здесь в область неизвестного, которая все еще окружает вопрос об энергии связи в твердом теле. Величина $^{2/5}\mathcal{E}_F$ в выражении (5.4.19) была получена из довольно общих соображений, которые в основном сводились к представлению полной энергии кристалла в виде суммы одноэлектронных энергий. В модели Хартри, использованной Бардиным, это несправедливо. Здесь энергия связи содержит коллективную кулоновскую энергию электронного газа, которую нельзя отнести к какому-либо отдельному электрону. Это подтверждает законность метода Бардина, равно как и его выводы о том, что величина $\mathcal{E}_1$ в формуле (5.6.14) должна быть очень мала. С другой стороны, при правильном учете корреляции и обмена волновые функции могут измениться так, чтобы вокруг каждого электрона возникла область с уменьшенным отрицательным зарядом. В результате коллективная энергия всего облака заряда значительно уменьшится, и полная энергия вновь будет складываться в основном из одноэлектронных энергий. С этой точки зрения следует предположить большие значения $\mathcal{E}_1$. Как уже было сказано, нам повезло, что преобладающий вклад в потенциал деформации обусловлен перераспределением заряда.

Возвращаясь к выражению (5.6.10), видим, что $\delta\mathcal{E}_k(\mathbf{Y})$ зависит от q . В предельном (неосуществимом) случае $q \rightarrow \infty$ мы получили бы неэкранированный потенциал деформации (5.6.1). В промежуточном случае результат зависит от отношения q к параметру экранирования Томаса — Ферми q . Функция $(1 + q^2/q^2)^{-1}$ знакома нам по гл. IV, в которой изучалось электрон-электронное взаимодействие. Если модель Томаса — Ферми в ее

деталей кажется неприменимой, можно выбрать более подходящую величину параметра q , исходя, скажем, из теории плазмы. Эта точка зрения будет еще обсуждаться в следующем параграфе.

Другое важное свойство потенциала деформации состоит в том, что он не исключает взаимодействия электронов с волнами сдвига. В выражении (5.6.10) фигурирует член

$$\delta_{Yh} \mathcal{E}_k - \overline{\delta_{Yh} \mathcal{E}}, \quad (5.6.19)$$

который обращается в нуль только в случае сферической симметрии; он может дать вклад в $\delta \mathcal{E}_k(Y)$ даже при $\Delta = 0$. Хантер и Набарро [277], изучавшие члены такого вида, показали, что при чисто сдвиговой деформации для системы с кубической симметрией следует положить

$$\delta_{Yh} \mathcal{E}_k \approx \frac{\hbar^2}{2m_3} \sum_{\alpha, \beta} Y_{\alpha\beta} k_{\alpha} k_{\beta}. \quad (5.6.20)$$

Здесь m_3 — параметр (размерности массы). Пользуясь моделью Вигнера — Зейтца, названные авторы получили для m_3 значение, близкое к массе свободного электрона. Подставляя (5.6.20) в (5.6.13), будем иметь для малых q

$$\mathcal{J}_{q, l}(k, k') \rightarrow \frac{i}{2} \frac{\hbar^2}{2m_3} \{(\mathbf{q} \cdot \mathbf{k})(\mathbf{e}_{q, l} \cdot \mathbf{k}) + (\mathbf{q} \cdot \mathbf{k}')(\mathbf{e}_{q, l} \cdot \mathbf{k}')\}. \quad (5.6.21)$$

Из простых геометрических соображений явствует, что при $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$ и $k = k'$ это выражение обращается в нуль. Если поверхность Ферми сферическая, то поперечные колебания не вызывают N -процессов рассеяния. Мы видели, однако, что поверхности Ферми даже у таких простых металлов, как медь, по всей вероятности, далеки от сферических. Поэтому некоторое взаимодействие электронов с поперечными колебаниями должно существовать. Количественному рассмотрению этого эффекта препятствует неопределенность наших знаний о структуре поверхности Ферми и сложность геометрии последней. Тем не менее нет никаких причин сомневаться в том, что процессы рассеяния электронов поперечными волнами играют некоторую роль.

Метод потенциала деформации позволил получить ряд новых сведений о взаимодействии электронов с фононами; в предельном случае длинных волн он вполне убедителен. К сожалению, этот метод содержит серьезный дефект, о котором мы умолчали и который не позволяет воспользоваться им для детальных расчетов. Вопрос состоит в следующем: является ли потенциал деформации деформируемым? Иными словами, можно ли, следуя равенству (5.5.5), ввести в (5.6.13) множитель $\exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})$, описывающий изменение деформации на протяжении ячейки? Или следует считать это бессмысленным и приписывать деформации произвольное значение, постоянное в пределах каждой ячейки? Можно думать, что деформация должна быть гладкой функцией точки, но найти ее точную форму невозможно. Как и в теории эффективной массы (§ 9 гл. II), мы не можем корректно рассматривать поля, меняющиеся на расстояниях, сравнимых с размерами ячейки.

Для больших q это значит, что интерференционный множитель, будучи пропорционален интегралу

$$\begin{aligned} \int e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k} + \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} &= \int e^{i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (\approx \mathcal{G}(\mathbf{g})), \\ \int e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k} + \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} &= 0, \quad \text{если } \mathbf{g} \neq 0, \end{aligned} \quad (5.6.22)$$

может иметь вид, промежуточный между выражением (5.4.21) и функцией, которая равна единице для всех N -процессов и нулю для всех U -процессов. Этот произвол очень серьезен, ибо, как мы увидим, именно рассеяние на больших углах вносит наибольший вклад в электрическое и тепловое сопротивление металла.

В дальнейших параграфах мы рассмотрим применение метода потенциала деформации к рассеянию носителей тока в полупроводниках и изоляторах. Приведенные только что возражения в этих случаях отпадают, так как там приходится иметь дело только с длинноволновыми возбуждениями решетки.

§ 7. Самосогласованные вычисления Бардина

Изложенные до сих пор методы вычисления электрон-фоонного матричного элемента в металле не являются ни строго сформулированными, ни удовлетворительными по результатам. Каждый из них дает некоторую информацию — обычно она состоит в том, что метод неудовлетворителен в том или ином важном отношении. Ни об одном из них нельзя с уверенностью сказать, что он дает правильную величину поперечного сечения рассеяния на все углы. Приведем теперь вычисления Бардина [21], которые, пожалуй, являются наиболее удовлетворительными. Они представляют собой дальнейшее усовершенствование модели жестких ионов с должным учетом перераспределения электронов проводимости.

Идея метода состоит в том, что электроны проводимости временно исключаются из рассмотрения и вычисляется эффект рассеяния, вызываемый смещениями голых ионов, как если бы их потенциалы при этом не деформировались. Затем снова вводятся электроны. В результате рассеяния на смещенных ионах изменится общее распределение электронов, что в свою очередь приведет к экранированию рассеивающего потенциала. В конце концов будет достигнуто равновесие, при котором возмущение будет заэкранировано как раз так, чтобы поддерживать необходимое перераспределение заряда в электронном облаке. Таким образом, задача состоит в определении самосогласованного распределения плотности в газе электронов проводимости.

Сначала вычислим матричный элемент рассеяния в отсутствие всех электронов проводимости. Пусть смещение голых ионов пропорционально $e_{q,p} \exp(iq \cdot l)$. Тогда соответствующий матричный элемент (с точностью до части, содержащей операторы рождения фононов и т. д.) будет аналогичен выражению (5.4.3)

$$\mathcal{H}_i = e_{q,p} \cdot \int \psi_k^* \nabla \mathcal{U}_i \psi_k \cdot dr. \quad (5.7.1)$$

В формуле (5.4.12) и других мы уже вычисляли выражения такого вида. Отличие состоит в том, что прежде интегрирование производилось по объему одной ячейки вследствие предполагаемого экранирования «другими» электронами проводимости. Кроме того, Бардин пользуется моделью Хартри, так что, как и в случае (5.6.17), в уравнение Шредингера надо включить потенциал равномерно «размазанного» по ячейке заряда электронов.

Иначе говоря, из выражения типа (5.4.12) надо вычесть вклад, обусловленный перемещением равномерно заряженной сферы на расстояние, равное смещению иона. Следовательно, нужно вычислить сумму

$$\mathcal{H}_e = e_{q,p} \cdot \int_{\text{Снаружи}} \psi_k^* \nabla \left(\frac{e^2}{r} \right) \psi_k \cdot dr + e_{q,p} \cdot \int_{\text{Внутри}} \psi_k^* \nabla \left(\frac{3}{2} \frac{e^2}{r} - \frac{e^2 r^2}{r^3} \right) \psi_k \cdot dr. \quad (5.7.2)$$

В результате элементарного интегрирования находим

$$\mathcal{I}_e = ie_{q,p} \cdot (\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \frac{4\pi e^2 n}{|\mathbf{k}' - \mathbf{k}|^2} \mathcal{G}(|\mathbf{k}' - \mathbf{k}|r). \quad (5.7.3)$$

Сюда входит интерференционный множитель того же вида, что и в (5.4.20); однако энергетический член обладает сингулярностью при рассеянии на нулевой угол, когда $\mathbf{k}' \rightarrow \mathbf{k}$. Это типично для кулоновского рассеяния.

Вычитая $\mathcal{I}_e$ из (5.4.12), получаем

$$\mathcal{I}_i = -ie_{q,p} \cdot (\mathbf{q} + \mathbf{g}) \left\{ \mathcal{U}(r) - \mathcal{E}_0 - \frac{4\pi e^2 n}{|\mathbf{q} + \mathbf{g}|^2} \right\} \mathcal{G}(|\mathbf{q} + \mathbf{g}|r). \quad (5.7.4)$$

Важной особенностью этой формулы является то, что она не зависит непосредственно от волнового вектора $\mathbf{k}$, а содержит только вектор рассеяния $\mathbf{k}' - \mathbf{k}$. Последний всегда можно заменить на $\mathbf{q} + \mathbf{g}$ вследствие сохранения квазиимпульса.

Перейдем теперь к рассмотрению электронов проводимости. Они занимают ряд состояний $\psi_{\mathbf{k}}$, наинизших среди полного набора возможных состояний

$$\psi_{\mathbf{k}+\mathbf{g}} = e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{g}) \cdot \mathbf{r}} u_{\mathbf{k}+\mathbf{g}}(\mathbf{r}). \quad (5.7.5)$$

Индексом $\mathbf{g}$ ($\mathbf{g} \neq 0$) характеризуются более высокие уровни в схеме повторяющихся зон. Будем считать, что при подходящем выборе $\mathbf{g}$ функция $u_{\mathbf{k}+\mathbf{g}}(\mathbf{r})$ становится почти постоянной в большей части объема ячейки. Неясно, однако, всегда ли это возможно.

Пододействуем на волновые функции занятых состояний оператором возмущения $\delta\mathcal{U}$, включающим множитель $e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}$; в качестве конечных состояний в матричном элементе типа (5.3.5) могут фигурировать только волновые функции вида $\psi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathbf{g}}$. Таким образом, возмущенные волновые функции электронов можно представить в виде

$$\Psi_{\mathbf{k}} = \psi_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{g}} (b_{\mathbf{k}\mathbf{g}+} \psi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathbf{g}} + b_{\mathbf{k}\mathbf{g}-} \psi_{\mathbf{k}-\mathbf{q}-\mathbf{g}}). \quad (5.7.6)$$

Согласно обычной теории возмущений первого порядка, коэффициенты $b_{\mathbf{k}\mathbf{g}+}$ даются выражениями

$$b_{\mathbf{k}\mathbf{g}+} = \frac{\int \psi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathbf{g}}^* \delta\mathcal{U} \psi_{\mathbf{k}} d\mathbf{r}}{\mathcal{E}_{\mathbf{k}} - \mathcal{E}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathbf{g}}} \quad \text{и т. д.}, \quad (5.7.7)$$

где $\mathcal{E}_{\mathbf{k}}$ — энергия невозмущенного состояния. Могут возникнуть трудности в случае, когда $\mathcal{E}_{\mathbf{k}} \approx \mathcal{E}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathbf{g}}$, т. е. когда разрешены переходы между некоторыми невозмущенными состояниями. Этим обстоятельством мы пока пренебрежем.

Часть потенциала $\delta\mathcal{U}$ задана смещением голых ионов; соответствующая ей часть матричного элемента в числителе выражения (5.7.7) будет равна, скажем, величине $\mathcal{I}_i$, определяемой формулой (5.7.4). Кроме того, есть еще эффект перераспределения заряда, вызванный возмущением распределения электронов. Новая плотность электронов в состояниях типа (5.7.6) есть

$$n(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \Psi_{\mathbf{k}}^* \Psi_{\mathbf{k}} \approx n + \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{g}} \{ (b_{\mathbf{k}\mathbf{g}+} + b_{\mathbf{k}\mathbf{g}-}^*) e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{g}) \cdot \mathbf{r}} + \text{к. к.} \} + O(b^2). \quad (5.7.8)$$

Мы пренебрегли здесь зависимостью функций $u_{k+g}(r)$ от координат r , тем самым описывая электроны проводимости плоскими волнами. Суммирование по k в (5.7.8) должно охватывать все занятые состояния.

Перераспределению заряда соответствует определенная электростатическая потенциальная энергия $\mathcal{U}_s(r)$. Разложим ее в ряд Фурье и воспользуемся уравнением Пуассона (5.6.7). Получим

$$\mathcal{U}_s(r) = \sum_g \{ \mathcal{U}_{sg} e^{i(q+g) \cdot r} + \mathcal{U}_{sg}^* e^{-i(q+g) \cdot r} \}, \quad (5.7.9)$$

где

$$\mathcal{U}_{sg} = \frac{4\pi e^2 / V}{|q+g|^2} \sum_k (b_{kg+} + b_{kg-}^*) \text{ и т. д.} \quad (5.7.10)$$

Фурье-коэффициенты $\mathcal{U}_{sg}$ как раз равны матричным элементам потенциала, которые надо включить в числитель формулы (5.7.7). Добавляя их к матричным элементам, соответствующим смещению ионов, найдем еще одно выражение для коэффициентов разложения b_{kg+} и т. д.:

$$b_{kg+} = \frac{\mathcal{I}_i + \mathcal{U}_{sg}}{\mathcal{E}_k - \mathcal{E}_{k+q+g}}. \quad (5.7.11)$$

Соотношения (5.7.10) и (5.7.11) должны быть совместны. Поскольку $\mathcal{I}_i$ не зависит от k , можно просуммировать обе части равенства (5.7.11) по всем занятым состояниям и затем исключить $\sum_k b_{kg+}$ с помощью (5.7.10).

Тогда полный матричный элемент рассеяния будет

$$\mathcal{I}_{q,p}(k, k') = \mathcal{I}_i + \mathcal{U}_{sg} = \mathcal{I}_i \cdot \left\{ 1 + \frac{8\pi e^2 / V}{|q+g|^2} \sum_k \frac{1}{\mathcal{E}_{k+q+g} - \mathcal{E}_k} \right\}^{-1}. \quad (5.7.12)$$

Видно, что эффект экранирования электронами проводимости уменьшает рассеивающее действие голого иона. Сингулярность при $k \rightarrow k'$ исчезает, так как на далеких расстояниях потенциал иона заэкранирован.

Удобно выписать это выражение в явном виде, подставляя в качестве $\mathcal{I}_i$ выражение (5.7.4) и вводя новую энергетическую функцию $\mathcal{W}$ и новый параметр экранирования q' . (Обе эти величины зависят от $q+g$, т. е. от $K = k' - k$.) Получим

$$\mathcal{I}_{q,p}(k, k') = -ie_{q,p} \cdot K \frac{[\mathcal{W}(K) + \{\mathcal{U}(r) - \mathcal{E}_0\} K^2 / q'^2]}{1 + K^2 / q'^2} \mathcal{G}\left(\frac{K}{\xi}\right), \quad (5.7.13)$$

где

$$\frac{1}{\mathcal{W}(K)} \equiv \frac{2}{nV} \sum_k \frac{1}{\mathcal{E}_{k+K} - \mathcal{E}_k}, \quad (5.7.14)$$

а

$$q'^2 \equiv \frac{4\pi n e^2}{\mathcal{W}(K)}. \quad (5.7.15)$$

Удобство таких обозначений выяснится при оценке суммы в (5.7.14). Суммирование в ней ведется по всем величинам k , которым соответствуют занятые состояния ψ_k . Нетрудно видеть, однако, что при наличии хоть какой-нибудь симметрии изоэнергетических поверхностей в сумме останутся только члены, у которых k лежит внутри поверхности Ферми, а $k+K$ — вне ее. Остальные члены попарно компенсируют друг друга. Если вектор K мал, то можно ограничиться рассмотрением слоя толщиной

K_n , покрывающего половину поверхности Ферми. На элемент поверхности $d\mathfrak{S}$ придется объем $K \cdot d\mathfrak{S}$ (фиг. 68). При малых K знаменатель в (5.7.14) стремится к $K \cdot (\partial \mathcal{E}_k / \partial k)$. Используя равенство (2.11.6), получаем

$$\frac{1}{\mathcal{W}(K)} \xrightarrow{K \rightarrow 0} \frac{2}{nV} \frac{V}{4\pi^3} \int \frac{K_n d\mathfrak{S}}{K_n |\partial \mathcal{E}_k / \partial k|} = \frac{\mathcal{N}(\mathcal{E}_F)}{n}, \quad (5.7.16)$$

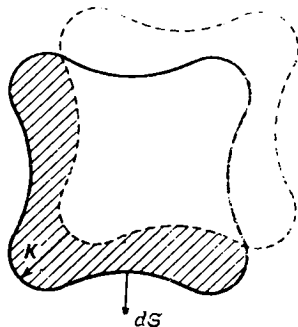
откуда следует, что $(q')^2 \rightarrow q^2$ при $K \rightarrow 0$.

При больших значениях K такой простой формулы не получается. Вычисления Бардина, проведенные для модели свободных электронов, дают

$$\mathcal{W}(K) = \frac{2}{3} \mathcal{E}_F \cdot \left\{ \frac{1}{2} + \frac{4\mathfrak{R}^2 - K^2}{8\mathfrak{R}K} \ln \left| \frac{2\mathfrak{R} + K}{2\mathfrak{R} - K} \right| \right\}^{-1}. \quad (5.7.17)$$

Функция $\mathcal{W}(K)$ имеет правильное предельное значение при малых K , но возрастает как K^2 , если K значительно превышает диаметр ферми-сферы $2\mathfrak{R}$. В интервале значений $0 < K < 2\mathfrak{R}$, в котором только и могут лежать значения $|\mathbf{k}' - \mathbf{k}|$ в модели свободных электронов, энергетический параметр $\mathcal{W}(K)$ меняется в 2 раза.

Подставляя (5.7.16) в (5.7.15), мы опять приходим к параметру экранирования Томаса — Ферми при малых $|\mathbf{k}' - \mathbf{k}|$. Формула для матричного элемента (5.7.13) в предельном случае длинных волн дает тот же результат (5.6.15), что и метод потенциала деформации. Преобладающий вклад в матричный элемент по-прежнему дается перераспределением заряда. Некоторая поправка вносится за счет потенциала деформации голых ионов, экранированного согласно модели Томаса — Ферми.



Ф и г. 68. Иллюстрация к формуле (5.7.16).

Итак, формула Бардина согласуется с результатом, полученным методом потенциала деформации, в случае малых углов рассеяния. Она дает также явное выражение для матричного элемента при любых значениях вектора рассеяния. Заметим, что она содержит только $|\mathbf{k}' - \mathbf{k}|$ и не включает явно волнового вектора фонона. Поляризационный множитель оказывается таким же, как и в модели жестких ионов [см. (5.4.12)]. Поперечные колебания не вызывают N -процессов, но могут принимать участие в U -процессах рассеяния электронов фононами. Это, однако, относится только к случаю сферической поверхности Ферми, и нет причин считать, что поперечные волны не вносят вклада в процессы рассеяния в случае более низкой симметрии [ср. с (5.6.21)].

Энергетический множитель в матричном элементе (5.7.13) иной, чем в (5.6.10). Отличие состоит хотя бы в том, что величины $\mathcal{W}$ и q' зависят от вектора рассеяния. Какова физическая природа этого эффекта? Аргумент функции $\mathcal{W}(K)$ можно рассматривать как волновой вектор фурье-компоненты возмущающего потенциала, действующего на систему электронов. Чем больше величина K , тем быстрее изменяется потенциал как функция координат. С увеличением K функция $\mathcal{W}(K)$ возрастает и, следовательно, q' убывает, т. е. возрастают размеры области, в которой сосредоточено экранирующее поле. Иными словами, резко меняющийся потенциал нельзя заэкранировать на таком же малом расстоянии, как и потенциал той же средней величины, но убывающий более полого. Метод Томаса — Ферми дал бы один и тот же радиус экранирования для всех величин K .

Вычисления Бардина учитывают влияние быстро меняющегося потенциала на кинетическую энергию электронов, которое нельзя рассматривать в рамках понятий локального химического потенциала и жестких энергетических зон. Здесь мы снова сталкиваемся с ограничениями, указанными в связи с методом эффективной массы (см. § 9 гл. II).

Стоит заметить, что более сложные вычисления (Накажима, 1953 г., Бардин и Пайнс [23]), выполненные в рамках теории плазмы (см. гл. IV), дают, в сущности, ту же формулу (5.7.12) для экранирующего эффекта электронов. Единственное различие состоит в том, что в знаменателях в сумме по $\mathbf{k}$ появляется еще энергия $\hbar v_q$ фонона, который может быть поглощен или испущен в процессе рассеяния. Это очень мало влияет на конечный результат, — просто учитывается динамическая отдача решетки при рассеянии электрона. Из этих расчетов, как упоминалось в § 2 настоящей главы, получена также «перенормированная» скорость звука.

Интерференционный множитель в формуле Бардина представлен членом $\mathcal{G}(|\mathbf{k}' - \mathbf{k}|)$ — тем же самым, что и в модели жестких ионов. Это обстоятельство существенно, так как в основном именно этот множитель определяет зависимость матричного элемента от угла рассеяния. В методе потенциала деформации мы встретились с трудностью при определении интерференционного множителя. Согласно Бардину, U -процессы могут происходить, причем матричный элемент есть плавная функция вектора рассеяния $\mathbf{k}' - \mathbf{k}$.

Здесь необходима одна оговорка. Переходя к формуле (5.7.8), мы умышленно опустили часть электронной волновой функции, описывающую ее поведение в пределах ионного остова. Иначе говоря, мы воспользовались приближением плоских волн. Это допущение не обосновано. Оно, по-видимому, не внесет большой погрешности в перераспределение заряда в среднем, но может заметно изменить распределение электронов внутри и вблизи ионов. Изменится также и матричный элемент, описывающий рассеяние электронов на деформации электронного облака. Может быть, следовало бы учесть возможность жесткого увлечения ионами части электронов проводимости. Варьируя степень деформируемости электронного газа, можно получить почти любое соотношение между вероятностями N - и U -процессов при больших углах рассеяния. Иначе говоря, формула Бардина не так хорошо обоснована, как можно было бы предположить, судя по ее выводу. Она неявно содержит некоторые аппроксимации и предположения относительно физических процессов в твердом теле, которые не могут быть строго доказаны.

§ 8. Взаимодействие электронов с решеткой в металлах

Предыдущие параграфы были посвящены рассмотрению различных методов вычисления матричного элемента, описывающего рассеяние электрона из состояния $\mathbf{k}$ в состояние $\mathbf{k}'$ с испусканием или поглощением фонона с волновым вектором $\mathbf{q}$ и поляризацией p . Читатель может быть теперь несколько смущен множеством различных, но одинаково неглубоких методов рассмотрения проблемы. Попробуем подытожить результаты исследования.

а. Взаимодействие происходит главным образом с продольными фононами. Поперечные фононы могут давать вклад в U -процессы благодаря множителю $\epsilon_{q,p}(\mathbf{k}' - \mathbf{k})$. Они могут также принимать участие в N -процессах в случае, если поверхность Ферми не сферична.

б. Интенсивность взаимодействия определяется энергетическим множителем. Последний не является точно константой, но зависит главным

образом от отношения плотности электронов к плотности уровней на поверхности Ферми. Для свободных электронов это отношение равно $2/3 \mathcal{E}_F$. Величина потенциала, обусловленного смещением или деформацией ионов, точно не известна, но этот эффект в значительной степени заэкранирован.

в. Матричный элемент зависит от угла рассеяния. Разумный вид этой зависимости (интерференционный множитель) дается функцией $\mathcal{G}(|\mathbf{k}' - \mathbf{k}|r)$ (см. фиг. 66), но не исключена возможность выражения и типа (5.6.22), равного константе для N -процессов и нулю для U -процессов¹⁾.

г. Среди всех выражений, полученных для интеграла рассеяния $\mathcal{J}_{q,p}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$, наибольшее доверие вызывает формула Бардина (5.7.13). Она не является точной, но имеет то преимущество, что зависит только от $(\mathbf{k}' - \mathbf{k})$.

д. В следующих главах мы будем записывать интеграл рассеяния просто в виде

$$\mathcal{J}_{q,p} = e_{q,p} \cdot (\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \mathcal{G}(|\mathbf{k}' - \mathbf{k}|), \quad (5.8.1)$$

где $\mathcal{G}(\mathbf{K})$ — величина (размерности энергии), зависящая от угла между векторами $\mathbf{k}$ и $\mathbf{k}'$.

Большинство расчетов выполнялось с неявной ориентацией на щелочные металлы. Как мы увидим далее, в этом случае формула Бардина, будучи использована для вычисления проводимости, не приводит к большой ошибке. Но как быть с другими металлами? Здесь чрезвычайно трудно сделать достоверные утверждения. Интерференционный множитель, например, может сильно измениться, если вектор $\mathbf{k}$ окажется вблизи границы зоны Бриллюэна, где аппроксимация плоских волн неприемлема. Вид волновых функций в таких случаях можно только угадывать.

Сделаем попытку получить некоторые сведения об интенсивности взаимодействия в различных классах металлов. Как мы видели в § 11 гл. II, плотность уровней $\mathcal{N}(\mathcal{E}_F)$ определяется непосредственно по измерению параметра удельной электронной теплоемкости γ . Член, связанный с перераспределением заряда, можно представить в виде

$$\frac{n}{\mathcal{N}'(\mathcal{E}_F)} = \frac{\frac{2}{3} \mathcal{E}_{\text{своб. эл.}}}{(\gamma / \gamma_{\text{своб. эл.}})}, \quad (5.8.2)$$

где $\mathcal{E}_{\text{своб. эл.}}$ — величина $\mathcal{E}_F$, вычисленная для гипотетической среды, содержащей n свободных электронов в единице объема. В § 12 гл. II были приведены различные экспериментальные оценки отношения наблюдаемой величины γ к величине $\gamma_{\text{своб. эл.}}$, вычисленной для той же гипотетической среды. Для первых трех групп периодической таблицы это отношение оказалось довольно близким к единице. Таким образом, следует ожидать, что интенсивность взаимодействия электрона с решеткой будет пропорциональна $\mathcal{E}_{\text{своб. эл.}}$; последняя величина в свою очередь пропорциональна $n^{2/3}$, согласно формуле (2.1.10). Отсюда следует, что интенсивность взаимодействия должна возрастать с увеличением числа валентных электронов.

Особый интерес и характерные трудности представляет случай переходных металлов. Как отмечалось в § 12 гл. II, плотность уровней в этих металлах очень высока. Даже если предположить большую величину n , включив в нее наряду с электронами s -оболочек также и все d -электроны, все равно отношение $n/\mathcal{N}'(\mathcal{E}_F)$ будет гораздо меньше, чем для типичных

¹⁾ В литературе произведение энергетического и интерференционного множителей обозначалось или как $2/3C$ (Зоммерфельд и Бете [617], Бардин [24], Зейтц [577]), или как C (Вильсон [672]). Вследствие этой неоднозначности и в силу того, что указанное произведение отнюдь не является константой, лучше избегать этих обозначений.

одновалентных металлов. В сущности, переводя несколько s -электронов на многочисленные, плотно расположенные d -уровни, можно получить любую степень экранирования, не изменяя заметно уровень Ферми.

Однако здесь, по-видимому, имеется компенсирующий фактор. Представим себе простую модель, в которой все s -электроны занимают группу уровней с плотностью $\mathcal{N}_s$, и пусть при однородной деформации Y их уровни энергии испытывают один и тот же постоянный сдвиг $\delta_{Yh}\mathcal{E}_s$. Аналогично пусть будут эквивалентны и все d -электроны; соответствующие параметры суть $\mathcal{N}_d$ и $\delta_{Yh}\mathcal{E}_d$. Индексы s и d заменяют символ k в формулах § 6 настоящей главы. Вместо (5.6.2) мы получим для среднего изменения уровня Ферми выражение

$$\overline{\delta_Y \mathcal{E}} = \frac{\mathcal{N}_s \delta_{Yh} \mathcal{E}_s + \mathcal{N}_d \delta_{Yh} \mathcal{E}_d}{N_s + N_d}. \quad (5.8.3)$$

Полагая $\mathcal{N}(\mathcal{E}_F) = \mathcal{N}_s + \mathcal{N}_d$ и повторяя прежние рассуждения касательно учета экранирования, найдем из (5.6.10) величину эффективного потенциала возмущения, действующего на s -электрон, в предельном случае длинных волн:

$$\begin{aligned} \delta \mathcal{E}_s &= \frac{n}{\mathcal{N}(\mathcal{E}_F)} + \delta_{Yh} \mathcal{E}_s - \overline{\delta_Y \mathcal{E}} + O(q^2) = \\ &= \frac{n}{\mathcal{N}(\mathcal{E}_F)} + \frac{\mathcal{N}_d}{\mathcal{N}_d + \mathcal{N}_s} (\delta_{Yh} \mathcal{E}_d - \delta_{Yh} \mathcal{E}_s). \end{aligned} \quad (5.8.4)$$

Поскольку $\mathcal{N}_d \gg \mathcal{N}_s$, в эффективном потенциале появляется дополнительный член (помимо члена, описывающего перераспределение заряда). Эта добавка примерно равна разности неэкранированных однородных потенциалов деформации d - и s -электронов. У различных атомов d -оболочки относительно изолированы друг от друга; следует ожидать, что величина $\delta_{Yh}\mathcal{E}_d$ довольно мала. Величина $\delta_{Yh}\mathcal{E}_s$, напротив, связана с электронами, распространяющимися по всей решетке наподобие плоских волн, так что она может достигать 1—2 эв на единицу относительного изменения объема, как и в случае (5.4.17).

Если эти соображения заслуживают доверия, следует ожидать преобладания $s \rightarrow s$ -рассеяния, так как ему соответствует наибольший энергетический множитель (5.8.4) и наибольший возможный интерференционный множитель, по крайней мере для малых углов рассеяния. Энергетический множитель для $s \rightarrow d$ -рассеяния будет равен среднему из величин $\delta \mathcal{E}_s$ и $\delta \mathcal{E}_d$, т. е. почти равен правой части (5.8.3), — только интеграл перекрытия для межзонных переходов, по-видимому, должен быть меньше. В случае $d \rightarrow d$ -рассеяния экранирование становится более эффективным, и энергия взаимодействия электрона с решеткой пропорционально уменьшается.

Логическая и математическая слабость этих рассуждений показывает, как много еще нам предстоит узнать о взаимодействии электронов с фононами в реальных металлах.

§ 9. Потенциал деформации в полупроводниках

Хотя мы имели в виду главным образом металлы, легко видоизменить теорию и на предмет применения к полупроводникам и изоляторам. Отличие состоит просто в том, что валентная зона заполнена, а зона проводимости пуста. Для экранирования нужны свободные носители, а их обычно так мало, что они не оказывают никакого влияния на взаимодействие элект-

ронов с фононами. Формально будем считать, что величины n и $\mathcal{N}(\mathcal{E}_F)$ равны нулю; вместе с ними, конечно, равен нулю и параметр экранирования φ . Остается только общее влияние деформации решетки на энергетические уровни электронов.

Здесь метод потенциала деформации приобретает достойное значение. Поскольку в полупроводниках носителей мало и энергия их невелика, при столкновениях электронов с фононами можно считать длины волн тех и других достаточно большими, так что условия применимости всех аппроксимаций хорошо выполняются. Данный метод, в сущности, представляет собой лишь применение теоремы об эффективной массе (см. § 9 гл. II). Детальное рассмотрение, обосновывающее использование потенциала деформации в теории полупроводников, принадлежит Бардину и Шокли [584]. Их статья была первой из работ, посвященных данному вопросу¹⁾.

Первоначально рассматривался только эффект объемного расширения, что приводило к возможности взаимодействия электронов лишь с продольными колебаниями решетки. По мере того как складывались представления о сложности зонной структуры в полупроводниках и о несферичности изоэнергетических поверхностей вблизи некоторых важных точек $\mathbf{k}$ -пространства, теория разрабатывалась далее. В работах Брукса [91], Думке [143], а также Херринга и Фогта [256] исследовалось влияние деформации сдвига. В § 6 настоящей главы этот эффект уже рассматривался нами применительно к металлам. Суть дела состоит в том, что кубическая симметрия накладывает жесткие ограничения на выбор формы потенциала взаимодействия. Дабы учесть чисто сдвиговые деформации, к члену, связанному с изменением объема, можно добавить только выражение типа (5.6.20). В обозначениях Брукса полный потенциал деформации имеет вид

$$\delta\mathcal{E} = \mathcal{E}_1\Delta + \mathcal{E}_2\left\{\hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{Y} \cdot \hat{\mathbf{k}} - \frac{1}{3}\Delta\right\}, \quad (5.9.1)$$

где $\hat{\mathbf{k}}$ — единичный вектор, параллельный волновому вектору носителя тока. В Ge или Si носители n -типа сосредоточены в эллипсоидах, расположенных вдоль осей симметрии, и вектор $\hat{\mathbf{k}}$, в сущности, указывает направление оси такого эллипсоида. В материалах p -типа дырочные зоны характеризуются различными эффективными массами и величины $\mathcal{E}_2$ для них могут быть различными (в действительности они должны быть равными по абсолютной величине, но с противоположными знаками).

Предварительную попытку формально вычислить потенциалы деформации для кристаллов со структурой алмаза предпринял Парментер [491]. Однако в настоящее время коэффициенты $\mathcal{E}_1$ и $\mathcal{E}_2$ для обоих видов носителей рассматриваются как параметры, подлежащие определению из данных по подвижности. С этим мы встретимся в гл. X. Следует, однако, заметить, что потенциалы $\mathcal{E}_1$ для дырок и электронов должны быть связаны простым соотношением. Поскольку носители обоих типов занимают состояния вблизи границ запрещенной зоны, разница в изменении их энергий при изменении объема ячейки должна быть равна изменению ширины самой запрещенной зоны:

$$\mathcal{E}_{1(\text{электроны})} - \mathcal{E}_{1(\text{дырки})} = \frac{\partial \mathcal{E}_G}{\partial \Delta}. \quad (5.9.2)$$

¹⁾ До Бардина и Шокли аналогичные результаты были получены в работе [2*].—
Прим. ред.

Последнюю величину можно определить различными способами, например по влиянию давления на собственную проводимость кристалла. Оценки Бардина и Шокли [24] дают для изменения ширины запрещенной зоны на единицу относительного изменения объема следующие величины: -30 эв для Si и -5 эв для Ge. Эти данные, однако, не вполне надежны. Эффекты деформации сдвига будут рассмотрены в § 8 гл. X при изучении пьезопротивления.

§ 10. Взаимодействие носителей с оптическими колебаниями

До сих пор мы ограничивались рассмотрением главным образом акустических колебаний, потому что они могут возбуждаться в любом твердом теле. В типичных полупроводниках со структурой типа алмаза или цинковой обманки на элементарную ячейку приходится два неэквивалентных атома. Движению этих атомов друг относительно друга соответствуют оптические колебания. Необходимо учитывать возможность рассеяния носителей и на таких колебаниях.

Общие формулы § 3 настоящей главы, разумеется, остаются справедливыми и в этом случае. Суммирование по базисным векторам в формуле (5.3.4) следует теперь сохранить, в результате чего определение интеграла рассеяния (5.3.6) несколько изменится:

$$\mathcal{J}_{q,p}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \sum_{\mathbf{b}} \left(\frac{\bar{m}}{m_b} \right)^{1/2} \mathbf{e}_{q,b,p} \cdot \int \psi_{\mathbf{k}}^* \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial \mathbf{r}_{l,b}} \psi_{\mathbf{k}'} d\mathbf{r}. \quad (5.10.1)$$

Правила отбора для квазиимпульса должны по-прежнему оставаться в силе.

Из формулы (5.10.1) можно извлечь полезный вывод. Предположим, что смещение каждого атома элементарной ячейки на одну и ту же величину дает одинаковый эффект рассеяния. Так обстояло бы дело, например, в модели жестких ионов со сферически симметричным потенциалом каждого атома. Если еще массы ионов одинаковы, то выражение (5.10.1) будет пропорционально сумме $\sum_{\mathbf{b}} \mathbf{e}_{q,b,p}$. Сравнивая это с формулой (1.6.14) и при-

нимая во внимание, что векторы поляризации акустических колебаний примерно одинаковы для всех атомов в элементарной ячейке, видим, что сумма должна обратиться в нуль. Иными словами, противоположно направленные смещения различных ионов в элементарной ячейке взаимно компенсируются, а рассеяние исчезает. Чтобы энергия взаимодействия таких колебаний с электронами оказалась отличной от нуля, надо учесть неэквивалентность полей разных ионов ячейки.

Не удивительно поэтому, что вычисление интенсивности взаимодействия продвинулось пока не слишком далеко. Ряд соображений вытекает из симметрии кристалла. Следуя работе Зейтца [578], будем исходить из модели деформируемых ионов. Пусть в кристалле имеется возмущение с малой длиной волны, причем смещение в точке $\mathbf{r}$ пропорционально $\mathbf{e}_{q,p} \exp[i(\mathbf{q} + \mathbf{g}) \cdot \mathbf{r}]$. В точках, соответствующих узлам решетки, это выражение хорошо аппроксимирует движение, связанное с оптическими колебаниями. Здесь $\mathbf{q}$ — приведенный волновой вектор этого колебания, а $\mathbf{g}$ — один из наименьших ненулевых векторов обратной решетки. Повторяя рассуждения § 5 настоящей главы, получаем

$$\begin{aligned} \mathcal{J}_{q,p}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') &= \mathbf{e}_{q,p} \cdot \int \psi_{\mathbf{k}}^* e^{i(\mathbf{q} + \mathbf{g}) \cdot \mathbf{r}} \nabla \mathcal{U} \psi_{\mathbf{k}'} d\mathbf{r} = \\ &= \mathbf{e}_{q,p} \cdot \int u_{\mathbf{k}}^* u_{\mathbf{k}'} e^{i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}} \nabla \mathcal{U} d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (5.10.2)$$

Тот факт, что элементарная ячейка алмаза обладает центром симметрии, позволяет представить выражение (5.10.2) в виде суммы двух одинаковых интегралов, каждый из которых берется по объему многогранника, окружающего один из атомов. Отсюда удалось извлечь лишь качественные сведения. Используя теорию групп, можно изучить свойства симметрии различных множителей, входящих в подынтегральное выражение в формуле (5.10.2). Согласно Харрисону [238], оптические колебания всегда дают в рассеяние вклад «нулевого порядка». Это значит, что в отличие от матричных элементов рассеяния для акустических колебаний функция $\mathcal{J}_{q,p}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ для оптических ветвей спектра не пропорциональна $|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|$ для малых величин вектора рассеяния. Этот результат не зависит от расположения и степени вырождения максимумов и минимумов в зонах. В зонных структурах с несколькими минимумами связь электрона с решеткой зависит от поляризации колебания по отношению к осям симметрии, вдоль которых расположены минимумы. Харрисон утверждает, что матричный элемент рассеяния оптическими фононами относительно велик как в Ge, так и в Si, однако точная величина его не вычислена.

Здесь удобно упомянуть еще об одном типе процессов, которые могут происходить при рассеянии носителей тока в полупроводниках. Это — *многофононные процессы*, введенные в рассмотрение Энцем [152]¹⁾. При разложении энергии электрона в ряд по смещениям с точностью до более высоких степеней получаются члены вида

$$p_i \cdot \frac{\partial^2 \mathcal{U}}{\partial p_i \partial p_i} \cdot p_i, \quad p_i p_i p_i : \frac{\partial^3 \mathcal{U}}{\partial p_i \partial p_i \partial p_i} \quad \text{и т.д.} \quad (5.10.3)$$

Выражая их через амплитуды нормальных колебаний и вводя операторы рождения и уничтожения фононов, мы получаем матричные элементы, соответствующие рождению и (или) уничтожению двух, трех или более фононов при рассеянии электрона. Формальное написание их не представляет труда, но, к сожалению, о высших производных функции $\mathcal{U}$ известно еще меньше, чем об ее градиенте. При рассмотрении многофононных процессов необходимо также учитывать последовательные виртуальные однофононные переходы, соответствующие членам высших порядков теории возмущений. Соображения, высказанные в § 5 настоящей главы в связи с аналогичной проблемой при рассеянии фононов на фононах, в равной мере применимы и здесь.

§ 11. Взаимодействие с поляризационными колебаниями

Необходимо еще рассмотреть взаимодействие электронов с колебаниями, приводящими к электрической поляризации кристалла. Особенно важную роль они играют в ионных кристаллах, где оптические колебания, связанные с противоположно направленным движением ионов разного знака, должны вызывать значительные поляризационные поля.

Полная теория движения электрона в зоне проводимости ионного кристалла является чрезвычайно сложной и недостаточно разработанной. Однако исходные положения теории довольно просты и дают возможность получить разумные величины для вероятностей перехода элементарными методами. С дальнейшим усовершенствованием теории можно познакомиться по обзорным статьям Фрëлиха [182] и Олкока [10]²⁾.

¹⁾ См. также [3*]. — *Прим. ред.*

²⁾ Теория движения электронов в полярных кристаллах была развита в основном в работах советских ученых — С. И. Пекара и его школы [4*], Н. Н. Боголюбова [5*], С. В. Тябликова [6*]. — *Прим. ред.*

Предположим, во-первых, что кристаллическая решетка представляет собой континуум, характеризуемый *поляризацией* $\mathbf{P}(\mathbf{r})$ в каждой точке $\mathbf{r}$. Эту величину можно представить в виде суммы двух частей. Одна из них, $\mathbf{P}_0(\mathbf{r})$, пропорциональна приложенному полю и практически не зависит от частоты (по крайней мере до области ультрафиолетового поглощения). Другая часть, $\mathbf{P}_{ir}(\mathbf{r})$, обусловлена относительными смещениями ионов в решетке и, следовательно, удовлетворяет динамическому уравнению вида

$$\ddot{\mathbf{P}}_{ir}(\mathbf{r}) + \omega^2 \mathbf{P}_{ir}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\gamma} \mathbf{D}(\mathbf{r}), \quad (5.11.1)$$

где γ — постоянная, а $\mathbf{D}(\mathbf{r})$ — *электрическая индукция*, вызванная внешним электрическим полем.

Рассматривая полную поляризацию в полях с частотой, много большей и много меньшей ω , легко показать, что

$$\frac{1}{\gamma_i} = \frac{\omega^2}{4\pi} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon} \right). \quad (5.11.2)$$

Здесь ϵ — *статическая диэлектрическая проницаемость*, а ϵ_∞ — *диэлектрическая проницаемость в области высоких частот (квадрат показателя преломления)*. Рассмотрение основывается на том (см. Фрёлих [182]), что при частотах, превышающих ω , поляризация $\mathbf{P}_{ir}$ не успевает следовать за полем и потому не дает вклада в наблюдаемую диэлектрическую проницаемость.

В двух последних равенствах все величины непосредственно наблюдаемы, кроме частоты ω . Последняя представляет частоту продольных оптических колебаний решетки. Довольно длинным но, в сущности, элементарным способом можно показать (Фрёлих [181]), что

$$\omega = \left(\frac{\epsilon}{\epsilon_\infty} \right)^{1/2} \omega_r, \quad (5.11.3)$$

где ω_r — частота *остаточных лучей*. Различие между величинами ω и ω_r вызвано тем обстоятельством, что внешнее электромагнитное поле сильнее взаимодействует с поперечными колебаниями решетки, чем с продольными, тогда как на распределение зарядов в решетке влияют только последние.

Классическое выражение для электростатической энергии, связанной со статической индукцией в среде $\mathbf{D}(\mathbf{r})$, имеет вид

$$\mathcal{H}_{\text{int}} = - \int \mathbf{D}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (5.11.4)$$

Уравнение движения (5.11.1) для поляризации $\mathbf{P}$, очевидно, можно получить из следующего полного гамильтониана:

$$\mathcal{H} = \int \left\{ \frac{1}{2} \gamma (\dot{\mathbf{P}}_{ir}^2 + \omega^2 \mathbf{P}_{ir}^2) - \mathbf{D}_i \mathbf{P} \right\} d\mathbf{r}. \quad (5.11.5)$$

В статическом случае отсюда получается правильное значение энергии. При выводе уравнения (5.11.1) в качестве обобщенного импульса, канонически сопряженного с $\mathbf{P}_{ir}$, следует выбрать величину $\gamma \dot{\mathbf{P}}_{ir}$ и затем использовать стандартные вариационные уравнения для классического поля. Эти же канонически сопряженные переменные дают и естественную основу для квантования. Надо лишь считать их операторами со следующи-

ми правилами перестановки:

$$[P_{ir}(\mathbf{r}), \gamma \dot{P}_{ir}(\mathbf{r}')] = i\hbar I \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (5.11.6)$$

Как и всюду в этой книге, перейдем к более удобному фурье-представлению. По причинам, изложенным в гл. I, положим

$$\begin{aligned} P_{ir}(\mathbf{r}) &= \left(\frac{\hbar}{2\gamma\omega V} \right)^{1/2} \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{u} \{ e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} a_{\mathbf{q}} + e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} a_{\mathbf{q}}^* \}, \\ \dot{P}_{ir}(\mathbf{r}) &= i \left(\frac{\hbar\omega}{2\gamma V} \right)^{1/2} \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{u} \{ e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} a_{\mathbf{q}} - e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} a_{\mathbf{q}}^* \}. \end{aligned} \quad (5.11.7)$$

Выбрав вектор $\mathbf{u}$ параллельным направлению распространения, мы тем самым ограничиваемся рассмотрением лишь интересующих нас продольных колебаний. Пользуясь соотношением (5.11.6), получаем выражение для гамильтониана поля без учета взаимодействия

$$\mathcal{H}_0 = \frac{1}{2} \hbar\omega \sum_{\mathbf{q}} (a_{\mathbf{q}}^* a_{\mathbf{q}} + a_{\mathbf{q}} a_{\mathbf{q}}^*). \quad (5.11.8)$$

Правила перестановки при этом преобразуются к виду, обычному для операторов вторичного квантования $a_{\mathbf{q}}$ и $a_{\mathbf{q}}^*$ ($a_{\mathbf{q}}^*$ — оператор рождения, $a_{\mathbf{q}}$ — оператор уничтожения поляризационного фона).

Предположим теперь, что электрическая индукция $\mathbf{D}$ вызвана электроном, расположенным в точке $\mathbf{r}$. Обычно энергию электростатического взаимодействия не пишут в специальном виде (5.11.4), а вычисляют потенциал φ из уравнения

$$4\pi P_{ir} = \nabla\varphi \quad (5.11.9)$$

и записывают $\mathcal{H}_{\text{int}}$ в эквивалентной форме $e\varphi(\mathbf{r})$. Представляя функцию P_{ir} в виде (5.11.7), легко получить решение уравнения (5.11.9). Таким образом, электрон в сплошной среде описывается гамильтонианом

$$\mathcal{H}_{\text{int}} = 4\pi i \left(\frac{e^2 \hbar}{2\gamma\omega V} \right)^{1/2} \sum_{\mathbf{q}} \frac{1}{q} (a_{\mathbf{q}}^* e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} - a_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}). \quad (5.11.10)$$

Добавим к гамильтониану (5.11.8) выражение (5.11.10) и оператор кинетической энергии электронов. Теперь мы готовы к обсуждению интереснейшего вопроса об энергетическом спектре системы, состоящей из электрона и поляризационных фононов. По сути дела, мы имеем здесь задачу о частице, сильно взаимодействующей со скалярным полем, что дает прекрасную возможность использования изящной техники общей теории поля. Обзор этих методов дан в статьях Фрёлиха и Олкока¹⁾. В результате мы приходим к следующим представлениям: электрон увлекает за собой фоновое поле, образуя новую сложную частицу — *полярон*. Эффективная масса полярона больше, чем у «голого» электрона, а энергия основного состояния — ниже. Величина этих поправок зависит от интенсивности электрон-фононного взаимодействия. Безразмерная константа связи определяется равенством

$$\alpha = e^2 \left(\frac{1}{\epsilon_{\infty}} - \frac{1}{\epsilon} \right) \left(\frac{m}{2\omega\hbar^2} \right)^{1/2}. \quad (5.11.11)$$

¹⁾ См. примечание на стр. 195. — Прим. ред.

В случае малых α теория возмущений дает для эффективной массы полярона значение

$$m^* = m \left(1 + \frac{1}{6} \alpha \right). \quad (5.11.12)$$

Такое взаимодействие называют слабым. Электрон в этом случае способен возбудить лишь несколько квантов поляризационных колебаний. Согласно формуле (5.11.11), слабая связь осуществляется при высоких собственных частотах решетки ω . Назовем этот предельный случай *динамическим*, поскольку решетка здесь успевает следовать за движением электрона и приспосабливается к полю электрона достаточно быстро. В результате поляризации среды на любом расстоянии от электрона вне области квантовых эффектов равна своему электростатическому значению.

Когда параметр α велик, электрон, напротив, вынужден следовать за более медленными изменениями поляризации решетки. Благодаря взаимодействию с нулевыми колебаниями он будет испытывать беспорядочное «флуктуационное» движение, и влияние его распространится на довольно большой объем. При попытке сдвинуть электрон путем какого-либо внешнего воздействия окажется, что эффективная масса его сильно возросла, ибо ионы, попавшие в сферу его влияния, намного увеличат его инерционность. Для этого *адиабатического*, или *статического*, предельного случая теория дает

$$\frac{m^*}{m} = 0,0200\alpha^4. \quad (5.11.13)$$

Это отношение резко возрастает с увеличением константы связи. В случаях, промежуточных между двумя предельными, точной формулы не получено, но предполагается, что переход от одного режима к другому происходит достаточно плавно. К сожалению, экспериментальных фактов на этот счет почти не имеется, хотя для типичных ионных кристаллов величина константы α лежит вблизи 6, что, возможно, попадает в переходную область.

Наибольший интерес для нас представляет подвижность полярона, зависящая от вероятности его рассеяния фононами. Из формулы (5.11.10) следует, что матричный элемент рассеяния *голого* электрона поляризационным фононом есть

$$\langle \psi_{\mathbf{k}q} | \mathcal{H}_{\text{int}} | n_{\mathbf{q}} - 1, \psi_{\mathbf{k}'} \rangle = -4\pi i \left(\frac{e^2 \hbar}{2\gamma \omega V} \right)^{1/2} \frac{1}{q} n_{\mathbf{q}}^{1/2}. \quad (5.11.14)$$

Формула (5.11.14) отвечает процессу уничтожения одного кванта оптической ветви при сохранении энергии и волнового вектора. При вычислении вероятности перехода можно было бы исходить из этого выражения в рамках нестационарной теории возмущений. При этом не учитывается всегда присутствующее стационарное возмущение, в результате которого электрон «одевается» облаком фононов. Такой метод использовался для вычисления подвижности Фрелихом и Моттом [185], а также Говартом и Зондгеймером [268]; мы вернемся к нему в § 5 гл. X. Эту аппроксимацию довольно трудно обосновать формально, хотя она и дает хорошие результаты¹⁾.

Более удовлетворительным в принципе является рассмотрение рассеяния не как единичного акта поглощения фонона, а как двойного процесса, на первой стадии которого происходит виртуальное поглощение фонона, а на второй — фонон вновь испускается, причем на каждой стадии в отдельности сохранение энергии необязательно. Иначе говоря, мы прини-

¹⁾ Теория рассеяния с учетом поляронного эффекта развивалась в работах [7*, 10*]. — *Прим. ред.*

маем во внимание здесь, что время жизни электрона в возбужденном состоянии, в которое он попал, получив большую энергию $\hbar\omega$, чрезвычайно мало. Поэтому фотон может быть испущен (в другом направлении) прежде, чем электрон «осознает», какова его энергия. Таковы физические основы вычислений, выполненных Лоу и Пайнсом [409]. В них использован, однако, столь сложный математический аппарат, что привести его в рамках данной книги невозможно. Аналогичная теория была развита Шульцем (частное сообщение)¹⁾. Так как результаты получены непосредственно в виде подвижности электронов, отложим их рассмотрение до § 5 гл. X.

§ 12. Пределы применимости адиабатического приближения

На протяжении данной главы мы неизменно рассматривали взаимодействие электронов с фононами в рамках адиабатического приближения и теории возмущений. В § 2 настоящей главы было вкратце высказано одно интуитивное возражение против этих аппроксимаций. Там говорилось, что нельзя быть уверенным в законности адиабатического приближения, если период колебаний решетки больше или сравним со временем релаксации электрона, т. е., грубо говоря, если не соблюдается неравенство

$$\frac{\hbar}{kT} < \tau. \quad (5.12.1)$$

Еще на одно ограничение применимости метода, требующего соблюдения того же критерия (5.12.1), впервые обратил внимание Пайерлс [510]. Дело в том, что нельзя пользоваться теорией возмущений при вычислении вероятностей переходов между состояниями с очень малыми временами жизни и, значит, с большой неопределенностью в энергии. Так, если τ есть среднее время жизни электрона в одном из состояний, то ширина соответствующего уровня будет порядка $\hbar/\tau$. Мы должны потребовать, чтобы она была меньше kT — полной толщины «теплового» слоя на поверхности Ферми. При нарушении условия (5.12.1) кинетическое уравнение становится неприменимым, ибо оно основано на детальном рассмотрении функции распределения в пределах теплового слоя и предполагает энергию электрона точно определенной²⁾.

Как уже было замечено, неравенство (5.12.1) для типичных металлов выполняется не слишком хорошо. В связи с этим возникает серьезная формальная проблема, которая, собственно, еще не решена. По-видимому, следует искать новый путь построения теории явлений переноса, где не требовалось бы выполнения условий применимости теории возмущений³⁾. В настоящее время попытки построения теории ведутся в направлении использования *матрицы плотности*. Описание и обсуждение этих методов увело бы нас слишком далеко (см., например, Кон и Латтинджер [356, 357], Кубо [372]). Упрощенный подход, принятый в данной книге, кажется нам оправданным, за исключением отдельных специальных случаев.

¹⁾ Читатель найдет полный обзор этих теорий в работе Шульца «Взаимодействие электрона с решеткой в полярных кристаллах» под рубрикой «Технический отчет № 9», август, 1956. Она не была опубликована, хотя ею пользовались исследовательские группы Массачусетского института, занимающиеся вопросами физики твердого тела и теории молекул.

²⁾ Как показали исследования последнего времени [8*], результаты кинетического уравнения в применении к металлам фактически справедливы, коль скоро $\hbar/kT \ll \tau$. Этот критерий является гораздо менее жестким, чем (5.12.1). — *Прим. ред.*

В известной мере он обосновывается рассуждением Ландау (Пайерлс [510, 512]), в котором дается другой критерий применимости теории

$$\frac{\hbar}{\mathcal{E}_F} < \tau, \quad (5.12.2)$$

где уровень $\mathcal{E}_F$ отсчитывается, скажем, от ближайшей границы зоны. И действительно, Ван Виринген [647], вычисляя высшие приближения теории возмущений, нашел поправочные члены только порядка $\hbar/(\tau\mathcal{E}_F)$ ¹⁾. Для типичных металлов условие (5.12.2) легко выполняется.

Чтобы убедиться в этом, умножим соотношение (5.12.2) на фермиевскую скорость v_F . Введем *длину свободного пробега* электрона, находящегося на поверхности Ферми

$$\Lambda_e = v_F \tau, \quad (5.12.3)$$

и обозначим через k модуль его волнового вектора. Опуская множитель 2, получаем критерий справедливости обычной теории

$$1 < k\Lambda_e. \quad (5.12.4)$$

Другими словами, *длина свободного пробега электрона должна быть больше длины его волны*. В самом деле, для того чтобы можно было говорить о длине волны, волновая функция электрона, естественно, должна совершить хотя бы одно полное колебание.

Подобная форма критерия напоминает трудности, с которыми мы столкнулись в § 8 гл. III при рассмотрении взаимодействия между длинноволновыми фононами и другими фононами с малой длиной свободного пробега. Там оказалось невозможным установить подходящие условия интерференции для квазиимпульсов в процессе рассеяния и не удалось рассмотреть такой процесс, как последовательность отдельных актов рассеяния, претерпеваемых независимыми колебаниями решетки. Это наводит на мысль, что условие вида (5.12.4) должно выполняться для *всех* волновых векторов, в том числе и для волнового вектора фонона q . Поэтому, хотя условие Ландау — Пайерлса (5.12.2) легко выполнимо, необходимо добавить к нему еще неравенство

$$1 < q\Lambda_e, \quad (5.12.5)$$

т. е. *длина волны фонона не должна превышать длины свободного пробега электрона, который на нем рассеивается*.

Существенно ли это условие? При рассмотрении явлений, представляющих для нас наибольший интерес, например электропроводности, мы изучаем поведение одного электрона, который рассеивается фононами, и вычисляем вероятности перехода между различными электронными состояниями. Для типичных фононов с энергией kT при температуре T условие (5.12.5) будет выглядеть следующим образом:

$$\frac{s}{v_F} \frac{\hbar}{kT} < \tau, \quad (5.12.6)$$

где s — скорость звука. Поскольку условие (5.12.1) если и нарушено, то не слишком сильно, а отношение s/v_F порядка 10^{-3} , критерий (5.12.6) не внушает беспокойства. То обстоятельство, что неравенство (5.12.5) не выполняется для длинноволновых фононов, несущественно, ибо они не дают

¹⁾ См. примечание на стр. 199.— *Прим. ред.*

значительного вклада в полное рассеяние электрона. Короче говоря, колебания решетки не могут затормозить электрон на протяжении одной длины волны — взаимодействие слишком слабо.

Возможен и другой подход к вычислению проводимости при рассеянии носителей на колебаниях решетки («решеточной» проводимости). Выберем один фонон и проследим за его рассеянием на электронах. Коль скоро длина волны этого фонона очень велика, легко может случиться, что длина свободного пробега электронов уже мала вследствие рассеяния их другими фононами или примесями в металле. Условие (5.12.5) тогда будет до некоторой степени нарушено.

Непосредственная трудность, вытекающая отсюда, состоит в том, что адиабатическое приближение становится неприменимым. Действительно, мы постулировали, что электронные волновые функции могут приспособиваться к движению ионов, увеличивая плотность отрицательного заряда в местах сжатия, выравнивая уровень Ферми там, где он изменился, и т. д. Все это перестает соответствовать действительности, если электронные волны когерентны лишь на расстояниях, малых по сравнению с характерными размерами искажений решетки. Точно пока не установлено, должен ли электрон оставаться в одном и том же состоянии за время нескольких осцилляций ионов; однако, безусловно, существенно, чтобы длина свободного пробега его превышала длину волны фононов.

Подойдем теперь к вопросу с другой стороны и посмотрим, чего можно ожидать в предельном случае самых длинных волн. Физическая картина в этом случае снова совершенно ясна. Электронный газ будет находиться в состоянии, близком к состоянию локального термодинамического равновесия. Он будет медленно следовать за сжатием или сдвигом решетки со скоростью, определяемой макроскопическими коэффициентами — типа вязкости, теплопроводности и т. д. Способ описания подобных процессов дан Зинером [684] в теории термоупругого внутреннего трения, где рассматривается фонон-фононное взаимодействие в том же предельном случае. Можно назвать это состояние режимом релаксации, поскольку оно управляется необратимыми «статистическими» процессами, а не непосредственно динамикой консервативных систем или квантовой механикой. Экспериментально систему в таких условиях легко изучать, измеряя затухание ультразвуковых волн в твердом теле. В случае металлов, работая при достаточно низких температурах и на максимально высоких частотах (Беммель [75], Маккиннон [430]), можно даже попасть в область, где справедливо неравенство (5.12.5). Таким образом, опыт позволяет попасть на границу между областями применимости обеих аппроксимаций и пересечь ее в любом направлении.

Расчет в рамках теории возмущений оказался несостоятельным; можно, однако, подойти к решению проблемы с другой стороны, отправляясь от модели, подходящей на первый взгляд только для режима релаксации. Тем не менее при этом получается формула, справедливая во всей переходной области. Вывод ее принадлежит Пиппарду [523], а значение далеко выходит за рамки результатов, непосредственно относящихся к затуханию ультразвука в металлах: она подтверждает критерий справедливости адиабатического приближения (5.12.5). Метод Пиппарда сильно отличается от тех, с которыми мы уже знакомы, и поэтому заслуживает детального разбора.

Подход Пиппарда в принципе можно было бы назвать *кинетическим*. Волна колебаний решетки, распространяясь в твердом теле, вызывает изменение электрических сил, действующих на электрон. Например, в местах сжатия решетки избыток положительного заряда ионов будет втягивать электрон. Кроме того, будут существовать эффекты релаксации.

стремящиеся поддерживать электрон в статистическом равновесии с его локальным окружением. Однако все электроны на поверхности Ферми (а только их мы и должны рассматривать явно) движутся со скоростью v_F , значительно превышающей скорость звука. Можно ожидать, что типичный электрон, пройдя через множество разнообразных полей, в среднем испытывает лишь малое воздействие. Если, однако, длина свободного пробега его невелика, то он не охватит достаточного количества волн решетки, и средний эффект не будет мал, — произойдет релаксация. С другой стороны, при достаточно большой длине свободного пробега электрон может двигаться под таким углом к направлению распространения волны, что все время будет оставаться с ней в фазе. Это есть эффект «автофазировки», представляющий собой кинематическое описание прежних формальных условий сохранения энергии и квазиимпульса при взаимодействии электронов с фононами. Электрон забирает у волны заметную энергию и рассеивается фононом.

Обратимся к математическому рассмотрению задачи. Пусть имеется бегущая волна; соответствующий ей вектор смещения решетки в точке $\mathbf{r}$ есть

$$\mathbf{p} = p_0 \exp \{i\mathbf{q}(\mathbf{r} - \mathbf{v}t)\}. \quad (5.12.7)$$

С этой же волной связан ряд других физических величин: скорость ионов $\mathbf{u}$, изменение плотности электронов δn , напряженность электрического поля $\mathbf{E}$, плотность тока $\mathbf{J}$ и т. д. Все они изменяются по тому же закону (5.12.7); соответственно вычисление их частных производных по времени сводится к умножению на $i\mathbf{v}$, а составление градиента — к умножению на $-i\mathbf{q}$. Для простоты будем рассматривать только свободные электроны на поверхности Ферми.

Прежде всего нужно задаться какой-либо моделью процесса релаксации, регулирующего распределение электронов. Допустим, что этот процесс (рассеяние на примеси, на фононах и т. д.) приводит к уменьшению разности между скоростью электрона $\mathbf{v}$ и локальной равновесной фермиевской скоростью $\mathbf{v}_{F,eq}$. Иначе говоря, введем время релаксации τ по формуле

$$\left. \frac{d\mathbf{v}}{dt} \right]_{rel} = \frac{\mathbf{v}_{F,eq} - \mathbf{v}}{\tau} = -\frac{\delta \mathbf{v}_{eq}}{\tau}. \quad (5.12.8)$$

Заметим, что величина $\mathbf{v}_{F,eq}$ не совпадает с фермиевской скоростью этого электрона $\mathbf{v}_F$ в невозмущенном металле. При вычислении $\mathbf{v}_{F,eq}$ надо принять во внимание как избыток плотности электронов δn , обеспечивающий сохранение нейтральности, так и факт перемещения всей решетки со скоростью $\mathbf{u}$. Таким образом, локальной поверхности Ферми соответствует скорость

$$\mathbf{v}_{F,eq} = \mathbf{v}_F \left(1 + \frac{1}{3} \frac{\delta n}{n} \right) + \mathbf{u}. \quad (5.12.9)$$

Такое описание механизма рассеяния является откровенно эвристическим и оправдывается только тем, что зачастую процессы рассеяния действительно приводят в среднем к релаксации скорости по закону (5.12.8) (см. гл. VII).

Под влиянием электрического поля $\mathbf{E}$ скорость электрона будет изменяться во времени по закону

$$\left. \frac{d\mathbf{v}}{dt} \right]_E = \frac{e\mathbf{E}}{m}. \quad (5.12.10)$$

Такие поля неизбежно возникают при любом сколь угодно малом нарушении нейтральности, связанном с относительным перемещением электронов и ионов.

Проследим теперь за движением отдельного электрона с абсолютной скоростью $\mathbf{v}$. Находясь на поверхности Ферми, он должен обладать значительной средней скоростью $\mathbf{v}_F$, на которую накладывается небольшая переменная составляющая $\delta\mathbf{v}$. Последняя должна перемещаться вместе с волной решетки, изменяясь по закону (5.12.7). Составим уравнение движения для $\mathbf{v}$. Чтобы написать правильное выражение для полной производной, необходимо учесть, что средняя скорость $\mathbf{v}_F$ велика по сравнению с ее изменениями в переменных полях. Таким образом,

$$\frac{d}{dt} \mathbf{v}(\mathbf{r}, t) = \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial t} \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial \mathbf{r}} \approx \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \mathbf{v}_F \cdot \nabla \mathbf{v} = i(\mathbf{v} - \mathbf{v}_F \cdot \mathbf{q}) \delta \mathbf{v}. \quad (5.12.11)$$

Отсюда явствует, что небольшие силы могут вызвать значительную модуляцию скорости, если ее составляющая вдоль направления распространения волны примерно равна скорости звука. Это есть условие *резонанса*. Оно соответствует условиям сохранения при элементарных актах электрон-фононного рассеяния, в чем можно убедиться, предположив, что суммарный импульс системы сохраняется, и написав уравнение баланса энергии [например, (5.3.8)] в виде

$$0 = \hbar \mathbf{v} + \mathcal{E}_{\mathbf{k}} - \mathcal{E}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} \approx \hbar \mathbf{v} - \mathbf{q} \cdot \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \mathbf{k}} = \hbar(\mathbf{v} - \mathbf{v} \cdot \mathbf{q}). \quad (5.12.12)$$

Полное изменение скорости (5.12.11) равно сумме выражений (5.12.8) и (5.12.10). Отсюда получаем

$$\begin{aligned} \delta \mathbf{v} = \left\{ \frac{\mathbf{v}_F \cdot \mathbf{e} \mathbf{q} - \mathbf{v}_F \cdot \delta \mathbf{v}}{\tau} + \frac{e\mathbf{E}}{m} \right\} \left(i(\mathbf{v} - \mathbf{v}_F \cdot \mathbf{q}) \right)^{-1} = \\ = \frac{(e\tau/m)\mathbf{E} + (\delta n/3n)\mathbf{v}_F + \mathbf{u}}{1 + i\mathbf{v}\tau - i\mathbf{v}_F \cdot \mathbf{q}}. \end{aligned} \quad (5.12.13)$$

Это есть дополнительная (к $\mathbf{v}_F$) скорость, приобретаемая электроном в некоторой точке среды. Она характеризует степень действительного отклонения поверхности Ферми от сферической в сторону формы, определяемой равенством (5.12.9).

Чтобы продвинуться дальше, необходимо получить соотношение между неизвестными величинами δn и $\mathbf{E}$. Это нетрудно сделать, вычислив плотность тока электронов $\mathbf{J}_e$ тремя различными способами.

1. То обстоятельство, что поверхность Ферми не центрирована более относительно начала координат в пространстве скоростей, эквивалентно существованию отличного от нуля суммарного потока электронов. Он вычисляется путем суммирования по всем электронным состояниям. Простые преобразования дают

$$\mathbf{J}_e = \frac{3}{4\pi} ne \int \delta \mathbf{v} \cdot \mathbf{n} n d\Omega, \quad (5.12.14)$$

где $\mathbf{n}$ — единичный вектор в направлении $\mathbf{v}_F$, лежащий в телесном угле $d\Omega$.

2. Избыточная плотность заряда δne , движущаяся по решетке вместе с волной со скоростью звука, создает плотность тока

$$\mathbf{J}_e = \delta ne \frac{\mathbf{v}}{q}. \quad (5.12.15)$$

3. Для поддержания локальной нейтральности ток электронов должен быть равен по величине и противоположно направлен току ионов, движущихся со скоростью u . Если концентрация ионов есть n , то

$$J_e = -J_i = neu. \quad (5.12.16)$$

Правые части равенств (5.12.15) и (5.12.16) не обязаны точно совпадать (некоторое различие даже необходимо для создания поля E). Однако возникающая в связи с этим ошибка по порядку величины такова (см. § 6 настоящей главы), что ею можно пренебречь для фононов с разумно большой длиной волны. Мы рассматривали здесь только продольные волны, но легко провести вычисления и для поперечно поляризованных фононов. В этом случае не возникает сгустков электронов, а электрические токи и поля связаны друг с другом индуктивно, посредством уравнений Максвелла. Вместо формул (5.12.15) и (5.12.16) имеем равенство

$$\nabla^2 E = -q^2 E = 4\pi(\dot{J}_e + \dot{J}_i) = 4\pi i\nu(J_e - neu). \quad (5.12.17)$$

Эти уравнения определяют добавку к скорости δv как функцию u . Нас же интересует величина δv_{eq} — разность между действительной скоростью электрона и $v_{F,eq}$, характеризующая отклонение поверхности Ферми от ее локальной равновесной формы. Энергия электронов с избыточной скоростью δv_{eq} вследствие релаксации превращается в тепло, согласно равенству (5.12.8). Таким образом, энергия, теряемая каждым электроном, равна

$$m\mathbf{v} \cdot \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \frac{m\mathbf{v}_F \cdot \delta \mathbf{v}_{eq}}{\tau}. \quad (5.12.18)$$

Суммируя по всем избыточным электронам и усредняя все функции обычным путем по периоду колебаний, получаем следующее выражение для тепла, выделяющегося в единице объема в единицу времени:

$$Q = \frac{1}{2} \frac{m}{\hbar} \frac{3}{4\pi} n \int |\mathbf{n} \cdot \delta \mathbf{v}_{eq}|^2 d\Omega. \quad (5.12.19)$$

Чтобы вычислить эффективное время жизни, а вместе с тем и длину свободного пробега фонона Λ_p , надо поделить выражение (5.12.19) на плотность энергий колебаний решетки $\frac{1}{2}\rho\Omega^2$.

Теперь у нас есть все необходимые уравнения. Дальнейший расчет сводится к алгебраическим действиям и вычислению нескольких интегралов. Следует особо отметить, что мнимая часть в знаменателе (5.12.13) определяется в основном выражением $i\nu v_F q$, которое можно записать в виде $iq\Lambda_e \cos \theta$. Во всех направлениях, кроме направления, при котором имеет место резонанс, этот член больше стоящего рядом члена $i\nu\tau$ в v_F/s раз. Оказывается, что выражение для длины свободного пробега фонона почти не зависит от $\nu\tau$ и во всем диапазоне частот с достаточной степенью точности может быть представлено в виде

$$\frac{1}{\Lambda_p} = \frac{nm}{2s\tau} \left\{ \frac{1}{3} (q\Lambda_e)^2 \arctg(q\Lambda_e) - 1 \right\}. \quad (5.12.20)$$

Рассмотрим сначала предельный случай $q\Lambda_e \ll 1$, когда

$$\frac{1}{\Lambda_p} \rightarrow \frac{4nmv_F^2\nu\tau}{152s^3}. \quad (5.12.21)$$

К тому же результату приводит и простая теория термоупругого внутреннего трения. В последней предполагается, что на протяжении длины волны решетки электроны почти приходят в состояние термодинамического равновесия (Мэзон [437], Морс [460], Киттель [332]). Выражение (5.12.20) дает поправку к последней формуле, если $q\Lambda_e \sim 1$. В теории явлений переноса обычно не приходится сталкиваться с простым предельным случаем.

Обратимся теперь к другому предельному случаю, когда $q\Lambda_e \gg 1$, т. е. длина волны фонона мала по сравнению с длиной свободного пробега электрона. В этом случае выражение (5.12.20) принимает вид

$$\frac{1}{\Lambda_p} \approx \frac{\pi}{6} \frac{nmv_F v}{\mathcal{D}s^3} \quad (5.12.22)$$

и, следовательно, вероятность рассеяния не зависит от Λ_e и пропорциональна частоте фонона и ряду других простых величин. Весьма нетривиально то обстоятельство, что в точности такой же результат получается и методами квантовой теории, если считать, что матричный элемент рассеяния обусловлен в основном перераспределением зарядов [ср. (5.6.15)]. При этом энергия фонона $\hbar\nu$ считается много меньшей kT . Соответствующие вычисления будут приведены в § 10 гл. VIII.

Как объяснить успех метода Пиппарда с точки зрения формальной квантовой механики? Возникает подозрение, что это просто другая формулировка теоремы об эффективной массе, позволяющая использовать классическую динамику частицы для описания движения электронных волновых пакетов. Тогда, казалось бы, метод должен отказывать в случаях, когда искажения решетки имеют размеры порядка межатомных расстояний. Так, например, обстоит дело при электрон-фоонных процессах переброса. Секрет состоит во введении электрического поля E , которое позволяет получить модуляцию скорости электрона, не обращаясь к понятию релаксации. Таким образом, весь расчет представляет собой классический аналог метода возмущений, использованного Бардиным (см. § 7 настоящей главы). Адиабатическое приближение в классической своей форме допускает регулярное искривление траектории электрона, в результате которого возникают сгустки электронов в местах сжатия решетки.

Из всего сказанного следует важный вывод: при исследовании процессов рассеяния с участием все более и более длинноволновых фононов безусловно можно применять формулу Пиппарда, правильно учитывая тем самым возможность отклонения от адиабатического приближения. Переход к области релаксации происходит, оказывается, не при $\nu\tau \sim 1$, как мы наивно предполагали вначале, а при гораздо менее жестком, на наш взгляд, условии: $q\Lambda_e \sim 1$. Таким образом, можно предполагать, что адиабатическая формула дает правильный результат в большинстве случаев. Это же можно выразить и несколько иначе: для того, чтобы электрон адиабатически приспособился к условию нейтральности и т. д., он должен испытывать на себе влияние волны во всех ее фазах. Двигаясь с большой фермиевской скоростью, он может добиться этого гораздо быстрее, чем в случае пассивного ожидания, пока вся волна медленно пройдет мимо него.

VI

РАССЕЯНИЕ ДЕФЕКТАМИ РЕШЕТКИ

§ 1. Типы дефектов

В принципе идеальную решетку данного типа можно построить только одним путем, а неидеальную — бесконечно разнообразными способами. В последние годы теория твердого тела достигла большого прогресса в изучении и классификации этих способов. Хотя в этом вопросе нет еще полной ясности, можно по крайней мере считать, что мы знаем кое-что о некоторых простых типах дефектов. Эти дефекты часто можно рассматривать как независимые характерные типы ошибок при построении идеальной кристаллической решетки.

Все типы дефектов решетки оказывают в общем одинаковое влияние на явления переноса — они препятствуют потокам тепла и электричества. Правда, исследуя одни лишь эти эффекты, совсем не так просто выделить влияние того или иного типа дефектов. Специальная техника, однако, позволяет готовить образцы, содержащие, в основном, некоторые определенные типы дефектов. Вычислив теоретически вероятность рассеяния на отдельном дефекте и исследуя на опыте, как меняются кинетические коэффициенты при введении дефектов в кристалл, можно оценить количество введенных дефектов. Последнее не всегда легко сделать другими способами.

В настоящей главе мы рассмотрим некоторые простые идеализированные типы дефектов решетки и укажем способы, с помощью которых можно рассчитать вероятность рассеяния электронов и фононов этими дефектами. Типы дефектов лучше всего классифицировать по их размерности. Рассматриваются следующие типы дефектов:

- [0] Изолированные *точечные* дефекты, т. е. *вакансии, междуузельные атомы, химические примеси и изотопы.*
- [1] *Линейные* дефекты: типичным примером их являются *дислокации.*
- [2] *Поверхностные* дефекты — *границы зерен, двойников и области неплотной упаковки атомов.*
- [3] *Объемные* дефекты — нарушения порядка, как, например, *в сплавах замещения и в стеклах.*

Во всех случаях основной вопрос состоит в следующем: какова вероятность рассеяния на данном дефекте электрона (или фонона) с данным квазиимпульсом? Для точечных или линейных дефектов это сводится к вычислению соответственно *сечения* или *радиуса рассеяния*. Для двумерных дефектов следует вычислять *коэффициент отражения*, в то время как в случае объемных дефектов наиболее удобной характеристикой рассеяния является, по-видимому, *длина свободного пробега*. Вопрос о связи этих величин с электро- и теплопроводностью кристаллов (не совсем тривиальный) будет рассмотрен в следующих главах.

§ 2. Рассеяние фононов точечными дефектами

Расчет рассеяния на отдельных междуузельных атомах, вакансиях или химических примесях в принципе не более сложен, чем расчет колебательного спектра идеальной решетки. Используя функцию Грина для

невозмущенных уравнений движения, здесь можно получить точное формальное решение (см. Лифшиц [396]). К сожалению, применение этой техники сильно затрудняется недостатком наших сведений о межатомных силах вблизи дефекта. Для практических целей удовлетворительные результаты дает стандартная теория упругих волн в континууме.

Дефект решетки можно рассматривать как малую область, внутри которой свойства среды отличаются от «нормальных». В качестве такой области¹⁾ можно выбрать, например, малую сферу, плотность и упругость вещества внутри которой отличаются от соответствующих характеристик окружающей среды. Рассеяние звуковых волн на таких объектах в газе рассматривалось уже давно. Решение этой задачи, данное Рэлеем [543], состоит в «сшивании» потенциалов скоростей на границе сферы и в вычислении энергии рассеянной волны. В предельном случае длинных волн сечение рассеяния оказывается обратно пропорциональным четвертой степени длины волны. Так как длины волн фононов обычно много больше постоянной решетки, такое *рэлеевское рассеяние* почти всегда должно иметь место.

Формула Рэлея для сечения рассеяния $\mathcal{T}(q)$ фонона сферой радиуса a , плотность и модуль упругости вещества внутри которой отличаются соответственно на $\delta\mathfrak{D}$ и δG от их значений $\mathfrak{D}$ и G для окружающей среды, имеет вид

$$\mathcal{T}(q) = \frac{4\pi}{9} a^2 (qa)^4 \left\{ \left(\frac{\delta G}{G} \right)^2 + \frac{1}{3} \left(\frac{\delta\mathfrak{D}}{\mathfrak{D}} \right)^2 \right\}. \quad (6.2.1)$$

Для этого типа рассеяния характерна пропорциональность сечения четвертой степени волнового вектора фонона q . Для волн в кристаллической решетке формула (6.2.1), однако, неправильна, так как она не учитывает трех возможных типов поляризации фононов. Попытка обобщить данный расчет на случай упругого континуума, в котором могут распространяться как продольные, так и поперечные волны, приводит к серьезным трудностям. Простой результат, однако, можно получить для рассеяния абсолютно твердой сферой (Морс и Фешбах [459])

$$\mathcal{T}(q) = \frac{q^4}{4\pi\mathfrak{D}^2} (\delta M)^2. \quad (6.2.2)$$

Как видно, сечение рассеяния такой сферой, характеризуемой измененной плотностью вещества, зависит лишь от полной избыточной массы $\delta M = \frac{4}{3}\pi a^3 \delta\mathfrak{D}$ внутри сферы, но не от размеров последней. Сечение рассеяния (6.2.2) ровно в 3 раза превышает сечение, даваемое формулой Рэлея, так как в данном случае фонон после рассеяния может иметь любую из трех возможных поляризаций. Формула (6.2.2) должна давать весьма хорошие результаты в случае изотопов или химических примесей, коль скоро роль последних сводится к замене одного атома другим с массой, отличающейся на δM . Для вакансий или междоузельных атомов в качестве δM следует брать всю массу удаленного или внедренного атома.

Следует также принять во внимание изменение локальных сил взаимодействия между атомами вблизи дефекта. В формуле Рэлея это учитывается первым членом, описывающим рассеяние, связанное с изменением модуля упругости среды внутри сферы. Удобно не определять точно, что понимается здесь под модулем упругости, а ввести соответствующее изменение скорости звука δs , полагая $\delta G/G = 2\delta s/s$. Чтобы учесть наличие дополнительных степеней свободы в твердом теле, результат можно было бы умножить на 3, т. е. на тот же множитель, что и при переходе от (6.2.1)

1) Речь идет о точечных дефектах.— Прим. перев.

к (6.2.2). В качестве объема сферы разумно взять атомный объем v . Таким образом, мы приходим к выражению

$$\mathcal{T}(q) = \frac{3}{2\pi} q^4 v^2 \left(\frac{\delta s}{s} \right)^2, \quad (6.2.3)$$

которое надо прибавить к (6.2.2), чтобы получить полное сечение рассеяния. Примерно такой же результат (в $4/3$ раза больший) был получен Клеменсом [339] путем применения теории возмущений к связям с ближайшими соседями в простой кубической решетке; при этом производилось еще усреднение кое-каких тригонометрических множителей. Различию в формулах не следует придавать большого значения, так как мы весьма мало знаем о величине δs и, кроме того, сделали очень грубое приближение, смешав в одну кучу фононы всех поляризаций.

Далее нужно принять во внимание еще один эффект. Вблизи точечного дефекта решетка может деформироваться, либо сжавшись внутрь, чтобы заполнить вакансию, либо, наоборот, расширившись, чтобы освободить место для междузельного атома. Можно думать, что (в силу ангармоничности) область деформации будет обладать иными параметрами, определяющими скорость звука, и, следовательно, будет рассеивать акустические волны. В первом приближении, однако, этот эффект отсутствует. В обычной теории упругости (Лав [407])¹⁾ показывается, что в изотропной среде радиальное смещение, вызванное гидростатическим давлением, направленным внутрь сферы, имеет вид

$$u_r = Ar + \frac{B}{r^2}. \quad (6.2.4)$$

Ротор этого выражения равен нулю, а дивергенция постоянна. Таким образом, деформация распределена равномерно по всей решетке, а не локализована вблизи дефекта. Однородное изменение упругих свойств всей среды не окажет, конечно, никакого влияния на рассеяние упругих волн. Эта формула остается в силе и в случае деформации конечной величины (Мурнаган [471]).

Чтобы уловить рассматриваемый эффект, нужно воспользоваться более уточненной моделью. Следует, вероятно, учесть, что твердое тело состоит из зерен конечных размеров, причем силы связи между зернами не обязательно являются упругими. Необходимо также иметь в виду кубическую анизотропию упругих констант — при этом выражение (6.2.4) может и не быть точным решением.

§ 3. Рассеяние электронов точечными дефектами

Электроны, вообще говоря, гораздо сильнее рассеиваются дефектами решетки, чем фононы, так как большинство типов примесей или дефектов несет электрический заряд. Кроме того, в металлах длина волны электрона (вблизи поверхности Ферми) обычно сравнима с размерами дефектов, так что эффекты рассеяния не могут быть ослаблены за счет дифракции.

Почти во всех расчетах рассеиваемый электрон рассматривается как свободный, так что сечение рассеяния зависит от области действия и вида потенциала, связанного с самим дефектом. Вокруг дефекта, правда, может возникнуть некоторая область деформации, но связанный с этим потенциал деформации пренебрежимо мал (Дэкстер [132]), исключая случай междузельных атомов (Ионгенбургер [307], Оверхаузер и Горман [489]).

¹⁾ См. также [1*]. — Прим. ред.

В качестве возмущающего потенциала, связанного с примесным атомом, обычно берут потенциал заряда, равного Z — разности валентностей примеси и иона, который эта примесь замещает. Основанием к тому является утверждение, что существен только эффективный заряд, не включающий заряд электронов в замкнутых оболочках и заполненных зонах. Этот эффективный заряд сверх того частично нейтрализуется электронами проводимости (как и в чистом материале). Высказанное утверждение можно обосновать с помощью метода Вигнера — Зейтца; оно оказывается справедливым как для металлов, так и для диэлектриков. Подобные же соображения можно высказать и в применении к вакансиям. Последним можно приписать нулевую валентность, т. е. в качестве возмущающего потенциала брать потенциал отсутствующего иона с обратным знаком (Абель [2], Ионгенбургер [306]). В случае междузельных ионов следует взять в качестве возмущения весь потенциал иона.

В металлах не может быть «голового» статического заряда — всегда следует принимать во внимание экранирование заряда электронами проводимости. В гл. IV было рассмотрено экранирование взаимодействия между двумя электронами. Аналогичным образом будет экранироваться и взаимодействие электрона с неподвижной заряженной примесью. Вместо чисто кулоновского потенциала Ze/r , связанного с эффективным зарядом Ze , мы получим потенциал, который на больших расстояниях стремится к нулю гораздо быстрее, так как примесь всегда окружена облаком экранирующего заряда.

В § 1 гл. IV задача об экранировании была решена методом Томаса — Ферми. Было показано, что экранированный потенциал должен иметь вид

$$\mathcal{U}_p = \frac{Ze^2}{r} e^{-qr}, \quad (6.3.1)$$

где величина q дается формулой (4.1.4). Нетрудно рассчитать сечение рассеяния свободного электрона таким потенциалом. Соответствующий матричный элемент равен

$$\int \psi_{\mathbf{k}}^* \mathcal{U}_p \psi_{\mathbf{k}'} d\mathbf{r} = \int e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}} \frac{Ze^2}{r} e^{-qr} d\mathbf{r} = \frac{4\pi Ze^2}{|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|^2 + q^2}. \quad (6.3.2)$$

Подставляя это в формулу типа (3.1.6), мы получаем в обычных предположениях теории рассеяния

$$\mathcal{F}(\theta) = \left(\frac{2mZe^2}{\hbar^2} \right)^2 \left(\frac{1}{|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|^2 + q^2} \right)^2. \quad (6.3.3)$$

Эта формула дает, конечно, не полное, а дифференциальное сечение рассеяния, отнесенное к единице телесного угла. Она характеризует вероятность рассеяния на угол θ (это есть угол между векторами $\mathbf{k}$ и $\mathbf{k}'$).

Результат (6.3.3) впервые был получен Моттом [464]. Как мы увидим ниже, формула (6.3.3), будучи в принципе обоснованной, для металлов все же не дает хорошего численного согласия с экспериментом. Этой же формулой можно воспользоваться для оценки влияния ионизованной примеси на подвижность носителей тока в полупроводниках. Единственная разница будет состоять в том, что в качестве обратного радиуса экранирования q следует брать не выражение (4.1.4), вычисленное для вырожденного электронного газа, а классический радиус Дебая (4.5.3). Бруксом [92] была указана более точная формула

$$q^2 = \frac{4\pi e^2}{\epsilon k T} n \left(2 - \frac{n}{N_D} \right), \quad (6.3.4)$$

содержащая диэлектрическую проницаемость материала ϵ и учитывающая разницу между концентрацией свободных носителей n и концентрацией ионизированных доноров N_D (при наличии еще и акцепторов N_A означает разность между концентрациями доноров и акцепторов, т. е. число нескомпенсированных доноров).

Другой способ расчета примесного рассеяния в полупроводниках был предложен Конуэлл и Вайскопфом [116]. Для рассеивающего потенциала они брали чисто кулоновское выражение. Соответствующее сечение рассеяния получается из (6.3.3), если положить там $\varphi = 0$. Однако при $\theta \rightarrow 0$ это сечение стремится к бесконечности, и интеграл в окончательной формуле для подвижности оказывается расходящимся. Сингулярности можно избежать, обрывая интеграл при малом значении θ . Последнее выбирается так, чтобы исключить из рассмотрения электроны, «прицельное расстояние» которых по отношению к рассматриваемому центру превышает половину среднего расстояния между примесями. В качестве обоснования указывается, что газ свободных носителей должен нейтрализовать заряженные примесные центры как раз на таком расстоянии. Это обоснование не является строгим, однако результат для подвижности оказывается не очень чувствительным к характеру обрыва. Практически формула Конуэлл — Вайскопфа дает примерно тот же результат, что и формула Брукса — Херринга, полученная из (6.3.3) и (6.3.4)¹⁾.

При исследовании рассеяния электронов в металлах борновское приближение оказывается неудовлетворительным (Фридель [178, 180]). В точной теории надо знать явный вид волновых функций электронов в сферически симметричном поле $\mathcal{U}_p(r)$. Можно показать (это обычно делается во всех курсах квантовой механики), что эти волновые функции независимо от их вида вблизи начала координат асимптотически имеют вид

$$\psi_{k,l} \sim \frac{1}{r} \sin \left(kr - \frac{1}{2} l\pi + \eta_l \right) \cdot P_l(\cos \theta), \quad (6.3.5)$$

где $P_l(\cos \theta)$ — полином Лежандра, а параметры η_l называются *фазами* или *фазовыми сдвигами*. Значения фаз полностью характеризуют процесс рассеяния на силовом центре. Например, легко составить комбинацию функций $\psi_{k,l}$, соответствующую плоской волне с волновым вектором $\mathbf{k}$, и, таким образом, получить стационарную дифракционную картину. Выражение для дифференциального сечения рассеяния имеет вид

$$\mathcal{F}(\theta) = \frac{1}{k^2} \left| \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{i\eta_l} \sin \eta_l \cdot P_l(\cos \theta) \right|^2. \quad (6.3.6)$$

Задача, таким образом, сводится к вычислению фаз в поле $\mathcal{U}_p$. Потенциал определяется как первоначальным статическим зарядом «голого» примесного иона, так и зарядом экранирующего электронного облака. Экранирующие электроны также можно описывать не плоскими волнами, а функциями $\psi_{k,l}$ — точными решениями уравнения Шредингера вблизи примеси. Таким образом, в принципе мы приходим к самосогласованной задаче типа Хартри: потенциал определяет распределение электронов, которое в свою очередь должно создавать этот самый потенциал.

К счастью, удовлетворительное решение удастся получить обходным путем (Фридель [176]). Найдем число стационарных состояний около рассеивающего центра. Для этого введем область конечных размеров (это

¹⁾ В связи с рассеянием на заряженной примеси в полупроводниках см. также [2*, 3*]. — *Прим. ред.*

может быть, например, сфера большого радиуса R), на границе которой функция $\psi_{k,l}$ равна нулю. Согласно формуле (6.3.5), это накладывает на k условие

$$kR - \frac{l}{2}\pi + \eta_l = \text{Целое число} \times \pi. \quad (6.3.7)$$

Условие (6.3.7) заменяет в данном случае обычное условие Борна — Кармана (накладываемое в случае кубической области). Если бы все фазы были равны нулю (т. е. если бы не было никакого рассеяния), мы могли бы заполнить все рассматриваемые уровни по мере возрастания энергии вплоть до энергии Ферми; при этом значение $k = \mathfrak{K}$, определяющее поверхность Ферми, зависело бы от концентрации электронов, согласно обычной формуле (2.1.9).

Однако в общем случае фазы η_l зависят от k . При подсчете состояний выясняется, что они не попадают в точности в те же точки k -пространства, что в случае «пустого» сферического ящика. Легко показать, что между двумя значениями k_1 и k_2 появляется еще $\{\eta_l(k_2) - \eta_l(k_1)\}/\pi$ дополнительных уровней. Квантовому числу l соответствует $(2l + 1)$ независимых квантовых состояний, в каждом из которых может находиться по два электрона с противоположными спинами. Таким образом, чтобы значение k на поверхности Ферми оказалось равным фермиевскому волновому числу $\mathfrak{K}$ для невозмущенного металла, в рассматриваемый сферический ящик надо ввести дополнительно

$$\frac{2}{\pi} \sum_l (2l + 1) \eta_l(\mathfrak{K}) \quad (6.3.8)$$

электронов (включая связанные состояния). Если теперь убрать введенную сферическую границу, то «облако» избыточных электронов около рассеивающего центра будет находиться в равновесии с остальным (чистым) металлом. Иначе говоря, выражение (6.3.8) дает непосредственно величину заряда, притянутого и локализованного около примеси. Это и есть полный экранирующий заряд.

Отсюда вытекает одно очень важное условие: полный экранирующий заряд должен быть равен заряду, который он экранирует, так чтобы на больших расстояниях от примеси не было никакого остаточного притяжения или отталкивания. Таким образом, фазы должны удовлетворять следующему алгебраическому соотношению:

$$Z = \frac{2}{\pi} \sum_l (2l + 1) \eta_l(\mathfrak{K}). \quad (6.3.9)$$

Так как нас интересует только рассеяние электронов, находящихся у поверхности Ферми, условие (6.3.9) накладывается на параметры η_l , фигурирующие в формуле (6.3.6) для сечения рассеяния.

Возьмем теперь потенциал $\mathcal{U}_p$ разумного вида. Можно использовать экранированный кулоновский потенциал (Фридель [179]), прямоугольную потенциальную яму (де Фаже и Фридель [160]) или какой-либо самосогласованный потенциал (Блэтт [63]). В любом случае, поскольку мы подбираем параметры η_l в соответствии с *правилом сумм Фриделя* (6.3.9), для эффективного сечения рассеяния получаются примерно одинаковые результаты. Форма заряженного облака, по существу, не играет роли при условии, что оно сильно локализовано около примеси и точно нейтрализует ее электрически. Как мы увидим в дальнейшем при рассмотрении электрических свойств сплавов, результаты, полученные таким методом находятся в прекрасном согласии с опытом.

Интересно заметить, что эффективный радиус экранирования, вычисленный таким образом, оказывается зависящим от знака Z . Обобщая метод Томаса — Ферми, Фридель [178] показал, что для малых Z величину φ следует заменить на

$$\varphi_1 \approx \varphi + \frac{1}{2} \pi Z e \frac{\partial \mathcal{N}(\mathcal{E})}{\partial \mathcal{E}}. \quad (6.3.10)$$

Отсюда видно, что экранирование зависит от того, одинаковы или различны знаки заряда примеси и носителей тока; последние можно рассматривать либо как «электроны» либо как «дырки» — в зависимости от того, положительна или отрицательна производная $\partial \mathcal{N}(\mathcal{E})/\partial \mathcal{E}$. Если около заряженной примеси образуется избыток носителей противоположного знака, то экранирование оказывается более эффективным, чем когда вокруг нее создается недостаток одноименно заряженных носителей. Действительно, избыток или недостаток носителей около примеси ограничен шириной соответствующей зоны. Это обстоятельство следует принимать во внимание в случае переходных металлов типа никеля, где положительная примесь не может «вытолкнуть» из своей окрестности больше дырок, чем их всего содержится в d -зоне.

Если атомы примеси имеют ту же валентность, что и атомы основного вещества, то примесь не имеет остаточного заряда. Рассеяние на такой примеси тем не менее может иметь место вследствие различия в виде атомных потенциалов. Этот эффект можно оценить на основе модели Вигнера — Зейтца (Мотт [464]). Как обычно, окружим атом примеси сферической ячейкой и найдем волновую функцию, удовлетворяющую должному граничному условию. Ей может соответствовать энергия $\mathcal{E}'_0$, отличная от энергии дна зоны проводимости в чистом металле $\mathcal{E}_0$. В этом случае разность $\mathcal{E}'_0 - \mathcal{E}_0$ дает меру эффективного рассеивающего потенциала примесной ячейки. Выбирая потенциал в виде прямоугольной ямы атомного радиуса r и глубины $\mathcal{E}'_0 - \mathcal{E}_0$, мы получаем для полного сечения рассеяния электрона с энергией $\mathcal{E}_F$

$$\mathcal{T} = 0,86 \pi r^2 \left(\frac{\mathcal{E}'_0 - \mathcal{E}_0}{\mathcal{E}_F} \right)^2. \quad (6.3.11)$$

Эта формула дает довольно хорошие результаты для сплавов благородных металлов друг с другом, что весьма странно. Действительно, в данном случае следовало бы ожидать (Хуан [270], Фридель [180]) некоторого перераспределения электронов в области возмущения, что привело бы к экранированию последнего и, следовательно, ослабило бы его эффект. Рассматриваемый механизм рассеяния следует учитывать, конечно, и при рассеянии на заряженной примеси (когда $Z \neq 0$).

Рассеяние на растворенных атомах переходных металлов оказывается аномально большим (см. § 2 гл. IX). Это может быть обусловлено резонансным эффектом, связанным с наличием частично заполненных d -оболочек: при совпадении поверхности Ферми с одним из d -уровней переходного металла возникают *виртуальные связанные состояния*, что приводит к увеличению сечения рассеяния. Подробный обзор на эту тему можно найти в работе Фриделя [180].

В изоляторе или в полупроводнике атомы примеси не всегда оказываются ионизованными. При достаточно низких температурах около примесного атома обычно локализован электрон или дырка. Расчет рассеяния медленных электронов такой системой представляет собой весьма сложную задачу, не допускающую достаточно простого решения. Однако если рас-

смагивать примесь как атом водорода (с заменой истинной массы электрона на эффективную m^*), помещенный в среду с диэлектрической проницаемостью ϵ , то можно использовать результаты Мэсси и Мойсеевича [438] для сечения рассеяния электронов атомами водорода. Как показано в работе Эргинсоя [153], полученное таким образом сечение рассеяния дается формулой

$$\mathcal{T} = \frac{20a_0}{k}, \quad (6.3.12)$$

где k — волновой вектор падающего электрона, а

$$a_0 = \frac{\epsilon \hbar^2}{m^* e^2} \quad (6.3.13)$$

— эффективный боровский радиус водородоподобной орбиты. Эта аппроксимация оказывается весьма удовлетворительной вплоть до энергий, составляющих $\sim 25\%$ энергии ионизации. В данном случае упругое рассеяние является изотропным. Однако при более высоких энергиях сечение рассеяния несколько уменьшается, а затем, когда энергия становится достаточно большой, в игру вступают сложные эффекты ионизации. В германии и кремнии такой расчет в любом случае оказывается весьма ненадежным вследствие анизотропии тензора эффективных масс в зоне проводимости.

Все изложенное ни в коей мере не исчерпывает всех возможных типов точечных рассеивающих центров. Мы касались лишь тех случаев, которые в настоящее время достаточно хорошо изучены. На макроскопическую подвижность электронов в полупроводниках сильное влияние могут оказать, например, *ловушки*. Захватившись ловушкой, электрон некоторое время оказывается связанным, а затем выбрасывается обратно. Кроме того, могут играть роль эффекты, связанные с рассеянием на магнитных моментах растворенных атомов переходных металлов, а также различные обменные взаимодействия, зависящие от ориентации спина.

§ 4. Рассеяние фононов дислокациями

Дислокации, роль которых в теории пластической деформации хорошо известна, представляют собой типичные линейные дефекты в твердом теле. Последние наблюдения подтвердили предположение о том, что линия дислокации на самом деле представляет собой настоящий разрыв в кристаллической структуре, который вместе с тем может перемещаться под действием механических напряжений как упругая нить.

Математическая теория дислокаций строится, в основном, в рамках модели континуума. Считается, что основная часть энергии дислокации распределена по кристаллу в виде потенциальной энергии упругой деформации. В дальнейшем мы будем придерживаться этой модели.

Если направление дислокации принять за ось z , то, как известно¹⁾, поле деформаций около дислокации в точке, характеризуемой, цилиндрическими координатами r, φ , имеет вид

$$Y = \frac{b}{2\pi r} \left\{ \begin{matrix} \sin \varphi \\ \cos \varphi \end{matrix} \right\} f(\varphi). \quad (6.4.1)$$

Вектор Бюргерса b (если он не параллелен оси z , как в случае *винтовых дислокаций*) можно считать лежащим в плоскости $\varphi = 0$. Вид функции

¹⁾ См., например, книгу Риды [4*]. — *Прим. ред.*

$f(\varphi)$ зависит от ориентации вектора $\mathbf{b}$, а также от упругих свойств среды. Обычно это — безразмерная величина вида $A \cos^2 \varphi + B \sin^2 \varphi$ и порядка единицы. Для начала мы не будем принимать ее во внимание.

Конечно, поле деформаций около дислокации описывается тензором, вид которого зависит от типа дислокации. Так, в случае *линейной дислокации* тензор деформации имеет компоненты, соответствующие как сдвигу, так и растяжению и сжатию. Типичные декартовы компоненты его в плоскости $\varphi = 0$ мы обозначаем просто буквой Y и используем в формуле (6.4.1) соответственно $\sin \varphi$ или $\cos \varphi$.

Статическая деформация влияет на колебания решетки благодаря ангармоничности. Мы могли бы, используя формализм § 6 гл. III, написать выражение для энергии возмущения и вычислить соответствующие матричные элементы. Однако это слишком громоздко для нашей простой модели. Вместо этого предположим, что деформация Y приводит просто к изменению скорости звука на величину δs . Положим

$$\frac{\delta s}{s} = \gamma Y \quad (6.4.2)$$

и покажем, что это приведет к закону теплового расширения Грюнайзена, если деформация представляет собой чистое растяжение (см. § 7 гл. III). Поскольку энергия фонона с волновым вектором $\mathbf{q}$ есть $\hbar q s$, для эффективной энергии возмущения, связанной с полем деформаций около дислокации, мы получаем

$$\mathcal{U}_p(\mathbf{r}) = \frac{\gamma \hbar q s}{2\pi r} \begin{Bmatrix} \sin \varphi \\ \cos \varphi \end{Bmatrix}. \quad (6.4.3)$$

Чтобы избежать чисто геометрических трудностей, предположим, что фонон падает нормально к дислокационной линии. Тогда задача делается двумерной. В борновском приближении расчет сводится к вычислению матричного элемента вида

$$\langle \mathbf{q} | \mathcal{U}_p | \mathbf{q}' \rangle = \frac{1}{A} \int_0^{2\pi} \int_0^R e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \mathcal{U}_p(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}' \cdot \mathbf{r}} r dr d\varphi. \quad (6.4.4)$$

Это есть матричный элемент для перехода из состояния с волновым вектором $\mathbf{q}$ в состояние с волновым вектором $\mathbf{q}'$ в плоскости площади A внутри круга радиуса R .

Интегрирование производится весьма просто. Обозначим через α азимутальный угол вектора $(\mathbf{q} - \mathbf{q}')$ относительно оси $\varphi = 0$. В результате получим

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{q} | \mathcal{U}_p | \mathbf{q}' \rangle &= \frac{\gamma \hbar q s}{2\pi A} \int_0^{2\pi} \int_0^R \exp[i|\mathbf{q} - \mathbf{q}'| r \cos(\varphi - \alpha)] \begin{Bmatrix} \sin \varphi \\ \cos \varphi \end{Bmatrix} dr d\varphi = \\ &= \frac{\gamma \hbar q s}{2\pi A} \int_0^{2\pi} \left[\frac{\exp[i|\mathbf{q} - \mathbf{q}'| r \cos(\varphi - \alpha)]}{i|\mathbf{q} - \mathbf{q}'| \cos(\varphi - \alpha)} \right]_{r=0}^R \begin{Bmatrix} \sin \varphi \\ \cos \varphi \end{Bmatrix} d\varphi = \\ &= \frac{\gamma \hbar q s}{2\pi A} \frac{1}{i|\mathbf{q} - \mathbf{q}'|} \int_0^{2\pi} \frac{1}{\cos \varphi'} \begin{Bmatrix} \sin(\varphi' + \alpha) \\ \cos(\varphi' + \alpha) \end{Bmatrix} d\varphi' = \\ &= \frac{\gamma \hbar q s}{A i |\mathbf{q} - \mathbf{q}'|} \begin{Bmatrix} \sin \alpha \\ \cos \alpha \end{Bmatrix}. \end{aligned} \quad (6.4.5)$$

Быстро осциллирующий (при больших R) член здесь, разумеется, опущен.

В формуле (3.1.6) для вероятности рассеяния фигурирует также функция $\mathcal{D}(\mathcal{E})$, представляющая собой плотность фоонных состояний в двумерном пространстве. Будучи отнесена к интервалу конечных состояний, для которых угол между векторами $\mathbf{q}$ и $\mathbf{q}'$ лежит в интервале от θ до $\theta + d\theta$, эта функция имеет вид

$$\mathcal{D}(\mathcal{E}) = \frac{A}{4\pi^2} \frac{q}{\hbar s} d\theta. \quad (6.4.6)$$

Соответствующая вероятность рассеяния равна

$$\mathcal{P}_i^f = \frac{A}{2\pi} \frac{q}{\hbar^2 s} |\langle \mathbf{q} | \mathcal{U}_p | \mathbf{q}' \rangle|^2 d\theta. \quad (6.4.7)$$

Чтобы получить полную вероятность рассеяния, нужно взять сумму членов, соответствующих различным компонентам Y . При этом сумма квадратов $\sin \alpha$ и $\cos \alpha$ даст единицу. Далее, очевидно, $|\mathbf{q} - \mathbf{q}'| = 2q \sin(\theta/2)$. Окончательно для дифференциального радиуса рассеяния на дислокации мы получаем

$$\mathcal{T}(\theta) = \frac{1}{8\pi} \frac{\gamma^2 b^2 q}{\sin^2(\theta/2)}. \quad (6.4.8)$$

Имеет смысл несколько продолжить этот простой расчет. Из формулы (6.4.8) видно, что функция $\mathcal{T}(\theta)$ имеет особенность при $\theta = 0$: дифференциальный радиус рассеяния делается очень большим при малых углах рассеяния (как это имеет место и для сечения рассеяния кулоновским полем в трехмерном случае). Забегая вперед (см. § 4 гл. VII), заметим, что в теории явлений переноса важную роль играет интеграл вида

$$\int_{-\pi}^{\pi} \mathcal{T}(\theta) (1 - \cos \theta) d\theta, \quad (6.4.9)$$

где особенность функции $\mathcal{T}(\theta)$ точно компенсируется таким же множителем $\sin^2(\theta/2)$ в числителе. Иначе говоря, рассеяние на малые углы не оказывает существенного влияния на перенос тепла фоонами. Эффективный радиус дислокации оказывается, таким образом, порядка

$$\frac{1}{2} \gamma^2 b^2 q \sim \frac{\pi \gamma^2 b^2}{\lambda}. \quad (6.4.10)$$

Вероятность рассеяния фоона в поле деформаций произвольного вида обратно пропорциональна длине волны фоона λ . Так как величина b обычно порядка постоянной решетки, то радиус рассеяния длинноволновых фоонов на дислокации оказывается весьма малым.

Приведенный расчет был основан на теории квантовых переходов. Однако тот же результат, за исключением множителя $\text{sh} [1/2 \gamma b q] / (1/2 \gamma b q)$ (который обычно порядка единицы), можно получить и с помощью метода фаз. Кроме того, поскольку $\hbar$ выпадает из окончательной формулы, рассматриваемая задача, по существу, является классической. Это есть не что иное, как теория дифракции на цилиндрической линзе, коэффициент преломления которой падает обратно пропорционально расстоянию от оси.

Формула (6.4.10) очень груба, так как в ней не делается различия между винтовыми и краевыми дислокациями, деформациями сдвига и

растяжения, равно как и между поперечными и продольными фононами. Все эти различия заключены в величине параметра γ , который, как уже говорилось в § 6 и 7 гл. III, дает лишь среднюю меру ангармоничности. Клеменсом [339] была предпринята попытка расчета, в котором ангармонические члены явно выписывались в виде кубических функций от изменения длины «связей» между соседними атомами. Однако законность такого подхода для большинства твердых тел вызывает сомнение, ибо при этом предполагается центральное взаимодействие. В другой работе Клеменс [343] использовал модель, аналогичную рассмотренной выше, но, по-видимому, не получил в точности наших результатов, так как он иначе производил усреднение по различным направлениям поляризации. Функциональная зависимость, определяемая формулой (6.4.10), тем не менее не вызывает сомнений; ошибка может быть лишь в численном множителе.

Реальные дислокации в кристаллах не столь просты, как рассмотренная выше модель. Так, например, на рассеяние оказывает влияние *сердцевина* дислокации, т. е. область вдоль оси дислокации, где смещения атомов столь велики, что их нельзя описывать в рамках теории упругости. Учесть сколько-нибудь точно влияние сердцевин дислокации на рассеяние фононов весьма трудно. В качестве грубого приближения можно предположить, что вдоль оси дислокации имеется область (малого радиуса a) с постоянной, но несколько измененной плотностью $\mathfrak{D} + \delta\mathfrak{D}$. В этом случае применима теория рассеяния Рэлея, и для радиуса рассеяния мы получаем

$$\mathcal{T} \sim a \left(\frac{\delta\mathfrak{D}}{\mathfrak{D}} \right)^2 (qa)^3. \quad (6.4.11)$$

Можно думать, что величина a — порядка длины вектора Бюргерса b . Тогда член (6.4.11) представляет собой лишь малую поправку к радиусу рассеяния полем деформации (если длина волны фонона не слишком мала).

Другая трактовка роли сердцевин была дана Штеле и Зеегером [630], в которой для более точного расчета поля деформаций используются ангармонические коэффициенты упругости. Предполагается, что вокруг дислокации, даже винтовой, возникают области сжатия и расширения, причем относительное изменение объема (на расстоянии r от дислокации) дается формулой

$$\Delta(r) = \frac{gb^2}{4\pi^2 r^3}. \quad (6.4.12)$$

Константа g зависит от величины ангармонических членов; предполагается, что она порядка единицы. Это поле деформаций следует оборвать на границе некоторой области радиуса a , расположенной вдоль оси дислокации. Внутри этой области относительное изменение объема предполагается постоянным. Расчет вероятности рассеяния в таком поле в борновском приближении не представляет труда. Соответствующие матричные элементы выражаются через интегралы типа (6.4.5) с тем лишь отличием, что под интегралом имеется дополнительный множитель b/r и некоторый особый вклад дает выделенная область радиуса a . С точностью до слабо меняющихся множителей типа $\ln(qa)$ главный член в выражении для радиуса рассеяния оказывается пропорциональным $(qb)^3$. Видно, что эта поправка мало изменяет результат, вытекающий из грубой оценки (6.4.11), и в большинстве случаев его можно пренебречь.

До сих пор предполагалось, что дислокация покоится в процессе рассеяния. Однако одним из самых важных свойств дислокаций в металлических кристаллах является их способность весьма легко переме-

щаться под воздействием приложенных напряжений. Эту подвижность дислокаций следует учитывать при рассмотрении процессов рассеяния, так как падающий фоновый несет с собой поле напряжений, которое может вызвать движение дислокации как целого. При этом движении дислокации будут генерироваться и излучаться другие упругие волны, что приведет к рассеянию энергии падающей волны. Дислокация, так сказать, «вибрирует» в поле излучения¹⁾.

Не представляет труда развить простую теорию этого эффекта. Будем рассматривать дислокацию как жесткий цилиндр, способный свободно двигаться под влиянием приложенных напряжений. Согласно обычной теории, дислокация с должной ориентацией вектора Бюргерса, попав в поле деформации сдвига Y , может испытывать силу GbY , где G — модуль сдвига данного вещества. Вследствие этого дислокация сместится на расстояние ξ в направлении свободного скольжения, чем ослабит величину упругого напряжения. Если деформация вызвана упругой волной с частотой ν и волновым вектором q , то уравнение движения дислокации должно иметь вид

$$\mathfrak{M}\ddot{\xi} = GbY = Gbq\eta_0 e^{iqt}. \quad (6.4.13)$$

Здесь η_0 — амплитуда смещения в волне, а $\mathfrak{M}$ — «масса дислокации», которую можно отождествить, например, с полной массой вещества внутри «сердцевины» дислокации или с другой подобной величиной.

Таким образом, дислокация будет колебаться с частотой ν и амплитудой

$$\xi_0 = \frac{Gbq\eta_0}{\mathfrak{M}\nu^2}. \quad (6.4.14)$$

Такое движение, однако, изменит поле деформаций. Так, например, если винтовая дислокация сместится на малое расстояние ξ , то легко показать, что для восстановления обычного поля деформаций $b\varphi/2\pi$ вокруг дислокации в ее новом положении потребуется произвести смещение решетки в точке с координатами r, φ на величину

$$\eta' = \frac{b\xi}{2\pi r} \sin \varphi. \quad (6.4.15)$$

Это смещение в свою очередь приведет к излучению упругой волны при движении дислокации; таким путем можно вычислить рассеянную мощность. Сравнивая ее с потоком энергии в падающей плоской волне и представляя скорость звука в виде $\sqrt{D/G}$, мы получаем для радиуса рассеяния

$$\mathcal{R} = \frac{1}{q} \frac{1}{8} \left(\frac{Db^2}{\mathfrak{M}} \right)^2. \quad (6.4.16)$$

Эта величина зависит от массы дислокации и прямо пропорциональна длине волны фонона.

Точная теория этого явления (Эшелби [154], Набарро [476]) гораздо более сложна, хотя в ней дислокация также рассматривается как жесткий цилиндр радиуса $1/2b$. Расчет представляет собой, в сущности, классическую теорию рассеяния (см. Морс и Фешбах [459]) на объектах такого типа, которые способны свободно двигаться в поле излучения. Оказалось, что результат (исключая рассеяние на малые углы) можно выразить формулой (6.4.16), если в последней положить

$$\mathfrak{M} \approx Db^2 \frac{\ln(4/qb) - 1,0772}{4\pi}. \quad (6.4.17)$$

¹⁾ Это явление иногда называется *флаттер-эффектом*. — Прим. перев.

Радиус рассеяния оказывается, таким образом, порядка длины волны фонона

$$\mathcal{T} \sim \lambda. \quad (6.4.18)$$

Этот результат должен несколько измениться, если принять во внимание геометрические условия: фонон должен быть соответствующим образом поляризован (именно, должен иметь поперечную поляризацию), а дислокация должна быть правильного типа и соответствующим образом расположена. Тем не менее радиус рассеяния, вычисленный по формуле (6.4.18), всегда оказывается гораздо больше, чем при других механизмах рассеяния [см. формулы (6.4.10) и (6.4.11)], а также обнаруживает принципиально иную зависимость от длины волны фонона. Поэтому следует ожидать, что этот механизм рассеяния будет доминирующим. На опыте, однако, это не обнаруживается, что, по-видимому, связано с действием силы *Пайерлса*. Хотя дислокация и является почти свободной, она все же имеет тенденцию определенным образом располагаться в кристаллической решетке — так, чтобы вызывать возможно меньшее смещение атомов. В случае рассеяния макроскопических акустических волн этим эффектом можно пренебречь, однако тепловые колебания малой амплитуды едва ли способны сдвинуть всю дислокационную систему как целое.

Можно предположить, что сила, необходимая для смещения дислокации на расстояние ξ , имеет вид

$$F = F_p \sin \frac{2\pi\xi}{a}. \quad (6.4.19)$$

Это есть периодическая функция ξ с периодом a , равным расстоянию между двумя последовательными положениями с минимальной энергией в плоскости скольжения. Иначе говоря, a есть расстояние между двумя эквивалентными узлами решетки в направлении скольжения. При корректном описании движения дислокации эту силу следует учитывать в уравнении (6.4.13). Однако если энергии фонона недостаточно, чтобы вывести дислокацию из потенциальной ямы, то периодическую функцию (6.4.19) можно аппроксимировать выражением $2\pi F_p \xi / a$, справедливым при малых ξ . Тогда легко показать, что оценка (6.4.18) для радиуса рассеяния справедлива лишь при условии

$$\frac{2\pi F_p}{a} \ll \mathfrak{M}v^2. \quad (6.4.20)$$

В противном случае мы получим результат типа (6.4.11), т. е. дело обстоит так же, как и в случае жестко закрепленной дислокации. Таким образом, от величины силы *Пайерлса* зависит, будет ли замечен флаттер-эффект. В металлах условие (6.4.20) может, вероятно, удовлетворяться для тепловых фононов вплоть до весьма низких температур, в то время как в ковалентных кристаллах флаттер-эффект едва ли можно наблюдать. В любом случае при рассеянии самых длинноволновых фононов, когда флаттер-эффект должен быть наиболее сильно замечен, его возникновению препятствует дискретная структура кристалла.

§ 5. Рассеяние электронов дислокациями

Вопрос о взаимодействии электронов с дислокациями чрезвычайно важен, так как этот эффект легко наблюдаем и позволяет оценить плотность дислокаций, вводимых при том или ином процессе, по измерениям

электропроводности. Для этого, конечно, надо иметь хорошую теорию. Расчет, однако, в любом случае оказывается не тривиальным, и точные формулы до сих пор не получены.

В ранних работах на эту тему (Колер [345, 346], Мэкензи и Зондгеймер [429]) вычисления основывались непосредственно на эффекте смещения ионов около дислокации. Однако при этом возникали трудности, связанные с тем, что смещение не стремится к нулю при удалении от оси дислокации. Поэтому, чтобы получить конечное сечение рассеяния, приходилось рассматривать возмущение, вносимое парой дислокаций противоположного знака, расположенных на определенном расстоянии друг от друга. Как указал Ландауэр [379], при этом также не принимался во внимание эффект экранирования свободными электронами. Дэкстер [133] показал, что рассеяние, по-видимому, происходит в основном на экранирующем заряде и расхождений, связанных со смещениями ионов, можно избежать, если учесть члены, которыми ранее пренебрегали.

Ясно, что правильный путь решения этой задачи состоит в рассмотрении локальных деформаций, вызываемых дислокацией. Для этого можно воспользоваться методом потенциалов деформации, рассмотренным в § 6 гл. V. Принципиально нет разницы между полем деформаций, создаваемым фононом, и статическим полем деформаций около дислокации. Мы можем рассматривать последнее как сумму большого числа фурье-компонент, соответствующих «замороженным» колебаниям решетки. Изменение энергии электрона, связанное с каждой такой компонентой, дается выражением (5.6.10), так что полную энергию возмущения легко вычислить. На этих соображениях основан расчет Хантера и Набарро [277], к изложению которого мы сейчас и переходим. Этот расчет не является точным, однако он сравнительно просто приводит к разумному результату.

В качестве потенциала деформации используем упрощенный вариант выражения (5.6.10). При этом члены порядка q^2/q^2 опускаются, что равносильно пренебрежению неполнотой экранирования в быстро меняющемся поле. Таким образом, эффективный возмущающий потенциал для электрона с волновым вектором k имеет вид ¹⁾

$$\begin{aligned} \delta \mathcal{E}_k &\approx \frac{n}{\mathcal{N}(\mathcal{E}_F)} \Delta + \delta_{\text{хн}} \mathcal{E}_k - \overline{\delta_{\text{у}} \mathcal{E}} \approx \\ &\approx \frac{2}{3} \mathcal{E}_F \Delta + \frac{\hbar^2}{2m_3} \sum_{\alpha\beta} \left\{ Y_{\alpha\beta} - \frac{1}{3} \Delta \delta_{\alpha\beta} \right\} k_\alpha k_\beta. \end{aligned} \quad (6.5.1)$$

Первый член здесь написан в предположении справедливости (5.6.16), которое связано с используемой в настоящем расчете моделью свободных электронов. Влияние расширения проявляется только в величине заряда, необходимого для сохранения локальной электрической нейтральности решетки. Вид «сдвигового» члена, полученного из формулы (5.6.20), обусловлен кубической симметрией, однако величина параметра m_3 известна не очень точно. Согласно оценке Хантера и Набарро, для Си она примерно равна массе свободного электрона, для Na — вдвое больше. Эти оценки, однако, получены методом Вигнера — Зейтца и вряд ли могут быть надежными при рассмотрении поверхности Ферми в Си (там поверхность Ферми касается границы зоны Бриллюэна).

¹⁾ Как показано в работе [2*], в случае дислокаций потенциал деформации надо дополнить членом специального вида, учитывающим наличие псевдовектора у дислокации. — *Прим. ред.*

Величина $\delta\mathcal{E}_k$ рассматривается как возмущение по отношению к состояниям, описываемым плоскими волнами. Поскольку от координат в формуле (6.5.1) зависят только величины Δ и Y , матричные элементы на функциях ψ_k и $\psi_{k'}$ легко вычислить. Мы получаем

$$\begin{aligned} \langle k | \mathcal{U}_p | k' \rangle &= \frac{1}{V} \int e^{ik \cdot r} \cdot \frac{1}{2} (\delta\mathcal{E}_k + \delta\mathcal{E}_{k'}) e^{-ik' \cdot r} dr = \\ &= \frac{2}{3} \mathcal{E}_F \Delta(K) + \frac{\hbar^2}{2m_3} \sum_{\alpha\beta} \left\{ Y_{\alpha\beta}(K) - \frac{1}{3} \Delta(K) \delta_{\alpha\beta} \right\} \frac{1}{2} (k_\alpha k_\beta + k'_\alpha k'_\beta), \end{aligned} \quad (6.5.2)$$

где $K = k' - k$, а $\Delta(K)$ — фурье-образ относительного изменения объема, т. е.

$$\Delta(K) \equiv \frac{1}{V} \int e^{iK \cdot r} \Delta(r) dr. \quad (6.5.3)$$

Фурье-образы других компонент поля деформаций $Y_{\alpha\beta}(K)$ определяются аналогичным образом.

Согласно линейной теории упругости, поле деформаций около дислокации дается формулой (6.4.1). Для фурье-образов функций такого вида получаются интегралы типа (6.4.5), которые можно вычислить непосредственно. Общий вид их (в трехмерном случае) будет

$$Y(K) = \frac{b}{2\pi i K_\perp} \begin{Bmatrix} \sin \alpha \\ \cos \alpha \end{Bmatrix} F(\alpha) \int e^{iK_\parallel z} dz, \quad (6.5.4)$$

где α — угол между плоскостью $\varphi = 0$ и вектором $K_\perp$ — проекцией K на плоскость, нормальную к оси дислокации. Интеграл в (6.5.4) имеет вид $\delta(K_\parallel)$, т. е. он равен нулю, если проекция K на ось дислокации, $K_\parallel$, отлична от нуля. Отсюда следует, что $K_\perp = K$; составляющая импульса электрона вдоль оси дислокации не меняется при рассеянии. Множитель $F(\alpha)$ отражает геометрические особенности задачи. Он связан с функцией $f(\varphi)$ и зависит от вида отдельных компонент поля деформаций, от типа дислокации и т. д.

Чтобы получить вероятность рассеяния электрона, падающего на дислокацию под некоторым углом, осталось лишь скомбинировать выражения (3.1.6), (6.5.2) и (6.5.4). В данный момент, однако, лучше этого не делать. Как будет видно из дальнейшего (см. § 4 гл. IX), лучше оставить эти выражения именно в таком виде и получить выражение для электропроводности, вычисляя один многократный интеграл. Интересно, однако, дать хотя бы грубую оценку величины радиуса рассеяния электрона на дислокации. Поле деформаций вокруг линейной дислокации дается в точности формулой (6.4.1), причем следует оставить множитель $\sin \varphi$ и положить $f(\varphi) \sim 1$. Решая опять двумерную задачу для радиуса рассеяния на угол θ , мы получаем

$$\mathcal{R}(\theta) = \frac{kb^2}{288\pi} \frac{\sin^2 \alpha}{\sin^2(\theta/2)}. \quad (6.5.5)$$

Усредняя, далее, $\sin^2 \alpha$ по всем ориентациям вектора Бюргерса относительно направления движения электрона и предполагая, что полный радиус рассеяния $\mathcal{R}$, фигурирующий в теории явлений переноса, дается выражением (6.4.9), находим (для электронов на поверхности Ферми)

$$\mathcal{R} \sim \frac{\mathcal{R}b^2}{144}. \quad (6.5.6)$$

Деформация сдвига также дает вклад в рассеяние на линейной дислокации. В случае же винтовой дислокации деформации этого типа составляют единственную причину рассеяния. Однако при сделанных предположениях относительно величины m_3 эти члены значительно меньше радиуса (6.5.6).

Из всего сказанного вытекает замечательный результат: радиус рассеяния электронов на дислокации должен быть весьма мал. Так как $\mathfrak{R}b \sim 1$, то дислокация рассеивает волны как жесткий цилиндр, радиус которого составляет всего несколько процентов от длины вектора Бюргерса. Как мы увидим далее, экспериментальные данные легче было бы интерпретировать, если бы дислокация рассеивала электроны гораздо сильнее.

В связи с этим сделаем несколько критических замечаний по поводу всего расчета. Прежде всего расчет проведен в борновском приближении. Далее, в нем не учитывается должным образом влияние сердцевинны, которое и не может быть описано в рамках простого линейного поля деформаций. Как уже отмечалось, есть основания полагать, что вблизи оси винтовой дислокации имеется некоторая избыточная деформация [см. (6.4.12)]; подобные же весьма сложные поля имеются и в окрестности линейной дислокации. Штеле и Зеегер [629] рассмотрели соответствующее дополнительное рассеяние, пользуясь методом фаз и корректируя результаты с помощью правила сумм Фриделя (6.3.9) (в его двумерной форме). Оказалось, что радиус рассеяния винтовой дислокацией увеличивается примерно втрое; нечто подобное имеет место и для линейной дислокации.

С другой стороны, следует помнить, что метод потенциалов деформации (6.5.1), являясь приближенным, годится лишь в случае медленно меняющихся деформаций. Для электронов, пролетающих вблизи сердцевинны дислокации, эта аппроксимация уже не удовлетворительна. Это относится к электронам, рассеиваемым на большие углы. В теории электрон-фоонного взаимодействия мы видели, что метод потенциалов деформации не дает никаких сведений об «интерференционном факторе», который появляется в других методах расчета и обуславливает сильную зависимость матричного элемента от угла рассеяния. Хотя точный вид этого множителя и не известен, все, изложенное в § 4—7 гл. V, наводит на мысль, что величина матричного элемента должна сильно падать при больших углах рассеяния. В соответствии с этим уменьшится и влияние сердцевинны дислокации на радиус рассеяния. Очевидно, в этом вопросе еще многое предстоит сделать.

Все приведенные соображения относились в основном к металлам. В изоляторе же или в полупроводнике на дислокации может находиться связанный заряд, не полностью заэкранированный оставшимися электронами проводимости. Такая система была рассмотрена Ридом [545, 546]¹⁾. Изложение всей теории Рида увело бы нас слишком далеко в сторону. Вкратце дело сводится к следующему. В структуре типа алмаза могут возникнуть дислокации, вдоль которых имеются свободные «болтающиеся» связи, распределенные с плотностью, пропорциональной синусу угла между направлением дислокации и ее вектором Бюргерса. Так, линейная дислокация создает максимальное количество болтающихся связей, в то время как около винтовой дислокации их нет вообще. Каждая та-

¹⁾ Теория Рида основана на квазиклассических соображениях, что ограничивает возможность применения ее к достаточно сильно легированным полупроводникам. Квантовомеханическая трактовка электронных состояний, связанных с линейными дислокациями, была дана в работе [3*].— *Прим. ред.*

кая связь содержит обычно один электрон — этого достаточно для соблюдения условия нейтральности. Однако она легко может захватить и другой электрон, дабы произошло обычное насыщение связи. Таким образом, болтающаяся связь действует как акцептор, создавая локальный уровень вблизи середины запрещенной зоны. Детальный расчет дает вероятность заполнения болтающейся связи f как функцию температуры и концентраций доноров N_D и акцепторов N_A . Вокруг каждого заряда на дислокации образуется область экранирующего пространственного заряда. Если s — расстояние между болтающимися связями вдоль дислокации, то радиус области экранирующего пространственного заряда R можно найти по формуле

$$\pi R^2 (N_D - N_A) = \frac{j}{e}. \quad (6.5.7)$$

Этот тип экранирования существенным образом отличается от уже рассмотренных ранее. Отличие состоит в том, что здесь мы имеем дело с дискретной совокупностью уровней, с которых электроны могут быть «вытесняемы» отрицательным зарядом дислокации, в то время как ранее плотность состояний характеризовалась непрерывной функцией $\mathcal{N}(\mathcal{E})$.

Электроны, участвующие в явлениях переноса, эффективно вытесняются из областей пространственного заряда, т. е., попросту говоря, отражаются ими. Дело обстоит так, как если бы эти области представляли собой цилиндрические дыры, высверленные в кристалле. Более того, их размеры могут быть столь велики, что они будут почти соприкасаться. В этом случае электропроводность следует вычислять так, как если бы электроны диффундировали только в промежутках между указанными цилиндрическими областями. Однако если расстояние между дислокациями не слишком мало, а концентрация примеси достаточно высока (чтобы радиусы цилиндров не были слишком большими), то радиус рассеяния на дислокации можно вычислить классическим путем

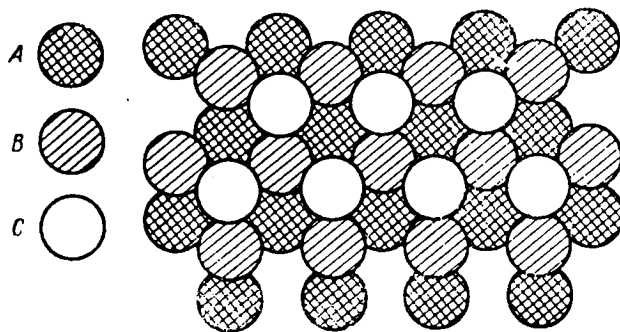
$$\mathcal{J}(\theta) = R \sin \frac{1}{2} \theta. \quad (6.5.8)$$

При этом, конечно, предполагается, что составляющая квазиимпульса вдоль оси дислокации при рассеянии сохраняется. Это предположение законно лишь если рассматриваемый цилиндр является достаточно «гладким», т. е. плотность заряда на дислокации, а также концентрация примеси достаточно велики, чтобы статистическими флуктуациями их вдоль дислокации можно было пренебречь.

§ 6. Дефекты упаковки атомов и двойниковые границы

Двумерным дефектом называется поверхность разрыва в кристаллической решетке. Такой поверхностью может быть, например, плоскость соприкосновения двух идеальных кристаллов. Когда, после приведения этих кристаллов в контакт, между решетками установится равновесие, то вдоль границы раздела окажется некоторая область неидеальности. В общем случае структура этой области весьма сложна и рассеяние на ней рассмотреть нелегко. Имеются, однако, некоторые частные случаи, когда две поверхности среза хорошо подходят друг к другу и при соприкосновении не образуется заметных деформаций, хотя структура и изменяется конечным образом при переходе через границу. Неоднородности такого типа представляют собой *дефекты упаковки атомов и двойниковые границы*.

Исследование таких дефектов может быть существенно как путь выхода из трудностей, связанных со слишком слабым рассеянием на «чистых» дислокациях. Дело в том, что в некоторых кристаллах, особенно с плотной упаковкой атомов в решетке, дислокация может диссоциировать на две *полудислокации*, причем между ними оказывается полоса неплотной упаковки атомов. Если эта полоса способна сильно рассеивать электроны, то в целом такая *расщепленная дислокация* может дать



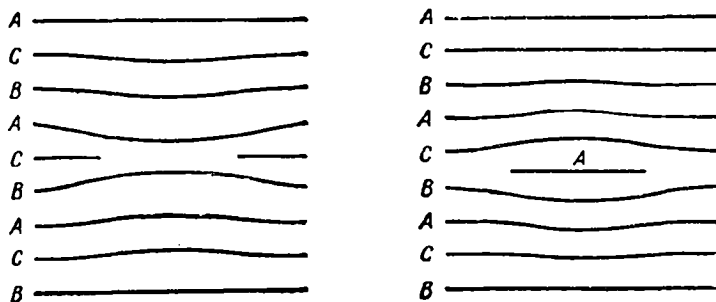
Ф и г. 69. Гранецентрированная кубическая решетка как последовательность атомных слоев с ячейкой треугольной формы.

большой вклад в электрическое сопротивление кристалла. Это соображение, высказанное впервые Брумом [93], обуславливает особый интерес к дефектам такого типа. Влияние дефектов упаковки или двойниковых границ на движение фононов не рассматривалось. Можно думать, однако, что для длинноволновых фононов это влияние весьма мало, так как такие дефекты не создают заметного изменения локальной плотности материала и очень слабо меняют локальные константы упругости.

Для простоты мы ограничимся рассмотрением дефектов упаковки атомов в наиболее хорошо изученном случае — когда они располагаются в плоскостях (111) гранецентрированной кубической решетки. Идеальная структура такого типа может быть построена следующим образом (фиг. 69). Возьмем слой атомов, расположенных в виде сетки с ячейкой треугольной формы. Наложим на него другой такой же слой так, чтобы атомы последнего естественным образом оказались над промежутками между атомами первого слоя. Третий такой же слой поместим над вторым так, чтобы атомы третьего слоя оказались над промежутками между атомами второго слоя, но не над теми, под которыми имеются атомы первого слоя. Следующий слой кладется точно так же, как первый, и далее вся процедура повторяется. Обозначим три возможных способа расположения слоев буквами *A*, *B* и *C*; тогда идеальная гранецентрированная кубическая структура изобразится формулой $...ABCABCABC...$ с правильным циклическим порядком букв.

Однако при построении кристалла из слоев для каждого слоя всегда имеются две возможности лечь на предыдущий слой так, чтобы атомы данного слоя оказались над промежутками между атомами предыдущего слоя. Соответственно всегда возможна случайная ошибка в порядке следования атомных слоев. Для системы твердых шаров не будет никакой разницы в энергии между «официальным» порядком и любым другим, например таким... $ABACBCABC...$ Надо только, чтобы одна и та же буква не повторялась два раза подряд. Действительно, гексагональной плотноупакованной структуре соответствует формула $...ABABAB...$

Дефекты упаковки атомов являются единственным примером ошибки указанного типа. Так, например, порядок $\dots ABCAB \downarrow ABC \dots$ означает, что в месте, отмеченном стрелками, не хватает одной плоскости типа C . Аналогично, порядок $\dots ABCAB \downarrow ACAB \dots$ означает, что между плоскостями B и C вставлена лишняя плоскость типа A . Таким образом, имеются два типа простых дефектов упаковки. Подобное же образование представляет собой и двойниковая граница. Пример ее дается формулой $\dots ABCABC \downarrow BACBA \dots$. Здесь порядок укладки слоев при переходе через границу меняется на обратный.

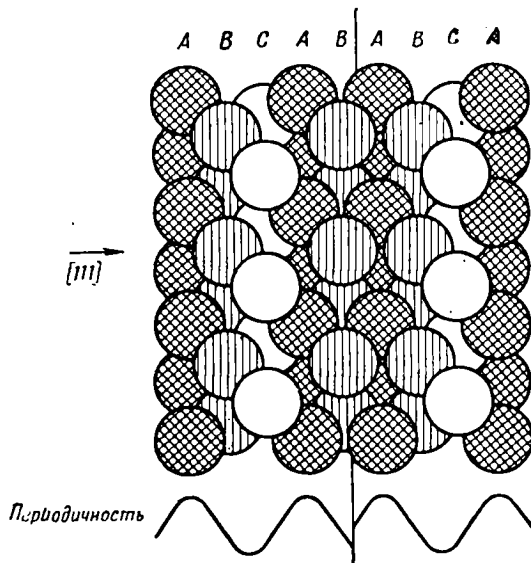


Ф и г. 70. Полосы неплотной упаковки с парциальными дислокациями по краям.

Пусть теперь дефекты упаковки заполняют конечную полосу на какой-нибудь атомной плоскости кристалла. Как легко видеть (фиг. 70), края этой полосы будут представлять собой дефекты, очень похожие на линейные дислокации, с тем лишь отличием, что их векторы Бюргерса меньше постоянной решетки. И, наоборот, целая дислокация, ориентированная должным образом, может распасться на такие же *парциальные дислокации*, между которыми образуется область неплотной упаковки атомов. Доказательство энергетической выгоды такого процесса, а также более полное рассмотрение геометрических свойств дефектов этого типа читатель сможет найти в книгах по теории дислокаций.

Каким образом электрон может взаимодействовать с областью неплотной упаковки? Трудность здесь состоит в том, что решетка является идеальной с обеих сторон границы, число ближайших соседей не меняется, не возникает почти никаких деформаций (исключая разве что края области), не меняется плотность кристалла и т. д. Однако при образовании области неплотной упаковки происходит сильное смещение всех атомов, так как половина кристалла должна сдвинуться по крайней мере на одну треть постоянной решетки. Зеегер [574] рассмотрел эту задачу в рамках теории возмущений, беря в качестве энергии возмущения изменение потенциала решетки в каждой точке пространства. Однако такой подход трудно обосновать, так как не доказано, что ряд теории возмущений сходится достаточно быстро для столь больших изменений потенциала. Клеменс [341] исследовал локальные эффекты вблизи плоскости неплотной упаковки. Часть кристалла, непосредственно прилегающую к плоскости неплотной упаковки, — один или два слоя плотно упакованной гексагональной решетки — можно рассматривать как область, подвергнутую деформации сдвига порядка единицы. Если теперь вспомнить, что электроны могут взаимодействовать с деформацией сдвига и экстраполировать на этот случай потенциал деформации (5.6.20), то мы получим,

что вблизи плоскости неплотной упаковки имеется локализованное возмущение порядка нескольких электронвольт. Это должно привести к высокому коэффициенту отражения для обычных электронов проводимости. Не доказано, однако, что, рассматривая поле деформаций в пределах одной ячейки, мы можем правильно вычислить изменение энергии электрона, характеризуемого «размазанной» волновой функцией.



Ф и г. 71. Дефект упаковки как скачок фазы в периодическом расположении атомов (в направлении $[110]$).

Существенной особенностью дефектов упаковки является разрыв фазы периодичности решетки на границе. Так как вид волновой функции электрона в кристалле зависит от свойств периодичности решетки, то при переходе через такую границу электрон так или иначе должен «почувствовать» этот скачок фазы. Свободный электрон, очевидно, не может почувствовать наличие дефекта упаковки, так как его волновая функция $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ совсем не зависит от структуры решетки.

Излагаемые далее соображения принадлежат Твидалю. Вспомним рассмотренные ранее (см. § 8 гл. II) методы присоединенных и ортогонализированных плоских волн, используемые при расчете зонной структуры. В них каждый атом или ион окружается некоторой сферой, не касающейся соседей. Волновая функция электрона берется в виде атомной волновой функции—внутри сферы и в виде плоской волны—в междузлиях. На границах сфер решения «сшиваются». Используем аналогичную модель в применении к дефекту упаковки (фиг. 71). Найдем сначала методом присоединенных плоских волн или ортогонализированных плоских волн решения для идеального кристалла по обе стороны от границы. Выберем теперь рассматриваемую границу так, чтобы она лежала в междузлиях, не касаясь атомных сфер. Если эти сферы достаточно малы, то граница будет почти плоской. Далее осталось только плавно «сшить» волновые функции по обе стороны от границы. Поскольку граница проходит вне атомных сфер и, следовательно, эти волновые функции суть плоские волны, «сшивание» можно произвести относительно легко.

Первый очевидный результат состоит в том, что если на границе приходится сшивать только *одну* плоскую волну, то коэффициент отражения от дефекта упаковки будет равен нулю. Мы здесь, по существу, возвращаемся к модели свободных электронов, вводя лишь некоторые специальные изменения в волновую функцию, дабы «приспособить» ее к ходу атомного потенциала вблизи узлов решетки.

В более общем случае в пространстве между атомными сферами волновая функция представляет собой линейную комбинацию плоских волн. Пусть по одну сторону от границы эта комбинация имеет вид

$$\psi_{\mathbf{k}} = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \left\{ 1 + \sum_{\mathbf{g} \neq 0} A_{\mathbf{g}} e^{i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}} \right\}. \quad (6.6.1)$$

По другую сторону от границы мы будем иметь

$$\psi'_{\mathbf{k}} = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \left\{ 1 + \sum_{\mathbf{g} \neq 0} (A_{\mathbf{g}} e^{i\mathbf{g} \cdot \mathbf{R}}) e^{i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}} \right\}. \quad (6.6.2)$$

Здесь $\mathbf{R}$ — вектор смещения всей решетки; величина его определяется условием образования данного дефекта упаковки. Такие функции нельзя плавно сшить на границе, не принимая во внимание преломления или отражения, так как коэффициенты $A_{\mathbf{g}}$ умножаются на различные фазовые множители. Полное решение этой задачи весьма сложно, однако легко проверить, что коэффициент отражения будет пропорционален сумме членов вида $|A_{\mathbf{g}}|^2 \sin^2 (\frac{1}{2} \mathbf{g} \cdot \mathbf{R})$.

Конкретные расчеты для металлов (см. § 8 гл. II) показывают, что в методах присоединенных плоских волн или ортогонализированных плоских волн с помощью одной лишь плоской волны можно довольно хорошо аппроксимировать электронную волновую функцию. Поэтому следует ожидать, что коэффициент отражения будет достаточно мал — в лучшем случае составит несколько процентов. Однако это не относится к электронам, находящимся вблизи границ зоны Бриллюэна, так как в этом случае коэффициенты $A_{\mathbf{g}}$ не малы. В § 2 гл. II было показано, что энергетическую щель вблизи границы зоны можно рассматривать как результат снятия вырождения в периодическом поле решетки. Вырожденному состоянию принадлежат две волновые функции $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ и $\exp\{i(\mathbf{k} + \mathbf{g}) \cdot \mathbf{r}\}$, и они должны быть более или менее равноправно представлены в правильной волновой функции, описывающей состояние вблизи границы зоны. Поэтому, если вектор смещения $\mathbf{R}$ не нормален к вектору обратной решетки $\mathbf{g}$, мы можем получить большой коэффициент отражения — порядка единицы.

Указанные условия хорошо выполняются в меди и алюминии, где поверхность Ферми пересекает границу зоны в плоскостях (111) (см. фиг. 44 и 46); последние как раз представляют собой плоскости с типичными дефектами упаковки. Можно, таким образом, ожидать, что многие электроны, находящиеся вблизи поверхности Ферми в этих металлах, будут сильно отражаться рассеятыми дислокациями. Это приведет к значительному увеличению электрического сопротивления кристалла, связанного с дислокациями. Точное значение коэффициента отражения, а также его зависимость от угла падения еще требуют детального исследования. Видимо, они сильно зависят от формы поверхности Ферми, от ширины энергетической щели в данном месте и т. д.

Интересно заметить, что эти соображения согласуются с теорией и опытами по наблюдению дефектов упаковки в электронном микроскопе (Веллан, Хирш, Хорн и Боллман [658]). При этом оказывается, что дефект

упаковки следует рассматривать не просто как объект, препятствующий распространению электронных волн в кристалле, но скорее как источник аномальной дифракции электронов. Важно заметить также, что сильная зависимость коэффициента отражения от расстояния до границы зоны Бриллюэна избавляет нас от трудностей, связанных с энергией дефекта упаковки. Эта энергия была бы слишком велика, если бы все электроны отражались так же сильно, как и электроны вблизи границы зоны.

Весьма сходны с дефектами упаковки некоторые типы границ в бинарных сплавах. Так, например (Джонс и Сик [294]), сплав Cu_3Au образует упорядоченную фазу, в которой атомы золота располагаются в узлах простой кубической подрешетки, а атомы меди занимают все остальные места в гранецентрированной решетке. Заметим теперь, что в гранецентрированной решетке можно четырьмя различными способами выбрать эквивалентные подрешетки. Поэтому при охлаждении неупорядоченной фазы может возникнуть упорядоченная структура с атомами золота в узлах любой из этих подрешеток. Каждая такая область будет расти, пока не встретится с другой областью, основанной на другой подрешетке. Граница между такими *доменами*, очевидно, обладает тем же общим свойством, что и дефект упаковки: на ней скачком меняется периодическая структура решетки. Поэтому такая граница должна рассеивать электроны в общем так же, как и рассмотренные выше дефекты упаковки.

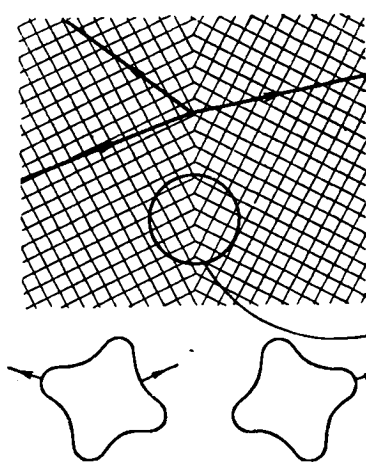
§ 7. Границы зерен

Эти, более существенные двумерные дефекты в кристаллах обычно слишком сложны, чтобы их можно было описать в рамках достаточно простых моделей. Поэтому все, что мы сможем сказать об их способности рассеивать электроны и фононы, сводится к некоторым общим физическим соображениям, по-видимому, сюда относящимся.

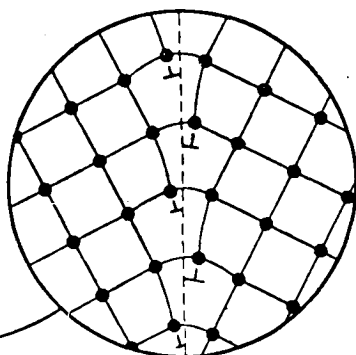
Рассеяние обусловлено в основном различной ориентацией кристаллической структуры двух зерен по разные стороны от границы. Электрон или фонон, пересекающий такую границу, попадает в область, где он не может двигаться дальше в прежнем направлении с той же скоростью и энергией (фиг. 72). Это связано с анизотропией упругих свойств или поверхности Ферми в твердом теле. Если скорость звука сильно зависит от ориентации волнового вектора по отношению к кристаллическим осям или если поверхность Ферми существенно отличается от сферы, то на рассматриваемой границе должно иметь место определенное *рассогласование* (*акустическое несоответствие*), что приведет к отражению и преломлению любой падающей волны. Величина этого эффекта зависит, очевидно, от угла *разориентировки* зерен. Грубо говоря, при нормальном падении коэффициент отражения пропорционален $(\Delta v/v)^2$, где Δv — изменение скорости на границе. Однако при скользких углах падения коэффициент отражения сильно возрастает — вплоть до единицы. Для фононов коэффициент отражения будет зависеть также от поляризации волны. До сих пор подобная задача всерьез рассматривалась только в сейсмологии и то лишь главным образом для границ между двумя изотропными средами.

Можно сделать еще один общий вывод. Если данный механизм рассеяния преобладает, то отражательная способность границы должна весьма слабо зависеть от длины волны рассеиваемого возбуждения. Это должно иметь место для фононов вплоть до самых больших длин волн — пока длина волны не сравняется с размером зерна. Явления, возникающие в этом последнем случае, будут рассмотрены в § 9 настоящей главы.

Когда длина волны достаточно велика, границу можно рассматривать как математическую поверхность, не имеющую толщины. Но для коротковолновых фоонов и электронов вблизи поверхности Ферми реальная структура границы существенна. Вдоль границы должен быть расположен слой, скажем, толщины D , в котором кристаллическая структура не может рассматриваться как идеальная. Чтобы рассматривать рассеяние указанных фоонов или электронов на такой границе, нужно знать детальную структуру вещества в этом пограничном слое. Можно сказать лишь, что коэффициент отражения, вероятно, пропорционален $(D/\lambda)^2$ при $\lambda \gg D$ (λ — длина волны рассеиваемого возбуждения). Это есть не что иное, как рэлеевский закон рассеяния на двумерном препятствии конечной толщины.



Ф и г. 72. Граница зерен, при пересечении которой частица меняет скорость.



Ф и г. 73. Граница зерен как ряд дислокаций.

Единственная достаточно простая модель границы зерен построена для случая, когда угол разориентировки α мал. Известно, что такая граница распадается на ряд дислокаций (фиг. 73), отстоящих одна от другой на расстояние $d = b/\alpha$. Рассеяние на таком ряде можно рассматривать точно так же, как и в случае единичной дислокации. Если основной эффект связан с сердцевинами дислокаций, то полный радиус рассеяния будет равен сумме радиусов рассеяния отдельными дислокациями — при условии, что длина волны электрона или фоона много меньше расстояния d . В противном случае, когда длина волны сравнима с d , ряд дислокаций будет вести себя как дифракционная решетка. Деформации, возникающие на такой границе, однако, значительно меньше по величине, чем около изолированных дислокаций. Дело в том, что поле деформаций одной дислокации почти полностью уничтожается полями ее соседей, исключая лишь область непосредственно вблизи границы. Так, например (Коттрелл [118]), вертикальная стенка из линейных дислокаций, расположенных на расстоянии d одна от другой в направлении y , создает в точке с координатами x, y деформацию вида

$$Y_{xy} = \frac{b}{2\pi(1-\nu)} \operatorname{Re} \left\{ \frac{\pi^2 x}{d^2} \operatorname{csh}^2 \frac{\pi(x+iy)}{d} \right\}. \quad (6.7.1)$$

Здесь ν — коэффициент Пуассона. На больших расстояниях от дислокации это выражение асимптотически переходит в следующее:

$$\frac{b}{2\pi(1-\nu)} \frac{4\pi^2 x}{d^2} e^{-2\pi x/d}. \quad (6.7.2)$$

Таким образом, тензор деформации экспоненциально убывает при удалении от границы¹⁾ и при $x \gg d$ им можно пренебречь. Расчет рассеяния в поле с таким распределением потенциала представляет собой весьма тонкую математическую задачу, которая до сих пор еще не решена. Однако такая «стенка» должна рассеивать значительно слабее, чем ряд беспорядочно расположенных дислокаций, каждая из которых окружена полем деформаций, убывающим обратно пропорционально расстоянию от дислокации.

В полупроводниках на таких дислокационных стенках может возникнуть связанный заряд. Было показано (Тэйлор, Оделл и Фань [633]), что границы зерен могут действовать как весьма эффективные барьеры для электронов в образцах n -типа и совсем не оказывают влияния на дырочную проводимость. Это означает, что локализованный заряд составляют электроны, захватившиеся на болтающиеся связи или на поверхностные уровни. Мюллер [469] исследовал поведение этого барьера при уменьшении относительного угла наклона блоков. Когда расстояние D между дислокациями в ряду делается больше радиуса цилиндра пространственного заряда R [см. (6.5.7)], электроны начинают просачиваться сквозь барьер.

§ 8. Разупорядоченные сплавы

В наиболее общем случае структурные дефекты не локализованы, а «размазаны» по всему кристаллу. В предельном случае жидкого металла или стекла все наши представления о зонах, распределениях Дебая, поверхностях Ферми и т. д. могут оказаться несостоятельными или по крайней мере потребовать коренного пересмотра. Промежуточный случай между идеальным кристаллом и аморфным твердым телом составляют разупорядоченные сплавы замещения. В таких сплавах атомы располагаются точно в узлах решетки, но порядок следования атомов различных сортов совершенно случаен.

Выше уже рассматривалось рассеяние электронов отдельными примесями. Однако при высокой концентрации примеси такая модель становится несостоятельной, и мы должны рассматривать обе компоненты сплава на равных правах. Это можно сделать весьма просто, если воспользоваться следующим приемом (Нордгейм [484], Мотт и Джонс [467], Мутто [472—474]). Пусть мы имеем два типа атомов A и B , причем концентрация атомов A равна x , а атомов B равна $(1-x)$. Определим *средний* потенциал для каждого электрона формулой

$$\mathcal{U} = x\mathcal{U}_A + (1-x)\mathcal{U}_B, \quad (6.8.1)$$

где $\mathcal{U}_A$ и $\mathcal{U}_B$ — атомные потенциалы соответственно атомов A и B . В связи с этим потенциал в окрестности атома типа A будет отличаться от $\mathcal{U}$ на величину

$$\mathcal{U}_A - \bar{\mathcal{U}} = (1-x)(\mathcal{U}_A - \mathcal{U}_B) = (1-x)\mathcal{U}_{AB}. \quad (6.8.2)$$

¹⁾ Поле деформаций не является постоянным по обе стороны от границы, как это было предположено Клеменсом ([339], уравнение (68)). Его результат дает величину относительного поворота зерен, α .

Аналогично для атома типа B мы имеем

$$\mathcal{U}_B - \bar{\mathcal{U}} = -x\mathcal{U}_{AB}.$$

При прочих равных условиях рассеяние в поле такого потенциала определяется квадратом соответствующего матричного элемента. Так, для атома типа A это будет

$$\begin{aligned} \left| \int \psi_{\mathbf{k}}^* (\mathcal{U}_A - \bar{\mathcal{U}}) \psi_{\mathbf{k}'} d\mathbf{r} \right|^2 &= (1-x)^2 \left| \int \psi_{\mathbf{k}}^* \mathcal{U}_{AB} \psi_{\mathbf{k}'} d\mathbf{r} \right|^2 = \\ &= (1-x)^2 |\langle \mathcal{U}_{AB} \rangle|^2. \end{aligned} \quad (6.8.3)$$

Так как концентрация атомов A равна x , то полный вклад атомов этого типа в рассеяние будет равен $x(1-x)^2 |\langle \mathcal{U}_{AB} \rangle|^2$. Добавляя сюда вклад атомов типа B , получаем для среднего квадрата матричного элемента в любом узле решетки

$$[x(1-x)^2 + x^2(1-x)] |\langle \mathcal{U}_{AB} \rangle|^2 = x(1-x) |\langle \mathcal{U}_{AB} \rangle|^2. \quad (6.8.4)$$

Отсюда можно вычислить вероятность рассеяния и т. д. точно так же, как это было сделано в § 3 настоящей главы.

Важно отметить, что при больших концентрациях примеси длина свободного пробега электрона уже не пропорциональна концентрации примеси x , а описывается квадратичной функцией вида $x(1-x)$. Конечно, может случиться, что в силу различия в атомных потенциалах $\mathcal{U}_A$ и $\mathcal{U}_B$ электронная структура чистых веществ типа A и B будет совершенно различна. Поэтому (см. § 3 настоящей главы) нельзя утверждать, что атомы типа A в веществе B будут рассеивать так же, как атомы типа B в веществе A . Однако именно это следует из формулы (6.8.4). Если одна из компонент сплава представляет собой переходный металл, то следует учитывать наличие вакантных уровней в d -оболочке. Может случиться и так, что они заполнятся s -электронами других компонент, и тогда процесс $s-d$ -рассеяния будет невозможен.

Несмотря на свою грубость, эта теория все же оказывается вполне удовлетворительной. Парментер [492] дал ей несколько более общее формальное обоснование, не внося, однако, существенных изменений в окончательную формулу. Подобное же обобщение теории рассеяния точечными дефектами на случай высоких концентраций относится и к случаю рассеяния фононов изотопами (Берман, Фостер и Займан [40]). В природном элементе изотопы могут содержаться примерно в одинаковых количествах, что вызывает значительное рассеяние фононных волн. Чтобы вывести теперь из выражения (6.2.2) поправочную формулу типа (6.8.4), достаточно взять в качестве отклонения от средней плотности массу данного атома. В данном случае эта модель несколько более обоснована, так как длины волн фононов сравнительно велики. Теория дифракции на совокупности многих малых сфер, расстояние между которыми меньше длины волны, рассматривалась Морсом и Фешбахом [459]. Было показано, что действие этих сфер можно рассматривать как аддитивное, если они расположены беспорядочно и рассеяние не слишком сильно.

§ 9. Аморфные структуры

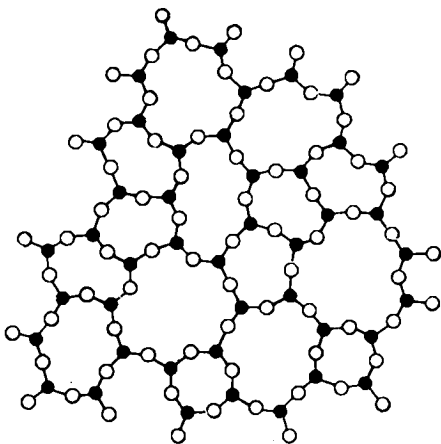
Относительно всех твердых тел, которые рассматривались до сих пор, предполагалось, что они обладают правильной кристаллической решеткой, содержащей лишь случайные отклонения от идеальности. Многие вещества, однако, могут быть получены в *стекловидном состоянии*, когда в рас-

положении атомов не имеется дальнего порядка. Так, например, предполагается, что кремниевое стекло представляет собой неправильную сетку из атомов кремния и кислорода, причем каждый атом кремния связан с 4 атомами кислорода, а каждый атом кислорода — с 2 атомами кремния. Тот факт, что такая сетка вовсе не обязана иметь правильную структуру, иллюстрируется с помощью двумерной модели на фиг. 74 (Захариазен [681]). Очевидно, такая структура может быть стабильной только в случае ковалентной связи с локализованными направленными связями между соответствующими парами атомов. Поэтому стекла являются, вообще говоря, изоляторами, если, конечно, они не содержат ионных примесей, создающих добавочные электроны. Собственно, подвижность электронов в стекловидных структурах, насколько нам известно, никем не рассматривалась, вероятно, потому, что наблюдаемая электропроводность определяется скорее захватом электронов, нежели упругим рассеянием их.

Аналогичная задача возникает при исследовании движения электронов в жидких металлах, где, несмотря на локальное упорядочение, все же не имеется правильной кристаллической решетки. Интересно отметить, хотя это, строго говоря, и выходит за рамки настоящей книги, что кажущаяся длина свободного пробега электронов в данном случае может оказаться весьма большой — порядка многих межатомных расстояний. В теории Мотта [461], которая связывает изменение сопротивления при плавлении с изменением частот колебаний атомов, по-видимому, не было должным образом учтено «структурное» рассеяние, связанное с разупорядоченностью структуры вещества (Мотт и Гэрни [466], Ламсден [412]). Было бы интересно применить к решению этой задачи в качестве нулевого приближения дырочную теорию жидкости с учетом рассеяния на дефектах.

Весьма интересным является вопрос о движении фононов в стекле. Прежде всего, ввиду отсутствия правильной решетки фононный спектр уже не ограничивается первой зоной Бриллюэна и вовсе не обязан быть дебаевским. Изящный расчет Дайсона [146] показал, что спектр колебаний разупорядоченной линейной цепочки похож на спектр правильной цепочки, однако вместо резкого обрыва спектра в области высоких частот имеет место простое убывание. Для ознакомления с более общей формальной теорией мы отсылаем читателя к работам русской школы, обзор которых дан И. М. Лифшицем [396].

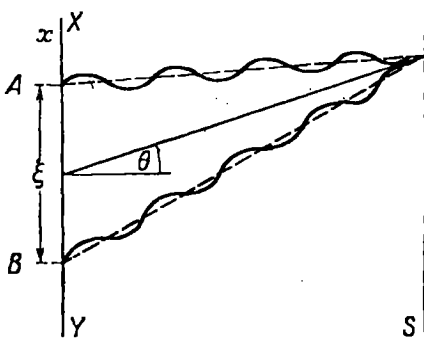
Ясно, что в стекле не может быть процессов переброса, так как отсутствует трансляционная симметрия и нет понятия обратной решетки. Поэтому обычные соображения, касающиеся теплового сопротивления изоляторов, здесь не применимы. С другой стороны, неправильная структура способна сама по себе рассеивать фононы. Действительно, теплопроводность стекла обычно оказывается гораздо меньше, чем теплопроводность соответствующего правильного кристалла. Может показаться парадоксальным, что сама среда, в которой распространяются волны, способна также и рассеивать их. Однако следует помнить, что собственные колебания нере-



Ф и г. 74. Цепочки из атомов кремния и кислорода в стекле (Захариазен [681]).

гулярной решетки отнюдь не описываются плоскими волнами. По мере передвижения фронт такого колебания изменяет свою форму и «рассеянию» в данном случае соответствует изменение амплитуд плоских волн, на которые мы в каждый данный момент можем разложить рассматриваемое возмущение.

Расчет рассеяния с учетом микроскопической структуры вещества представляет здесь чрезвычайно трудную задачу. Обратимся поэтому к чисто статистическим методам, рассматривая твердое тело как упругую среду, и получим закон рассеяния, постулируя некоторые свойства этой среды. По существу, мы имеем здесь ту же задачу, что возникает и в совершенно иной связи — при исследовании распространения радиоволн в нерегулярно преломляющей ионосфере. Поскольку соответствующая



Фиг. 75. Геометрические условия в задаче о дифракции.

методика не слишком широко известна, мы изложим здесь основные идеи ее. Полезным пособием может служить также обзор Рэтклиффа [541].

Рассмотрим плоскую поверхность XU (фиг. 75), на которой имеется некоторое распределение токов, изменяющихся во времени с одной и той же частотой, но со случайными амплитудами и фазами. Для простоты будем рассматривать эту поверхность как одномерный объект, не интересуясь изменениями, которые происходят в направлении, перпендикулярном чертежу. Токи в точках A и B создадут расходящиеся волны, соотношения между фазами которых определяются фазами токов. Эти волны будут интерферировать и дадут дифракционную картину на некотором экране S , расположенном на большом расстоянии от плоскости XU . В данном случае нас интересует главным образом угловое распределение излучения, т. е. результат его фурье-разложения по плоским волнам, распространяющимся в различных направлениях от плоскости XU . Пусть x — произвольная точка на плоскости XU и $f(x)$ — соответствующая (комплексная) амплитуда излучаемой волны. Тогда амплитуда волны в направлении θ дается формулой

$$F(\sin \theta) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x) e^{-2\pi i x \sin \theta / \lambda} dx. \quad (6.9.1)$$

Пользуясь теоремой о свертке из общей теории преобразований Фурье, можно доказать следующую теорему:

Угловое распределение мощности $|F(\sin \theta)|^2$ пропорционально фурье-образу функции автокорреляции излучающих токов.

Иначе говоря, если $|F(\sin \theta)|^2 d(\sin \theta)$ есть доля полной мощности, излучаемой в угол $d\theta$, то

$$|F(\sin \theta)|^2 = \frac{1}{\lambda} \int_{-\infty}^{\infty} \rho_f(\xi) e^{-2\pi i \sin \theta \xi / \lambda} d\xi; \quad (6.9.2)$$

здесь λ — длина излучаемой волны, а через $\rho_f(\xi)$ обозначено подходящим образом нормированное среднее от произведения функций f в точках,

отстоящих друг от друга на расстояние ξ :

$$\frac{f^*(x)f(x+\xi)}{f^*(x)f(x)}. \quad (6.9.3)$$

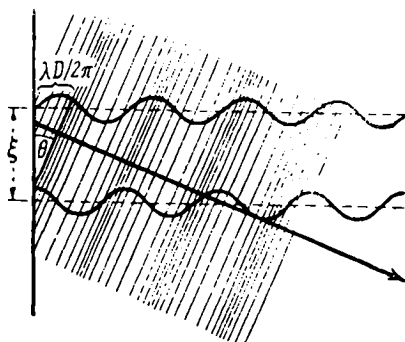
Усреднение может производиться по всей поверхности или даже по совокупности поверхностей, дабы формулировка была статистически достаточно «гибкой».

В нашей задаче функция $f(x)$ не является чисто случайной. Предполагается, что амплитуда ее постоянна и случайной величиной является лишь фаза φ , т. е. $f(x) = \exp\{i\varphi(x)\}$. Как это получается, мы скоро увидим, пока же отметим следующую лемму (Хьюиш [257]):

$$\begin{aligned} \rho_f(\xi) &= \overline{\exp\{i\varphi(x+\xi) - i\varphi(x)\}} = \\ &= \overline{\cos D(x, \xi)}, \end{aligned} \quad (6.9.4)$$

где

$$D(x, \xi) = \varphi(x + \xi) - \varphi(x) \quad (6.9.5)$$



Ф и г. 76. Разность фаз, обуславливающая наклон фронта волны.

есть разность фаз между двумя точками на поверхности, отстоящими на расстояние ξ друг от друга. Расчет углового распределения мощности сводится, таким образом, к вычислению функции распределения разностей фаз излучающих токов. Рассмотрим две волны, излученные из точек, отстоящих друг от друга на расстояние ξ ; соответствующую разность фаз обозначим через D (фиг. 76). Направление результирующего луча, представляющего собой сумму этих волн, будет определяться, очевидно, для малых D формулой

$$\sin \theta = \frac{\lambda D}{2\pi \xi}. \quad (6.9.6)$$

Для больших D , однако, существенна только разность по модулю 2π , как это ясно видно из формулы (6.9.4).

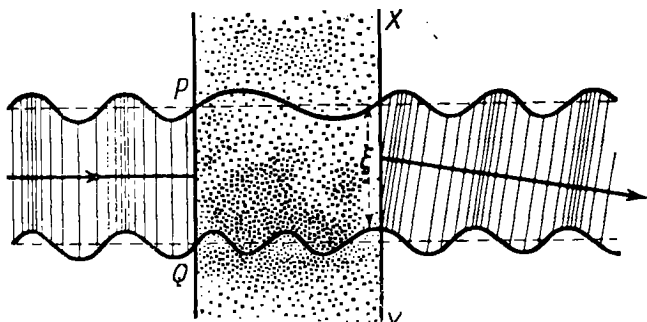
Вернемся теперь к нашей задаче о распространении волны в неупорядоченной среде. Пусть теперь слева от поверхности XU (фиг. 77) помещен достаточно толстый (толщины z_0 , порядка нескольких длин волн) слой вещества. На левую поверхность PQ этого слоя нормально падает плоская монохроматическая волна. Проходя через слой, волна испытывает нерегулярное преломление и потому, выходя на поверхность XU , обладает случайным распределением фаз в разных точках. Это возмущение можно рассматривать как набор токов, которые и вызовут излучение рассеянных волн в пространстве справа от плоскости XU . Вычислим интенсивность рассеяния как функцию толщины слоя z_0 .

В качестве основного свойства среды внутри слоя предполагается, что каждая точка среды характеризуется локальной скоростью звука s , отличающейся от среднего значения s_0 на величину δs . Распространяющаяся в такой среде плоская волна испытает на расстоянии dz сдвиг фазы (по сравнению со средним), равный

$$d\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{\delta s}{s_0} dz. \quad (6.9.7)$$

Однако величина δs не является чисто случайной: между ее значениями в разных точках имеется определенная корреляция. Именно, скорость звука не должна резко изменяться на некотором расстоянии L , которое мы назовем *длиной корреляции*. Иначе говоря, можно постулировать, что функция корреляции значений δs в точках, отстоящих друг от друга на расстояние R , имеет вид

$$\rho_{\delta s}(R) \equiv \frac{\overline{\delta s(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \cdot \delta s(\mathbf{r})}}{|\overline{\delta s}|^2} = \exp\left(-\frac{R^2}{L^2}\right). \quad (6.9.8)$$



Ф и г. 77. Сдвиги фаз при прохождении волны через слой нерегулярно преломляющего вещества.

Это есть, конечно, произвольное предположение, которое должно быть обосновано с помощью микроскопической теории.

Суммируя теперь сдвиги фаз (6.9.7), легко вычислить средний квадрат φ на поверхности XU (Брэмли [84]):

$$\begin{aligned} \overline{\varphi^2} &= A v \left| \int_0^{z_0} \frac{d\varphi}{dz} dz \right|^2 = \frac{4\pi^2}{\lambda^2 s_0^2} A v \int_0^{z_0} \int_0^{z_0} \delta s(z_1) \delta s(z_2) dz_1 dz_2 = \\ &= \frac{8\pi^2}{\lambda^2 s_0^2} A v \int_0^{z_0} \left\{ \int_0^{z_0-z} \delta s(z_1) \delta s(z_1 + z) dz_1 \right\} dz_2 = \\ &= \frac{8\pi^2}{\lambda^2 s_0^2} \int_0^{z_0} e^{-z^2/L^2} \overline{(\delta s)^2} (z_0 - z) dz. \end{aligned} \quad (6.9.9)$$

При вычислении интеграла по z_1 было использовано равенство (6.9.8), что справедливо при условии $(z_0 - z) \gg L$. Используя это условие и далее, получаем

$$\overline{\varphi^2} = 4\pi^{5/2} \frac{L \overline{(\delta s)^2}}{\lambda^2 s_0^2} z_0. \quad (6.9.10)$$

Эта формула дает средний квадрат сдвига фазы φ в точках образца на поверхности XU . Величина этого сдвига фазы также не является чисто случайной. Волны, проходящие в среде близко друг к другу (например, на расстоянии, меньшем L), должны иметь примерно одинаковые фазы. Поэтому имеется некоторая корреляция значений φ в точках, отстоящих друг от друга на малое расстояние ξ . Рассуждения, в точности аналогичные вышеприведенным, показывают, что соответствующая функция авто-

корреляции, как и следовало ожидать, имеет вид

$$\rho_{\Phi}(\xi) = \exp\left(-\frac{\xi^2}{L^2}\right). \quad (6.9.11)$$

Нам осталось теперь найти функцию распределения *разностей фаз* $D(\xi)$ между точками на поверхности XY , отстоящими друг от друга на расстоянии ξ . Из определения (6.9.5) легко видеть, что эта разность зависит от величины ξ , являясь весьма малой для близких точек на поверхности и достигая своего максимального значения при больших ξ , когда корреляция отсутствует. Таким образом, мы получаем

$$\mathcal{D}^2(\xi) \equiv \overline{\{D(\xi)\}^2} = \overline{\{\Phi(x+\xi) - \Phi(x)\}^2} = 2\overline{\Phi^2}\{1 - \rho_{\Phi}(\xi)\}. \quad (6.9.12)$$

Разумно предположить, что величина $D(\xi)$, будучи суммой большого числа малых сдвигов фаз типа (6.9.7), характеризуется распределением Гаусса [со средним квадратом (6.9.12)]. Это значит, что, измеряя разность фаз между точками на поверхности слоя, отстоящими друг от друга на расстояние ξ , мы получаем значение от D до $D + dD$ с вероятностью

$$P(D) dD = \frac{1}{(2\pi)^{1/2} \mathcal{D}(\xi)} \exp\left\{-\frac{D^2}{2\mathcal{D}^2(\xi)}\right\} dD. \quad (6.9.13)$$

Вычисление среднего значения $\cos D(\xi)$, фигурирующего в формуле (6.9.4), сводится теперь к простому интегрированию, и мы получаем

$$\rho_f(\xi) = \exp\left\{-\frac{1}{2} \pi \mathcal{D}^2(\xi)\right\}. \quad (6.9.14)$$

Таким образом, в принципе задача решена; осталось подставить выражения (6.9.11) и (6.9.12) в (6.9.14) и далее в (6.9.2) и выполнить интегрирование. Окончательный ответ, однако, получается в виде ряда (Фейер [164], Брэмли [84]), и желательно найти более простое представление. Вид функции $\rho_f(\xi)$ показывает, что это возможно. Действительно, при больших ξ эта функция асимптотически стремится к постоянному значению

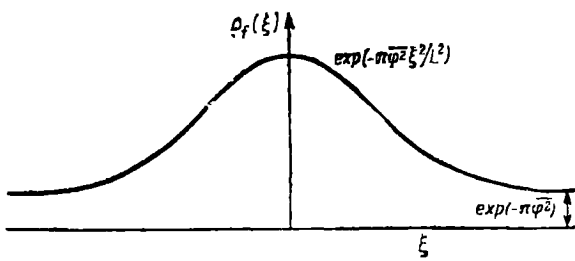
$$\rho_f(\xi) \sim \exp(-\pi\overline{\Phi^2}). \quad (6.9.15)$$

При малых значениях ξ , разлагая экспоненту в (6.9.11) в ряд, мы получаем

$$\rho_f(\xi) = \exp[-\pi\overline{\Phi^2}\{1 - e^{-\xi^2/L^2}\}] \sim \exp\left[-\pi\overline{\Phi^2} \frac{\xi^2}{L^2}\right]. \quad (6.9.16)$$

Таким образом, функция $\rho_f(\xi)$ имеет вид, изображенный на фиг. 78. Предположим далее, что рассеивающий слой достаточно толст, так что величина $\overline{\Phi^2}$, пропорциональная z_0 , велика. Тогда функцию $\rho_f(\xi)$ можно аппроксимировать единой аналитической формулой

$$\rho_f(\xi) \sim \exp(-\pi\overline{\Phi^2}) + \{1 - \exp(-\pi\overline{\Phi^2})\} \exp\left(-\frac{\pi\overline{\Phi^2}\xi^2}{L^2}\right). \quad (6.9.17)$$

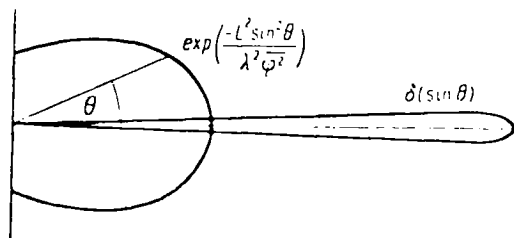


Ф и г. 78. Вид функции автокорреляции для сдвига фаз.

которая при $\xi \rightarrow \infty$ и $\xi \rightarrow 0$ гладко переходит соответственно в (6.9.15) и (6.9.16). Подставляя (6.9.17) в (6.9.2), находим угловое распределение мощности излучаемых волн

$$|F(\sin \theta)|^2 = \exp(-\pi\bar{\varphi}^2) \delta(\sin \theta) + \{1 - \exp(-\pi\bar{\varphi}^2)\} \frac{L}{\lambda \sqrt{\pi\bar{\varphi}^2}} \exp\left(-\frac{L^2 \sin^2 \theta}{\lambda^2 \bar{\varphi}^2}\right). \quad (6.9.18)$$

Член, пропорциональный δ -функции, $\delta(\sin \theta)$, описывает луч, распространяющийся точно в направлении оси z . Мы назовем его нерассеянным



Ф и г. 79. Полярная диаграмма рассеянного излучения.

лучом, так как он распространяется в том направлении, в котором распространялась бы падающая волна, не будь на ее пути рассеивающего слоя.

Полярная диаграмма рассеянного излучения показана на фиг. 79. Можно сказать, что лишь небольшая доля мощности падающей волны (пропорциональная величине $\exp(-\pi\bar{\varphi}^2)$, которая, по предположению, мала) продолжает распространяться в прежнем направлении. Остальная же часть оказывается рассеянной на различные углы. На первый взгляд казалось бы, что в качестве длины свободного пробега в данном случае следует взять просто параметр, характеризующий потерю мощности нерассеянного луча:

$$\Lambda = \frac{z_0}{\pi\bar{\varphi}^2} = \frac{1}{4} \pi^{-1/2} \frac{s_0^2 \lambda^2}{(\bar{\delta s})^2 L} \quad (\lambda \gg L). \quad (6.9.19)$$

Это, однако, справедливо, только если рассеянное излучение приблизительно изотропно. Если длина волны λ достаточно мала, то, как видно из (6.9.18), распределение мощности в «рассеянной» волне имеет ярко выраженный максимум в направлении движения падающей волны. В этом случае среда недостаточно эффективно препятствует распространению волны, и следует принимать во внимание анизотропию рассеяния: рассеянная волна распространяется в основном в том же направлении, что и падающая. В дальнейшем (см. § 4 гл. VII) будет доказано, что в таких случаях [как и в (6.4.9)] надлежит усреднять вероятность рассеяния с весом $(1 - \cos \theta)$. Таким образом, разумная формула для длины свободного пробега имеет вид

$$\frac{1}{\Delta} = \frac{1}{z_0} \frac{L}{\lambda (\pi\bar{\varphi}^2)^{1/2}} 2 \int_0^{1/2\pi} (1 - \cos \theta) e^{-L^2 \sin^2 \theta / \lambda^2 \bar{\varphi}^2} d(\sin \theta). \quad (6.9.20)$$

Если множитель в экспоненте достаточно велик, то верхний предел можно заменить на бесконечный, а в подынтегральной функции рассматривать только малые углы. В пределе при $\lambda \ll L$ мы получаем

$$\Lambda = \pi^{-1/2} \frac{s_0^3}{(\delta s)^2} L \quad (\lambda \ll L). \quad (6.9.21)$$

Формулы (6.9.19) и (6.9.21) можно интерпретировать следующим образом. При достаточно больших длинах волн вероятность рассеяния в среде оказывается обратно пропорциональной квадрату длины волны. Волна просто огибает неоднородности, размеры которых порядка длины корреляции L . Чем больше длина волны, тем меньше она «чувствует» эти неоднородности и тем слабее рассеивается. Эти соображения были высказаны Клеменсом [334], который феноменологическим путем обосновал зависимость вида $\Lambda \sim \lambda^2$. Полное доказательство этого, по-видимому, весьма сложно. Приведенный выше расчет по крайней мере указывает путь к нему.

В случае коротких волн ($\lambda < 2\sqrt{\pi}L$) длина свободного пробега стремится к постоянному пределу (6.9.21). Длина волны теперь меньше размера неоднородностей. Можно думать поэтому, что волна распространяется, не рассеиваясь внутри каждой такой области с размерами порядка L , а на границе испытывает сильное рассеяние вследствие резкого изменения коэффициента преломления. Для стекла Киттель [330] предположил, что это предельное значение Λ должно быть порядка размеров «элементарных единиц», нерегулярная система которых образует твердое вещество.

Точная формула должна содержать выражения (6.9.19) и (6.9.21) в качестве предельных случаев. Разумная интерполяционная формула дается просто суммой величин (6.9.19) и (6.9.21). Если бы мы могли определить Λ как функцию λ на всем интервале изменения λ , мы смогли бы оценить по отдельности как параметр L , так и дисперсию скорости звука $(\delta s)^2$. Эти параметры, заключающие в себе все сложные свойства среды, весьма трудно вычислить с помощью какой-либо микроскопической модели. Для стекла, например, можно полагать, что параметр L должен быть примерно равен расстоянию между основными ионными группами, в то время как отношение $(\delta s)^2/s_0^2$ может достигнуть примерно 0,1 вследствие деформаций, возникающих при объединении этих групп. В жидком металле L может быть порядка нескольких ангстрем. Типичная длина волны электрона проводимости оказывается примерно такого же порядка. Однако не следует ожидать сильного изменения фазовой скорости электронов, так как имеет место эффективное экранирование неоднородностей другими свободными электронами.

Изложенный выше расчет является весьма грубым, и предельное значение (6.9.21) в случае коротких волн может содержать большую ошибку в численном множителе. Метод можно также несколько улучшить, рассматривая двумерную поверхность, а не одномерную модель, которая привела нас к выражению (6.9.1). Наша главная цель состояла в том, чтобы показать, что существуют регулярные методы решения задач подобного типа, и можно получить явные формулы, не затрачивая чрезмерно больших усилий. Основная трудность при этом заключается в установлении соответствия между введенными нами статистическими параметрами и реальной структурой тела.

VII

ФОРМАЛЬНАЯ ТЕОРИЯ ЯВЛЕНИЙ ПЕРЕНОСА

§ 1. Кинетический метод

Исследование микроскопических процессов рассеяния электронов и фононов — это только половина всего расчета макроскопических кинетических коэффициентов. Для вычисления электрического и теплового потоков нам могут потребоваться дальнейшие сложные расчеты со своими специальными методами. Настоящая глава содержит общее изложение этих методов. В последующих главах они будут применены к различным типам твердых тел в разных физических условиях.

С самого начала следует сказать, что строгой теории кинетических коэффициентов не существует. Соотношение между электрическим током и полем в металле при заданной температуре никогда не было формально выведено из уравнений движения электронов, классических или квантовых¹⁾. Рассматриваемая задача значительно труднее, чем якобы решенная проблема статистического равновесия в системе многих частиц, ибо в данном случае изучаются *необратимые процессы*, в результате которых устанавливается и поддерживается это равновесие. Однако, хотя обычно используемые формулировки проблемы и небыстречны в смысле их логической строгости, мы убеждены, что они дают точные результаты, корректные для всех практических целей. Из этих формулировок в принципе наиболее прост *кинетический метод*.

Идея этого метода состоит в том, что возбуждения рассматриваются просто как частицы и мы следим за движением одной из них во времени. Пусть, например, электрон в металле движется со скоростью v в электрическом поле E . Через время t электрон увеличит свою энергию за счет поля на величину

$$\delta \mathcal{E} = e v \cdot E t, \quad (7.1.1)$$

что приведет к увеличению его скорости на величину δv , такую, что

$$\delta v \cdot \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial v} = \delta \mathcal{E}. \quad (7.1.2)$$

Мы назовем δv *дрейфовой скоростью* электрона. Она представляет собой малую добавку к скорости v , определяемой, конечно, распределением Ферми.

Ускорение не может продолжаться сколь угодно долго. Рано или поздно электрон столкнется со структурным дефектом или испытает воздействие фонона и потеряет свою дрейфовую скорость. Мы можем не знать точно, как это происходит, но для продолжения расчета можно предположить, что процесс определяется *характеристическим временем релаксации* τ . Например, τ может быть интервалом между двумя последовательными столкновениями электрона с различными дефектами в кристалле или временем между электрон-фононными переходами. Тогда простые соображения могут дать нам представление о порядке величины τ .

¹⁾ В настоящее время соотношения такого типа получены рядом авторов (прежде всего Кубо); см., например, работы [1*—4*]. — *Прим. ред.*

В кинетической теории постулируется только одно свойство τ : вероятность того, что частица претерпит столкновение в течение бесконечно малого промежутка времени dt равна dt/τ . Обращаясь к функции $P(t)$ — вероятности того, что частица в течение времени t не испытает столкновений, — замечаем, что она должна убывать со скоростью

$$\frac{\partial P}{\partial t} = -\frac{P}{\tau}. \quad (7.1.3)$$

Эта скорость представляет собой произведение вероятности рассеяния на вероятность того, что частица к данному моменту времени еще не была рассеяна. Уравнение (7.1.3) имеет очевидное решение (мы начинаем отсчет времени с того момента, когда частица только возникла в данном состоянии):

$$P(t) = e^{-t/\tau}. \quad (7.1.4)$$

После каждого столкновения частица должна снова начинать дрейф. В среднем за большой промежуток времени она получит от поля дополнительную энергию

$$\overline{\delta \mathcal{E}} = \int_0^{\infty} e\mathbf{v} \cdot \mathbf{E} t \frac{\partial P}{\partial t} dt = e\mathbf{v} \cdot \mathbf{E} \tau. \quad (7.1.5)$$

Если вектор $\partial \mathcal{E} / \partial \mathbf{v}$ параллелен $\mathbf{v}$ (как для свободных электронов), то средняя дрейфовая скорость параллельна $\mathbf{E}$ и равна

$$\overline{\delta \mathbf{v}} = \frac{e\mathbf{v}\tau}{\partial \mathcal{E} / \partial v} \mathbf{E}. \quad (7.1.6)$$

При концентрации электронов n это означает наличие *плотности тока*

$$\mathbf{J} = ne\overline{\delta \mathbf{v}} = \frac{ne^2\mathbf{v}\tau}{\partial \mathcal{E} / \partial v} \mathbf{E}. \quad (7.1.7)$$

Макроскопическое соотношение, определяющее *проводимость* σ , т. е.

$$\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E}, \quad (7.1.8)$$

приводит нас к выражению

$$\sigma = \frac{ne^2\mathbf{v}\tau}{\partial \mathcal{E} / \partial v} = \frac{ne^2\tau}{m} \quad (7.1.9)$$

в случае свободных электронов с массой m .

На первый взгляд кажется, что из этой формулы следует отсутствие прямой связи между проводимостью и скоростью электронов. Этот вывод, однако, ошибочен, так как для расчета τ надо знать v . Удобнее пользоваться понятием *длины свободного пробега* электрона

$$\Lambda = \tau v, \quad (7.1.10)$$

которая, очевидно, представляет собой среднее расстояние, проходимое электроном между двумя последовательными столкновениями. Она более непосредственно связана с распределением центров рассеяния в твердом теле, так как можно (несколько спекулятивно) написать

$$\Lambda = \frac{1}{N_i \mathcal{F}}. \quad (7.1.11)$$

Здесь N_i — концентрация точечных центров рассеяния, а $\mathcal{T}$ — их эффективное сечение рассеяния. Другими словами, величина Λ пропорциональна расстоянию между центрами и не зависит от v . Вместо (7.1.9) удобнее писать

$$\sigma = \frac{ne^2\Lambda}{m\bar{v}}. \quad (7.1.12)$$

Эта формула показывает, что при одном и том же числе центров рассеяния проводимость ферми-газа, в котором средняя скорость электронов $\bar{v}$ очень велика, должна быть значительно меньше проводимости классического газа той же плотности.

В кинетической теории *теплопроводности* речь идет о градиенте температуры ∇T , существующем в газе возбуждений (электронов или фононов). Мы предполагаем, что на каждую частицу приходится атомная теплоемкость c , так что для изменения локальной температуры ансамбля на величину δT требуется энергия $c \delta T$ на каждую частицу. Для того чтобы частица, передвигающаяся со скоростью v из одной области в другую, всегда находилась в тепловом равновесии со своим непосредственным окружением, необходимо, чтобы ее энергия изменялась по закону

$$\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial t} = c v \cdot \nabla T. \quad (7.1.13)$$

Если движение частицы до момента времени t проходило беспрепятственно, то вклад ее в тепловой поток на единицу площади U зависит от расстояния vt , которое она прошла до рассеяния. Согласно (7.1.10), среднее значение этого расстояния равно vt . Суммируя по всем частицам и усредняя тензор vv (предполагаемый изотропным) по всем направлениям, находим поток тепла

$$U = nct \overline{vv} \cdot \nabla T = \frac{1}{3} nctv^2 \nabla T. \quad (7.1.14)$$

Другими словами, *теплопроводность* κ дается формулой

$$\kappa = \frac{1}{3} C \bar{v} \Lambda, \quad (7.1.15)$$

где nc есть не что иное, как полная удельная теплоемкость C , а Λ определяется соотношением (7.1.10).

Обе эти формулы, (7.1.12) и (7.1.15), носят самый общий характер и весьма полезны практически, так как они очень просты, и физический смысл их очевиден. С их помощью всегда легче всего «прикинуть» результат; если необходимо применять другие методы, то часто полезно рассчитать длину свободного пробега из этих формул, дабы убедиться, что полученный другим методом результат не абсурден.

Исключив Λ из этих двух формул, получим важное соотношение между электро- и теплопроводностью:

$$\frac{\kappa}{\sigma} = \frac{1}{3} \frac{C m \bar{v}^2}{n e^2}. \quad (7.1.16)$$

В классическом газе средняя энергия частицы равна $\frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{3}{2} kT$, а удельная теплоемкость равна $\frac{3}{2} nk$, так что

$$\frac{\kappa}{\sigma} = \frac{3}{2} \left(\frac{k}{e} \right)^2 T. \quad (7.1.17)$$

Отношение $\kappa/\varepsilon T$, называемое *числом Лоренца*, должно быть константой, не зависящей ни от температуры, ни от механизма рассеяния. Это — знаменитый *закон Видемана — Франца* [663]. Оказывается, что ферми-газ также подчиняется этому соотношению, правда с несколько иным коэффициентом. Как мы вскоре докажем, величина $\bar{v}$ в этом случае представляет собой не среднюю скорость всех электронов проводимости, а относится лишь к электронам на поверхности Ферми (энергия их есть $\mathcal{E}_F$). Чтобы выразить удельную теплоемкость электронов через те же величины, воспользуемся соотношениями (2.11.3) и (2.11.12). В результате получим

$$\frac{\kappa}{\varepsilon T} = \frac{1}{3} \pi^2 \left(\frac{k}{e} \right)^2 = \mathcal{Q}_0. \quad (7.1.18)$$

Число Лоренца в этом стандартном случае равно $2,717 \cdot 10^{-13}$ эл.ст.ед./град², или $2,4453 \cdot 10^{-8}$ дж·см·ом/град².

Как мы убедимся в последующих главах, закон Видемана — Франца часто хорошо выполняется экспериментально, и число Лоренца получается точно. В этом случае кинетическая формулировка оправдывается в том смысле, что Λ представляет собой ясно определенный параметр, который можно исключить из выражений для электро- и теплопроводности. В противном случае соотношение (7.1.18) не имело бы места, и равенства (7.1.12) и (7.1.15) были бы несовместимы друг с другом. Дело в том, что понятие времени релаксации можно ввести только по отношению к некоторым свойствам движения электрона. «Столкновения» могут значительно сильнее влиять на одно свойство, чем на другое. Например, иногда в результате взаимодействия электрона с колебаниями решетки ему легче потерять большую часть своей энергии, чем отклониться на значительный угол и потерять дрейфовую скорость, с которой переносится электрический заряд. Тогда значение Λ в формуле для теплопроводности должно быть значительно меньше, чем нужно для описания электрических свойств. Нужно быть очень осторожным, выполняя статистическое усреднение такого типа в кинематических рассуждениях.

§ 2. Функции распределения

Попытаемся теперь вычислить электропроводность металла более точно. Согласно результатам § 9 гл. II, воздействие электрического поля на электронный волновой пакет с квазиимпульсом $\hbar \mathbf{k}$ сводится к ускорению его по закону

$$\hbar \dot{\mathbf{k}} = e \mathbf{E}. \quad (7.2.1)$$

Начнем рассмотрение с электронов в состоянии равновесия. При абсолютном нуле они заполняют все состояния внутри поверхности Ферми. При наложении электрического поля каждый волновой вектор начинает двигаться в $\mathbf{k}$ -пространстве. Как следует из уравнения движения (7.2.1), все распределение передвигается как единое целое в направлении поля. Через время t оно сместится из положения равновесия на величину (фиг. 80)

$$\delta \mathbf{k} = \frac{e \mathbf{E} t}{\hbar}. \quad (7.2.2)$$

С другой стороны, существуют процессы столкновений, которые меняют направления движения электронов и препятствуют изменению среднего импульса. Когда электрическое поле выключается, система возвращается к равновесию. Если частицы испытывают случайные соударения в соответствии с вероятностным законом (7.1.4), то все распределение

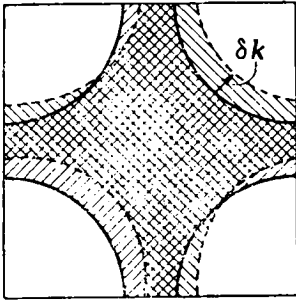
в целом должно характеризоваться тем же экспоненциальным законом с тем же временем релаксации τ . Поэтому в каждой точке $\mathbf{k}$ -пространства мы имеем

$$\dot{\mathbf{k}} = -\frac{\delta \mathbf{k}}{\tau}. \quad (7.2.3)$$

Производные (7.2.1) и (7.2.3) имеют противоположные знаки. Равновесие достигается при условии

$$\delta \mathbf{k} = \frac{e\tau}{\hbar} \mathbf{E}. \quad (7.2.4)$$

Распределение электронов, смещенное на эту величину от равновесной конфигурации в $\mathbf{k}$ -пространстве, соответствует конечной плотности электрического тока. Дело обстоит так, как если бы мы взяли несмещенную поверхность Ферми, добавили к ней слой толщины (7.2.4) с той стороны, в которую направлено ускорение электронов, и вычли слой равной толщины с противоположной стороны. Плотность тока дается выражением



$$\mathbf{J} = \frac{e}{4\pi^3} \int \mathbf{v} \delta \mathbf{k} \cdot d\mathbf{S} = \frac{e^2 \tau}{4\pi^3 \hbar} \int \mathbf{v} d\mathbf{S} \cdot \mathbf{E}. \quad (7.2.5)$$

Проводимость, таким образом, является тензором, который в случае кубической симметрии сводится к скаляру

$$\sigma = \frac{e^2 \tau}{4\pi^3 \hbar} \int \mathbf{v} d\mathbf{S} = \frac{e^2 \Lambda \mathcal{S}}{12\pi^3 \hbar}. \quad (7.2.6)$$

Эта обобщенная форма равенства (7.1.12) применима и в том случае, когда поверхность Ферми не сферична, но длина свободного пробега Λ постоянна.

Мы интересуемся здесь не столько конкретными результатами, сколько общей картиной явлений переноса. Кинетическая формулировка затемняет характерную черту явлений переноса, заключающуюся в том, что они экспериментально исследуются на системах, находящихся в *стационарном состоянии*. Мы требуем, чтобы потоки тепла и заряда, распределение температуры, электрические поля были постоянными в образце, какими бы внешними условиями это постоянство не поддерживалось. Вместо того чтобы следить за беспорядочным движением отдельной частицы от столкновения к столкновению, полезнее рассматривать систему как целое в некоторый фиксированный момент времени и поставить вопрос, сколько частиц движется со скоростью $\mathbf{v}$ направо, сколько налево и т. д. На эти вопросы можно ответить с помощью диаграмм (типа представленной на фиг. 80), на которых изображается распределение электронов, смещенное из положения равновесия. Математически мы ищем вид *функции распределения* $f_{\mathbf{k}}$, представляющей собой вероятность того, что состояние $\mathbf{k}$ будет занято электроном. *Статистический метод* вычисления кинетических коэффициентов, разработанный Больцманом, состоит в вычислении числа носителей, ушедших и пришедших в различные состояния, с учетом дрейфа, электрических и магнитных полей, столкновений и т. д., с последующим подведением баланса так, чтобы в стационарном состоянии функция распределения оставалась постоянной.

Прежде чем мы детально обсудим этот метод, имеет смысл отметить его ограничения. Первоначально он был использован для классического газа

твердых шаров, и в этом случае условия его применимости хорошо выполняются. Так, каждой частице в любой момент можно приписать определенные координаты и импульсы, за исключением краткого промежутка времени соударения, когда эти величины претерпевают вполне определенное изменение. Состояние всей системы можно однозначно описать, задав распределение частиц по индивидуальным состояниям. Числа частиц, входящих в эти состояния и покидающих их из-за столкновений, легко найти.

Однако в квантовомеханической системе сильно взаимодействующих частиц задание чисел заполнения для набора квазинезависимых одночастичных состояний может и не означать точного задания потоков тепла и заряда. Рассмотрим, например, предельный случай — цепочку слабо связанных простых гармонических осцилляторов. Энергию такой системы в хорошем приближении можно определить, рассматривая каждый осциллятор как независимый от соседних и задавая число квантов, возбужденных в каждом узле. Перенос энергии вдоль этой цепочки должен был бы рассматриваться как перескок кванта с одного узла на другой за счет членов в гамильтониане, «недиагональных» по номеру узла. Однако расчет на основе этой модели был бы неверным, поскольку в нем не учитывались бы фазовые соотношения между волновыми функциями осцилляторов, обусловленные теми же недиагональными членами, — фазовые соотношения, фигурирующие в теореме Блоха для периодической решетки. Чтобы получить в этом случае правильные результаты, следует использовать коллективные (фононные) координаты, в которых возбуждения связаны друг с другом значительно слабее и могут рассматриваться как независимые. Модель Эйнштейна в достаточной степени пригодна для вычисления энергии, но для расчета потоков необходима по крайней мере модель Дебая.

Во многих случаях может также оказаться, что даже такие координаты окажутся еще слишком связанными и для корректного описания необходимо использовать более точный метод. Так, современная теория *сверхпроводимости*, по-видимому, требует, чтобы система описывалась совместными электрон-фононными возбуждениями или возбуждениями многих связанных друг с другом электронов, а не отдельных носителей. Аналогично, новейшее развитие теории *жидкого гелия* указывает на доминирующее значение *коллективных возбуждений* (фононов и ротонов) по сравнению с индивидуальными движениями атомов, так что явления переноса в этом случае происходят скорее как в твердом теле, чем как в жидкости.

С другой стороны, состояния, по которым мы распределяем носители, не должны быть слишком близкими к стационарным состояниям всей системы, иначе возникнут трудности с обнаружением самого факта существования сопротивления. Например, полное уравнение Шредингера для одномерной цепочки неупорядоченного сплава имеет решения с постоянным электрическим током даже в отсутствие электрического поля — как если бы проводимость была бесконечной. Чтобы все же вычислить проводимость, следует ввести некоторый специальный механизм, при помощи которого носители избавляются от энергии, приобретенной ими при движении в электрическом поле.

По-видимому, ключ к решению проблемы состоит в следующем: кинетическое уравнение справедливо для классических частиц и тем самым для волновых пакетов (Льюис [395]). В других случаях для определения температур, полей и потоков и подведения их баланса в стационарном состоянии для каждой малой области всегда следует предполагать, что возбуждения могут быть в достаточной мере локализованы. Однако очень трудно отыскать путь решения, если длина свободного пробега возбуждения Λ

значительно меньше его длины волны λ : в этом случае последовательное рассмотрение в терминах волновых пакетов было бы невозможно. Похоже на то, что мы снова вернулись к старому критерию

$$\Lambda > \lambda, \quad (7.2.7)$$

встречавшемуся нам в другой связи в § 12 гл. V.

В настоящее время не существует формальной процедуры для решения вопроса, какие квантовые числа являются «хорошими» в теории явлений переноса. Были предприняты попытки сформулировать задачу в терминах квантовой статистики с использованием матрицы плотности, но они не улучшили практических методов расчета кинетических коэффициентов, использующих теорию возмущений в комбинации с кинетическим уравнением (см. § 12 гл. V).

§ 3. Кинетическое уравнение

Предположим, что существует функция распределения $f_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, определяющая число носителей в состоянии $\mathbf{k}$ в окрестности точки $\mathbf{r}$. При этом неизбежно остаются несколько неопределенными размеры области, окружающей точку $\mathbf{r}$ и необходимой для задания функции $f_{\mathbf{k}}$. В настоящей главе мы будем характеризовать состояния носителей общим индексом $\mathbf{k}$, но это не означает, что мы ограничиваем рассмотрение только случаем электронов. Теория остается справедливой и для фононов или даже для классических частиц, исключая те случаи, когда нужно обращаться к статистике.

Функция распределения в окрестности точки $\mathbf{r}$ может меняться по следующим причинам:

а. Диффузия. Носители из соседних областей входят в область около точки $\mathbf{r}$, в то время как другие носители уходят оттуда за счет обычного перемещения в пространстве со скоростями $\mathbf{v}_{\mathbf{k}}$. Если функция $f_{\mathbf{k}}$ меняется от точки к точке, то в каждой точке она будет меняться со временем по закону

$$\dot{f}_{\mathbf{k}|диф.} = -\mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot \frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial \mathbf{r}}. \quad (7.3.1)$$

Это легко показать, если учесть, что за счет смещения частиц распределение в точке $\mathbf{r}$ в начальный момент времени переходит к моменту времени t в распределение в точке $(\mathbf{r} + t\mathbf{v}_{\mathbf{k}})$.

б. Внешние поля. Как мы видели в § 9 гл. II, электрические и магнитные поля изменяют вектор $\mathbf{k}$ по закону

$$\dot{\mathbf{k}} = \frac{e}{\hbar} \left(\mathbf{E} + \frac{1}{c} \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \times \mathbf{H} \right). \quad (7.3.2)$$

Поэтому функция, равная $f_{\mathbf{k}}$ в начальный момент времени, переходит к моменту t в $f_{\mathbf{k}+t\dot{\mathbf{k}}}$. Другими словами, в результате ускорения носителей полями число их в состоянии $\mathbf{k}$ будет изменяться по закону

$$\dot{f}_{\mathbf{k}|поле} = -\frac{e}{\hbar} \left(\mathbf{E} + \frac{1}{c} \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \times \mathbf{H} \right) \cdot \frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial \mathbf{k}}. \quad (7.3.3)$$

в. Рассеяние. Все процессы, описанные в последних четырех главах, приводили к переходу носителей из одного состояния в другое либо вследствие их взаимодействия друг с другом, либо из-за столкновений с дефектами решетки. Этим процессам соответствует результирующая скорость

изменения функции распределения

$$\dot{f}_k|_{\text{стационал}}$$

представляющая собой разность между «приходом» частиц в состояние k и «уходом» из него.

Подводя баланс, можем написать для полной скорости изменения функции распределения со временем

$$\dot{f}_k = \dot{f}_k|_{\text{дифф.}} + \dot{f}_k|_{\text{поле}} + \dot{f}_k|_{\text{стационал}}. \quad (7.3.4)$$

В стационарном состоянии это выражение равно нулю. Получающееся уравнение, которое мы запишем в форме

$$-v_k \cdot \frac{\partial f_k}{\partial \mathbf{r}} - \frac{e}{\hbar} \left(\mathbf{E} + \frac{1}{c} \mathbf{v}_k \times \mathbf{H} \right) \cdot \frac{\partial f_k}{\partial \mathbf{k}} = \dot{f}_k|_{\text{стационал}}, \quad (7.3.5)$$

представляет собой *кинетическое уравнение* в общем его виде. Решив его относительно f_k , мы можем вычислить плотность тока ¹⁾

$$\mathbf{J} = \int e \mathbf{v}_k f_k d\mathbf{k} \quad (7.3.6)$$

и поток энергии

$$\int \mathcal{E}_k \mathbf{v}_k f_k d\mathbf{k}, \quad (7.3.7)$$

а отсюда найти кинетические коэффициенты.

Трудность решения кинетического уравнения связана со сложностью члена, описывающего рассеяние. Чтобы найти его, надо просуммировать скорости перехода в состояние k из всех других состояний, а они в свою очередь зависят от чисел заполнения этих состояний. Поэтому правая часть равенства (7.3.5) представляет собой, вообще говоря, интеграл по всем значениям k , причем в подынтегральное выражение входит сама функция f_k . Таким образом, может получиться интегро-дифференциальное уравнение весьма сложного вида ²⁾.

Можно ввести, однако, одно упрощающее предположение, и это всегда делается. Для *равновесной* функции распределения, обозначаемой через f_k^0 , интеграл столкновений должен быть равен нулю, т. е.

$$\dot{f}_k^0|_{\text{стационал}} = 0. \quad (7.3.8)$$

Это следует с очевидностью как из самого кинетического уравнения в отсутствие внешних полей, так и из *принципа детального равновесия*.

В общем случае, когда все величины $\mathbf{E}$, $\mathbf{H}$ и ∇T не равны нулю, левая часть равенства (7.3.5) не обращается в нуль при $f_k = f_k^0$, т. е. приложенное поле неизбежно изменяет функцию распределения по сравнению с равновесной. Если в стационарном состоянии отклонение от равновесия мало, то в левой части вместо f_k можно написать f_k^0 , а в интеграле столкновений взять наименьшую не исчезающую степень разности $(f_k - f_k^0)$.

¹⁾ В этой и последующих главах по чисто формальным соображениям удобно работать с твердым телом единичного объема.

Очевидно, это должна быть первая степень, так как рассеяние стремится вернуть распределение к равновесному. Таким путем мы получаем *линеаризованное уравнение Больцмана*, решить которое гораздо легче.

Чтобы посмотреть, как это делается, обратимся к обычному случаю *упругого* рассеяния из состояния $\mathbf{k}$ в состояние $\mathbf{k}'$. В этом случае вероятность перехода в интервал $d\mathbf{k}'$ около точки $\mathbf{k}'$ дается выражением

$$\mathcal{P}_{\mathbf{k}}^{\mathbf{k}'} d\mathbf{k}' = f_{\mathbf{k}} (1 - f_{\mathbf{k}'}) \mathcal{L}_{\mathbf{k}}^{\mathbf{k}'} d\mathbf{k}'. \quad (7.3.9)$$

Отсюда ясно, что число переходов в единицу времени определяется не только «собственно» вероятностью перехода из состояния $\mathbf{k}$, *про которое известно, что оно занято, в незанятое состояние $\mathbf{k}'$* ; оно содержит также множители $f_{\mathbf{k}}$ и $(1 - f_{\mathbf{k}'})$, выражающие, соответственно, вероятности того, что первоначально в состоянии $\mathbf{k}$ находился электрон, а состояние $\mathbf{k}'$ было пусто.

Для обратного процесса имеет место аналогичная формула

$$\mathcal{P}_{\mathbf{k}'}^{\mathbf{k}} d\mathbf{k} = f_{\mathbf{k}'} (1 - f_{\mathbf{k}}) \mathcal{L}_{\mathbf{k}'}^{\mathbf{k}} d\mathbf{k}. \quad (7.3.10)$$

В соответствии с *принципом микроскопической обратимости* собственно вероятность перехода в любом направлении одна и та же, так что

$$\mathcal{L}_{\mathbf{k}'}^{\mathbf{k}} = \mathcal{L}_{\mathbf{k}}^{\mathbf{k}'}. \quad (7.3.11)$$

Суммируя по всем состояниям $\mathbf{k}'$, из которых частица может прийти или, наоборот, в которые она может уйти, находим

$$\dot{f}_{\mathbf{k}}|_{\text{столкн.}} = \int \{f_{\mathbf{k}'} (1 - f_{\mathbf{k}}) - f_{\mathbf{k}} (1 - f_{\mathbf{k}'})\} \mathcal{L}_{\mathbf{k}}^{\mathbf{k}'} d\mathbf{k}'. \quad (7.3.12)$$

Это типичное выражение для интеграла столкновений. Оно уже линейно, так как его, очевидно, можно записать в виде

$$\dot{f}_{\mathbf{k}}|_{\text{столкн.}} = \int \{(f_{\mathbf{k}'} - f_{\mathbf{k}'}^0) - (f_{\mathbf{k}} - f_{\mathbf{k}}^0)\} \mathcal{L}_{\mathbf{k}}^{\mathbf{k}'} d\mathbf{k}' \quad (7.3.13)$$

— следует лишь вспомнить, что равновесная функция распределения в состоянии $\mathbf{k}$ зависит только от энергии $\mathcal{E}_{\mathbf{k}}$ и, следовательно, равна $f_{\mathbf{k}}^0$: мы имеем дело с процессом упругого рассеяния, в котором энергия частицы не меняется.

В левой части равенства (7.3.5) особого внимания требует первое слагаемое, которое, казалось бы, исчезает, если просто подставить равновесную функцию распределения, не зависящую от $\mathbf{r}$. В настоящей главе мы предположим, что в образце может существовать однородный градиент температуры ∇T и что функция $f_{\mathbf{k}}$ в некоторой точке $\mathbf{r}$ мало отличается от *локальной* равновесной функции распределения $f_{\mathbf{k}}^0(\mathbf{r})$, определяемой температурой в этой точке. Математически это означает, что

$$\mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot \frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial \mathbf{r}} \approx \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot \frac{\partial f_{\mathbf{k}}^0}{\partial T} \nabla T. \quad (7.3.14)$$

Эта аппроксимация будет далее обсуждаться в гл. XI в связи с эффектами формы и размера.

Член, связанный с электрическим полем, тоже можно несколько упростить благодаря тому, что функция $f_{\mathbf{k}}^0$ зависит только от $\mathcal{E}_{\mathbf{k}}$. Отбрасывая

член, связанный с магнитным полем (который будет рассмотрен полностью в гл. XII), и используя равенство (2.9.1), мы можем записать линейризованное уравнение в виде

$$-v_k \cdot \frac{\partial f_k^0}{\partial T} \nabla T - v_k \cdot e \frac{\partial f_k^0}{\partial \mathcal{E}_k} E = \int \{ (f_k - f_k^0) - (f_{k'} - f_{k'}^0) \} \mathcal{L}_{kk'}^0 d\mathbf{k}'. \quad (7.3.15)$$

Это типичный вид кинетического уравнения, употребляемого практически. Оно представляет собой линейное неоднородное интегральное уравнение относительно функции $(f_k - f_k^0)$. Ядро интеграла есть вероятность перехода из состояния $\mathbf{k}$ в состояние $\mathbf{k}'$. В левой части равенства фигурирует функция векторной переменной $\mathbf{k}$, линейно зависящая от градиентов температуры и электрического потенциала в образце. Поэтому решение также должно быть линейной функцией E и ∇T . Согласно (7.3.6) и (7.3.7), потоки заряда и тепла должны быть пропорциональны приложенным градиентам потенциала и температуры, поскольку в равновесном состоянии, описываемом функцией f_k^0 , они равны нулю. Тот факт, что линейризованное уравнение ведет к линейным макроскопическим уравнениям переноса, которые почти всегда соответствуют опыту, служит лучшей гарантией пригодности этого приближения.

§ 4. Элементарное решение

В некоторых упрощающих предположениях кинетическое уравнение (7.3.15) допускает точное аналитическое решение. Первое предположение заключается в сферичности изоэнергетических поверхностей в $\mathbf{k}$ -пространстве. При этом векторы $\mathbf{v}_k$ и $\mathbf{k}$ коллинеарны и, следовательно, левая часть кинетического уравнения представляет собой скалярное произведение скорости $\mathbf{v}_k$ на вектор, постоянный на сфере в $\mathbf{k}$ -пространстве, иначе говоря, она пропорциональна $\cos \chi$, где χ — угол между $\mathbf{k}$ и этим постоянным вектором.

Второе предположение сводится к требованию, чтобы вероятность рассеяния зависела только от угла между векторами $\mathbf{k}$ и $\mathbf{k}'$, но не от их абсолютной ориентации в кристалле. Это позволяет ввести *дифференциальную вероятность перехода* $\mathcal{L}(k, \theta) d\Omega$, представляющую собой вероятность того, что частица с импульсом $\hbar k$ рассеивается на угол θ и попадает в элемент телесного угла $d\Omega$.

Поскольку в процессе рассеяния энергия сохраняется, в каждый момент времени нужно рассматривать лишь одну изоэнергетическую поверхность. Для каждого значения модуля k имеет место следующее интегральное уравнение, содержащее его полярные углы χ , φ :

$$\cos \chi = \int \{ f(\chi, \varphi) - f(\chi', \varphi') \} \mathcal{L}(\theta) d\Omega'. \quad (7.4.1)$$

Здесь θ есть угол между направлениями (χ, φ) и (χ', φ') и интегрирование производится по телесному углу Ω' . Легко проверить, что этому функциональному соотношению удовлетворяет подстановка

$$f(\chi, \varphi) = \alpha \cos \chi, \quad (7.4.2)$$

если только правильно выбрать коэффициент α . Возвращаясь к исходному уравнению, находим точное решение

$$f_k - f_k^0 = -v_k \cdot \left(\frac{\partial f_k^0}{\partial T} \nabla T - e \frac{\partial f_k^0}{\partial \mathcal{E}_k} E \right) / \int (1 - \cos \theta) \mathcal{L}(k, \theta) d\Omega. \quad (7.4.3)$$

Вычислим теперь электропроводность металла, полагая для краткости

$$\int (1 - \cos \theta) \mathcal{L}(k, \theta) d\Omega = \frac{1}{\tau(k)}. \quad (7.4.4)$$

Эта величина представляет собой нечто вроде числа переходов в единицу времени для электронов с импульсом $\hbar k$ и, следовательно, обладает размерностью обратного времени.

Согласно формуле (7.3.6), электрический ток равен

$$\begin{aligned} \mathbf{J} &= - \int \mathbf{v}_k \mathbf{v}_k \cdot e^2 \frac{\partial f_k^n}{\partial \mathcal{E}_k} \mathbf{E} \tau(k) dk = \\ &= \frac{-e^2}{4\pi^3} \iint \tau(k) \mathbf{v}_k \mathbf{v}_k \frac{\partial f_k^n}{\partial \mathcal{E}_k} dS \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \mathcal{E}/\partial \mathbf{k}} \cdot \mathbf{E}. \end{aligned} \quad (7.4.5)$$

Последняя форма равенства (7.4.5) получается, если элемент объема в $\mathbf{k}$ -пространстве выразить через элемент площади dS на изоэнергетической поверхности и через приращение энергии по нормали к этой поверхности. Но, как показано в формуле (2.10.9) гл. II, производная от равновесной функции распределения Ферми по энергии имеет резкую сингулярность около уровня Ферми и может быть аппроксимирована δ -функцией, взятой со знаком минус. Поэтому тензор электропроводности можно записать точно в таком же виде, как и в случае (7.2.6):

$$\sigma = \frac{e^2 \tau(\mathcal{E})}{4\pi^3 \hbar} \int \mathbf{v} d\mathcal{E}. \quad (7.4.6)$$

Другими словами, для *изотропных условий* электропроводность можно вычислять кинетическим методом, если только в качестве времени релаксации взять выражение (7.4.4), вычисленное для электронов на поверхности Ферми.

Правильная форма равенства (7.1.11), очевидно, есть

$$\frac{1}{\Lambda} = N_i 2\pi \int_0^\pi (1 - \cos \theta) \mathcal{J}(\theta) \sin \theta d\theta. \quad (7.4.7)$$

В это выражение входит *дифференциальное эффективное сечение рассеяния* $\mathcal{J}(\theta)$ и весовой множитель, выражающий относительное изменение компоненты скорости частицы вдоль начального направления движения. Если носитель движется в определенном направлении, перенося заряд и создавая тем самым электрический ток, то этот ток не исчезнет сразу же после первого акта рассеяния на малый угол, а будет существовать еще некоторое время, прежде чем прекратится совсем. Если функция $\mathcal{J}(\theta)$ не зависит от θ , то из формулы (7.4.7) сразу следует, что время релаксации обратно пропорционально *полному эффективному сечению рассеяния* в соответствии с выражением (7.1.11). Может случиться, однако, что функция $\mathcal{J}(\theta)$ велика для малых углов рассеяния. Тогда множитель $(1 - \cos \theta)$, равный $\frac{1}{2} \theta^2$ при малых углах, может сгладить особенность подынтегрального выражения. Это обстоятельство неоднократно было использовано при оценке эффективного сечения рассеяния различными типами дефектов решетки.

В этом решении «время релаксации» отнюдь не обязано быть абсолютной константой, ибо уравнение (7.4.3) должно удовлетворяться только на данной изоэнергетической поверхности. Нет причин, почему бы время τ не изменялось вместе с k . Верно, конечно, что в случае металлов существ-

венны только значения $\tau(k)$ на поверхности Ферми (за исключением термоэлектрических явлений, как мы увидим позднее). Однако эта же общая теория справедлива и для полупроводников, где производная $\partial f_k^n / \partial \mathcal{E}_k$ в интеграле (7.4.5) уже не дельтаобразна.

Если бы кинетическое уравнение всегда можно было решить так же легко, то дело обстояло бы очень просто. Сведения, полученные нами в предыдущих главах, позволили бы вычислить время релаксации для каждого типа рассеяния и затем получить полную проводимость с помощью интегралов типа (7.4.5). К сожалению, эта схема по необходимости неполна. В конечном результате фигурирует равновесная функция распределения, предполагаемая известной. Но те релаксационные процессы, которые мы рассматривали, происходят только между состояниями с одной и той же энергией $\mathcal{E}_k$. Здесь нет механизма, который обеспечил бы установление равновесного распределения (Ферми, Бозе или Максвелла) по различным значениям энергии. На самом деле такой механизм всегда должен существовать (роль его могут играть, например, столкновения электронов друг с другом, электронов с фононами, фононов с фононами и т. д.) и он будет вносить вклад в процесс релаксации, а следовательно, и в электрическое и тепловое сопротивления. Но, коль скоро мы касаемся процессов, которые с точки зрения носителей являются *неупругими*, данное выше элементарное решение кинетического уравнения уже не подходит. Мы не можем более рассматривать лишь одну изоэнергетическую поверхность, а должны решить уравнение, содержащее интеграл от неизвестной функции энергии.

С другой стороны, в случае, когда кинетические коэффициенты определяются, в основном, упругими процессами, можно произвести важное обобщение. Пусть из условий изотропии не выполняется ни одно, т. е. изоэнергетические поверхности не сферичны и вероятность рассеяния зависит не только от угла рассеяния. Тогда нужно будет решать интегральное уравнение, сходное с (7.4.1), но более сложное

$$g(\chi, \varphi) \cos \chi = \int \{f(\chi, \varphi) - f(\chi', \varphi')\} \mathcal{L}(\chi, \varphi; \chi', \varphi') d\Omega'. \quad (7.4.8)$$

Здесь функция $g(\chi, \varphi)$ описывает зависимость скорости носителя от направления на данной изоэнергетической поверхности. Каково бы ни было точное решение этого уравнения, оно заведомо должно содержать интеграл типа (7.4.4), только роль весового множителя при вероятности рассеяния $\mathcal{L}(\chi, \varphi; \chi', \varphi')$ будет играть более сложная функция полярных углов. Поэтому будет существовать функция, которую можно обозначить через $\tau(k)$ и интерпретировать как время релаксации, хотя она не только не является константой, но может зависеть как от скорости носителей, так и от направления их движения. Все дело в том, что эта функция одна и та же, независимо от того, фигурируют ли в левой части кинетического уравнения градиент температуры, напряженность электрического поля или обе эти величины вместе. Другими словами, одна и та же функция входит в выражения как для электропроводности, так и для теплопроводности, по крайней мере если они соответствуют одному и тому же направлению в кристалле. Существование времени релаксации означает, что должен выполняться закон Видемана — Франца.

§ 5. Макроскопические кинетические коэффициенты

Независимо от того, существует ли простое аналитическое решение кинетического уравнения, потоки тепла и заряда всегда окажутся линейными функциями напряженности электрического поля и градиента темпера-

туры, т. е.

$$\begin{aligned} \mathbf{J} &= L_{EE} \mathbf{E} + L_{ET} \nabla T, \\ \mathbf{U} &= L_{TE} \mathbf{E} + L_{TT} \nabla T. \end{aligned} \quad (7.5.1)$$

Эти соотношения следуют непосредственно из линейности интегрального уравнения. Хотя все коэффициенты здесь, строго говоря, тензоры, мы так часто имеем дело с кубическими кристаллами, что можем рассматривать их как скаляры. Тем самым мы избежим излишней громоздкости в вычислениях.

Практически мы не можем непосредственно измерить эти коэффициенты. Наша аппаратура приспособлена для измерения следующих величин:

Электропроводность σ . Образец, к которому приложено электрическое поле $\mathbf{E}$, поддерживается при постоянной температуре. Измеряется электрический ток $\mathbf{J}$ и коэффициент σ определяется соотношением

$$\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E}. \quad (7.5.2)$$

Очевидно, если в формулах (7.5.1) положить $\nabla T = 0$, то

$$\sigma = L_{EE}. \quad (7.5.3)$$

Теплопроводность κ . Образец электрически изолирован, чтобы предотвратить протекание электрического тока через него. Устанавливается градиент температуры и измеряется поток тепла. Коэффициент κ дается соотношением

$$\mathbf{U} = -\kappa \nabla T. \quad (7.5.4)$$

Согласно сказанному, положим в (7.5.4) $\mathbf{J} = 0$, тогда

$$\mathbf{E} = -\frac{L_{ET}}{L_{EE}} \nabla T, \quad (7.5.5)$$

откуда

$$\mathbf{U} = L_{TT} \nabla T - \frac{L_{TE} L_{ET}}{L_{EE}} \nabla T, \quad (7.5.6)$$

т. е.

$$\kappa = -\left(L_{TT} - \frac{L_{TE} L_{ET}}{L_{EE}} \right). \quad (7.5.7)$$

Итак, чтобы воспрепятствовать протеканию электрического тока, который, если можно так выразиться, переносится потоком тепла, вдоль образца должно возникнуть электрическое поле. В свою очередь это поле несколько уменьшает поток тепла, в результате чего теплопроводность не равна просто коэффициенту L_{TT} в (7.5.4).

Термо-э.д.с. Q . Появление электрического поля в образце при создании градиента температуры легко обнаруживается на опыте. Согласно формуле (7.5.5), напряженность этого поля равна

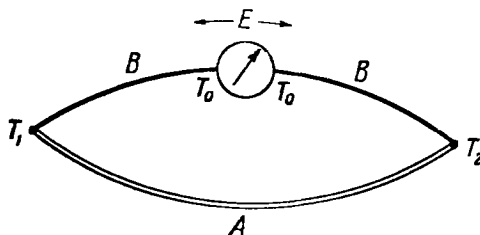
$$\mathbf{E} = Q \nabla T, \quad (7.5.8)$$

где величина

$$Q = -\frac{L_{ET}}{L_{EE}} \quad (7.5.9)$$

называется *абсолютной дифференциальной термоэлектродвижущей силой*, или *дифференциальной термо-э.д.с. металла*.

Практически эту величину трудно измерять непосредственно, так как аналогичный температурный градиент должен существовать в измерительной аппаратуре. Идеализируя реальную схему, рассмотрим контур



Ф и г. 81. Измерение эффекта Зеебека.

из двух металлов A и B , контакты которых поддерживаются при температурах T_1 и T_2 , и разорвем образец B при некоторой промежуточной температуре T_0 (фиг. 81). Разность потенциалов между противоположными точками разрыва дается контурным интегралом

$$\begin{aligned} \Theta_{AB} &= - \int \mathbf{E} \cdot d\mathbf{r} = - \int Q \frac{\partial T}{\partial r} dr = \int_{T_0}^{T_1} Q_B dT + \int_{T_1}^{T_2} Q_A dT + \int_{T_2}^{T_0} Q_B dT = \\ &= \int_{T_1}^{T_2} (Q_A - Q_B) dT. \end{aligned} \quad (7.5.10)$$

Эта формула показывает, что мы можем измерять лишь *разности* дифференциальных термо-э.д.с. двух металлов.

Для практических целей удобно определить *абсолютную термо-э. д. с.*

$$\Theta(T) = \int_0^T Q(T) dT. \quad (7.5.11)$$

Тогда э. д. с. в контуре получается просто составлением разности из разностей термо-э.д.с. двух металлов при температурах контактов. Изложенное представляет собой теорию *эффекта Зеебека* и показывает, что электрическое поле возникает в объеме металла, а не на самих контактах.

Коэффициент Пельтье Π . Вернемся к условиям, в которых измеряется электропроводность, т. е. положим $\nabla T = 0$. Согласно формуле (7.5.1), в этом случае тем не менее существует поток тепла, связанный с электрическим полем и потому пропорциональный электрическому току

$$U = \frac{L_{TE}}{L_{EE}} J. \quad (7.5.12)$$

Чтобы наблюдать этот эффект, надо где-то ввести в образец и вывести из него поток тепла, не нарушая течения электрического тока. Можно взять контур из двух металлов, как на фиг. 81, но на этот раз пропускать по нему ток, поддерживая постоянную температуру. Тогда потоки тепла в образцах A и B будут различными; разность между ними должна возникать на одном контакте и исчезать на другом. Поэтому *эффект Пельтье* в некотором смысле сопряжен с эффектом Зеебека — циркуляция тока по контуру, состоящему из двух различных металлов, охлаждает один контакт и нагревает другой. Коэффициент Π_{AB} представляет собой тепло,

выделяемое единицей площади контакта при протекании через него единицы силы тока; очевидно, он равен разности параметров

$$\Pi = \frac{L_{TE}}{L_{EE}} \quad (7.5.13)$$

для каждого металла.

Этими четырьмя измерениями определяются четыре коэффициента в линейных соотношениях между потоками и полями. Обратно, вычислив эти коэффициенты теоретически, мы сразу сможем написать выражения для экспериментально определяемых параметров.

§ 6. Соотношения Кельвина — Онзагера

Как было указано лордом Кельвином [325] и подтверждено экспериментально, коэффициент Пельтье металла равен его дифференциальной термо-э.д.с., помноженной на абсолютную температуру. Иначе говоря, коэффициенты в формулах (7.5.1) не являются независимыми, а связаны друг с другом соотношениями

$$Q = \frac{\Pi}{T}, \quad L_{ET} = - \frac{L_{TE}}{T}. \quad (7.6.1)$$

Доказательство Кельвина было основано на термодинамике, но содержало и некоторые предположения, выходящие за рамки первого и второго начал. Теперь выяснено, что равенство (7.6.1) — лишь одно из целого класса соотношений между коэффициентами, описывающими необратимые процессы. Эти соотношения Онзагера составляют основной закон термодинамики необратимых процессов.

Теорему Онзагера можно сформулировать следующим образом: пусть в системе текут обобщенные токи $J_1, J_2, \dots, J_n$ под действием обобщенных сил $X_1, X_2, \dots, X_n$ и пусть токи линейно связаны с силами, т. е.

$$J_i = \sum_j L_{ij} X_j. \quad (7.6.2)$$

Пусть, далее, токи и силы определены так, что величина

$$\dot{S} = \sum_i X_i J_i \quad (7.6.3)$$

представляет собой производную энтропии системы по времени ¹⁾. Тогда матрица коэффициентов L_{ij} симметрична

$$L_{ij} = L_{ji}. \quad (7.6.4)$$

Доказательство этой теоремы и детальное обсуждение условий ее применимости можно найти во многих книгах (например, в книге де Гроота [218] ²⁾). Оно связано с применением статистической механики к неравновесным условиям и с рассмотрением флуктуаций. В настоящей книге мы ограничимся проверкой этой теоремы для различных кинетических коэффициентов, когда они будут вычислены, и будем пользоваться ею там, где это возможно.

¹⁾ В нашей литературе нет устоявшегося термина для этой величины. В дальнейшем она будет именоваться скоростью генерации энтропии. — *Прим. ред.*

²⁾ См. также книгу Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшица [5*]. — *Прим. ред.*

Проверим, например, справедливость соотношения (7.6.1). В случае одного только электрического тока легко подсчитать скорость *генерации энтропии*; она равна джоулеву теплу $\mathbf{J} \cdot \mathbf{E}$, деленному на абсолютную температуру. Поэтому если в качестве обобщенного тока J_1 выбрать плотность электрического тока $\mathbf{J}$, то *сопряженная термодинамическая сила* X_1 должна быть равна $\mathbf{E}/T$; действительно,

$$\dot{S} = \frac{\mathbf{J} \cdot \mathbf{E}}{T} = J_1 X_1 \quad (7.6.5)$$

в соответствии с равенством (7.6.3).

Для потока тепла задача несколько более сложна, так как количество тепла не является сохраняющейся величиной и само тесно связано с понятием энтропии. Сопоставим потоку тепла $\mathbf{U}$ *поток энтропии* $\mathbf{U}/T$ и напишем для него уравнение непрерывности. Получим

$$\dot{S} = \nabla \cdot \left(\frac{\mathbf{U}}{T} \right). \quad (7.6.6)$$

Здесь $\dot{S}$ означает скорость «вытекания» энтропии из некоторой области, равную дивергенции ее потока. Там, где поток $\mathbf{U}$ постоянен (как в нашей установке для измерения теплопроводности), можно принять, что энтропия возникает в необратимом процессе переноса тепла через образец из одного резервуара в другой и скорость ее генерации есть

$$\dot{S} = \mathbf{U} \cdot \nabla \frac{1}{T}. \quad (7.6.7)$$

Полагая $\mathbf{U} = J_2$, в качестве сопряженной термодинамической силы мы должны взять выражение

$$X_2 = \nabla \frac{1}{T} = - \frac{\nabla T}{T^2}. \quad (7.6.8)$$

Запишем теперь соотношения (7.5.1) в *каноническом виде* (7.6.2). Имеем

$$\begin{aligned} \mathbf{J} &= J_1 = L_{EE} T X_1 - L_{ET} T^2 X_2, \\ \mathbf{U} &= J_2 = L_{TE} T X_1 - L_{TT} T^2 X_2. \end{aligned} \quad (7.6.9)$$

Согласно соотношениям Онзагера (7.6.4), должно выполняться равенство

$$- L_{ET} T^2 = L_{TE} T. \quad (7.6.10)$$

Это есть не что иное, как соотношение Кельвина (7.6.1).

Интересно воспользоваться этой теорией, чтобы установить существование другого термоэлектрического эффекта, предсказанного Кельвином. Рассмотрим кусок проволоки, в котором существуют одновременно электрический и тепловой градиенты. Если $\mathbf{J}$ и $\mathbf{U}$ суть потоки заряда и тепла в некоторой точке проволоки, то для вычисления полной скорости генерации энтропии в окрестности этой точки надо сложить правые части (7.6.5) и (7.6.6):

$$\dot{S} = \nabla \cdot \left(\frac{\mathbf{U}}{T} \right) + \frac{\mathbf{J} \cdot \mathbf{E}}{T}. \quad (7.6.11)$$

Воспользуемся теперь соотношениями (7.5.1) или (7.6.9), чтобы выразить $\mathbf{U}$ и $\mathbf{E}$ через электрический ток $\mathbf{J}$ и градиент температуры ∇T . С помощью

равенств (7.5.3), (7.5.7), (7.5.9) и (7.6.1) формулу (7.6.11) легко переписать в виде

$$\dot{S} = -\nabla \cdot \left(\frac{\kappa \nabla T}{T} \right) + \frac{\mathbf{J} \cdot \nabla T}{T} \frac{\partial}{\partial T} (QT) + \frac{J^2}{\sigma T}. \quad (7.6.12)$$

Первое и последнее слагаемые в правой части (7.6.12) легко идентифицировать. Они описывают соответственно возникновение энтропии за счет потока тепла от одного резервуара к другому (этот поток, очевидно, равен $\kappa \nabla T$) и за счет джоулева тепла, выделяемого электрическим током $\mathbf{J}$. Средний член, однако, нам пока еще не знаком — он пропорционален как электрическому току, так и градиенту температуры, и знак его зависит от их относительной ориентации. Энтропию, производимую или поглощаемую здесь, нужно связать с тем — вполне поддающимся измерению — количеством тепла, которое добавляется к обычному необратимому джоулеву нагреву. Коэффициент, стоящий при произведении плотности тока на градиент температуры в выражении

$$\frac{\partial}{\partial T} (QT) \cdot \mathbf{J} \cdot \nabla T, \quad (7.6.13)$$

служит мерой *эффекта Томсона*.

Коэффициент Томсона можно непосредственно измерить, наблюдая изменения температуры проволоки при перемене направления тока на противоположное. Джоулево тепло зависит только от абсолютной величины электрического тока, в то время как эффект Томсона при этом меняет знак. Поскольку коэффициент в формуле (7.6.13) зависит лишь от дифференциальной термо-э.д.с., это дает способ непосредственного и абсолютного измерения Q . При низких температурах, когда такой опыт провести трудно, можно использовать экспериментальный факт, что термо-э.д.с. всех металлов в сверхпроводящем состоянии одна и та же, и ее можно положить равной нулю.

Из сказанного ясно, что все термоэлектрические эффекты тесно связаны друг с другом и могут быть описаны с помощью одного лишь параметра Q . Последний представляет собой ясно определенную характеристику данного твердого тела при данной температуре.

§ 7. Вариационный принцип

Кинетическое уравнение представляет собой линейное неоднородное интегральное уравнение с положительно определенным самосопряженным ядром. Хорошо известно, что уравнение такого типа можно получить, составляя вариацию некоторого интеграла, и решение уравнения можно формально построить, применяя вариационный принцип к пробной функции общего вида. Этот метод был использован впервые Колером [350, 351] и Зондгеймером [620]. Приступим к его изложению.

Прежде чем доказывать основную теорему, удобно переписать кинетическое уравнение в каноническом виде. Вернемся к уравнению (7.3.15), выведенному для случая упругого рассеяния электронов. Введем новую функцию Φ_k , определяемую соотношением

$$f_k = f_k^0 - \Phi_k \frac{\partial f_k^0}{\partial \mathcal{E}_k}. \quad (7.7.1)$$

Эта функция есть мера отклонения распределения электронов от равновесного. Она входит в выражение (7.7.1) с весом, зависящим от вида равновесной функции распределения. По существу, она представляет собой

среднюю избыточную энергию, приобретаемую частицами благодаря участию в процессе переноса. В случае статистики Ферми

$$-\frac{\partial f_k^0}{\partial \mathcal{E}_k} = \frac{f_k^0(1-f_k^0)}{kT}. \quad (7.7.2)$$

Это выражение имеет резкий максимум на поверхности Ферми.

Подставляя формулы (7.7.1) и (7.7.2) в уравнение (7.3.15), получаем

$$\begin{aligned} -v_k \cdot \frac{\partial f_k^0}{\partial T} \nabla T - v_k \cdot e \frac{\partial f_k^0}{\partial \mathcal{E}_k} E &= \frac{1}{kT} \int (\Phi_k - \Phi_{k'}) f_k^0 (1 - f_{k'}^0) \mathcal{L}_k^{k'} dk' = \\ &= \frac{1}{kT} \int (\Phi_k - \Phi_{k'}) \mathcal{P}_k^{k'} dk', \end{aligned} \quad (7.7.3)$$

где, согласно равенству (7.3.9), величина $\mathcal{P}_k^{k'}$ есть *равновесная вероятность перехода* между состояниями k и k' , т. е. действительное число переходов в единицу времени, когда вся система находится в состоянии термодинамического равновесия. Равенство (7.7.3) представляет собой *каноническую форму* кинетического уравнения в данном простом случае. Здесь особенно подчеркивается роль таких процессов рассеяния, которые действительно могут произойти, в отличие от тех, которые были бы гипотетически возможны, если бы не были запрещены принципом Паули. Легко видеть, что Φ_k — гораздо более гладкая функция аргумента k , чем разность (7.4.3), поскольку в нее не входит «почти сингулярная» функция (7.7.2).

Эта форма уравнения имеет еще то преимущество, что она допускает легкое обобщение. Пусть, например, нужно учесть столкновения между носителями. Тогда следует начать расчет с определения собственно вероятности перехода

$$\mathcal{L}_{kk'}^{k''k'''} dk' dk'' dk''', \quad (7.7.4)$$

которая дает отнесенное к единице времени число столкновений частицы в состоянии k с частицами в интервале dk' около точки k' , причем столкнувшиеся частицы рассеиваются в состояния k'' и k''' . Этот процесс можно изобразить равенством

$$k + k' \rightarrow k'' + k'''. \quad (7.7.5)$$

Собственно вероятность столкновений определяется при условии, что состояния k и k' заполнены, а состояния k'' и k''' — пустые. Вклад этого механизма рассеяния в скорость изменения функции f_k при учете действительных чисел заполнения начальных и конечных состояний будет таков:

$$\begin{aligned} \dot{f}_k|_{\text{столкн.}} &= - \iiint \{f_k f_{k'} (1 - f_{k''}) (1 - f_{k'''}) - \\ &\quad - f_{k''} f_{k'''} (1 - f_k) (1 - f_{k'})\} \mathcal{L}_{kk'}^{k''k'''} dk' dk'' dk'''. \end{aligned} \quad (7.7.6)$$

При этом, согласно принципу микроскопической обратимости,

$$\mathcal{L}_{kk'}^{k''k'''} = \mathcal{L}_{k''k'''}^{kk'}. \quad (7.7.7)$$

Подставим теперь в качестве f_k и т. д. выражение (7.7.1). Принцип детального равновесия для прямых и обратных переходов требует, чтобы равновесное распределение удовлетворяло условию

$$f_k^0 f_{k'}^0 (1 - f_{k''}^0) (1 - f_{k'''}^0) = f_{k''}^0 f_{k'''}^0 (1 - f_k^0) (1 - f_{k'}^0). \quad (7.7.8)$$

Это же соотношение можно получить, исходя прямо из функции Ферми и принимая во внимание сохранение энергии при столкновении. Оставляя лишь члены первого порядка по Φ_k , после небольших вычислений получаем

$$-f_k|_{\text{столкн.}} = \frac{1}{kT} \iiint \{\Phi_k + \Phi_{k'} - \Phi_{k''} - \Phi_{k'''}\} \mathcal{P}_{kk'}^{k''k'''} dk' dk'' dk''', \quad (7.7.9)$$

где, как и прежде, $\mathcal{P}_{kk'}^{k''k'''}$ есть равновесная вероятность перехода, т. е. выражение (7.7.7), умноженное на ту или другую часть равенства (7.7.8). Интеграл столкновений в формуле (7.7.9), очевидно, представляет собой просто обобщение правой части равенства (7.7.3). По аналогии с этим легко написать соответствующие формулы и для столкновений с участием произвольного числа частиц.

Та же самая формула описывает и интеграл столкновений для возбуждений, подчиняющихся статистике Бозе, например фононов. Разница состоит в том, что, как можно проверить с помощью формулы (1.9.1), в правой части (7.7.2) теперь надо писать $(1 + f_k^0)$ вместо $(1 - f_k^0)$. При этом, однако, обращаясь к формуле (7.7.6), следует учитывать, что бозону ничто не мешает рассеиваться в уже занятое состояние. Напротив, вероятность перехода увеличивается, а не уменьшается при наличии возбуждений в конечном состоянии. Это можно видеть, например, из формулы (1.3.7). Действительно, переход в состояние q должен быть связан с членом гамильтониана возмущения, содержащим оператор рождения a_q^+ . Его матричный элемент между состояниями с n_q и $n_q + 1$ фононами равен

$$\langle n_q + 1 | a_q^+ | n_q \rangle = (n_q + 1)^{1/2}. \quad (7.7.10)$$

Вероятность перехода определяется квадратом матричного элемента, т. е. пропорциональна $(n_q + 1)$. Пример этого уже встречался нам в формуле (3.3.9). Это есть, по сути дела, явление *вынужденного испускания*, известное в теории электромагнитного излучения атомов.

В наших обозначениях надо было бы ввести в формулы (7.7.6) и (7.7.8) множитель $(1 + f_k^0)$ вместо $(1 - f_k^0)$. Это, однако, такое же изменение, какое надо ввести и в выражение (7.7.2), так что, в конце концов, мы приходим к формуле, точно совпадающей с (7.7.9). Функция $\mathcal{P}_{kk'}^{k''k'''}$ имеет прежний физический смысл, т. е. представляет собой действительное число переходов за единицу времени, когда система находится в равновесии. Любой смешанный процесс рассеяния, например с участием электронов и фононов, подходит под те же формальные рамки.

Кинетическое уравнение в его стандартной форме (7.7.3) представляет собой интегральное уравнение, которое можно переписать в виде

$$X(k) = \int \{\Phi(k) - \Phi(k')\} P(k, k') dk'. \quad (7.7.11)$$

Символ $\int dk$ означает интеграл по всему трехмерному пространству. Слева в уравнении (7.7.11) стоит известная функция $X(k)$, зависящая обычно от внешних полей. Ядро $P(k, k')$ симметрично относительно перестановки k и k' и положительно, поскольку оно является мерой вероятности. Задача заключается в отыскании функции $\Phi(k)$.

В дальнейшем нам понадобится вычислять интегралы по всему k -пространству. Скалярное произведение двух функций Φ и Ψ определим следующим образом:

$$\langle \Phi, \Psi \rangle \equiv \int \Phi(k) \Psi(k) dk. \quad (7.7.12)$$

С математической точки зрения уравнение (7.7.11) можно представить в еще более абстрактном виде. Запишем его как

$$X = P\Phi, \quad (7.7.13)$$

определив тем самым оператор рассеяния P как интегральный оператор, переводящий функцию Φ в другую функцию аргумента k .

Оператор P обладает определенными формальными свойствами. Очевидно, он *линеен*, а также *симметричен* или *самосопряжен*. Последнее означает, что для любых двух функций Φ и Ψ справедливо равенство

$$\langle \Phi, P\Psi \rangle = \langle \Psi, P\Phi \rangle. \quad (7.7.14)$$

Это свойство определяется только симметрией ядра. Принимая во внимание равенство

$$P(k, k') = P(k', k),$$

легко доказать, что

$$\langle \Phi, P\Psi \rangle = \frac{1}{2} \iint \{ \Phi(k) - \Phi(k') \} P(k, k') \{ \Psi(k) - \Psi(k') \} dk dk', \quad (7.7.15)$$

откуда и следует соотношение (7.7.14).

Другое важное свойство оператора P состоит в том, что он *положительно определен*, т. е. для всех Φ справедливо неравенство

$$\langle \Phi, P\Phi \rangle \geq 0. \quad (7.7.16)$$

Это легко установить, пользуясь формулой (7.7.15) и тем фактом, что вероятность перехода $P(k, k')$ всегда положительна.

Непосредственно видно, что из кинетического уравнения в виде (7.7.13) вытекает равенство

$$\langle \Phi, P\Phi \rangle = \langle \Phi, X \rangle, \quad (7.7.17)$$

Вариационный принцип состоит в следующем: из всех функций, подчиняющихся условию (7.7.17), максимальное значение величины $\langle \Phi, P\Phi \rangle$ реализует функция Φ , удовлетворяющая интегральному уравнению.

Доказательство проводится элементарно. Предположим, что Ψ — любая другая функция, не являющаяся решением уравнения (7.7.13), но удовлетворяющая условию

$$\langle \Psi, P\Psi \rangle = \langle \Psi, X \rangle. \quad (7.7.18)$$

Тогда

$$\begin{aligned} 0 &\leq \langle (\Phi - \Psi), P(\Phi - \Psi) \rangle, && \text{согласно (7.7.16)} \\ &= \langle \Phi, P\Phi \rangle + \langle \Psi, P\Psi \rangle - \langle \Phi, P\Psi \rangle - \langle \Psi, P\Phi \rangle = \\ &= \langle \Phi, P\Phi \rangle + \langle \Psi, P\Psi \rangle - 2\langle \Psi, P\Phi \rangle, && \text{согласно (7.7.14)} \\ &= \langle \Phi, P\Phi \rangle + \langle \Psi, P\Psi \rangle - 2\langle \Psi, X \rangle, && \text{согласно (7.7.13)} \\ &= \langle \Phi, P\Phi \rangle - \langle \Psi, P\Psi \rangle, && \text{согласно (7.7.18)} \end{aligned}$$

т. е.

$$\langle \Phi, P\Phi \rangle \geq \langle \Psi, P\Psi \rangle. \quad (7.7.19)$$

Существуют и другие формулировки этой теоремы. Например:

Функция, удовлетворяющая интегральному уравнению, реализует минимум выражения

$$\frac{\langle \Phi, P\Phi \rangle}{\langle \Phi, X \rangle^2} \cdot \quad (7.7.20)$$

Это легко доказать. Поскольку Φ входит квадратично в числитель и знаменатель, без ограничения общности можно предположить, что равенство (7.7.17) выполняется; любой множитель, который придется для этого ввести в функцию Φ , сократится в выражении (7.7.20). Тогда дробь (7.7.20) сведется к обратной величине одной из частей равенства (7.7.17); в соответствии с вариационным принципом она достигает максимума, если функция Φ удовлетворяет кинетическому уравнению. Следовательно, дробь (7.7.20) в этом случае минимальна. Вторая формулировка вариационного принципа более удобна для практических целей, но первая несет в себе большее физическое содержание.

Применение принципа к решению интегрального уравнения очевидно. Введем *пробную функцию*, построив ее из известных функций, содержащих некоторое число произвольных параметров. С ее помощью вычислим *вариационный функционал* (7.7.20) и найдем значения параметров, при которых он достигает экстремума. При этих значениях параметров пробная функция дает наилучшее приближение к истинному решению. Ответ может быть и не точен, но при разумном выборе пробной функции он будет в достаточной степени удовлетворительным.

Обычно пробную функцию выбирают в виде линейной комбинации стандартных функций с коэффициентами, подлежащими варьированию

$$\Phi(k) = \sum_i \eta_i \Phi_i(k). \quad (7.7.21)$$

Тогда вариационный функционал содержит выражения:

$$\langle \Phi, P\Phi \rangle = \sum_{ij} P_{ij} \eta_i \eta_j \quad \text{и} \quad \langle \Phi, X \rangle = \sum_i X_i \eta_i, \quad (7.7.22)$$

где P_{ij} и X_i суть, так сказать, «матричные элементы» оператора P и функции X в системе функций Φ_i , т. е.

$$P_{ij} \equiv \langle \Phi_i, P\Phi_j \rangle \quad \text{и} \quad X_i \equiv \langle X, \Phi_i \rangle. \quad (7.7.23)$$

Вариационный принцип дает следующую систему уравнений для параметров η_i :

$$X_i = \sum_j P_{ij} \eta_j. \quad (7.7.24)$$

Эту систему, если в ней не слишком много уравнений, можно решить численно или алгебраически. Все дело в том, чтобы разумно выбрать пробные функции Φ_i — так, чтобы их комбинация походила на истинное решение и вместе с тем интегралы (7.7.23) легко было оценить.

Легко видеть, что система (7.7.24) как раз и получается, если представить пробную функцию (7.7.21) в исходное уравнение (7.7.13), умножить затем обе части равенства на Φ_i и проинтегрировать по всему k -пространству. Если бы пробная функция совпадала с *точным* решением, эти уравнения, конечно, должны были бы удовлетворяться. Вариационный принцип говорит нам, что лучшее *приближенное* решение также должно удовлетворять этим условиям.

§ 8. Термодинамическая формулировка вариационного принципа

Хотя предыдущий параграф содержит все математические сведения, необходимые для решения кинетического уравнения вариационным методом, он все же кажется несколько формальным и физически малоинтересным. Однако оказывается, что существует интерпретация вариационного принципа, которая выводит его за рамки «математической техники» и поднимает до уровня «физического закона». Эта интерпретация основана на термодинамике стационарных состояний, которую мы рассматривали в § 6.

Вспомним, что в первоначальной записи кинетическое уравнение отражало взаимную компенсацию скоростей изменения функции распределения; уравнение (7.7.3) представляет собой просто равенство

$$\dot{f}_k|_{\text{поле}} + \dot{f}_k|_{\text{дифф.}} = -\dot{f}_k|_{\text{столкн.}} \quad (7.8.1)$$

Способ построения вариационного функционала (7.7.20) сводился к умножению одной из сторон исходного уравнения (7.7.11) на $\Phi(k)$ с последующей интеграцией по k . Более сложное кинетическое уравнение включает интеграл по трехмерному k -пространству, но способ построения остается тем же. Другими словами, вариационный функционал должен быть отношением *вариационных интегралов* вида

$$\langle \Phi, P\Phi \rangle = - \int \Phi_k \dot{f}_k|_{\text{столкн.}} dk \quad (7.8.2)$$

и

$$\langle \Phi, X \rangle = \int \Phi_k \{ \dot{f}_k|_{\text{поле}} + \dot{f}_k|_{\text{дифф.}} \} dk. \quad (7.8.3)$$

Покажем теперь, что выражение такого типа пропорционально скорости генерации энтропии в системе. В книгах по статистической механике (см. Тер-Хаар [634]¹⁾) показано, что энтропия системы фермионов равна

$$S = -k \int \{ f_k \ln f_k + (1 - f_k) \ln (1 - f_k) \} dk. \quad (7.8.4)$$

Строго говоря, это верно лишь для равновесного состояния, но мы распространим эту формулу и на распределения, близкие к равновесному, когда разность $f_k - f_k^0$ мала. Продифференцируем формально это выражение по времени и разложим результат по степеням Φ_k . Как показывает простая выкладка с использованием свойств функции Ферми, первые исчезающие члены имеют вид

$$\dot{S} \approx -\frac{1}{T} \int \Phi_k \dot{f}_k dk + \frac{1}{T} \int \mathcal{E}_k \dot{f}_k dk. \quad (7.8.5)$$

Второе слагаемое здесь не представляет для нас интереса: оно выражает скорость генерации энтропии в системе, когда увеличивается ее средняя энергия, чего мы не допускаем. Однако первое слагаемое с точностью до множителя $1/T$ представляет собой как раз интеграл типа (7.8.2) или (7.8.3). Эта формула верна не только для фермионов. Статистическое определение

¹⁾ См. также [6*].— *Прим. ред.*

энтропии для ансамбля бозонов или классических частиц в том же линейном приближении также дает результат (7.8.5).

Конечно, в стационарном состоянии полная скорость изменения функции распределения равна нулю, так что плотность энтропии в образце остается постоянной. В уравнении (7.8.1), однако, мы выделили два равных, но противоположных по знаку вклада в $\dot{f}_k$, которые мы приписали двум различным механизмам. По аналогии с этим мы можем предположить, что постоянство энтропии поддерживается благодаря уравниванию двух противоположных тенденций; соответствующие скорости генерации энтропии мы обозначим через $\dot{S}_{\text{столкн.}}$ и $\dot{S}_{\text{поле}}$.

Первая из них как раз равна $\langle \Phi, P\Phi \rangle / T$. Используя свойства симметрии вероятности перехода [см. (7.7.15)], мы можем для случая упругого рассеяния написать это в виде

$$\dot{S}_{\text{столкн.}} = \frac{1}{2kT^2} \iint \{ \Phi_k - \Phi_{k'} \}^2 \mathcal{P}_k^{k'} dk dk'. \quad (7.8.6)$$

Это, очевидно, положительно определенный функционал от функции Φ_k , выражающей отклонение функции распределения от равновесной. В соответствии с требованиями второго закона термодинамики процессы рассеяния всегда ведут к увеличению энтропии. В сущности, нами доказана здесь *H-теорема Больцмана* для системы фермионов.

Интеграл (7.8.6) очень прост и симметричен по структуре — проще, вероятно, не напишешь! Скорость генерации энтропии представляет собой основной *интегральный инвариант* кинетического уравнения. Обобщение на более сложные случаи также получается весьма просто. Например, для столкновений с участием многих частиц, как в случае (7.7.9), мы имеем

$$\dot{S}_{\text{столкн.}} = \frac{1}{4kT^2} \iiint \{ \Phi_k + \Phi_{k'} - \Phi_{k''} - \Phi_{k'''} \}^2 \mathcal{P}_{kk''}^{k'k'''} dk dk' dk'' dk'''. \quad (7.8.7)$$

Различные состояния, участвующие в процессе рассеяния, входят в это выражение равноправно.

Выражение для скорости генерации энтропии, связанной с полевым членом, допускает интересное преобразование. Предположим, что к образцу приложено только электрическое поле, а градиент температуры отсутствует. Тогда, согласно (7.3.6) и (7.7.1),

$$\begin{aligned} \dot{S}_{\text{поле}} &= -\frac{1}{T} \langle \Phi, X \rangle = \frac{1}{T} \int \Phi_k \mathbf{v}_k \cdot e \frac{\partial f_k^0}{\partial \mathcal{E}_k} \mathbf{E} dk = \\ &= -\frac{1}{T} \mathbf{E} \cdot e \int \mathbf{v}_k (f_k - f_k^0) dk = -\frac{1}{T} \mathbf{E} \cdot \mathbf{J}. \end{aligned} \quad (7.8.8)$$

Сравнивая это с формулой (7.6.5), видим, что локальная скорость генерации энтропии полем равна взятой с обратным знаком скорости генерации энтропии, связанной с джоулевым теплом. В более сложном случае, когда, кроме поля, имеется и градиент температуры, аналогичным путем можно идентифицировать и дальнейшие члены (7.6.6). Другими словами, величина $-\dot{S}_{\text{поле}}$ как раз равна $\dot{S}_{\text{макро}}$ — скорости генерации энтропии макроскопическими потоками тепла и заряда, вычисленной по обычным правилам термодинамики стационарных состояний.

Из кинетического уравнения (7.8.1) мы вывели, что

$$\dot{S}_{\text{столкн.}} = -\dot{S}_{\text{поле}} = \dot{S}_{\text{макро}}. \quad (7.8.9)$$

Когда в образце текут электрические и тепловые потоки, микроскопические процессы рассеяния увеличивают энтропию. Поля из-за их тенденции к упорядочению системы уменьшают локальную энтропию, поддер-

живая тем самым баланс энтропии. Но энтропия, будучи произведена, уже не может исчезнуть, и проявляется в конечном счете как макроскопическое тепло, или как диссипация существующих градиентов температуры, в соответствии с обычными законами термодинамики.

Вариационный принцип дает нам больше: видно, что скорости генерации энтропии в обоих процессах с точностью до множителя $1/T$ равны двум вариационным интегралам в формуле (7.7.17). Как можно показать (Займан [688]), существует тесная параллель между кинетическим уравнением и формализмом теории необратимых процессов Онзагера. Функцию распределения Φ_k можно рассматривать как обобщенный ток. Свойство симметрии (7.7.14) оператора рассеяния P является аналогом соотношения Онзагера (7.6.4). Сам вариационный принцип можно обобщить следующим образом: *в стационарном состоянии токи таковы, что скорость генерации энтропии имеет наибольшее возможное значение, совместимое с последующим сохранением энтропии*. Эту формулировку можно назвать *обобщенным вариационным принципом теории явлений переноса*. Она подводит итог всей предыдущей дискуссии.

§ 9. Приложения общего вариационного принципа

В качестве примера применения вариационного принципа рассмотрим поток электронов, испытывающих упругое рассеяние, как в § 4 настоящей главы. Скорость генерации макроскопической энтропии в контуре с удельным сопротивлением ρ , по которому течет ток J , должна быть равна

$$\dot{S}_{\text{макро}} = \frac{\rho I^2}{T}. \quad (7.9.1)$$

Ток J можно выразить через функцию Φ_k с помощью уравнений (7.3.6) и (7.7.1); затем величину $\dot{S}_{\text{макро}}$ приравнять $\dot{S}_{\text{столкн.}}$, которая в данном случае дается выражением (7.8.6). Таким путем получаем

$$\rho = \frac{\frac{1}{2kT} \iint \{\Phi_k - \Phi_{k'}\}^2 \mathcal{P}_k^{k'} dk dk'}{\left| \int e v_k \Phi_k \frac{\partial f_k^0}{\partial \mathcal{E}_k} dk \right|^2}. \quad (7.9.2)$$

Это равенство непосредственно дает нам электрическое сопротивление в стационарном состоянии, причем нет необходимости обращаться к алгебраическим соотношениям, связывающим токи и поля. Зная функцию Φ_k , мы должны лишь подставить ее сюда и вычислить интегралы.

Но это еще не все. Вспомним, что выражение (7.9.2) можно записать через вариационные интегралы

$$\rho = \frac{\langle \Phi, P\Phi \rangle}{\{\langle \Phi, X(E=1) \rangle\}^2}, \quad (7.9.3)$$

где $X(E=1)$ означает левую часть кинетического уравнения в электрическом поле единичной напряженности. Это — то самое отношение, которое фигурирует в формуле (7.7.20); как мы видели, в стационарном состоянии оно достигает минимума. Таким образом, *электрическое сопротивление равно экстремальному значению вариационного функционала в электрическом поле единичной напряженности*.

Пусть мы теперь не знаем точного решения Φ_k , но хотим подобрать параметры в некоторой пробной функции. Согласно вариационному принципу, истинное сопротивление не превышает отношений (7.9.2) или (7.9.3),

в которые вместо $\Phi_{\mathbf{k}}$ подставлена пробная функция. Напрашивается аналогия с вариационным принципом квантовой механики для энергии. Мы можем назвать вариационный функционал «средним значением оператора рассеяния для распределения Φ » и приравнять его электрическому сопротивлению.

Мы видели, что в ряде случаев кинетическое уравнение имеет точное решение вида (7.4.2). Нам удобнее записать его в форме

$$\Phi_{\mathbf{k}} = \alpha \mathbf{k} \cdot \mathbf{u}, \quad (7.9.4)$$

где $\mathbf{u}$ — единичный вектор, параллельный электрическому полю (если нет градиента температуры). Очевидно, коэффициент α несуществен, поскольку он сокращается в отношении (7.9.2). Вариационные интегралы можно упростить, предполагая функцию распределения электронов изотропной. Мы имеем

$$\begin{aligned} \{\langle \Phi, X(E=1) \rangle\}^2 &= \left\{ \frac{1}{4\pi^3} \int e v_{\mathbf{k}} \mathbf{k} \cdot \mathbf{u} \frac{\partial f_{\mathbf{k}}^0}{\partial \mathcal{E}_{\mathbf{k}}} dS \frac{d\mathcal{E}_{\mathbf{k}}}{\hbar v_{\mathbf{k}}} \right\}^2 = \\ &= \left\{ \frac{eu}{4\pi^3 \hbar} \cdot \int \mathbf{k} d\mathcal{E} \right\}^2 = \left\{ \frac{e\mathfrak{F}\mathfrak{C}}{12\pi^3 \hbar} \right\}^2. \end{aligned} \quad (7.9.5)$$

Для вычисления интеграла столкновений можно сначала предположить, что в кристалле нет выделенного направления, так что усреднение по всем направлениям вектора $(\mathbf{k} - \mathbf{k}')$ можно провести, заменяя $\{(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{u}\}^2$ на $1/3 |\mathbf{k} - \mathbf{k}'|^2$. Поскольку рассеяние упругое, надо рассматривать $\mathbf{k}'$ только на той же изоэнергетической поверхности, что и $\mathbf{k}$, а множитель $f_{\mathbf{k}}^0 (1 - f_{\mathbf{k}}^0)$ ограничивает набор возможных энергий поверхностью Ферми. Наконец, введем угол отклонения θ и используем тригонометрическую формулу $|\mathbf{k} - \mathbf{k}'| = 2\mathfrak{F} \sin^{1/2} \theta$, справедливую для двух векторов $\mathbf{k}$ и $\mathbf{k}'$ равной длины $\mathfrak{F}$ с углом θ между ними. Тогда получим

$$\begin{aligned} \langle \Phi, P\Phi \rangle &= \frac{1}{2kT} \iint \{(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{u}\}^2 \mathcal{L}_{\mathbf{k}}^{\mathbf{k}'} f_{\mathbf{k}}^0 (1 - f_{\mathbf{k}'}^0) d\mathbf{k} d\mathbf{k}' = \\ &= \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{4\pi^3} \cdot \frac{1}{3} \iiint |\mathbf{k} - \mathbf{k}'|^2 \mathcal{L}(\theta) \cdot - \frac{\partial f_{\mathbf{k}}^0}{\partial \mathcal{E}_{\mathbf{k}}} \frac{\partial S_{\mathbf{k}}}{\hbar v_{\mathbf{k}}} d\mathcal{E}_{\mathbf{k}} d\Omega = \\ &= \frac{1}{4\pi^3} \cdot \frac{1}{3} \cdot \frac{\mathfrak{F}^2 \mathfrak{C}}{\hbar v_F} \int (1 - \cos \theta) \mathcal{L}(\theta) d\Omega. \end{aligned} \quad (7.9.6)$$

Отношение выражений (7.9.6) и (7.9.5) дает нам снова в точности формулу (7.2.6) со временем релаксации, определяемым соотношением (7.4.4).

Существенно, что этот метод пригоден и в тех случаях, когда элементарное решение (7.4.3) несправедливо. Пробная функция (7.9.4) даст нам оценку сопротивления, хотя и не точную, но, вероятно, не слишком превышающую истинное значение. В этих более сложных случаях вся задача сводится к вычислению интегралов типа (7.9.5) и (7.9.6). Таким путем можно получить разумные оценки для задач, которые очень трудно решить точно.

Коль скоро в качестве пробной функции будет использоваться линейная комбинация типа (7.7.21), нам могут понадобиться для решения некоторые общие формулы. Так, вводя матрицу $(P^{-1})_{ij}$, обратную матрице P_{ij} , можно разрешить систему вариационных уравнений (7.7.24) относительно параметров η_j

$$\eta_j = \sum_i X_i (P^{-1})_{ij}. \quad (7.9.7)$$

Подставляя скалярные произведения (7.7.22) в выражение (7.9.3), получаем

$$\sigma = \sum_{ij} X_i (P^{-1})_{ij} X_j, \quad (7.9.8)$$

где величина X_i вычислена для электрического поля единичной напряженности. Это выражение показывает, что при использовании пробной функции вида (7.7.21) можно обойтись наименьшим количеством вычислений. Разумеется, нельзя избежать ни вычисления интегралов, содержащих различные функции, ни отыскания матрицы, обратной P_{ij} . Эту формулу часто выражают через миноры матрицы P_{ij} , которые появляются при вычислении обратной матрицы, что, конечно, не меняет реального алгебраического содержания выражения (7.9.8).

Как мы увидим в дальнейшем, таким же путем можно вывести и формулы для теплопроводности и других кинетических коэффициентов.

§ 10. Правило Маттиссена

Часто возникает необходимость вычислять кинетические коэффициенты для твердого тела в случае, когда рассеяние осуществляется одновременно несколькими различными процессами; например, когда электроны рассеиваются как фононами, так и примесями. Простейшие соображения заставляют предполагать, что результирующее сопротивление складывается из сопротивлений, связанных по отдельности с каждым типом рассеяния. В самом деле, сопротивление пропорционально вероятности перехода, и если имеются два независимых процесса рассеяния, то соответствующие вероятности переходов должны были бы складываться.

Это верно, однако, лишь при некоторых специальных обстоятельствах. Пусть например, существуют два типа упругого рассеяния, определяемые двумя равновесными вероятностями переходов $\mathcal{P}_1$ и $\mathcal{P}_2$. Каждому из них соответствует оператор рассеяния, так что можно написать

$$P = P_1 + P_2. \quad (7.10.1)$$

Подставляя (7.10.1) в формулу (7.9.3), получаем для сопротивления

$$\rho = \frac{\langle \Phi, P_1 \Phi \rangle + \langle \Phi, P_2 \Phi \rangle}{\{\langle \Phi, X(E=1) \rangle\}^2}, \quad (7.10.2)$$

где Φ — точное решение кинетического уравнения, содержащего оператор P .

Но, согласно вариационному принципу,

$$\frac{\langle \Phi, P \Phi \rangle}{\{\langle \Phi, X(E=1) \rangle\}^2} \geq \rho_1 \quad (7.10.3)$$

— точного значения сопротивления, когда действует только оператор P_1 . Действительно, функция Φ не обязана удовлетворять кинетическому уравнению с этим оператором рассеяния. Определяя аналогичным образом сопротивление ρ_2 для одного лишь оператора P_2 , получаем

$$\rho \geq \rho_1 + \rho_2. \quad (7.10.4)$$

Знак равенства имеет место, лишь если в обоих случаях кинетическому уравнению удовлетворяет одна и та же функция Φ (с точностью до постоянного множителя). Мы говорим тогда, что выполняется *правило Маттиссена* [439]. Например, это справедливо для любой комбинации

механизмов рассеяния, типа рассмотренных в § 4 настоящей главы, ибо, как мы видели, функция вида

$$\Phi_k = \alpha k \cdot u \quad (7.10.5)$$

является точным решением во всех этих случаях. Если каждый механизм рассеяния можно охарактеризовать единым временем релаксации τ_i , то полное время релаксации дается выражением

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2} + \dots, \quad (7.10.6)$$

т. е. сопротивления складываются.

Если даже правило Маттиссена не выполняется точно, отклонения от него могут быть невелики, так как, согласно вариационному принципу, ошибка первого порядка малости в выборе функции Φ приводит к ошибке второго порядка в значении сопротивления. Колер [352] показал, как найти верхнюю границу этой ошибки. Выберем в качестве пробной функции для решения полного уравнения с оператором P линейную комбинацию

$$\Phi' = \eta \Phi_1 + (1 - \eta) \Phi_2, \quad (7.10.7)$$

где Φ_1 и Φ_2 суть точные решения кинетических уравнений с операторами рассеяния соответственно P_1 и P_2 , а η — параметр, подлежащий определению. Можно предположить, что функции Φ_1 и Φ_2 «нормированы», так что знаменатель в (7.10.2) или (7.10.3) равен единице. Вычисляя полное сопротивление в соответствии с формулой (7.10.7), получаем

$$\begin{aligned} \rho &\leq \langle \Phi', (P_1 + P_2) \Phi' \rangle = \\ &= \eta^2 \{ \langle \Phi_1, P_1 \Phi_1 \rangle + \langle \Phi_1, P_2 \Phi_1 \rangle \} + \eta (1 - \eta) \{ \langle \Phi_1, P_1 \Phi_2 \rangle + \langle \Phi_2, P_1 \Phi_1 \rangle + \\ &\quad + \langle \Phi_1, P_2 \Phi_2 \rangle + \langle \Phi_2, P_2 \Phi_1 \rangle \} + (1 - \eta)^2 \{ \langle \Phi_2, P_1 \Phi_2 \rangle + \langle \Phi_2, P_2 \Phi_2 \rangle \}. \end{aligned} \quad (7.10.8)$$

Мы знаем, что

$$\rho_1 = \langle \Phi_1, P_1 \Phi_1 \rangle \text{ и } \rho_2 = \langle \Phi_2, P_2 \Phi_2 \rangle.$$

Свойство самосопряженности операторов (7.7.14) и тот факт, что функции Φ_1 и Φ_2 удовлетворяют соответствующим кинетическим уравнениям, позволяют привести неравенство (7.10.8) к виду

$$\rho \leq \rho_1 + \rho_2 + \eta^2 \{ \langle \Phi_1, P_2 \Phi_1 \rangle - \rho_2 \} + (1 - \eta)^2 \{ \langle \Phi_2, P_1 \Phi_2 \rangle - \rho_1 \}. \quad (7.10.9)$$

Минимизация по η дает тогда лучшее решение. Примем обозначения:

$$\langle \Phi_2, P_1 \Phi_2 \rangle = (1 + \beta_1) \rho_1; \quad \langle \Phi_1, P_2 \Phi_1 \rangle = (1 + \beta_2) \rho_2; \quad (7.10.10)$$

тогда

$$\rho - (\rho_1 + \rho_2) \leq \beta_1 \beta_2 \frac{\rho_1 \rho_2}{\beta_1 \rho_1 + \beta_2 \rho_2}. \quad (7.10.11)$$

Можно убедиться, что величины β_1 и β_2 малы. В самом деле, левые части формул (7.10.10) дают как раз оценку сопротивления, фигурирующего в правой части, произведенную при помощи «неправильной» функции распределения.

VIII

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ РЕШЕТКИ

§ 1. Теплопроводность изоляторов

В принципе у нас достаточно данных для вычисления переноса тепла фононами в идеальном диэлектрическом кристалле. В гл. I были рассмотрены основные свойства фононов, в гл. III описаны их взаимодействия, в гл. VII дан способ вычисления кинетических коэффициентов. Мы должны были бы теперь «заложить» в математическую машину потенциальную энергию взаимодействия между атомами и получить «на выходе» значение теплопроводности при любой температуре.

Если это не было до сих пор сделано, то исключительно из-за большой сложности расчетов. Последняя обусловлена главным образом широким интервалом частот фононов, участвующих в переносе тепла, и усложнениями, которые вносят дисперсия и упругая анизотропия. Благодаря этим факторам численные значения теплопроводности могут существенно отличаться от результатов расчета, в котором названные осложнения не учитываются. Поскольку вариационные функции, соответствующие процессам фонон-фононного взаимодействия, требуют интегрирования по трехмерному q -пространству, эту задачу нельзя быстро решить с помощью электронных вычислительных машин. Мы должны довольствоваться предсказанием общего поведения кинетических коэффициентов и их зависимости от температуры, чистоты и степени идеальности образцов и тому подобных свойств.

В § 1 гл. VII мы вывели *кинетическую формулу*

$$\kappa = \frac{1}{3} C \bar{v} \Lambda \quad (8.1.1)$$

для теплопроводности системы носителей с удельной теплоемкостью C , средней скоростью $\bar{v}$ и длиной свободного пробега Λ . Для теплоемкости фононного газа можно воспользоваться формулой Дебая, а в качестве $\bar{v}$ взять некоторую среднюю скорость звука s . Проблема состоит в вычислении Λ .

Легко видеть, что при высоких температурах длина свободного пробега каждого фонона обратно пропорциональна абсолютной температуре. Нас интересует рассеяние фононов тепловыми колебаниями решетки. Как показал Дебай [127], этот процесс можно рассматривать классически. Тепловые колебания вызывают флуктуации плотности, которые благодаря ангармоничности упругой энергии твердого тела могут проявляться как изменения коэффициента преломления для переносящих тепло фононов. Вероятность рассеяния последних пропорциональна квадрату амплитуды флуктуаций, который в силу обычных термодинамических соображений пропорционален абсолютной температуре. Отсюда

$$\Lambda \sim \frac{1}{T}. \quad (8.1.2)$$

Если температура гораздо выше дебаевской, то удельная теплоемкость постоянна и, следовательно,

$$\kappa \sim \frac{1}{T} \quad (T > \Theta). \quad (8.1.3)$$

Коэффициент пропорциональности трудно надежно вычислить на основе этой модели.

Однако мы приучены совсем иначе рассматривать взаимное влияние волн. Действительно, непоследовательно рассматривать колебания, переносящие тепло, как волновые пакеты, и те же самые колебания, когда они играют роль центров рассеяния, — как статические флуктуации плотности. В гл. III мы вместо этого рассматривали фонон-фононные столкновения, при которых два фонона с волновыми векторами $\mathbf{q}$ и $\mathbf{q}'$ превращаются в третий фонон $\mathbf{q}''$ (или наоборот). Мы видели, что такие процессы возможны, только если

$$\mathbf{q} + \mathbf{q}' = \mathbf{q}'' + \mathbf{g}. \quad (8.1.4)$$

С первого взгляда могло бы показаться, что подобное рассмотрение приводит к такой же зависимости Λ от T . Рассмотрим фонон $\mathbf{q}$, переносящий тепло. Вероятность его уничтожения зависит от плотности фононов типа $\mathbf{q}'$, с которыми он взаимодействует. Последняя же при прочих равных условиях пропорциональна абсолютной температуре. Для более точных расчетов следует, очевидно, определить Λ как некое среднее по всем возможным значениям $\mathbf{q}$ и $\mathbf{q}'$.

В действительности это не так в силу следующей тонкой причины, впервые отмеченной Пайерлсом [507]. Рассмотрим сначала только N -процессы, когда вектор обратной решетки $\mathbf{g}$ в (8.1.4) равен нулю, т. е. квазиимпульс при рассеянии сохраняется. Нам также известно, что сохраняется и энергия фононов. В пренебрежении дисперсией это означает, что обеим сторонам равенства (8.1.4) соответствует одна и та же величина потока энергии $\hbar \mathbf{v}_q \mathbf{v}_{q'}$. Рассеяние лишь перераспределяет энергию между различными фононными состояниями, не меняя ее общего потока. Иными словами, *N -процессы не дают вклада в тепловое сопротивление.*

Это утверждение можно сформулировать точнее. Пусть тем или иным способом возбуждено состояние с отличным от нуля полным квазиимпульсом

$$\mathbf{P} = \sum_{\mathbf{q}} n_{\mathbf{q}} \hbar \mathbf{q}. \quad (8.1.5)$$

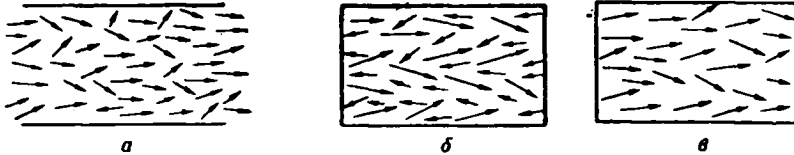
N -процессы не меняют эту сумму. Но такое состояние соответствует некоторому потоку тепла через систему. Следовательно, тепловой поток не может исчезнуть благодаря действию одних только N -процессов.

Можно было бы спросить, почему те же соображения не применимы к молекулам газа. Ведь при их столкновениях всегда сохраняется импульс. Ответ состоит в следующем. Прибор для измерения теплопроводности газа обеспечивает невозможность возникновения среднего потока частиц, втекающих с одного конца и вытекающих с другого конца исследуемого объема; эффекты конвекции специально исключаются. Это условие, однако, нельзя наложить в кинетике фононов. Действительно, полное число последних не есть интеграл движения, и нет никаких причин, мешающих фононам возникать на одном конце образца и уничтожаться на другом (фиг. 82). Более того, само условие переноса энергии в твердом теле мы формулируем в терминах рождения и уничтожения отдельных фононов на границах образца.

Осталось рассмотреть роль U -процессов. В этом случае приведенные выше рассуждения теряют силу, поскольку при каждом акте рассеяния происходит существенное изменение квазиимпульса. Величина этого изменения в известной мере восполняет неэффективность N -процессов. Поэтому точное рассмотрение фонон-фононных процессов должно в соответ-

ствующем предельном случае привести к такому же результату, что и теория Дебая, сформулированная в терминах рассеяния фононов тепловыми флуктуациями плотности.

К сожалению, в действительности это может иметь место лишь при высоких температурах (в настоящей главе это означает, что $T > \Theta$). Трудность состоит в том, что U -процессы не могут происходить при столкновениях длинноволновых фононов. В § 3 гл. III мы обсуждали следствия из



Ф и г. 82. a — конвекционный ток в газе; b — теплопроводность в газе; c — теплопроводность решетки твердого тела.

геометрических условий, налагаемых на волновые векторы фононов законом сохранения энергии. Мы пришли к выводу, что при самых благоприятных обстоятельствах энергия $\hbar\nu''$ фонона, созданного в результате столкновения, должна быть больше $k\Theta/b$, где b — число, равное приблизительно 2. То же самое условие должно относиться и к сумме $\hbar\nu + \hbar\nu'$ энергий фононов, участвующих в акте рассеяния. В выражение для полного числа актов рассеяния входит произведение чисел заполнения этих двух фононных состояний. Если температура столь низка, что проявляются эффекты квантования, это произведение имеет вид

$$n_q n_{q'} \approx \exp\left(-\frac{\hbar\nu}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\hbar\nu'}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{\hbar\nu + \hbar\nu'}{kT}\right) < \exp\left(-\frac{\Theta}{bT}\right). \quad (8.1.6)$$

Иначе говоря, U -процессы при низких температурах попросту вымораживаются и больше не могут обеспечивать диссипацию теплового потока. Если U -процессы являются единственным источником сопротивления, то теплопроводность при низких температурах экспоненциально растет с уменьшением температуры

$$\kappa \sim \exp\left(\frac{\Theta}{bT}\right) \text{ при } T < \Theta. \quad (8.1.7)$$

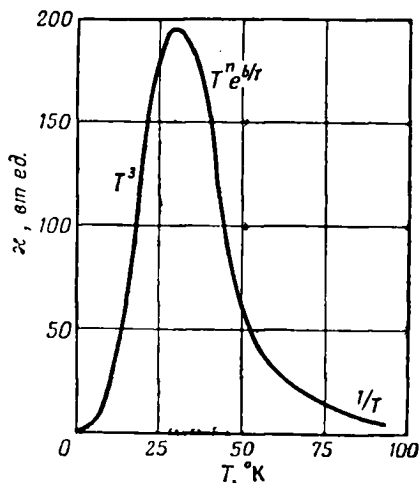
Мы не хотим утверждать, что эта формула точная. Например, значение b должно быть меньше 2 и зависит от деталей закона дисперсии и упругой анизотропии волн решетки. Далее, возвращаясь к кинетической формуле (8.1.1), можно вспомнить, что в области $T < \Theta$ удельная теплоемкость пропорциональна T^3 , и это должно сказаться на зависимости κ от температуры. Вообще говоря, следует ожидать, что теплопроводность будет функцией температуры вида

$$\kappa = a \left(\frac{T}{\Theta}\right)^n \exp\left(\frac{\Theta}{bT}\right), \quad (8.1.8)$$

где константы a , n и b определяются эмпирически.

Согласно сказанному, длина свободного пробега фононов очень быстро возрастает и при достаточно низких температурах становится порядка

сантиметров. Дальнейшему ее росту практически мешают конечные размеры образца. При этом, как будет показано в гл. XI, Λ можно часто полагать константой, равной диаметру стержня, в котором экспериментально измеряется теплопроводность. Конечно, удельная теплоемкость в этом случае



Ф и г. 83. Теплопроводность Al_2O_3 (Берман [37]).

пропорциональна T^3 , так что в предельном случае рассеяния на границах образца

$$\kappa \sim T^3. \quad (8.1.9)$$

Формулы (8.1.3), (8.1.8) и (8.1.9) описывают общее поведение теплопроводности стержня, представляющего собой чистый идеальный кристалл твердого изолятора. На фиг. 83 изображена экспериментальная кривая теплопроводности искусственного сапфира (Al_2O_3). На ней вполне ясно заметны три области температурной зависимости. Между областью процессов переброса и областью рассеяния на границах заметен пик (*максимум теплопроводности*). Наличие пика является одним из самых замечательных предсказаний квантовой теории твердых тел. На опыте он не всегда бывает таким высоким и острым, потому что теплопроводность

в этой области температур весьма чувствительна к влиянию примесей и структурных дефектов решетки, рассеивающих фононы и создающих добавочное теплосоппротивление.

§ 2. Вычисление вклада процессов переброса в теплосоппротивление

Выше мы изложили почти все, что известно относительно роли фонон-фононного взаимодействия в теплопроводности. Поскольку, однако, в гл. III была детально рассмотрена теория этого взаимодействия, было бы жаль ограничиться лишь качественным описанием ситуации. Не представляет труда построить более строгую математическую теорию, позволяющую получить точное или приближенное выражение для теплопроводности. Однако при этом возникает необходимость в вычислении некоторых крайне сложных интегралов, что до сих пор точно еще не было сделано.

Лейбфрид и Шлеман [392] показали, что изящное решение данной задачи можно получить с помощью вариационного принципа. Их результаты находятся в удовлетворительном согласии с экспериментом. Основным предметом расчета служили трехфононные процессы типа

$$(\mathbf{q}, p) + (\mathbf{q}', p') \rightleftharpoons (\mathbf{q}'', p''). \quad (8.2.1)$$

Согласно (3.3.14), вероятность перехода, при котором фонон $(\mathbf{q}, p)$ с числом заполнения $n_{\mathbf{q}}$ взаимодействует с фононом $(\mathbf{q}', p')$ с числом заполнения $n_{\mathbf{q}'}$ и в результате образуется фонон $(\mathbf{q}'', p'')$, можно представить в виде

$$n_{\mathbf{q}} n_{\mathbf{q}'} (1 + n_{\mathbf{q}''}) \mathcal{L}_{\mathbf{q}\mathbf{q}''}^{\mathbf{q}'}. \quad (8.2.2)$$

Для краткости мы опускаем индексы, характеризующие поляризацию различных колебаний. Предполагается, что одновременно с интегрированием по волновым числам производится также суммирование по этим индексам.¹ Функция $\mathcal{L}_{qq'}^{q''}$ содержит множители, обеспечивающие сохранение энергии и выполнение интерференционного условия (8.1.4).

Принимая во внимание эти элементарные акты рассеяния, можно построить кинетическое уравнение

$$-v_q \cdot \frac{\partial n_q}{\partial T} \nabla T = \iiint [\{n_q n_{q'} (1 + n_{q''}) - (1 + n_q) (1 + n_{q'}) n_{q''}\} \mathcal{L}_{qq'}^{q''} + \\ + \frac{1}{2} \{n_q (1 + n_{q'}) (1 + n_{q''}) - (1 + n_q) n_{q'} n_{q''}\} \mathcal{L}_q^{q'q''}] dq' dq''. \quad (8.2.3)$$

Правая часть (8.2.3) учитывает результирующее действие процессов рассеяния типа (8.2.1), а также таких процессов, при которых фонон (q, p) расщепляется на два фонона или создается в результате двухфононного столкновения. Множитель $1/2$ нужен, чтобы не учитывать один и тот же процесс дважды.

Уравнение (8.2.3) можно линеаризовать, заменив в его левой части n_q равновесным значением n_q^0 и вводя в правую часть функции Φ_q , определяемые равенством типа (7.7.1),

$$n_q = n_q^0 - \Phi_q \frac{\partial n_q^0}{\partial (\hbar v_q)}, \quad (8.2.4)$$

и характеризующие малые отклонения от равновесия. Однако нет нужды вновь переписывать кинетическое уравнение с этими функциями; вместо этого мы сразу выпишем вариационный интеграл. Согласно § 8 гл. VII

$$\langle \Phi, P\Phi \rangle = T \dot{S}_{\text{столкн.}} = \frac{1}{2kT} \iiint \{\Phi_q + \Phi_{q'} - \Phi_{q''}\}^2 \mathcal{P}_{qq'}^{q''} dq dq' dq'', \quad (8.2.5)$$

где равновесная вероятность перехода $\mathcal{P}_{qq'}^{q''}$ определяется формулой (8.2.2) причем в качестве функций n_q^0 и др. следует подставить равновесные выражения.

Используя свойства функций n_q^0 , можно в соответствии с (7.8.9) переписать прочие вариационные интегралы в виде

$$\langle \Phi, X \rangle = - \int \Phi_q v_q \cdot \frac{\partial n_q^0}{\partial T} \nabla T dq = \frac{\nabla T}{T} \cdot \int v_q \Phi_q \frac{\partial n_q^0}{\partial (\hbar v_q)} \hbar v_q dq = \\ = - \frac{1}{T} \nabla T \cdot \int v_q n_q \hbar v_q dq = - \frac{1}{T} \nabla T \cdot U = T \dot{S}_{\text{макро}}. \quad (8.2.6)$$

Следуя методу § 9 гл. VII, мы можем сравнить два выражения для скорости генерации энтропии. Таким образом, получаем аналог формулы (7.9.2). Именно, функционал

$$\frac{1}{\chi} = \frac{\frac{1}{2kT^2} \iiint \{\Phi_q + \Phi_{q'} - \Phi_{q''}\}^2 \mathcal{P}_{qq'}^{q''} dq dq' dq''}{\left| \int v_q \Phi_q \frac{\partial n_q^0}{\partial T} dq \right|^2}, \quad (8.2.7)$$

достигает минимума, когда функция Φ_q есть решение кинетического уравнения.

Это выражение сразу же доказывает теорему Пайерлса о роли N -процессов. Действительно, допустим, что суммарный волновой вектор сохра-

няется при каждом акте рассеяния. Возьмем пробную функцию в виде

$$\Phi_q = \mathbf{q} \cdot \mathbf{u}, \quad (8.2.8)$$

где $\mathbf{u}$ — единичный вектор в направлении градиента температуры; тогда

$$\{\Phi_q + \Phi_{q'} - \Phi_{q''}\} = (\mathbf{q} + \mathbf{q}' - \mathbf{q}'') \cdot \mathbf{u}. \quad (8.2.9)$$

Правая часть этого равенства обращается в нуль для всех нормальных процессов. При этом функционал (8.2.7) принимает абсолютно минимальное значение — нуль, поскольку знаменатель при данном выборе пробной функции, вообще говоря, в нуль не обращается. Следовательно, выражение (8.2.8) представляет собой решение кинетического уравнения и соответствует бесконечной теплопроводности.

Определим теперь теплосоппротивление, обусловленное U -процессами. Пробная функция (8.2.8) автоматически исключает из вариационного функционала все члены, связанные с N -процессами. Поэтому следует надеяться, что ее можно использовать при расчете теплосоппротивления, связанного с процессами переброса. Действительно, величина (8.2.9) равна $\mathbf{g} \cdot \mathbf{u}$ для всех U -процессов с вектором обратной решетки $\mathbf{g}$ и ее квадрат, будучи подставлен в (8.2.5), дает постоянный множитель, который можно вынести за знак интеграла.

Знаменатель в правой части (8.2.7) легко упростить: он равен в точности квадрату модуля величины

$$\frac{\partial}{\partial T} \left\{ \int \mathbf{v}_q (\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}) n_q^0 d\mathbf{q} \right\} = \frac{1}{3\hbar} \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \int \hbar \mathbf{v}_q n_q^0 d\mathbf{q} \right\} = \frac{C}{3\hbar}, \quad (8.2.10)$$

пропорциональной удельной теплоемкости решетки.

Числитель в формуле (8.2.7) сложнее. Согласно (3.3.9), интегралы по $\mathbf{q}'$ и $\mathbf{q}''$ с помощью интерференционных условий для столкновений могут быть сведены к двойному интегралу по поверхности $\mathcal{S}'$, на которой лежат дозволённые законом сохранения энергии значения $\mathbf{q}'$. В итоге

$$\dot{S}_{\text{столкн.}} = \frac{1}{2k^2 T} \overline{\{\mathbf{g} \cdot \mathbf{u}\}^2} \frac{V}{4\pi^2 \hbar^2} \times \\ \times \int \int n_q^0 n_{q'}^0 (1 + n_{q''}^0) |\mathcal{F}_{\mathbf{q}, \mathbf{p}; \mathbf{q}', \mathbf{p}'; \mathbf{q}'', \mathbf{p}''}|^2 \frac{d\mathcal{S}'}{v_n} d\mathbf{q}. \quad (8.2.11)$$

В дальнейшем мы не будем гнаться за количественной точностью, а постараемся указать лишь форму ответа: в задачу входит слишком большое число геометрических факторов, зависящих от поляризации, дисперсии, кубической анизотропии и т. д., чтобы имело смысл доводить расчеты до чисел. Вспомним, что функцию $\mathcal{F}$, описывающую взаимодействие фононов с фононами, можно получить из континуальной модели. Формулу (3.6.4) приближенно можно переписать в виде

$$|\mathcal{F}_{\mathbf{q}, \mathbf{p}; \mathbf{q}', \mathbf{p}'; \mathbf{q}'', \mathbf{p}''}|^2 \sim \frac{\hbar^3}{2V \mathcal{D}_0^3 s^3} q q' q'' \Lambda^2. \quad (8.2.12)$$

Все компоненты тензора $\Lambda_{\alpha\gamma\sigma}^{\beta\delta\epsilon}$ мы заменили одним средним фактором ангармоничности, а все значения скорости звука — одной величиной s . На основании формул (8.2.7) и (8.2.10) — (8.2.12) мы можем теперь привести выражение для теплосоппротивления к виду

$$W_U \sim \frac{g^2 V}{k^2 T \hbar^2 s} \frac{\hbar^3 \Lambda^2}{V \mathcal{D}_0^3 s^3} \frac{\hbar^2}{C^2} \iint n_q^0 n_{q'}^0 (1 + n_{q''}^0) q q' q'' d\mathcal{S}' d\mathbf{q} \sim \\ \sim \frac{g^2 \hbar^3 \Gamma^2}{k T^2 \mathcal{D}_0 C^2} \iint n_q^0 n_{q'}^0 (1 + n_{q''}^0) q q' q'' d\mathcal{S}' d\mathbf{q}. \quad (8.2.13)$$

Здесь скорость звука выражена через плотность $\mathfrak{D}_0$ и упругие константы, а фактор ангармоничности — через постоянную Грюнайзена γ [см. формулу (3.7.9)].

Температурная зависимость теплопроводности определяется интегралом в (8.2.13). Рассмотрим сначала область высоких температур. Тогда величины p_q^0 и другие можно заменить классическими выражениями

$$p_q^0 \sim \frac{kT}{\hbar s q}, \text{ и т. д.} \quad (8.2.14)$$

Теплоемкость $C \rightarrow 3Nk$, и мы получаем

$$W_U \sim \frac{g^2 \hbar^3 \gamma^2}{k T^2 \mathfrak{D}_0 N^2 k^2} \left(\frac{kT}{\hbar s} \right)^3 \iint d\mathcal{S}' d\mathbf{q} \sim \frac{g^2 \gamma^2 T}{\mathfrak{D}_0 N^2 s^3} \iint d\mathcal{S}' d\mathbf{q}. \quad (8.2.15)$$

Очевидно, интеграл здесь не зависит от температуры. Для вычисления его нужно найти площадь поверхности, определяемой условием сохранения энергии для каждого значения волнового вектора $\mathbf{q}$, и просуммировать затем по всем фоновым состояниям в кристалле единичного объема. Результат должен быть порядка $g^2 \times g^3$, поскольку компоненты $\mathbf{q}$ изменяются в пределах зоны Бриллюэна, а поверхность $\mathcal{S}'$ должна составлять некоторую, не слишком малую долю площади поверхности зоны. Вспомнив, что $g \sim 1/a$, а $g^3 \sim N$, окончательно получаем

$$\kappa \sim \frac{\mathfrak{D}_0 s^3 a}{\gamma^2 T} \text{ при } T > \Theta. \quad (8.2.16)$$

Мы дали, таким образом, формальный вывод равенства (8.1.3), выявив обратную пропорциональную зависимость κ от температуры. Прочие множители, за исключением постоянной решетки a , суть макроскопические физические величины. Расчеты Лейбфрида и Шлемана для гранецентрированной кубической решетки с законом дисперсии (1.11.17) (модель Борна — Кармана) дают точно такой же результат, за исключением численного множителя (немного меньшего единицы). Последнему, однако, нельзя полностью доверять в связи с неопределенностью всех, не вполне точных множителей. Дебай в своем классическом расчете [127] предсказал, по существу, такую же зависимость теплопроводности от прочих физических величин, но его результат составляет примерно $1/6$ от правой части (8.2.16).

Интересно вычислить длину свободного пробега и воспользоваться формулой Линдемманна для температуры плавления (1.11.12), чтобы исключить температуру Дебая и скорость звука. Результат Лейбфрида и Шлемана

$$\Lambda \sim \frac{20}{\gamma^2} \frac{T_M}{T} a \quad (8.2.17)$$

показывает, что при температуре плавления T_M длина свободного пробега Λ примерно в 5 раз больше постоянной решетки. Это естественно, поскольку формула Линдемманна выведена в предположении, что твердое тело плавится, когда амплитуда тепловых колебаний атомов составляет определенную долю постоянной решетки. В силу геометрических соображений длина свободного пробега фононов при этом должна быть пропорциональна той же характерной длине.

Можно также, воспользовавшись связью между постоянной Грюнайзена и коэффициентом объемного расширения α [см. формулу (3.7.11)],

получить соотношение

$$\Lambda \sim \frac{a}{\gamma \alpha T}, \quad (8.2.18)$$

найденное с помощью размерностных соображений Дагдэйлом и Макдональдом [142]. Для сравнения с экспериментом удобно переписать равенство (8.2.16), выразив «скорость звука» — величину, в действительности заметно меняющуюся в кристалле, — через температуру Дебая, которую принято считать константой. Результат, полученный Лейбфридом и Шлеманом, можно представить в виде

$$\kappa = \kappa_0 \frac{\Theta}{T}, \quad (8.2.19)$$

где

$$\kappa_0 \approx 5 \cdot 10^{-8} \frac{\bar{A} a \Theta^2}{\gamma^2} \text{ вт ед}. \quad (8.2.20)$$

Здесь $\bar{A}$ — средний атомный вес, постоянная решетки a измеряется в ангстремах, а температура Дебая Θ — в градусах Кельвина.

При низких температурах надежный численный результат получить не удастся. Обычным образом убеждаемся, что функции распределения p_q^0 и другие в интеграле (8.2.13) можно заменить экспоненциальными множителями. Вспомним, что, согласно неравенству (8.1.6), существует наименьшее значение ν_0 частоты ν_q , при которой вообще еще возможны процессы переброса. Таким образом, нужно вычислить интеграл типа

$$\exp\left(-\frac{\hbar \nu_0}{kT}\right) \iint \exp\left\{-\frac{\hbar(\nu_q - \nu_0)}{kT}\right\} q q' q'' d\mathcal{S}' dq. \quad (8.2.21)$$

Точное его поведение в зависимости от температуры определяется тем, насколько быстро изменяются площадь $\mathcal{S}'$ и длины волновых векторов q, q', q'' при увеличении ν_q от значения ν_0 . Например, можно представить себе условия, при которых $q \sim q_0$ и $q' \sim 0$, если $\nu_q \sim \nu_0$. Тогда в рассматриваемой окрестности

$$\int q' d\mathcal{S}' \sim (q - q_0)^3 \sim (\nu_q - \nu_0)^3. \quad (8.2.22)$$

Число состояний q вблизи q_0 также пропорционально $(q - q_0) dq$, так что весь интеграл ведет себя как

$$\exp\left(-\frac{\hbar \nu_0}{kT}\right) \int_{\nu_0}^{\infty} (\nu - \nu_0)^4 \exp\left\{-\frac{\hbar(\nu - \nu_0)}{kT}\right\} d\nu \sim \exp\left(-\frac{\hbar \nu_0}{kT}\right) T^5. \quad (8.2.23)$$

Учитывая, что удельная теплоемкость пропорциональна T^3 , а $\hbar \nu_0 = k \Theta/b$ есть некоторая доля предельной энергии фона, находим

$$\kappa \sim \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \exp\left(\frac{\Theta}{bT}\right) \quad \text{при } T < \Theta. \quad (8.2.24)$$

Эту формулу, однако, нельзя принимать вполне серьезно, ибо степень, с которой входит температура T , очень чувствительна к геометрии поверхностей постоянной частоты и к виду области, определяемой условием сохранения энергии. Вероятно, куб — наибольшая из возможных степеней; в других случаях можно привести соображения в пользу пропорциональ-

ности T или T^2 . Практически степенной множитель не заметен на фоне сильной экспоненциальной зависимости.

Резюмируя, можно сказать, что существующая теория дает для теплопроводности идеального кристалла формулу

$$\kappa = \kappa_0 f\left(\frac{T}{\Theta}\right). \quad (8.2.25)$$

Функция $f(T/\Theta)$ при больших значениях T/Θ имеет вид (8.2.19), а при $T < \Theta$ принимает форму (8.2.24). Грубо говоря, эта теория базируется на тех же предположениях, что и дебаевская теория удельной теплоемкости. Она разумна и довольно надежна с точки зрения общей зависимости от температуры, но ей вряд ли можно доверять в смысле численных множителей.

Следует отметить, что иная форма функции $f(T/\Theta)$ была предложена Иоффе [279]. Он считал, что длина свободного пробега фононов должна быть обратно пропорциональна полной тепловой энергии твердого тела, и отсюда получил соотношение

$$\frac{1}{\Lambda} \sim \int_0^T C dT. \quad (8.2.26)$$

При высоких температурах равенство (8.2.26), конечно, приводит к формуле (8.2.18), но при низких температурах вместо резкого экспоненциального роста отсюда вновь получается зависимость $\kappa \sim 1/T$.

§ 3. Проблема длинных продольных волн

Несмотря на кажущуюся обоснованность приведенных выше расчетов, весь этот метод покоится на шатком основании. Действительно, вариационный метод дает только нижний предел для теплопроводности. Мы приняли без доказательства, что выражение (8.2.8) действительно хорошо аппроксимирует функцию распределения фононов. Единственным оправданием этому служило обращение в нуль вклада от N -процессов, поэтому такая форма решения была бы наиболее вероятна, если бы N -процессы всегда составляли наиболее важный и частый вид столкновений.

Автор считает, что прогресса в деле более точного вычисления теплопроводности решетки можно достигнуть только таким путем — например, с помощью более сложных пробных функций. Кинетическое уравнение имеет столь сложный вид, что попытка получить решение непосредственно с его помощью представляется безнадежной.

Существуют, однако, попытки решить это уравнение, так сказать, на взгляд (Померанчук [526, 527, 529], Клеменс [334], Эрпен [248]). Все они основываются на следующей простой идее. Предположим, что каким-то чудесным образом весь образец приведен в состояние термодинамического равновесия, за исключением одного фононного состояния, число заполнения которого n_q немного отличается от равновесного значения n_q^0 . Благодаря столкновениям разность $n_q - n_q^0$ стремится к нулю со скоростью

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_q}{\partial t} = & -(n_q - n_q^0) \iint \left\{ (n_q^0 - n_{q''}^0) \mathcal{L}_{qq''}^{q''} + \right. \\ & \left. + \frac{1}{2} (1 + n_{q'}^0 + n_{q''}^0) \mathcal{L}_q^{q'q''} \right\} d\mathbf{q}' d\mathbf{q}'' = - \frac{n_q - n_q^0}{\tau_q}. \end{aligned} \quad (8.3.1)$$

Это уравнение имеет решение вида

$$n_q - n_q^0 = \exp\left(-\frac{t}{\tau_q}\right), \quad (8.3.2)$$

где $1/\tau_q$ есть интеграл в правой части (8.3.1). Величину τ_q , зависящую от q и от температуры, обычно называют *временем релаксации* фонона с волновым вектором q . Умножив его на скорость, получим *длину релаксации*

$$L_q = \tau_q v_q. \quad (8.3.3)$$

С первого взгляда кажется, что эта величина дает хорошую оценку длины свободного пробега данного фонона. Почему бы теперь не положить $\Lambda_q = L_q$ и не определить Λ как среднее по всем фононам? Можно, например, воспользоваться кинетической формулой [ср. (8.5.3)] для каждого фонона по отдельности, а затем сложить все теплопроводности, что приведет к формуле вида

$$\kappa = \frac{1}{3} \int C_q v_q \Lambda_q dq, \quad (8.3.4)$$

Здесь C_q характеризует вклад фонона q в полную удельную теплоемкость.

Все же такое рассмотрение неправильно. Действительно, величина L_q не обращается в бесконечность в отсутствие процессов переброса; в то же время мы показали, что теплосоппротивление в этом случае равно нулю. В определении длины релаксации не принимается во внимание способ, которым избыточный поток тепла, переносимый одним фононом, передается другому в процессе столкновения и не учитывается кооперативный эффект, согласно которому скорость затухания n_q со временем зависит от распределения всех прочих фононов. Использование времени релаксации оправдано лишь тогда, когда мы рассматриваем не пространственный поток энергии, а скорость локальной передачи тепла от одного фонона к другим фононам системы. Именно этой величиной следует пользоваться в теории спин-решеточной релаксации, развиваемой в связи с явлениями парамагнитного или ядерного магнитного резонанса.

Клеменс [334, 340] предпринял смелую попытку выразить Λ_q через L_q . Он классифицировал различные вклады в рассеяние данного фонона в зависимости от частот и поляризаций фононов, участвующих в этом процессе. Рассуждения Клеменса весьма сложны и для вывода окончательной формулы потребовались многочисленные упрощения и приближения. По существу, было предложено вычислять длину свободного пробега через длину релаксации, связанную с U -процессами и подправленную с помощью множителя, включающего длины релаксации для N -процессов. Трудно решить, какую точность дают эти рассуждения или как их расширить, чтобы получить более точный ответ; их изложение содержится в оригинальных статьях, к которым мы и отсылаем читателя.

Одно обстоятельство, однако, удалось выяснить при таком рассмотрении теплопроводности. Имено, следует считать, что длина свободного пробега q -го фонона должна превышать соответствующую длину релаксации. Рассмотрим теперь последнюю величину для продольно поляризованных длинноволновых фононов. В интеграле (8.3.1) следует учесть по отдельности два типа процессов; в приближении (8.2.11) — (8.2.13) находим, что время τ_q должно быть обратно пропорционально сумме интегралов вида

$$\int (n_{q'}^0 - n_q^0) q q' q'' (v_n')^{-1} d\mathcal{S}' \quad (q + q' \rightarrow q'') \quad (8.3.5)$$

и

$$\int (1 + n_q^0 + n_{q''}^0) q q' q'' (v_n)^{-1} dS' \quad (q \rightarrow q' + q''). \quad (8.3.6)$$

В § 3 гл. III мы детально обсудили геометрические ограничения для таких процессов и показали, что в изотропном веществе их число обратно пропорционально квадрату длины волны релаксирующего фонона, т. е.

$$S' \sim q^2. \quad (8.3.7)$$

Интеграл в (8.3.5) содержит множитель q и множитель $(n_q^0 - n_{q''}^0)$. Последний равен

$$\left(\frac{kT}{\hbar v_{q'}} - \frac{kT}{\hbar v_{q''}} \right) = \frac{kT (v_{q''} - v_{q'})}{\hbar v_{q'} v_{q''}} = \frac{kT v_q}{\hbar v_{q'} v_{q''}} \quad (8.3.8)$$

и, следовательно, также пропорционален q . Таким образом, все выражение при малых q пропорционально q^4 . То же самое относится и к величине (8.3.6); поскольку фонон q — продольный, величины q , q' и q'' в таком процессе должны быть одного порядка, а остальные множители ведут себя по крайней мере как q^{-1} . Иными словами,

$$\Lambda_q > L_q \sim q^{-4} \text{ при } q \rightarrow 0. \quad (8.3.9)$$

Подставим это выражение в интеграл (8.3.4) и вспомним, что скорость более или менее постоянна, а вклад каждого длинноволнового колебания в удельную теплоемкость равен k . Число состояний в интервале dq пропорционально $q^2 dq$, так что

$$\kappa \sim \int_0 q^{-4} q^2 dq = \int_0 \frac{dq}{q^2}. \quad (8.3.10)$$

На нижнем пределе этот интеграл расходится. Это означает, что как N -, так и U -процессы недостаточно для установления равновесия среди длинноволновых фононов; эти фононы «убегают», унося с собой все тепло и создавая бесконечную теплопроводность.

На эту трудность указали Померанчук и Эрпен. Она не связана обязательно с методом длин релаксации. Тот же самый результат можно получить и с помощью колебательной модели, подставляя в качестве Φ_q в (8.2.7) пробную функцию с сингулярностью вида q^{-3} при $q \rightarrow 0$. Числитель при этом не слишком возрастет, ибо сингулярность скомпенсируется убыванием вероятности перехода при малых q . Но интеграл в знаменателе оказывается бесконечным и, следовательно, теплосоппротивление — равным нулю. Учет рассеяния на примесях тут не поможет, поскольку для них также получается зависимость вида (8.3.9). Только настоящие *поверхности* разрыва в кристалле, приводящие к закону $\Lambda_q \sim q^{-2}$, могут устранить эту сингулярность.

Полезно вспомнить, что эти соображения относительно числа процессов рассеяния были выведены для изотропной модели. Как было показано Херрингом [252] и отмечалось в § 3 гл. III, число допустимых процессов нередко заметно возрастает, если принять во внимание упругую анизотропию твердого тела и существование областей вырождения на поверхностях постоянной частоты поперечных волн. В табл. 12 приведены значения наибольших степеней q в выражении S'/v_n' . Во многих случаях показатель степени есть нуль, т. е.

$$\Lambda_q \sim q^{-2}, \quad (8.3.11)$$

что обеспечивает сходимость интеграла. В других случаях показатель равен единице, и интеграл при малых q расходится лишь логарифмически.

Так или иначе, теплопроводность никогда не бывает бесконечной, поскольку фононы должны наверняка рассеиваться в силу каких-то иных причин. Померанчук [530] отметил роль четырехфононных процессов, для которых поверхности, определяемые условием сохранения энергии,

не так ограничены по площади. Сами по себе эти процессы привели бы к квадратичной зависимости теплосопrotivления от T при высоких температурах. Вместе с обычными трехфононными процессами они дают для теплопроводности выражение вида

$$\kappa = \frac{\alpha}{T} + \frac{\beta}{T^2}. \quad (8.3.12)$$

До сих пор, однако, не существует экспериментальных свидетельств в пользу зависимости такого типа.

При низких температурах сингулярность устраняется рассеянием на границах образца. Температурный ход теплопроводности можно определить, обрезая интегралы при таких q , при которых длина Λ_q становится равной диаметру образца D . Согласно Херрингу, следует ожидать, что

$$\kappa = \begin{cases} \kappa_s - \alpha_0 D^{-1/2} \\ \kappa_s + \alpha_1 \ln D & \text{при } \Lambda_q \sim \begin{cases} q^{-2} \\ q^{-3} \\ q^{-4} \end{cases} \\ \kappa_s + \alpha_2 D^{1/4} \end{cases} \quad (8.3.13)$$

Здесь κ_s — теплопроводность некоторого образца стандартного размера. В упомянутой статье обсуждаются также пределы применимости этих разнообразных соотношений (например, область температур, где имеют

Ф и г. 84. Зависимость теплопроводности и термо-э.д.с. германия от размеров образца (Джебалл и Холл [201]).

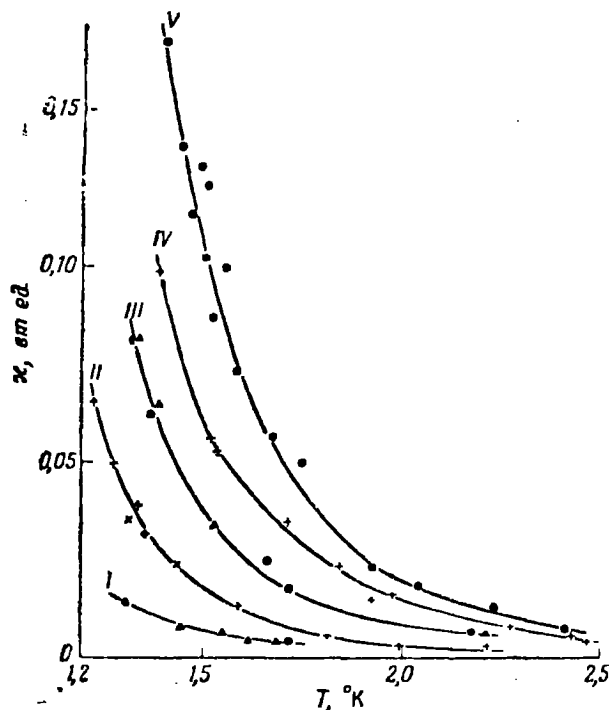
Вдоль оси ординат отложено процентное увеличение κ и Q при возрастании поперечного сечения образца от 2,1 до 4,1 мм². На внутренней диаграмме схематически изображено поведение κ и Q (в относительных единицах) во всем интервале температур. Исследовался отрезок кривой, заключенный в кружок.

место экспоненты «с учетом дисперсии», приведенные в табл. 12); там же дается оценка коэффициентов в равенстве (8.3.13). Видимо, в обычных условиях поправка не очень велика. Джебалл и Холл [201], выполнив тщательные измерения на образцах германия разного размера (фиг. 84), отметили слабую зависимость теплопроводности от размера образца при температурах существенно выше той, при которой наступает максимум теплопроводности, т. е. в области, где обычно определяющая роль в процессах переноса приписывалась U -процессам. Сопутствующие явления в термо-э.д.с. будут обсуждаться в § 9 гл. X. Отвлекаясь от этого эффекта размеров, мы можем считать теорию предыдущего параграфа, приводящую к зависимостям (8.2.19) и (8.2.24), в принципе правильной, хотя и в известной мере приближенной.

§ 4. Экспериментальное изучение теплосопrotivления, обусловленного процессами переброса

Было проделано, разумеется, много опытов по измерению теплопроводности твердых диэлектриков. Не все они могут служить для нас объектом рассмотрения, поскольку исследованный материал мог и не быть чистым и

идеальным монокристаллом. Нужно было также исключить эффект изотопического рассеяния (см. § 6 гл. VIII). Мы не станем пытаться дать обзор всей литературы, которая к тому же содержит и наблюдения чисто технического значения, а, как это обычно делается в книгах по теоретической физике, рассмотрим только те результаты, которые требуются для подтверждения теории или которые легко интерпретировать.

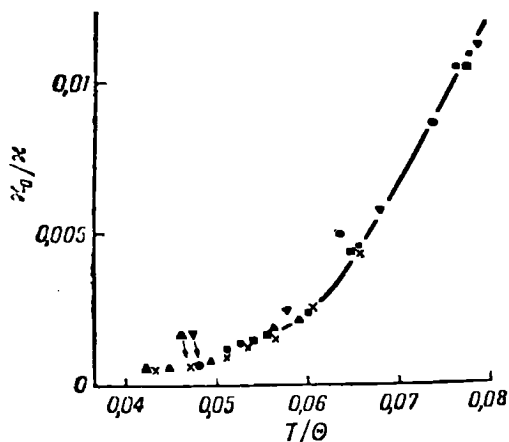


Ф и г. 85. Зависимость теплопроводности твердого гелия от температуры и плотности (Уэбб, Уилкинсон и Уилкс [657]).

I — 0,194 г/см³; II — 0,203 г/см³; III — 0,208 г/см³;
IV — 0,214 г/см³; V — 0,218 г/см³.

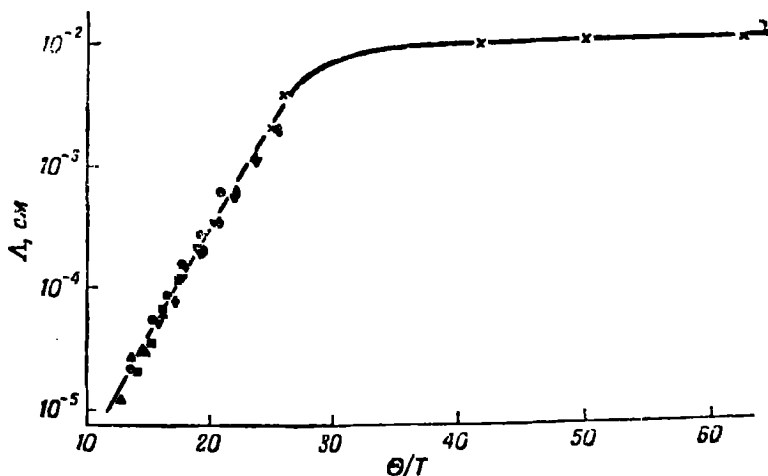
Самое изящное подтверждение правильности теории U -процессов дает серия опытов на твердом гелии (Уилкинсон и Уилкс [668], Уэбб, Уилкинсон и Уилкс [657], Уэбб и Уилкс [656]). Это вещество обладает тем преимуществом, что его упругие свойства могут существенно меняться под влиянием давления; температура Дебая может возрасти в 3 раза без заметного изменения плотности. Различные кривые для теплопроводности на фиг. 85 относятся к полученным таким образом разным плотностям. Если откладывать вдоль оси абсцисс отношение T/Θ , а вдоль оси ординат — обратную теплопроводность, выраженную в единицах κ_0 [см. (8.2.20)], то все точки оказываются на одной кривой, как показано на фиг. 86. Иными словами, формула (8.2.25) оказывается справедливой, и кривая (фиг. 86) определяет функцию $f(T/\Theta)$.

Легко видеть, что при высоких температурах эта функция примерно обратно пропорциональна температуре. Величина κ_0 , определяемая формулой (8.2.19), очень близка к наблюдаемой теплопроводности. Тем самым для этого твердого тела расчеты Лейбфрида и Шлемана оказываются справедливыми даже количественно. В области низких температур кривая



Ф и г. 86. Зависимость обратного теплосопротивления твердого гелия от приведенной температуры (Лейбфрид и Шлеман [392]).

растет экспоненциально. Яснее всего это видно на фиг. 87, где в логарифмическом масштабе отложена длина свободного пробега как функция от отношения Θ/T . Прямая линия, на которую очень хорошо ложатся все точки, имеет наклон, дающий для величины b в формуле (8.2.24) значение 2,3.



Ф и г. 87. Зависимость длины свободного пробега фононов в твердом гелии от приведенной температуры T/Θ (Уэбб, Уилкинсон и Уилкс [657]).

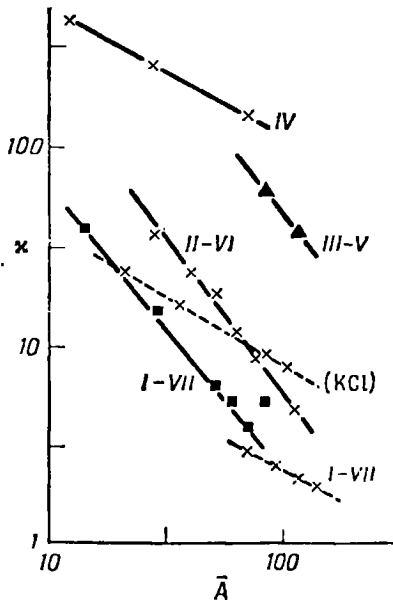
Это несколько больше, чем следовало бы ожидать на основании соображений § 3 гл. III, где максимальное допустимое для изотропной модели значение b было около 2. Причина того, почему фононы с частотой даже меньшей, чем половина дебаевской, могут принимать участие в процессах переброса, возможно, связана с упругой анизотропией и дисперсией, но точная причина этого расхождения пока неизвестна. Из вида формул (8.2.19), (8.2.20) и (8.2.25) не следует, что длина Λ должна зависеть только от T/Θ . Между тем это вытекает из того факта, что все точки, соответствующие результатам при различных плотностях гелия, оказались на одной кривой (фиг. 87). Формула Иоффе (8.2.26) дает для этой кривой совершенно иной вид.

Другое предсказание теории касается зависимости теплопроводности от среднего атомного веса твердого тела. Она не может быть записана в точном виде, поскольку при изменении атомного веса могут измениться также силы связи и т. д. Если, однако, для простоты рассуждений предположить, что упругость и постоянная решетки остаются неизменными, а меняются только массы в каждой точке решетки, то, вспомнив, что скорость звука пропорциональна $\bar{D}_0^{-1/2}$, находим, что при фиксированной температуре

$$\kappa \sim \bar{A}^{-1/2}. \quad (8.4.1)$$

Общее правило, что теплопроводность убывает с ростом среднего атомного веса, проиллюстрировано на фиг. 88, взятой из работы Иоффе [280]. Здесь в логарифмическом масштабе изображена зависимость теплопроводности ряда полупроводниковых соединений при комнатной температуре от среднего атомного веса $\bar{A}$. Кривые для разных серий соединений наклонены вниз. Для серии элементов C, Si, Ge наклон почти в точности равен $-1/2$, как и следует из формулы (8.4.1). Интересно, что теплопроводность монотонно растет в последовательности IV, III-V, II-VI, I-VII, т. е. при переходе от ковалентной связи к ионной. Для этого факта не существует очевидных общих оснований. Например, точки плавления отнюдь не обнаруживают ничего похожего на закономерность, которая вытекала бы из формулы (8.2.17), если бы последняя была правильна.

Другое правило состоит в том, что ионные кристаллы с ионами различных масс обладают более низкой теплопроводностью, чем кристаллы с ионами одинаковых масс. Это ясно видно из табл. 15, составленной Эйкеном



Ф и г. 88. Зависимость теплопроводности полупроводниковых соединений от среднего атомного веса (Иоффе [280]).

Таблица 15

Теплопроводность различных щелочногалогидных соединений
(Эйкен и Куя [157])

Соединение	κ при 273° К	κ при 83° К	$\frac{\kappa \text{ при } 83^\circ \text{ К}}{\kappa \text{ при } 273^\circ \text{ К}}$
NaF	0,0252	0,1243	4,94
NaCl	0,0038	0,0902	3,78
NaBr	0,0038	0,0124	2,15
KF	0,0169	0,0573	3,38
KCl	0,0245	0,1381	5,71
KBr	0,0087	0,0226	2,59
KJ	0,0073	0,0304	4,14
RbCl	0,0047	0,0173	1,54
RbBr	0,0091	0,0156	1,72
RbJ	0,0077	0,0139	1,79

и Куном [157]. Цифры, выделенные курсивом, относятся к соединениям элементов с почти одинаковыми массами. И при комнатной температуре, и при 83°K они больше, чем соседние цифры. Блэкмен [58] объяснил это взаимодействием с оптическими колебаниями. В § 4 гл. III было показано, что число таких *O-процессов* растет по мере отклонения отношения масс от единицы. С другой стороны, заметим, что температурная зависимость теплопроводности также является наиболее сильной, когда массы ионов почти равны. Это заставляет предположить, что *O-процессы* вымораживаются медленнее, чем обычные *U-процессы*, чему, однако, трудно поверить.

§ 5. Теория теплосопротивления, связанного со структурными дефектами решетки

Обратимся теперь к вычислению теплопроводности твердого тела, содержащего структурные дефекты или примеси. В гл. VI были произведены оценки сечения рассеяния фононов на дефектах решетки различного типа. Однако использовать эти результаты для вычисления теплосопротивления не очень просто, поскольку сечение рассеяния часто обратно пропорционально высокой степени волнового вектора фонона. Рассмотрим эту проблему с общей точки зрения.

Предположим сначала, что структурные дефекты составляют единственный источник рассеяния фононов. Столкновения в этом случае должны быть упругими, и если предположить разумную степень изотропии свойств твердого тела и беспорядочную ориентацию дефектов, то длину свободного пробега фонона можно выразить через дифференциальное сечение рассеяния по формуле (7.4.7), а именно:

$$\frac{1}{\Lambda_q} = N_i 2\pi \int_0^\pi (1 - \cos \theta) \mathcal{T}_q(\theta) \sin \theta d\theta. \quad (8.5.1)$$

Здесь N_i — концентрация дефектов. Функция $\mathcal{T}_q$ зависит от длины волны фонона. Мы учли это обстоятельство, обозначив длину свободного пробега фонона q через Λ_q .

В случае упругого рассеяния кинетическое уравнение имеет точное решение, которое получается из (7.4.3) заменой f_k^n на n_q^n . Поток тепла при наличии градиента температуры ∇T есть

$$U = \int \hbar v_q v_q n_q d\mathbf{q} = -\nabla T \cdot \int \hbar v_q v_q v_q \tau_q \frac{\partial n_q^n}{\partial T} d\mathbf{q}. \quad (8.5.2)$$

Отсюда

$$\kappa = \frac{1}{3} \int \frac{\partial}{\partial T} (n_q^n \hbar v_q) v_q \Lambda_q d\mathbf{q} = \frac{1}{3} \int c_q v_q \Lambda_q d\mathbf{q}. \quad (8.5.3)$$

Это как раз та формула, справедливость которой мы предполагали ранее [см. (8.3.4)]. В данном случае, однако, она является точной, а величина Λ_q вполне определенной. Полный поток тепла представляет собой сумму вкладов от каждого фонона. Друг с другом интерферируют только фононы одной частоты; рассеяние на данной поверхности постоянной частоты происходит совершенно независимо от других поверхностей.

К сожалению, как мы видели в (8.3.10), интеграл такого вида расходуется на длинноволновом пределе (при $q = 0$), если

$$\Lambda_q \sim q^{-n}, \quad n > 2. \quad (8.5.4)$$

Поскольку рэлеевское рассеяние на точечных и линейных дефектах относится к такому типу, мы встречаемся с серьезными затруднениями.

Один из возможных выходов состоит в том, чтобы просто игнорировать трудность и наивно считать, что распределение фононов при любой заданной температуре стремится сконцентрироваться вблизи некоторой данной частоты. Например, число квантов в интервале $d\nu$ пропорционально

$$\frac{v^2 d\nu}{\exp(\hbar v / kT) - 1}. \quad (8.5.5)$$

Эта величина имеет максимум при

$$\hbar v = \hbar v_{\text{дом.}} \sim 1,6 kT. \quad (8.5.6)$$

Вместо того чтобы пользоваться формулой (8.5.3), можно было бы вернуться к простой кинетической формуле и считать, что фигурирующая в ней величина Λ есть значение Λ_q для фононов данной частоты, т. е. для *фононов, доминирующих при данной температуре*.

Эти соображения приводят к удобному эмпирическому соотношению. Предположим, что мы знаем показатель экспоненты в формуле (8.5.4). Волновой вектор доминирующих фононов $q_{\text{дом.}}$ пропорционален T , так что и $\Lambda \sim T^{-n}$. Если в этой области удельная теплоемкость пропорциональна T^3 , то

$$\kappa \sim T^{3-n}. \quad (8.5.7)$$

На практике мы наблюдаем зависимость κ от температуры и отсюда делаем заключения о связи между длиной волны фонона и сечением его рассеяния на дефектах.

Этот метод непригоден для количественного описания, поскольку математически он не оправдан. Истинное значение Λ есть среднее по всем частотам фононов, а не значение Λ_q при некоторой средней частоте. Тем не менее *степенной закон* (8.5.7) часто хорошо оправдывается на опыте.

Трудность в некотором смысле связана с тем, что мы рассматривали фононы как независимые, не учитывая рассеяния с переходом с одной поверхности постоянной частоты на другую. Это не так, если должно быть достигнуто тепловое равновесие; всегда существуют различные N - и U -процессы, перемешивающие фононы. Примем теперь в качестве исходного противоположное предположение. Именно, допустим, что в дополнение к рассеянию на дефектах все время происходит любое число N -процессов между фононами с различными длинами волн. Пусть эти процессы столь часты, что именно они и «формируют» функцию распределения. Как мы видели, выбрав пробную функцию в виде (8.2.8), можно сделать вклад N -процессов в теплосоппротивление точно равным нулю. Вклад рассеяния на дефектах в теплосоппротивление можно вычислить непосредственно. В полной аналогии с (8.2.7) мы получаем

$$W_i = \frac{1}{2kT^2} \frac{\iint \{\Phi_q - \Phi_{q'}\}^2 \mathcal{P}_q^{q'} dq dq'}{\left| \int v_q \Phi_q \frac{\partial \pi_q^0}{\partial T} dq \right|^2}, \quad (8.5.8)$$

где величина $\mathcal{P}_q^{q'}$ связана с дифференциальным сечением рассеяния на дефектах. Пользуясь равенством (8.2.10) и производя несложные преобразования типа (7.9.6), находим

$$\frac{1}{\kappa} = W_i = \frac{3}{C^2} \int \frac{c_q}{v_q \Lambda_q} dq. \quad (8.5.9)$$

В этой формуле длина Λ_q определяется в точности равенством (8.5.1). Таким образом, величина Λ дается теперь *средним гармоническим* по распределению фононов

$$\frac{1}{\Lambda} = \frac{\bar{v}}{C} \int \frac{c_q}{v_q \Lambda_q} dq. \quad (8.5.10)$$

Эта оценка всегда дает меньшее значение Λ , чем формула (8.5.3), представляющая среднее арифметическое от той же функции. Здесь мы усреднили саму вероятность рассеяния. В самом деле, любой поток энергии, первоначально сообщенный фонону данной частоты, с помощью N -процессов очень скоро распределяется по всему спектру фононов. При этом, однако, сохраняется начальный импульс — последний может измениться лишь благодаря U -процессам или рассеянию на дефектах. Скорость такого изменения есть среднее по всему спектру от скоростей перехода.

Легко показать, что *гармоническая формула* (8.5.10) всегда сходится, поскольку Λ_q фактически нигде не может обратиться в нуль. Степенной закон (8.5.7) сохраняет силу, коль скоро мы можем пренебречь подынтегральным выражением на верхнем пределе, т. е. пока $T \ll \Theta$. В этом приближении автоматически выполняется правило Маттиссена (см. § 10 гл. VII), поскольку сопротивление, обусловленное U -процессами и всеми типами дефектов, вычисляется с помощью одной и той же пробной функции. В результате получается простая и удобная в вычислительном отношении рабочая формула, которая, видимо, дает большую точность, чем рассуждения о «доминирующих фононах».

В действительности, однако, предположение о достаточном числе N -процессов заходит слишком далеко. Для фононов большой частоты N -процессы и в самом деле весьма вероятны; однако в пределе длинных волн, когда эти процессы нужнее всего, число их невелико. Единственное, что можно утверждать наверняка, — это то, что формула (8.5.9) даст верхний предел теплосопrotivления. Фактически последнее может быть гораздо меньше. Чтобы пойти дальше, нужна количественная теория N -процессов, основанная на учете ангармонизма. С помощью грубой модели N -процессов Шерд (см. работу Бермана и др. [42]) произвел более точную вариационную оценку теплосопrotivления, обусловленного точечными дефектами. Расходимости устранялись с помощью процедуры обрезания, причем обрезающая частота сама по себе являлась вариационным параметром. Правило Маттиссена оказалось совершенно неприменимым: сопротивление было пропорционально примерно квадратному корню из концентрации примесей. Этот вопрос обсуждается в § 6 настоящей главы.

Согласно Клеменсу [334, 340], наилучший способ решения задачи состоит в устранении сингулярности в (8.5.3) путем обрезания интеграла на нижнем пределе. В итоге получается, что для теплопроводности следует пользоваться выражением (8.5.3), но для всех значений q меньше $\bar{q}$ следует заменить в нем Λ_q на $\Lambda_{\bar{q}}$ — длину свободного пробега, соответствующую частоте

$$\bar{v} = \frac{kT}{\hbar}. \quad (8.5.11)$$

Таким образом

$$\kappa = \frac{1}{3} \Lambda_{\bar{q}} \int_0^{\bar{q}} c_q v_q dq + \frac{1}{3} \int_{\bar{q}}^{\infty} \Lambda_q c_q v_q dq. \quad (8.5.12)$$

Однако предположения, использовавшиеся при выводе этого правила и гармонической формулы (8.5.9), по существу, совпадают: они сводятся

к тому, что длина свободного пробега, связанная с рассеянием на дефектах, считается много большей, чем длина релаксации для N -процессов. Но как раз в предельном случае длинных волн это предположение труднее всего оправдать. Результирующие интегралы получаются также более сложными, особенно если одновременно действуют несколько механизмов рассеяния. Чтобы определить результирующую длину свободного пробега, нужно взять сумму вероятностей рассеяния для каждого фонона [ср. (7.10.6)]:

$$\frac{1}{\Lambda_q} = \frac{1}{\Lambda_1(q)} + \frac{1}{\Lambda_2(q)}. \quad (8.5.13)$$

Однако если подставить эту величину в формулу (8.5.12), то для теплопроводности получаются неимоверно громоздкие и сложные выражения. Иными словами, эта формула зачастую предсказывает серьезные отклонения от правила Маттиссена, однако ее точность недостаточна для надежного определения величины этих отклонений.

§ 6. Изотопы и другие точечные дефекты

Хотя многие вещества могут быть получены в виде химически очень чистых и почти идеальных монокристаллов, выделить различные изотопы из их естественной смеси трудно. Этот тип «примесей» — самый распространенный, и его труднее всего исключить. Оказывается, что рассеяние фононов на изотопах обуславливает значительную часть теплосопротивления многих твердых кристаллов.

В § 2 гл. VI мы рассматривали рассеяние волн решетки точечными дефектами. В частности, выражение (6.2.2) давало сечение рассеяния на избыточной массе δM при средней плотности $\mathfrak{D}$. С его помощью можно найти длину свободного пробега фонона с волновым вектором q при концентрации дефектов N_i

$$\Lambda_q = \frac{4\pi\mathfrak{D}^2}{N_i(\delta M)^2 q^4}. \quad (8.6.1)$$

Трудность, о которой шла речь в предыдущем параграфе, выступает здесь в наиболее резкой форме: интеграл в формуле (8.5.3) сильно расходится. Для оценки средней длины свободного пробега мы используем вместо нее гармоническую формулу (8.5.10). В дебаевском приближении получаем

$$\frac{1}{\Lambda_i} = \frac{N_i(\delta M)^2}{4\pi\mathfrak{D}^2} \int_0^{\mathfrak{Q}} \frac{q^8 \exp(\hbar q s/kT)}{\{\exp(\hbar q s/kT) - 1\}^2} dq \cdot \left[\int_0^{\mathfrak{Q}} \frac{q^4 \exp(\hbar q s/kT)}{\{\exp(\hbar q s/kT) - 1\}^2} dq \right]^{-1}, \quad (8.6.2)$$

или в терминах дебаевских интегралов (1.11.8)

$$\Lambda_i = \Lambda_i^0 \left(\frac{\Theta}{T} \right)^4 \frac{\mathcal{J}_4(\Theta/T)}{\mathcal{J}_8(\Theta/T)}. \quad (8.6.3)$$

Параметр Λ_i^0 есть длина свободного пробега, вычисленная по формуле (8.6.1) для значения $q = \mathfrak{Q}$, т. е. для фононов с максимальной частотой. После недолгих преобразований получаем

$$\Lambda_i^0 = \frac{4\pi\mathfrak{D}^2}{N_i(\delta M)^2 \mathfrak{Q}^4} = 5,444 \cdot 10^{-2} a \frac{(\bar{A})^2}{(\delta A)^2}. \quad (8.6.4)$$

Эта формула относится к смеси изотопов, в которой среднее квадратичное отклонение атомных весов от среднего значения $\bar{A}$ есть $(\delta A)^2$. Пусть x_i

есть доля изотопов с массой A_j среди всех изотопов элемента со средним атомным весом $\bar{A}_j$. Тогда

$$(\overline{\delta A})^2 \equiv \sum_j x_j (A_j - \bar{A}_j)^2. \quad (8.6.5)$$

Значения этой величины для естественных смесей изотопов наиболее часто встречающихся элементов приведены в табл. 16. В случае химического соединения остается взять только среднее по различным элементам.

Таблица 16

Средние квадратичные флуктуации атомных весов некоторых часто встречающихся элементов

Вещества, не имеющие изотопов	$(\delta A)^2$	
Al	Ag 0,051	K 0,250
As	Ag 0,997	Kr 1,722
Au	B 0,150	Li 0,073
Be	Ba 1,173	Mg 0,445
Bi	Br 1,000	Ne 0,353
Cs	C 0,011	O 0,008
F	Ca 0,359	Rb 0,801
J	Cl 0,742	S 0,169
Na	Cu 0,870	Sb 0,993
P	Ce 3,019	Si 0,209
	H $2 \cdot 10^{-4}$	Ti 0,659
	He $1 \cdot 10^{-7}$	Zn 2,478

С помощью данных табл. 16 были вычислены значения Λ_i^0 для нескольких твердых веществ. Они приведены в табл. 17. Видно, что из-за изотопического рассеяния длина свободного пробега фононов в дебаевском предельном случае может составлять лишь несколько сотен ангстрем.

Таблица 17

Теоретические значения для свободного пробега, связанных с изотопическим рассеянием и с процессами переброса, в различных кристаллических твердых телах

	$\Lambda_i^0, \text{Å}$	$\Lambda_U^0, \text{Å}$	$\Lambda_U^0 / \Lambda_i^0$
He	$3,1 \cdot 10^7$	1,4	$4,5 \cdot 10^{-8}$
Al ₂ O ₃	$9,6 \cdot 10^3$	52	$5,4 \cdot 10^{-3}$
LiF	$5,1 \cdot 10^3$	25	$4,9 \cdot 10^{-2}$
SiO ₂	$6,7 \cdot 10^3$	25	$3,7 \cdot 10^{-2}$
TiO ₂	$3,7 \cdot 10^3$	40	0,11
C	$1,3 \cdot 10^3$	45	$3,4 \cdot 10^{-2}$
KCl	$4,5 \cdot 10^3$	87	0,19
Ce	$2,7 \cdot 10^3$	19	0,70
Si	$5,6 \cdot 10^3$	12	0,21

Рассматривая асимптотическую форму интегралов $\mathcal{I}_4$ и $\mathcal{I}_8$ в (8.6.3)¹⁾, легко заключить, что при высоких температурах ($T > \Theta$)

$$\Lambda_i \rightarrow \frac{7}{3} \Lambda_i^0. \quad (8.6.6)$$

Не слишком доверяя численному множителю, сравним это выражение с длиной свободного пробега, обусловленной процессами переброса. Последняя, если верить (8.2.19), имеет вид

$$\Lambda_U = \Lambda_U^0 \frac{\Theta}{T}, \quad (8.6.7)$$

где (в обычных единицах)

$$\Lambda_U^0 \sim 2,2 \cdot 10^{-11} \frac{\Theta (\bar{A})^2}{r^2 D}. \quad (8.6.8)$$

Очевидно, Λ_U^0 есть оценка длины свободного пробега, обусловленной процессами переброса, при температуре Дебая. Этот параметр, как видно из табл. 17, лежит в пределах от 1 до 100 Å. Иначе говоря, *в некоторых веществах изотопическое рассеяние даже при комнатной температуре сравнимо с обычным рассеянием на тепловых колебаниях.*

Еще более возрастает роль изотопического рассеяния при низких температурах. В этом случае Λ_U возрастает экспоненциально — пропорционально $\exp(\Theta/6T)$; в то же время из формулы (8.6.3) следует, что

$$\Lambda_i \rightarrow \frac{1}{(2\pi)^4} \Lambda_i^0 \left(\frac{\Theta}{T}\right)^4 \text{ при } T < \Theta. \quad (8.6.9)$$

Даже при $T = \Theta/10$ эта величина раз в 6 больше Λ_i^0 . При $T = \Theta/20$ Λ_i возрастает приблизительно до 100 Λ_i^0 , в то время как Λ_U увеличивается примерно в $e^{10} \approx 2 \cdot 10^4$ раз. Значит, при такой температуре изотопический эффект должен наблюдаться для всех веществ, перечисленных в табл. 17, за исключением He и Al_2O_3 . Следует ожидать, что изотопическое рассеяние, если оно действительно преобладает при низких температурах, будет подавлять экспоненциальный рост теплопроводности химически чистого кристалла, и вплоть до температур, при которых начинает играть роль рассеяние на границах, теплопроводность будет изменяться по закону

$$\kappa = \kappa_i^0 \frac{\Theta}{T}. \quad (8.6.10)$$

Этот вывод подтверждается экспериментально. На фиг. 89 (Берман, Фостер и Займан [40]) изображена зависимость теплопроводности от температуры для каждого из веществ, указанных в табл. 17. Чтобы подчеркнуть широкую область изменения величин, данные приведены в относительных единицах. В то время как кривая для He приближается по форме к кривой для процессов переброса (при этом точки, соответствующие различным плотностям твердого гелия, находятся на одной кривой, как на фиг. 86), кривые для полупроводниковых элементов Ge и Si проходят ниже, чем это следует из гиперболической формулы (8.6.10). Порядок веществ в табл. 17 соответствует переходу от более высоких к более низким кривым на фиг. 89. Видно, что он приблизительно соответствует последовательности отношений $\Lambda_U^0 / \Lambda_i^0$, которые являются тео-

¹⁾ Математические свойства этих функций рассмотрены в приложении к книге Вильсона [672].

цетической мерой роли изотопического рассеяния по сравнению с процессами переброта.

Интересно количественно сопоставить эти наблюдения с теорией. Рассмотрим экспериментальное значение длины свободного пробега при самой низкой температуре на фиг. 89. Для Al_2O_3 она почти точно определяется гармонической формулой (8.6.4)¹⁾, но в прочих твердых телах

всегда оказывается больше. Согласно Клеменсу [342], это свидетельствует в пользу формулы (8.5.12), которая при низких температурах имеет такой же вид, как и (8.6.9), но из-за иного способа усреднения отличается от нее коэффициентом, равным примерно 55. В действительности ситуация сложнее. Между длиной свободного пробега для изотопического рассеяния и концентрацией изотопических примесей не существует простой гиперболической зависимости, и простые формулы типа (8.6.4), (8.6.9) не пригодны при любых концентрациях, даже с поправкой на неизвестные численные множители. На самом деле все данные табл. 17 и фиг. 89, а также результаты, полученные на искусственно обогащенном LiF (Берман и др. [42]), описываются следующей эмпирической формулой:

$$\frac{\Lambda}{\Lambda_i} \approx \left[1 + 50 \left(\frac{\Lambda_U^0 \Theta}{\Lambda_i^0 T} \right) \right]^{1/4}, \quad (8.6.11)$$

где длина Λ_i определяется соотношением (8.6.9).

Это нетрудно понять. Если изотопов мало, то длина Λ_i^0 велика и играет главную роль в (8.6.11). При этом N -процессы происходят чаще

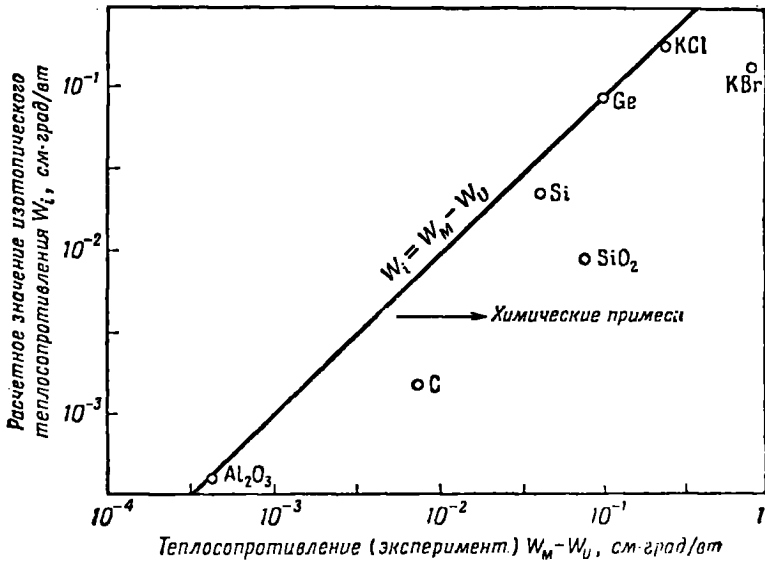
Фиг. 89. Зависимость приведенной теплопроводности различных кристаллических твердых тел от приведенной температуры (Берман, Фостер и Займан [40]).

всех остальных и «гармоническая» аппроксимация справедлива. Именно так обстоит дело в случае Al_2O_3 . Но при переходе к менее чистым образцам функция распределения фонсов начинает определяться самим изотопическим рассеянием, а не N -процессами. В самом деле, известно, что в предельном случае одного рэлеевского рассеяния без N -процессов теплопроводность снова бесконечна [ср. (8.5.4)]. Дело спасают остаточные N -процессы. Теперь уже они играют роль беспорядочных процессов рассеяния, производящих энтропию и обуславливающих теплосоппротивление, но не определяющих распределение. Интенсивность их пропорциональна тем же самым ангармоническим членам, которые задают величину Λ_U^0 . Это объясняет другую асимптотику (8.6.11). Получается очаровательный парадокс: теплосоппротивление в основном определяется именно тем типом процессов рассеяния, которые идут

1) В таблице Бермана, Фостера и Займана имеется численная ошибка.

с меньшей интенсивностью. Правило Маттиссена переворачивается вверх ногами!

Эта интерпретация подтверждается расчетами. Вариационные расчеты Шерда (см. § 5 настоящей главы) дают результаты, очень близкие к выражению (8.6.11). Поскольку расчеты носят абсолютный характер, не содержа подгоночных параметров, можно сделать вывод, что теория изотопического и примесного рассеяния при температуре ниже дебаевской находится в хорошем состоянии.

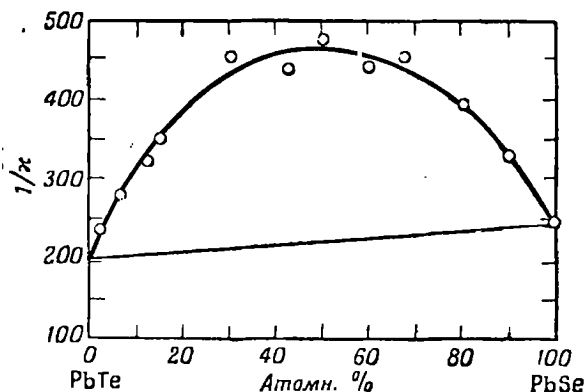


Ф и г. 90. Пиковое значение теплосоппротивления как функция расчетного значения изотопического теплосоппротивления (Слэк [595]).

Другим объектом сравнения теории с опытами может служить величина теплосоппротивления в точке максимума теплопроводности — как раз перед тем, как рассеяние на границах образца становится преобладающим. В работе Слэка [595] приводится кривая зависимости этой величины (с приближенными поправками, учитывающими роль процессов переброса) от вычисленного по формулам (8.6.1) и (8.5.12) теплосоппротивления при изотопическом рассеянии. Имеет место очень четкая корреляция (фиг. 90). Видимо, во всех исследованных веществах, за исключением твердого гелия, высота пика определяется главным образом изотопическим эффектом. Один отдельный изотопический примесный центр представляет лишь незначительное препятствие для длинноволновых колебаний решетки. Однако в ряде химических соединений распространённость различных изотопов — порядка десятков процентов, так что «примеси» такого рода присутствуют в гораздо большей концентрации, чем обычные химические примеси.

Рассмотрев роль изотопов, перейдем теперь к изучению рассеяния фононов обычными химическими примесями и прочими точечными дефектами. Теория такого рассеяния излагалась в § 2 гл. VI. В приближении правила Маттиссена добавочное сопротивление должно быть почти постоянным при высоких температурах и линейно зависеть от T [ср. (8.6.10)] при температурах много ниже дебаевской. Согласно наблюдениям Эйкена и Куна [157], добавочное сопротивление смеси KCl — KBr

пропорционально концентрации примесей. Девяткова и Сильбанс [131] указывали, что то же самое имеет место и в KCl, содержащем F -центры. Серия экспериментов Иоффе [280] на кристаллах полупроводниковых смесей хорошо подтверждает эту картину. На фиг. 91 видно, что теплосоппротивление достигает максимума (ср. § 8 гл. VI) при примерно одинаковой концентрации компонент с весьма различными атомными весами, образующих разупорядоченную смесь.



Ф и г. 91. Теплосоппротивление смешанного кристалла (Иоффе [280]).

На основании опытов Слэка [596], где изучалось влияние добавок CaCl_2 на теплопроводность KCl, видимо, можно заключить, что примеси или связанные с ними структурные дефекты стремятся объединиться в коллоидные частицы диаметром примерно 100 Å. Тогда уже нельзя пользоваться формулой Рэлея (6.2.1), поскольку размеры рассеивающего центра превышают длину волны доминирующих фононов. В этом случае сечение рассеяния не зависит от q , и, грубо говоря, для сферы радиуса R , в которой скорость звука меняется на величину δs , должна иметь место формула

$$\mathcal{I} \approx 2\pi R^2 \left(\frac{\delta s}{s} \right)^2. \quad (8.6.12)$$

Интересно заметить, что если при заданном полном числе N_i атомов примеси объединить их в группы радиуса R по n атомов в каждой, то

$$\frac{1}{\Lambda_i} \sim \frac{N_i R^2}{n} \sim N_i n^{-1/2}. \quad (8.6.13)$$

Таким образом, теплосоппротивление возрастает при объединении примесей в группы. Этот факт был использован Берманом, Фостером и Розенбергом (1955 г.) для объяснения влияния облучения на теплопроводность диэлектрических кристаллов. Наблюдаемый рост теплосоппротивления при нейтронной бомбардировке, видимо, слишком велик, чтобы его можно было объяснить числом созданных дефектов, если рассматривать последние как независимые и беспорядочно расположенные центры. Сравнительно малая величина теплопроводности алмаза в максимуме (де Гааз, Бирмас [229], Берман, Саймон, Займан [44]) может быть также обусловлена группировкой примесей (Клеменс [335]).

§ 7. Неидеальные кристаллы и стекла

До сих пор мы рассматривали монокристаллы, которые хотя и могут содержать локализованные точечные дефекты, но в целом обладают дальним порядком. Теплопроводность поликристаллических и стеклообразных твердых тел также доступна теоретическому рассмотрению, правда, только качественному. Согласно § 7 гл. VI, границы зерен в поликристалле рассеивают фононы, причем вероятность рассеяния сложным образом зависит от геометрии, но более или менее не зависит от длины волны фонона. Иными словами, в таких твердых телах в широком интервале температур

$$\Lambda = \text{const} \quad (8.7.1)$$

и, следовательно, теплопроводность пропорциональна удельной теплоемкости. При низких температурах это означает, что

$$\kappa \sim T^3 \quad (8.7.2)$$

— так же, как и при рассеянии на границах образца.

Опыты Бермана [36] на поликристаллах Al_2O_3 , BeO и графита подтверждают это предсказание. Значения Λ по порядку величины совпадают с размерами зерен, и, следовательно, коэффициент отражения на каждой границе довольно велик. В случае графита температурная зависимость κ меняется от $T^{2.2}$ до $T^{2.6}$. Удельная теплоемкость, как отмечалось в § 9 гл. I, должна быть пропорциональна T^2 при низких температурах — на опыте наблюдается зависимость вида примерно $T^{2.2}$. Трудно объяснить более высокую степень T в температурной зависимости теплопроводности, разве только имеется какой-нибудь особый механизм рассеяния, который становится более эффективным по мере понижения температуры и роста длины волны (см., впрочем, работу Клеменса [336]). Смит [613] нашел в этом случае зависимость T^2 . В опытах Гарретта [200] по размагничиванию хромовых квасцов при температурах ниже 1°K была обнаружена теплопроводность, пропорциональная T^3 . Курти, Роллин и Саймон [375] проделали эксперименты на одном или двух образцах того же самого вещества, а также на железо-аммониевых квасцах тоже при низких температурах.

Кристалл, в котором имеется полный беспорядок, мы называем стеклом. В § 9 гл. VI излагалась общая теория распространения фононов в аморфных твердых телах. Было показано, что для коротких волн длина свободного пробега постоянна, однако длинные волны рассеиваются менее эффективно, так что, как и в (6.9.19),

$$\Lambda_q \sim \lambda^2 \sim q^{-2}. \quad (8.7.3)$$

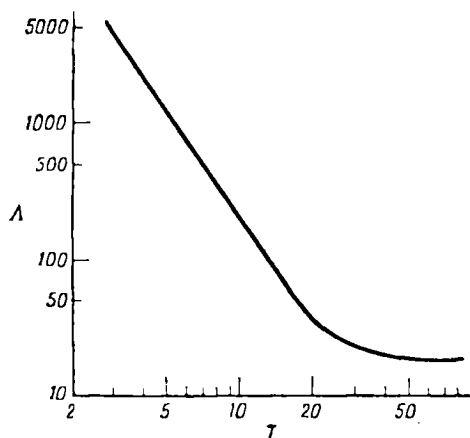
Иначе говоря, мы предсказываем малую постоянную теплопроводность при высоких температурах и зависимость вида

$$\Lambda \sim T^{-2}, \quad \kappa \sim T, \quad (8.7.4)$$

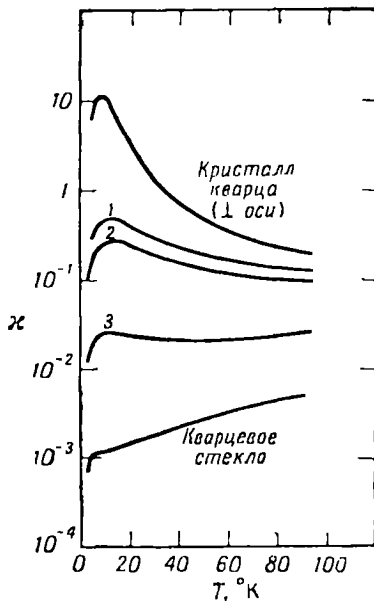
когда длина волны доминирующих фононов превышает характерную длину разупорядоченной структуры.

Ранние опыты на стеклах (Эйкен [156], Стефенс [631], Кеезом [319]) не покрывали достаточную область температур, чтобы убедительно продемонстрировать этот закон, но Берман [34] и Бийл [51] показали, что имеет место именно такого рода поведение. Например (см. фиг. 92), длина свободного пробега в кварцевом стекле вблизи 50°K более или менее

постоянна, но при более низких температурах она растет как T^{-2} . Что же касается величины теплопроводности, то Киттель указывал [330], что длина свободного пробега фонона в стекле при обычных температурах — порядка 10Å . Это есть размер элементарного силикатного кольца в разупорядоченной структуре (см. фиг. 74). Без надежной теории фонон-фононного взаимодействия в стекле нельзя пойти дальше и оценить два



Ф и г. 92. Длина свободного пробега фононов в стекле (Берман [34]).



Ф и г. 93. Влияние облучения на теплопроводность SiO_2 (Берман, Саймон, Клеменс и Фрай [43]).

параметра, L и $s_0^2/(\delta s)^2$, фигурирующие в статистической теории § 9 гл. VI. Клеменс [334] весьма детально рассмотрел результаты Бермана и указал, что *структурное рассеяние* может быть существенно различным для фононов разных поляризаций.

Интересная серия наблюдений принадлежит Берману, Саймону, Клеменсу и Фраю [43]. Кристаллический кварц облучался нейтронами в течение последовательных периодов времени, в промежутках между которыми измерялась его теплопроводность. Результаты приведены на фиг. 93. Видно, что теплопроводность уменьшается, пик, связанный с процессами переброса, понижается, и зависимость $\kappa(T)$ в конечном счете приближается к типу, найденному для кварцевого стекла. Нейтронное облучение вначале создает скопление точечных дефектов, а затем они начинают взаимодействовать, что приводит к общему структурному разупорядочению кристаллической решетки.

§ 8. Прочие механизмы теплопроводности в диэлектриках

Непосредственным предметом этой книги являются фононы и электроны. Хотя тепло в твердых телах переносят в основном именно эти возбуждения, существуют и некоторые другие механизмы теплопровод-

ности. Например, *вращательная энергия* молекул в таких твердых телах, как HBr , CH_4 и NH_4Cl , по-видимому, может передаваться от одной молекулы к другой благодаря взаимодействию между соседями. Считают, что так объясняется аномалия теплопроводности этих веществ (Эйкен и Шредер [158], Герритсен и Ван дер Штар [205], фон Симсон [648]). Она наблюдается вблизи сингулярности удельной теплоемкости и потому, очевидно, связана с переходом от порядка к беспорядку в системе молекулярных ротаторов.

Другую возможность составляет взаимодействие спиновых магнитных моментов ионов твердых парамагнетиков (Фрёлих и Гайтлер [183], Померанчук [528], Ахиезер и Померанчук [9]). Такой перенос тепла *спиновыми волнами*, видимо, еще не наблюдался на опыте; однако он в принципе возможен.

Иоффе [280] предположил, что аномально высокая теплопроводность некоторых полупроводниковых соединений при высоких температурах может быть обусловлена переносом тепла *экситонами*; экситон можно представлять себе как связанную пару электрон—дырка, движущуюся в решетке. Мы вернемся к этому вопросу, когда будем рассматривать перенос тепла носителями тока в полупроводниках (§ 2 гл. X).

§ 9. Теплопроводность решетки в металлах

В следующей главе будет изложена теория электронной теплопроводности металлов. Фактически электроны в металлах переносят большую часть тепла, и решетке принадлежит лишь малая доля в теплопроводности. Исключение составляют лишь некоторые полуметаллы или сплавы, в которых движение электронов затруднено. Дело в том, что при высоких температурах имеет место обычный механизм рассеяния фононов на колебаниях решетки, в то время как при низких температурах, когда фонон-фононные процессы переброса заморожены, основную роль в рассеянии волн решетки играют сами электроны проводимости.

Уместно рассмотреть здесь теорию решеточной компоненты теплопроводности металлов κ_L , поскольку она определяется в основном теми же условиями, что и теплопроводность диэлектриков. Рассеяние обусловлено различными факторами, и полное теплосоппротивление получается посредством суммирования разных членов. В приближении правила Маттиссена¹⁾

$$\frac{1}{\kappa_L} = W_U + W_i + W_B + W_e, \quad (8.9.1)$$

где величина W_U связана с фонон-фононными процессами переброса, W_i — с рассеянием на дефектах, W_B — на границах образца и т. д.

¹⁾ Индекс у символа κ характеризует вид носителей: например, κ_L есть теплопроводность решетки. Индекс у символа W относится к типу процессов рассеяния; например, W_e есть теплосоппротивление, обусловленное рассеянием на электронах.

Новый член W_e описывает теплосоппротивление, обусловленное рассеянием фононов электронами проводимости металла. Согласно гл. V, рассеяние сводится к процессам типа

$$\mathbf{q} + \mathbf{k} \rightleftharpoons \mathbf{k}'. \quad (8.9.2)$$

Формула (8.9.2) описывает либо поглощение фонона с волновым вектором $\mathbf{q}$, причем электрон переходит из состояния $\mathbf{k}$ в состояние $\mathbf{k}'$, либо обратный процесс. Эти процессы существенно ограничивают время жизни фононов, и нужно ожидать, что будет существовать соответствующее время релаксации и длина свободного пробега фонона.

Нетрудно было бы непосредственно вычислить длину Λ_q для этих процессов по образцу § 10 настоящей главы; однако вариационный принцип позволяет прямо перейти к оценке теплосоппротивления в общем случае.

Как мы видели в гл. VII, скорость генерации энтропии, связанная с процессами этого типа, имеет вид

$$\dot{S}_{\text{столкн.}} = \frac{1}{kT^2} \iiint \{ \Phi_q + \Phi_k - \Phi_{k'} \}^2 \mathcal{P}_{qk}^{k'} d\mathbf{q} d\mathbf{k} d\mathbf{k}', \quad (8.9.3)$$

где $\mathcal{P}_{qk}^{k'}$ — равновесная вероятность перехода. Предположим, что электроны находятся в равновесии: $\Phi_k = 0$. Строго говоря, это не так, но это предположение следует считать удовлетворительным, коль скоро средний электрический ток отсутствует (т. е. коль скоро мы не рассматриваем термоэлектрических явлений). На основании формул (8.2.5) и (8.2.6) можно получить для теплосоппротивления выражение типа (8.2.7), т. е.

$$W_e = \frac{\frac{1}{kT^2} \iiint \{ \Phi_q \}^2 \mathcal{P}_{qk}^{k'} d\mathbf{q} d\mathbf{k} d\mathbf{k}'}{\left(\int \mathbf{v}_q \Phi_q \frac{\partial n_q^0}{\partial T} d\mathbf{q} \right)^2}. \quad (8.9.4)$$

В соответствии с общим методом § 2 настоящей главы предположим, что функция Φ_q определяется N -процессами, так что для распределения фононов можно принять пробную функцию обычного вида

$$\Phi_q = \mathbf{q} \cdot \mathbf{u}. \quad (8.9.5)$$

В силу равенства (8.2.10) знаменатель в (8.9.4) равен $(C/3\hbar)^2$.

Числитель можно было бы вычислить непосредственно, задавшись какой-либо моделью взаимодействия электронов с фононами, однако более изыскан следующий прием.

В § 5 гл. IX мы найдем *электросоппротивление* металла ρ_L , связанное с рассеянием электронов колебаниями решетки. В этом случае скорость генерации энтропии определяется тем же функционалом (8.9.3); однако функция распределения будет иной. Тогда мы допустим, что равновесный вид имеет функция распределения *фононов*, $\Phi_q = 0$, а для *электронов* возьмем пробную функцию стандартного вида

$$\Phi_k = \mathbf{k} \cdot \mathbf{u}. \quad (8.9.6)$$

Как и в случае (7.9.2), получаем следующее выражение для электросопротивления:

$$\frac{\rho_L}{T} = \frac{\frac{1}{2kT^2} \iint \{ \Phi_{\mathbf{k}} - \Phi_{\mathbf{k}'} \}^2 \mathcal{G}_{\mathbf{q}\mathbf{k}}^{\mathbf{k}'} d\mathbf{q} d\mathbf{k} d\mathbf{k}'}{\left| \int e \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \Phi_{\mathbf{k}} \frac{\partial f_{\mathbf{k}}^0}{\partial \mathcal{E}_{\mathbf{k}}} d\mathbf{k} \right|^2}. \quad (8.9.7)$$

Знаменатель здесь определяется равенством (7.9.5). Полезно заметить, что числители в выражениях (8.9.7) и (8.9.4) приблизительно одинаковы. Если в процессах вида (8.9.2) квазиимпульс сохраняется, т. е. если

$$\mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{q}, \quad (8.9.8)$$

то в силу (8.9.5) и (8.9.6) рассматриваемые интегралы в точности равны друг другу. В действительности, кроме электрон-фоонных N -процессов, имеются также U -процессы, при которых в правую часть равенства (8.9.8) следует добавить вектор обратной решетки $\mathbf{g}$; поэтому интеграл в выражении для ρ_L должен быть больше, чем в формуле для W_e . Отсюда мы заключаем, что

$$W_e \left(\frac{C}{3\hbar} \right)^2 \leq \frac{\rho_L}{T} \left(\frac{e\mathcal{E}}{12\pi^2\hbar} \right)^2, \quad (8.9.9)$$

т. е.

$$\frac{W_e T}{\rho_L} \leq \left(\frac{e}{k} \right)^2 n_a^2 \left(\frac{3Nk}{C} \right)^2, \quad (8.9.10)$$

где n_a — число свободных электронов на атом. Эта формула не точна, но все же более реалистична, чем полученная на основании слишком наивной модели электрон-фоонного взаимодействия.

Здесь имеет место большое сходство с законом Видемана — Франца (7.1.18). Если бы величина W_e была единственным источником теплосоппротивления, то при высоких температурах, когда $C \rightarrow 3Nk$, мы имели бы

$$\frac{\rho_L}{W_e T} = \frac{\kappa_L}{\sigma T} \geq \left(\frac{k}{e} \right)^2 \frac{1}{n_a^2}. \quad (8.9.11)$$

Даже при $n_a = 1$ (одновалентные металлы) это отношение лишь немногим меньше числа Лоренца $1/3\pi^2 (k/e)^2$ и, следовательно, $\kappa_L \sim \kappa_e$. Иными словами, при высоких температурах теплопроводность решетки была бы сравнима с электронной, если бы они обе определялись только электрон-фоонным рассеянием. Этот результат принадлежит Макинсону [431], который пользовался для расчета W_e и ρ_L моделью Блоха.

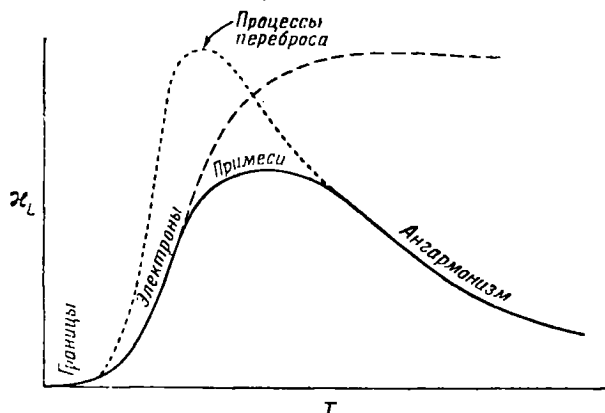
В действительности при обычных температурах W_e много меньше теплосоппротивления W_U , обусловленного фонон-фоонными процессами переброса. В случае одновалентных металлов в этом можно убедиться, воспользовавшись для электросопротивления ρ_L формулой, которая будет выведена в § 7 гл. IX. В обычных приближениях она дает

$$W_e \sim \frac{\Theta}{2,5s^3 \mathcal{D}a}, \quad (8.9.12)$$

что, согласно оценке (8.2.16), составляет около $1/10 W_U$ при температуре Дебая. Поскольку в дальнейшем W_U возрастает пропорционально температуре, а W_e остается постоянным, следует ожидать, что благодаря фонон-фоонному взаимодействию решеточная теплопроводность составит

лишь несколько процентов от полной теплопроводности нормального металла при комнатной температуре.

Конечно, при низких температурах, вдали от области, где процессы переброса легко осуществимы, величина W_U быстро убывает. Можно было бы ожидать, что это проявится в росте полной теплопроводности, однако при таких условиях W_e также возрастает и начинает ограничивать теплопроводность решетки. Это можно усмотреть из неравенства (8.9.10), если



Ф и г. 94. Различные механизмы, ограничивающие решеточную теплопроводность металла (Макинсон [431]).

учесть, что при $T \ll \Theta$ сопротивление ρ_L пропорционально пятой степени температуры (мы покажем это в § 5 гл. IX), в то время как теплоемкость C пропорциональна T^3 . Тогда

$$W_e \sim \frac{1}{T^2}. \quad (8.9.13)$$

Точнее, мы можем воспользоваться выражением Грюнайзена (9.5.24) для температурной зависимости ρ_L , дебаевской формулой (1.11.7) для C и законом Видемана — Франца (7.1.18), чтобы выразить ρ_L при высоких температурах через электронную теплопроводность $\kappa_{e\infty}$, постоянную в этом интервале температур. Если пренебречь различием между N -процессами и U -процессами при электрон-фононных столкновениях, то при низких температурах

$$\frac{1}{W_e} = \frac{27}{4\pi^2} \frac{\kappa_{e\infty}}{n_a^2} \left(\frac{T}{\Theta} \right)^2 \frac{[\mathcal{F}_4(\Theta/T)]^2}{\mathcal{F}_5(\Theta/T)} \rightarrow \frac{3,67}{n_a^2} \left(\frac{T}{\Theta} \right)^2 \kappa_{e\infty}. \quad (8.9.14)$$

Макинсон [431] получил почти такое же выражение, только с дополнительным множителем $4/3$. Он обусловлен иным способом усреднения Λ_q по распределению фононов и не играет роли по сравнению со всеми прочими ошибками этого метода расчета.

Поскольку при низких температурах κ_L ограничивается W_e (а при температурах жидкого гелия, может быть, также и рассеянием на границах), решеточная теплопроводность в обычных чистых металлах, как правило, не играет роли. График на фиг. 94 демонстрирует, как разные механизмы ограничивают ее в различных интервалах температур.

Существуют, однако, случаи, когда решеточная теплопроводность играет главную роль в переносе тепла. Очевидно, любой вид примесей, который сильно рассеивает электроны и в то же время почти не рассеивает

фононов, может подавить электронную компоненту теплопроводности и оставить только решеточную теплопроводность. При высоких температурах, когда длины волн фононов и электронов проводимости примерно одинаковы, примеси будут в одинаковой мере рассеивать оба эти типа возмущений. Однако из § 3 гл. VI явствует, что можно достигнуть некоторого различия, добившись наибольшей разности между валентностями растворителя и растворенного вещества при наименьшей разности их атомных весов. С другой стороны, при низких температурах закон Рэлея и увеличение длины волны существенных фононов приводят к желаемому различию: примесное рассеяние фононов становится пренебрежимо малым, в то время как электросопротивление остается большим и постоянным. После вычитания электронной теплопроводности, вычисленной с помощью закона Видемана — Франца, остается почти в точности κ_L .

Ряд опытов подтверждает, что теплосоппротивление разупорядоченных сплавов при низких температурах описывается зависимостью (8.9.13) (Грюнайзен и Риддеманн [224], Карвейль и Шеффер [318], Хульм [274, 275], Берман [35], Уайт и Вудз [660]). Вообще говоря, точный коэффициент в формуле Макинсона [например, в (8.9.14)] не был получен, но это и не удивительно, если принять во внимание приближения, допущенные при ее выводе. Клеменс [337] подчеркнул важность учета взаимодействия между электронами и поперечно поляризованными фононами и отметил, что электронная плотность в сплаве может меняться, поэтому нужно принимать во внимание вид поверхности Ферми, касание ее с границами зоны Бриллюэна и т. п.

Пиппард [525] указал на одно обстоятельство, связанное с такого рода экспериментами. Согласно § 12 гл. V, длина свободного пробега Λ_q фонона, рассеиваемого электронами, должна зависеть от длины свободного пробега электрона по формуле (5.12.20). Если, как обычно, длина Λ_e велика, то приближенно

$$\Lambda_q \approx \Lambda_{q\infty} \left[1 + \left(\frac{8}{\pi} - \frac{\pi}{2} \right) \frac{1}{q\Lambda_e} + \dots \right], \quad (8.9.15)$$

где $\Lambda_{q\infty}$ — длина свободного пробега фонона, вычисленная по обычной теории возмущений (как в следующем параграфе). Дело тут, попросту говоря, в том, что электроны не могут пролетать слишком большие расстояния без рассеяния. Поэтому длина когерентности для электронных волн меньше длины волны фонона, что и уменьшает матричные элементы электрон-фононного взаимодействия. Такой вид Λ_q приводит к дополнительной решеточной теплопроводности, пропорциональной T^2 . Она зависит от температуры так же, как и обычная электронная теплопроводность, и, следовательно, увеличивает кажущееся число Лоренца. Было бы крайне интересно наблюдать такие эффекты, — это продемонстрировало бы реальную возможность нарушения адиабатического приближения.

В более поздних работах были обнаружены и другие механизмы рассеяния фононов. Так, Эстерман и Циммерман [155] обнаружили в медных сплавах, подвергнутых холодной обработке, решеточную теплопроводность, пропорциональную T^3 . Они приписали ее рассеянию фононов на плоскостях сдвига. Если интерпретировать эти результаты подобным образом, то коэффициент отражения от таких плоскостей должен достигать 0,1, что нелегко оправдать теоретически. Сладек [597] подтвердил теорию Макинсона для сплавов In—Tl и также обнаружил рассеяние фононов примесями. Разность между массами индия и таллия больше, чем между массами меди и никеля в сплавах, исследовавшихся Хульмом [275], поэтому следует думать, что примесное рассеяние фононов в первом случае было сильнее [ср. (6.2.2)].

В опытах Кемпа, Клеменса, Шридхара и Уайта [327] решеточная теплопроводность, видимо, следовала температурной зависимости (8.9.14). Однако значение κ_L оказалось гораздо меньше, чем можно было бы объяснить одним только электронным рассеянием, и зависело от степени холодной обработки металла. Это интерпретировалось как эффект рассеяния на дислокациях. В § 4 гл. VI мы видели, что длина рассеяния неподвижной дислокацией обратно пропорциональна длине волны фонона. Чтобы получить из формулы (6.4.10) длину свободного пробега фонона, предположим, что на единицу площади приходится N_D дислокаций, параллельных каждой из осей прямоугольной системы координат. Тогда, как будет следовать из соображений § 4 гл. IX,

$$\frac{1}{\Lambda_q} = \gamma^2 b^2 q N_D, \quad (8.9.16)$$

поскольку каждый фонон рассеивается по меньшей мере двумя из трех систем дислокаций. Легко видеть, что эта формула остается справедливой и если дислокации ориентированы беспорядочно, то число их, пересекающее единицу площади, есть по-прежнему N_D .

Произведем теперь гармоническое усреднение типа (8.5.10), вычислив среднюю длину свободного пробега фононов при низких температурах:

$$\Lambda = 0,455 \frac{1}{\gamma^2 b^2 N_D} \frac{\Theta}{T}. \quad (8.9.17)$$

Теплосоппротивление можно записать в виде

$$W_D = 4 \cdot 10^{-2} \gamma^2 b^2 N_D \frac{\hbar^2 s}{k^3 T^2}. \quad (8.9.18)$$

Оно зависит от температуры так же, как и W_e [см. (8.9.13)]. Эта формула по сравнению с первоначально предложенной Клеменсом [339] содержит лишний множитель порядка 17 и, видимо, согласуется с другой, неопубликованной формулой, упоминавшейся тем же автором [343]. Может быть, это совпадение случайно, поскольку в нашем случае не играет роли неопределенность правил усреднения по направлениям поляризации фононов, компонентам напряжений и т. д. Конечно, формула (8.9.18) содержит кое-какие грубые аппроксимации в параметре γ , но это кажется неизбежным.

Экспериментально проверить эту формулу нелегко, поскольку приходится измерять плотность дислокаций в деформированном образце. Видимо, она дает все же слишком малую величину по сравнению с фактическим теплосоппротивлением, создаваемым наблюдаемыми дислокациями. Опыт не дает никаких указаний на флаттер-эффект (дрожания дислокаций), который, согласно формуле (6.4.18), привел бы к линейной связи между длиной рассеяния и длиной волны фонона, т. е.

$$W_D \sim T^{-4}. \quad (8.9.19)$$

Возможно, что в кристалле с примесями сила Пайерлса слишком велика и дислокации запираются вследствие сегрегации примесей.

Магнитное поле в принципе дает иной способ наблюдения решеточной теплопроводности, поскольку оно уменьшает электронную теплопроводность, не влияя на перенос тепла решеткой. Решеточная теплопроводность также представляет собой остаточную теплопроводность сверхпроводящего металла (см. работы Олсена и Розенберга [486], Клеменса [340]), но этого вопроса мы в настоящей книге стараемся не касаться.

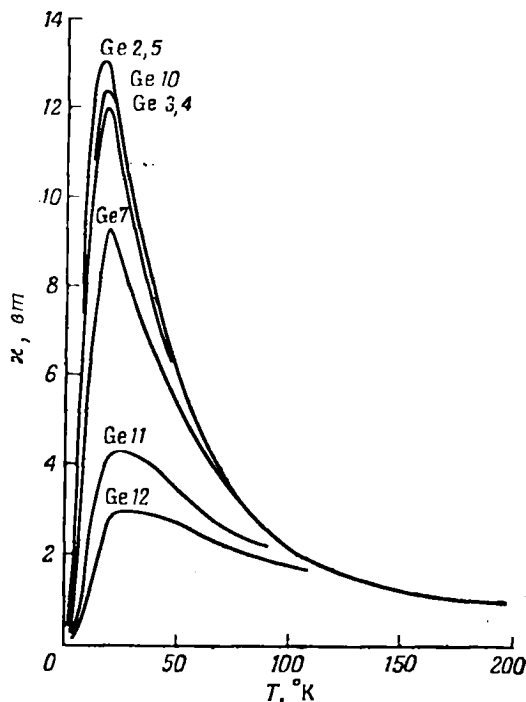
§ 10. Решеточная теплопроводность в полуметаллах и полупроводниках

Возвращаясь к формулам (8.9.10)–(8.9.14), мы видим, что теплосопротивление W_e пропорционально квадрату числа свободных электронов на атом. Уменьшая n_d , можно снизить W_e так, чтобы при низких температурах можно было легко наблюдать решеточную теплопроводность. Именно так обстоит дело у висмута и сурьмы, где, как мы видели в § 12 гл. II, зоны почти заполнены и имеет место небольшое их перекрытие, создающее весьма малое число свободных носителей. С помощью магнитного поля можно отделить электронную теплопроводность (Ридеманн [547], де Гааз, Герритсен и Кэпел [232] Шалыт [579], Рауш [542], Грюнайзен, Рауш и Вайс [223]), но и без этого решеточная теплопроводность в таких веществах обусловлена в основном фононами. В сурьме (Розенберг [554]) значение κ_L в определенной области температур ограничивается рассеянием на электронах, согласно формуле (8.9.14), но при более высоких температурах κ_L становится пропорциональной $1/T$ — возможно, вследствие изотопического рассеяния (см. табл. 16). С другой стороны, в висмуте (Шалыт [579], Уайт и Вудз [660]) электронная плотность столь мала, что член W_e не играет роли. Вместо этого при самых низких температурах наблюдается рассеяние на границах, а при более высоких температурах — обычное фонон-фононное рассеяние. Интересно, что у чистого висмута имеется довольно высокий острый максимум теплопроводности, согласующийся с отсутствием изотопического рассеяния. Благодаря этому оказывается возможным наблюдать характерную экспоненциальную зависимость, обусловленную процессами переброса.

Вместо того чтобы рассматривать изменение теплопроводности решетки при переходе от металлов с высокой электронной плотностью к полуметаллам, т. е. почти изоляторам, выясним, наоборот, как меняется теплопроводность решетки изолятора при добавлении небольшого числа свободных электронов. Рассмотрим с этой точки зрения полупроводники, в особенности германий и кремний. Добавляя к ним примеси, можно увеличить концентрацию электронов или дырок и тем самым приблизить их свойства к металлическим. Теплопроводность этих веществ зависит от концентрации примесей (Каррузерс, Джебалл, Розенберг и Займан [100]). Кривые для наиболее чистых образцов (Ge2, Ge5) на фиг. 95 обнаруживают почти типичную температурную зависимость решеточной теплопроводности, которая при температурах выше пика ограничивается изотопическим рассеянием, а при более низких температурах — рассеянием на границах. По мере увеличения концентрации примесей максимум снижается, так что теплопроводность Ge 12 в широком интервале температур почти постоянна. Это видимо, связано с рассеянием фононов химическими примесями — отдельными атомами или наибольшими скоплениями их.

Интересные эффекты обнаруживаются при температурах ниже той, что соответствует максимуму теплопроводности. В загрязненных образцах длина свободного пробега фононов была много меньше диаметра образца и оказывалась весьма различной — как по величине, так и по температурной зависимости (фиг. 96). При высоких концентрациях примесей это довольно легко объяснить. Обычно примесные уровни лежат на глубине нескольких сотых электронвольта в запрещенной зоне, и при низких температурах все носители находятся на этих уровнях. Однако при большой концентрации примесных атомов волновые функции носителей, локализованных на соседних атомах, могут перекрываться.

(фиг. 97), в результате чего, как и в металле, возникает зона дозволённых состояний. Эта *примесная зона* (см., например, работу Фаня [161]) при достаточной ширине может перекрыться с обычной зоной проводимости (или с валентной зоной). Тогда возникают условия, характерные для полуметалла: при любых температурах имеется небольшое число электронов. При этом следует ожидать появления добавочного теплосоппротивления типа (8.9.14), которое и наблюдается вплоть до самых низких температур.



Ф и г. 95. Теплопроводность различных легированных образцов германия (Каррузерс и др. [100]).

Ge 2 — 10^{13} п; Ge 3 — 10^{14} п; Ge 4 — $2 \cdot 10^{14}$ п;
Ge 5 — 10^{13} п; Ge 7 — $2 \cdot 10^{16}$ п; Ge 10 — 10^{18} п; Ge 11 — $2 \cdot 10^{18}$ п; Ge 12 — 10^{18} п
(числа указывают концентрацию носителей).

Некоторые необычные эффекты обнаруживаются при несколько меньших концентрациях примеси. Добавочное теплосоппротивление в гелиевой области уменьшается и аномальным образом ведет себя при изменении температуры. Так, в Ge 7, содержащем $2,3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ акцепторных примесей, теплопроводность менялась как T^4 , или, как видно из фиг. 96, с учетом рассеяния на границах длина свободного пробега в значительном интервале температур оказывается пропорциональной $T^{1,6}$. В других образцах Λ , казалось, была почти постоянной, хотя и меньше диаметра образца. Берман, Фостер и Розенберг [38] сообщали об аналогичном поведении искусственного сапфира (Al_2O_3), подвергнутого действию γ -лучей.

Эти результаты кажутся странными, если вспомнить, что по мере уменьшения температуры длина волны существенных фононов возрастает и должна в конечном счете превысить размеры любого локализованного дефекта (или возбуждения), через который тогда фононы проходят почти

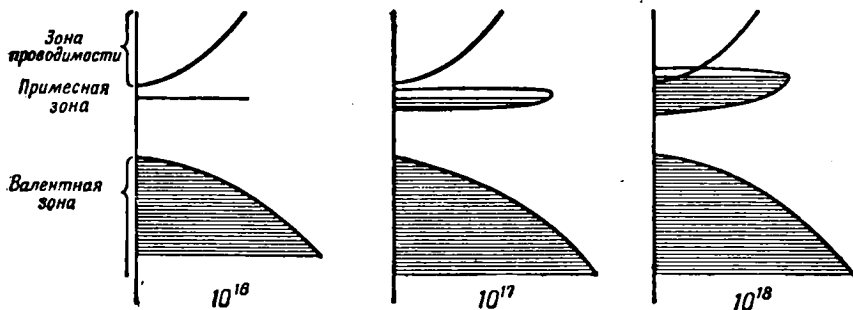
без возмущения или рассеяния. Однако здесь, на первый взгляд, длинноволновые фононы рассеиваются эффективнее коротковолновых. В гл. VI мы установили, что подобный эффект вызывают только два типа рассеивающих центров. Границы зерен в поликристалле рассеивают независимо от длины волны с помощью механизма акустического несоответствия (см. § 7 гл. VI), однако они наверняка отсутствуют в монокристаллах германия и не могут возникать при γ -облучении в хороших образцах сапфира. Флаттер-эффект (см. § 4 гл. VI) приводит к рассеянию, пропорциональному λ , что дает линейную связь, $\Lambda \sim T$, но может ли этот эффект иметь место в крупном ковалентном монокристалле?

Такого рода эффект в принципе мог бы наблюдаться и в иной ситуации (Займан [689]). Он определяется рассеянием фононов свободными электронами (см. фиг. 98) и ролью интерференционных условий для энергии и квазиимпульса в таком процессе. Рассмотрим упрощенную систему, содержащую небольшое число электронов с квадратичным спектром и эффективной массой m^* , и получим для нее выражение (8.9.14) более прямым способом — рассматривая непосредственно взаимодействие электронов с фононами.

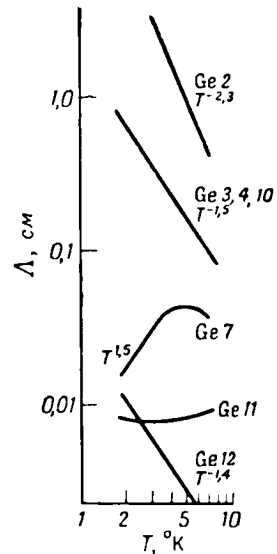
Согласно § 3 гл. V, это взаимодействие определяется процессами, в которых электрон k поглощает фонон q и в результате рассеяния переходит в состояние k' . Соответствующий матричный элемент легко вычислить с помощью формул (5.3.5) и (5.3.6):

$$M(k, k') = (n_q)^{1/2} \left(\frac{\hbar}{2\pi N v} \right)^{1/2} q \mathcal{E}_{\text{def}} \delta_{k+q, k'}. \quad (8.10.1)$$

Здесь принято во внимание, что в нашем случае имеется лишь простой потенциал деформации типа (5.9.1) ($\delta \mathcal{E} = \mathcal{E}_{\text{def}} \Delta$), определяемый только



Ф и г. 97. Примесная зона и зона проводимости при различных концентрациях примеси.



Ф и г. 96. Температурная зависимость длины свободного пробега фононов в образцах германия при низких температурах (Каррузерс и др. [100]).

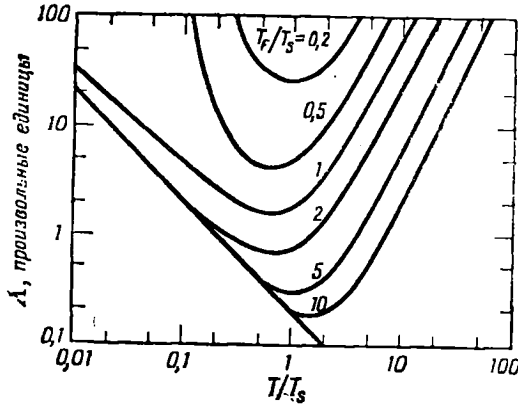
относительным изменением объема, так что рассеиваются лишь продольные фононы. Все длины волн столь велики, что величину $\mathcal{E}_{\text{def}}$ можно считать константой.

С помощью формулы (3.1.2) можно написать выражение для вероятности такого процесса с учетом принципа Паули для конечного состоя-

ния $\mathbf{k}'$ и вероятности $f_{\mathbf{k}}$ пребывания электрона в начальном состоянии $\mathbf{k}$:

$$\mathcal{P}_{\mathbf{k}, \mathbf{q}}^{\mathbf{k}'} = - \frac{\pi q \mathcal{E}_{\text{def}}^2}{\mathcal{D}s} f_{\mathbf{k}} (1 - f_{\mathbf{k}'}) n_{\mathbf{q}} \mathcal{O}(\mathcal{E}_{\mathbf{k}} + \hbar v_{\mathbf{q}} - \mathcal{E}_{\mathbf{k}'}) \delta_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \mathbf{k}'}. \quad (8.10.2)$$

Можно предположить, что электроны находятся в равновесии ($f_{\mathbf{k}} = f_{\mathbf{k}}^0$), но, поскольку фононы переносят тепло, их функция распределения



Ф и г. 98. Длина свободного пробега фононов, связанная с рассеянием малым числом свободных электронов. (Займан [689]).

отличается от равновесной. С учетом обратных процессов, в которых рождается фонон с волновым вектором $\mathbf{q}$, можно представить среднюю скорость изменения чисел заполнения $n_{\mathbf{q}}$ в виде

$$\frac{\partial n_{\mathbf{q}}}{\partial t} = - \frac{\pi q \mathcal{E}_{\text{def}}^2}{\mathcal{D}s} \frac{n_{\mathbf{q}} - n_{\mathbf{q}}^0}{1 + n_{\mathbf{q}}^0} \int \int f_{\mathbf{k}}^0 (1 - f_{\mathbf{k}'}^0) \mathcal{O}(\mathcal{E}_{\mathbf{k}} + \hbar v_{\mathbf{q}} - \mathcal{E}_{\mathbf{k}'}) \delta_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \mathbf{k}'} d\mathbf{k} d\mathbf{k}'. \quad (8.10.3)$$

Сравнивая это, например, с формулой (8.3.1), находим время релаксации для фононов данного типа; умножая последнее на s , получаем длину свободного пробега.

Теперь нужно вычислить интеграл в правой части (8.10.3). Интегрирование по $\mathbf{k}'$ выполняется с помощью δ -символа, учитывающего сохранение квазиимпульса, так что

$$\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{q}. \quad (8.10.4)$$

Функция $\mathcal{O}(\Delta \mathcal{E})$ также имеет свойства δ -функции. Ее аргумент есть

$$\Delta \mathcal{E} = \frac{\hbar^2 k'^2}{2m^*} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} - \hbar q s = \frac{\hbar^2}{m^*} \left(\mathbf{k} \cdot \mathbf{q} + \frac{q^2}{2} \right) - \hbar q s. \quad (8.10.5)$$

Вклад в интеграл дают только те точки, в которых это выражение равно нулю. Это условие определяет поверхность в $\mathbf{k}$ -пространстве, различным точкам которой отвечают различные направления вектора $\mathbf{k}$. Таким путем можно проинтегрировать по углам, и в результате остается интеграл по абсолютным значениям $\mathbf{k}$

$$\frac{1}{\Lambda_{\mathbf{q}}} = \frac{m^* \mathcal{E}_{\text{def}}^2}{2\pi \mathcal{D} s^2 \hbar^2 (1 + n_{\mathbf{q}}^0)} \int_{k_0}^{\infty} f_{\mathbf{k}}^0 (1 - f_{\mathbf{k}'}^0) k dk. \quad (8.10.6)$$

В связи с этой выкладкой следует сделать одно замечание. Именно, не всегда и не при всех значениях k и q можно найти такое направление k , чтобы величина (8.10.5) обратилась в нуль. Действительно, это возможно, только если

$$\frac{\hbar^2 k q}{m^*} > \left| \frac{\hbar^2 q^2}{2m^*} - \hbar q s \right|, \quad (8.10.7)$$

т. е. если

$$k > k_0 = \left| \frac{q}{2} - \frac{m^* s}{\hbar} \right|. \quad (8.10.8)$$

Смысл условия (8.10.8) легко понять. Как мы видели в § 12 гл. V, взаимодействие электронов с фононами можно рассматривать как резонансное движение электрона на гребне волны. Для самых длинноволновых фононов $q \rightarrow 0$, и тогда, чтобы частица вообще могла следовать за волной, необходимо, чтобы скорость электрона $\hbar k/m^*$ превышала скорость звука s . Величина k_0 в правой части (8.10.6) есть наименьшее допустимое значение k , которое может фигурировать в интеграле.

Поскольку f_k^0 и f_k^0 суть функции Ферми от энергий $\mathcal{E}_k$ и $\mathcal{E}_{k'} = \mathcal{E}_k + \hbar v_q$, интеграл в (8.10.6) можно выразить через элементарные функции. Если бы электронный газ был сильно вырожден и величина k_0 оказалась существенно ниже поверхности Ферми, этот нижний предел не играл бы роли, и мы получили бы

$$\frac{1}{\Lambda_q} = \frac{(m^*)^2 \mathcal{E}_{\text{def}}^2 v}{2\pi \mathcal{D} s^2 \hbar^3}. \quad (8.10.9)$$

Таким образом, $\Lambda_q \sim 1/q$, и если считать, что для существенных фононов волновое число q пропорционально T , то при гармоническом усреднении (8.5.10) получается гиперболическая зависимость

$$\Lambda = \frac{4\pi \mathcal{D} s^2 \hbar^4}{3 (m^*)^2 \mathcal{E}_{\text{def}}^2 k T}. \quad (8.10.10)$$

В пренебрежении процессами переброса это есть просто иная форма равенства (8.9.14). Интересно убедиться, как мы и намеревались, что эта формула в точности соответствует результату (5.12.22), полученному с помощью кинетического рассмотрения условий резонанса. Для этого нужно лишь отождествить константу потенциала деформации $\mathcal{E}_{\text{def}}$ с тем значением, которое она имела бы, если бы вся ее величина была связана, как в (5.6.16), с перераспределением зарядов, т. е.

$$\mathcal{E}_{\text{def}} \rightarrow \frac{2}{3} \mathcal{E}_F. \quad (8.10.11)$$

Возможно, однако, что предельное значение k_0 играет роль, и тогда вероятность рассеяния должна существенно уменьшиться. Например, если электронов так мало, что уровень Ферми лежит ниже энергии электрона, движущегося со скоростью звука,

$$\mathcal{E}_F < \frac{1}{2} m^* s^2 \equiv k T_s, \quad (8.10.12)$$

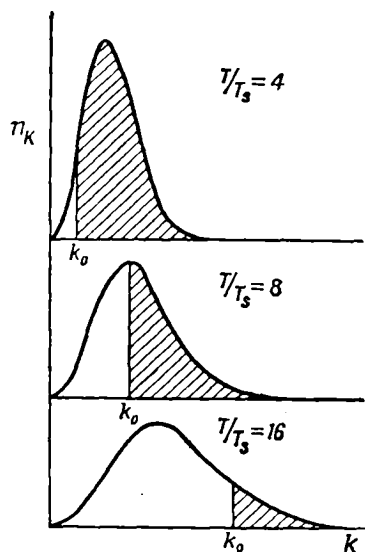
то k_0 будет большим всюду, за исключением значений вблизи точки

$$q = \frac{2m^* s}{\hbar}. \quad (8.10.13)$$

Иными словами, число участвующих в рассеянии электронов очень мало, за исключением случая, когда выполняется условие (8.10.13). Последнее имеет место, если

$$T \sim T_s. \quad (8.10.14)$$

Как показывают детальные расчеты, длина свободного пробега Λ имеет минимум вблизи этого значения температуры.



Фиг. 99. Распределение Ферми и предельное волновое число k_0 при различных температурах (Займан [689]).

При большей концентрации электронов, когда энергия kT_s лежит ниже уровня Ферми, рассматриваемый эффект также может иметь место. Действительно, с ростом температуры возрастает среднее значение q , в силу чего, согласно (8.10.8), должна возрасти и величина k_0 . Несмотря на общее «расширение» распределения Ферми при высоких температурах, k_0 возрастает слишком быстро на фоне этого расширения, и все меньшее и меньшее число электронов на «хвосте» распределения участвует в рассеянии фононов (фиг. 99). В итоге величина Λ перестает подчиняться закону (8.10.10) (согласно которому она обратно пропорциональна температуре и не зависит от концентрации электронов), проходит через минимум, а затем возрастает пропорционально $T^{2,5}$.

Рост Λ с температурой виден в правой части фиг. 98¹⁾. Связаны ли фактически аномалии теплопроводности германия с данным механизмом — это

иной вопрос. Представление о примесной зоне при столь малых концентрациях может оказаться неприменимым; может быть, больше соответствует действительности картина электронов, совершающих перескоки между беспорядочно расположенными примесными атомами. Действительно, Пайл (будет опубликовано) обнаружил, что электрон, перескакивающий от одного примесного атома к другому, может сложным образом рассеивать фононы; при этом могут иметь место резонансы при определенных длинах волн фононов. Видимо, это и есть причина обсуждавшихся здесь аномалий, но расчеты все еще не находятся в количественном согласии с опытом. Приведенные здесь соображения имели целью продемонстрировать, что стандартная теория электрон-фононного рассеяния содержит удивительные скрытые следствия, выявляемые при внимательном изучении даже простейшей возможной модели.

¹⁾ Возможны процессы второго порядка комптоновского типа

$$\mathbf{k} + \mathbf{q} \rightarrow \mathbf{k}' \rightarrow \mathbf{k}'' + \mathbf{q}',$$

при которых энергия промежуточного состояния $\mathbf{k}'$ не сохраняется и, следовательно, ограничения типа (8.10.8) не возникают. Они рассматривались Пайлом [535], и роль их оказалась пренебрежимо малой.

IX

ЭЛЕКТРОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ МЕТАЛЛОВ

§ 1. Кинетические свойства металлов

Характерным свойством металла является его *электропроводность*. В чистом металле величина ее в основном определяется рассеянием электронов колебаниями решетки. При высоких температурах, когда квантование энергии колебаний не играет роли, следует ожидать, что рассеяние пропорционально квадрату амплитуды смещений ионов из положений равновесия, т. е.

$$\rho_L \sim T, \quad T > \Theta. \quad (9.1.1)$$

Однако при температурах ниже дебаевской движение решетки следует рассматривать с помощью представления о фононах, а рассеяние электронов — в терминах электрон-фононных элементарных процессов типа $\mathbf{k} + \mathbf{q} \rightleftharpoons \mathbf{k}'$. В результате возможность рассеяния электронов существенно уменьшается. Благодаря малости среднего значения q при низких температурах и закону сохранения квазиимпульса электроны могут рассеиваться только на малые углы. В итоге электросопротивление сильно убывает — как вследствие того, что отдельный акт рассеяния на малый угол малоэффективен, так и вследствие того, что существенно уменьшается число фононов, принимающих участие в рассеянии. Мы покажем, что при таких условиях сопротивление изменяется приблизительно по закону

$$\rho_L \sim T^5, \quad T < \Theta. \quad (9.1.2)$$

Те же самые процессы определяют и *теплопроводность* чистого металла. В области (9.1.1) справедлив закон Видемана — Франца, так что

$$\kappa_e = \text{const}, \quad T > \Theta \quad (9.1.3)$$

Однако при низких температурах влияние электрон-фононных столкновений на теплопроводность ослабевает значительно меньше, чем на электропроводность. Дело в том, что поток тепла не связан со средним потоком частиц — просто существуют электроны с «температурой выше средней», движущиеся против градиента температуры, и такое же число электронов с «температурой ниже средней», движущихся в противоположном направлении. При столкновении с фофоном направление движения электрона меняется мало; энергия же увеличивается или уменьшается на величину энергии фонона $h\nu$ (порядка kT). Этого достаточно, чтобы электрон превратился из «холодного» в «горячий» или наоборот. Оказывается, что *теплосопротивление* при низких температурах убывает по закону

$$W_L \sim T^2, \quad T < \Theta \quad (9.1.4)$$

и закон Видемана — Франца не выполняется.

Фактически из-за примесей и других структурных дефектов в реальных образцах металла редко удается наблюдать в точности такое поведение. Сечение рассеяния электронов на примесях и дефектах более или

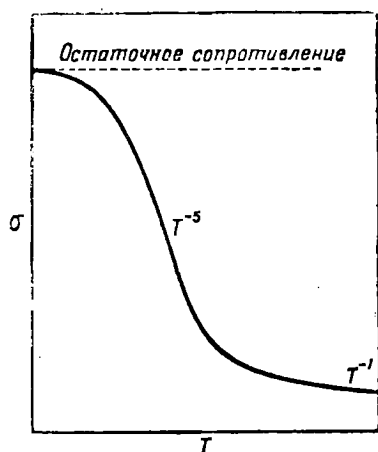
менее постоянно, а соответствующее электросопротивление не зависит от температуры

$$\rho_r = \text{const}, \quad (9.1.5)$$

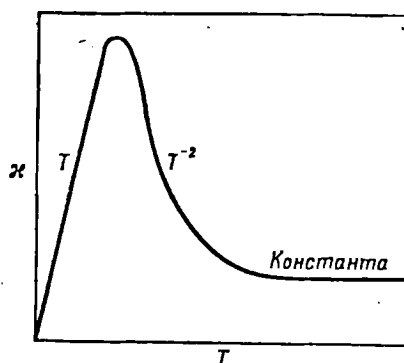
в то время как теплосоппротивление в соответствии с законом Видемана — Франца обратно пропорционально температуре

$$W_r \sim \frac{1}{T}. \quad (9.1.6)$$

При достаточно низких температурах, когда рассеяние на фононах становится пренебрежимо малым, остается только этот тип теплосоппротивления. Это — так называемая область остаточного сопротивления. Таким



Ф и г. 100. Электропроводность типичного металла.



Ф и г. 101. Теплопроводность типичного металла.

образом, кривая электропроводности нормального металла обычно выглядит как на фиг. 100 и имеет горизонтальный участок в области низких температур. В то же время теплопроводность (фиг. 101) обнаруживает отчетливый пик перед наступлением области примесного рассеяния. Вместе с тем неоднократно наблюдался и минимум электросопротивления при нескольких градусах Кельвина. Каким-то образом он связан с механизмом примесного рассеяния, но до сих пор еще удовлетворительным образом не объяснен.

Термоэлектрические свойства металлов довольно сложны и не до конца количественно объяснены в рамках существующих простых теорий. Эти свойства довольно чувствительны к механизму рассеяния и к виду поверхности Ферми. Может также иметь место заметное *увлечение электронов фононами*, когда поток фононов, направленный противоположно градиенту температуры, так сказать, переносит с собой электроны и таким путем создает электрическое поле.

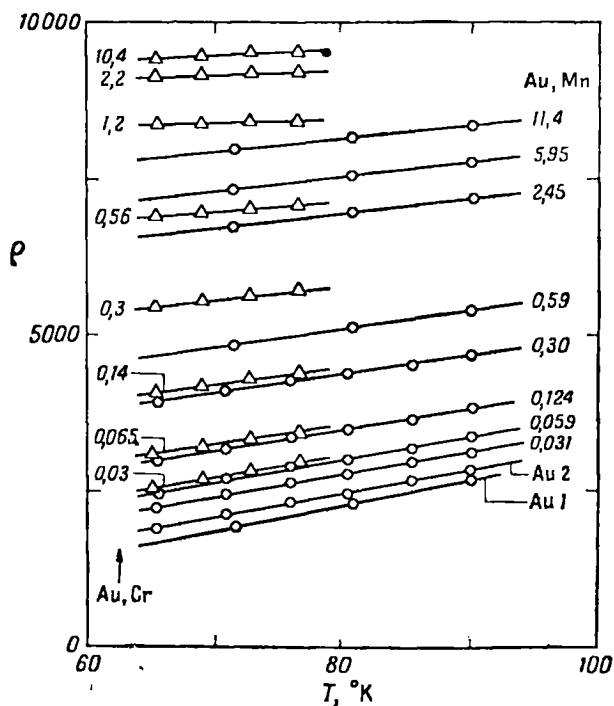
Особые явления могут происходить в *переходных металлах*, поскольку там имеются электроны в весьма различных состояниях (в *s*- и *d*-зонах)¹⁾. Существуют также эффекты, связанные с ферромагнетизмом и со столкновениями электронов друг с другом. Не следует пренебрегать и изменением электрических свойств при высоких температурах или под влиянием сильного давления. Мы не будем заниматься детальным изучением

¹⁾ См. примечание на стр. 122. — Прим. ред.

последствий пластической деформации или облучения ядерными частицами большой энергии, поскольку эти явления не способствуют пониманию кинетической теории как таковой; наоборот, их можно объяснить, если принять некоторые из простейших результатов кинетической теории, а именно данные относительно рассеивающей способности точечных дефектов и дислокаций. Но и без того материал данной главы обширен, и она неизбежно окажется довольно длинной.

§ 2. Остаточное сопротивление в сплавах

Хотя рассеяние на фононах составляет основную причину электросопротивления чистых образцов, теория остаточного сопротивления проще, и сначала мы рассмотрим ее. Фактически значительная ее часть была



Ф и г. 102. Примеры правила Маттиссена (Герритсен и Лінде [204]).

изложена в § 3 и 8 гл. VI, поскольку при известном значении сечения рассеяния на примеси вычисление электросопротивления тривиально. Однако здесь имеется обширный экспериментальный материал. Ведь сравнительно легко добавить к образцу металла A определенный процент элемента B , а затем измерить электросопротивление. В данном параграфе мы изложим лишь основные принципиальные моменты, выявленные опытами такого типа, и дадим их теоретическую интерпретацию; за более критической оценкой мы отсылаем читателя к книге Мотта и Джонса [467] и обзорным статьям Фриделя [178, 180].

Физические законы, определяющие электропроводность металлических твердых растворов, таковы.

Правило Маттиссена [439]. Сопротивление слабого твердого раствора имеет вид

$$\rho = \rho_L(T) + \rho_r(x), \quad (9.2.1)$$

где $\rho_L(T)$ зависит от температуры и представляет сопротивление *идеального* металла, в то время как $\rho_r(x)$ не зависит от температуры, а зависит от типа примесей и от их концентрации x . Иными словами,

$$\frac{d\rho}{dT} \text{ не зависит от концентрации примесей,} \quad (9.2.2)$$

что ясно видно из фиг. 102.

Аргументы в пользу этого приводились в § 10 гл. VII. Они основывались на предположении, что примеси и фононы рассеивают электроны независимо друг от друга. Хотя эта гипотеза приближенно верна (особенно при высоких температурах), нет никаких оснований считать ее вполне точной. Во всяком случае, концентрация примесей не должна быть столь большой, чтобы могли измениться постоянные решетки, упругие свойства или электронная структура твердого тела. Практически правило Маттиссена всегда считается точным, а все наблюдаемые отклонения от него связываются именно с такими изменениями свойств основного металла.

Правило Нордгейма [484]. Остаточное сопротивление бинарного сплава с молярными концентрациями элементов A и B , равными соответственно x и $1-x$, пропорционально

$$\rho_r(x) \sim x(1-x). \quad (9.2.3)$$

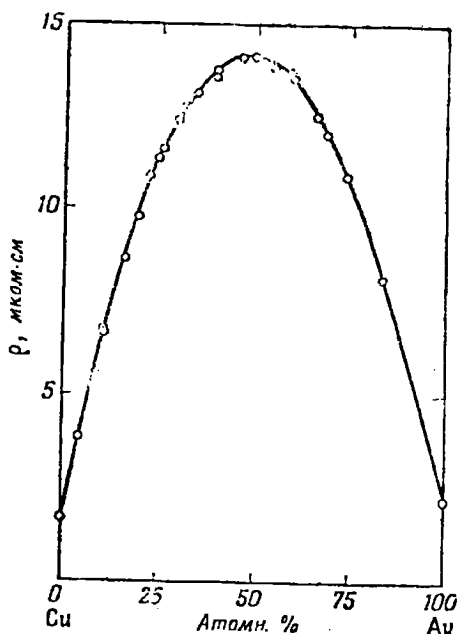
Пример зависимости такого типа, график которой при переходе от чистого вещества A к чистому веществу B имеет вид перевернутой параболы, представлен на фиг. 103.

Это правило было обосновано в § 8 гл. VI; по крайней мере были приведены доводы в пользу его справедливости, хотя их и нельзя назвать строгим доказательством. Во многих случаях оно выполняется хорошо, особенно если учесть постепенное изменение электронных свойств основного вещества при переходе от A к B [для этого в правую часть (9.2.3) добавляют член, пропорциональный x]. Иногда, однако, имеют место и существенные отклонения от правила Нордгейма; так, например, обстоит дело в сплавах переходных металлов с благородными (см. § 8 настоящей главы).

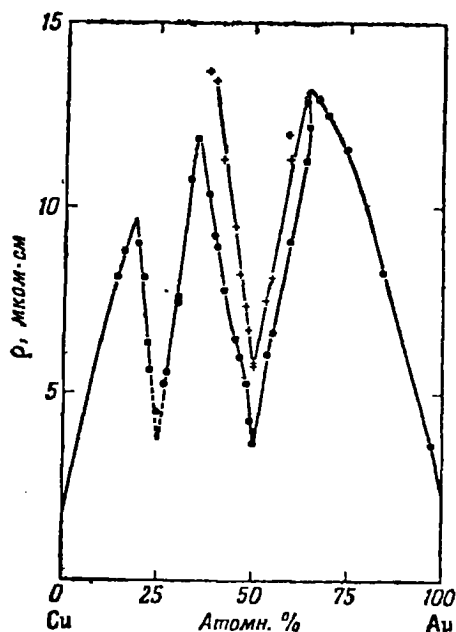
Эффект разупорядочения. Остаточное сопротивление упорядоченной фазы равно нулю. Это ясно видно из фиг. 104, содержащей данные относительно системы $\text{Cu} - \text{Au}$. Падение сопротивления при прохождении сплава через критические смеси Cu_2Au , CuAu и CuAu_2 явно подтверждает этот принцип. Дело, конечно, в том, что в упорядоченном сплаве, как и в чистом металле, регулярная структура решетки только изменяет динамические свойства электронов, но не приводит к некогерентному рассеянию их. Разумеется, полное удельное сопротивление упорядоченной фазы отлично от удельных сопротивлений чистых металлов, из которых она состоит, однако оно целиком относится к типу ρ_L . Этот эффект весьма полезен при изучении самих переходов упорядочения (см., например, работу Мута и Такаги [475]).

Правило Мотта [461]. Если соотношение (9.2.3) является точным, то добавочное сопротивление $\Delta\rho_{A(B)}$, обусловленное растворением 1% элемента B в элементе A , должно быть равно добавочному сопротивлению $\Delta\rho_{B(A)}$, обусловленному растворением 1% элемента A в элементе B .

Это есть следствие правила Нордгейма, и оно должно иметь место при тех же условиях, что и само правило. Оно довольно хорошо выполняется для металлов с одинаковыми атомными объемами, кристаллической структурой и числом свободных электронов. Напомним, что, согласно § 8 гл. VI,



Ф и г. 103. Удельное сопротивление разупорядоченного бинарного сплава; иллюстрация правила Нордгейма (Иохансон и Линде [288]).



Ф и г. 104. Влияние упорядоченных фаз на удельное сопротивление бинарного сплава (Иохансон и Линде [288]).

это правило основывается на предположении, что потенциальная энергия электрона в атоме типа A есть константа $\mathcal{U}_A$, не зависящая от окружения данного атома, коль скоро он находится в сфере Вигнера — Зейтца с фиксированным радиусом. Это предположение, конечно, может выполняться только приближенно.

Таблица 18

Сплавы, которые должны подчиняться правилу Мотта
(Мотт [461])

Отношение атомных объемов	Сплав	$\Delta\rho$, мком·см/атомн. %	Сплав	$\Delta\rho$, мком·см/атомн. %
0,70	Cu в Au	0,45	Au в Cu	0,55
0,70	Cu в Ag	0,077	Ag в Cu	0,14
1,01	Ag в Au	0,36	Au в Ag	0,36
1,17	Mg в Cd	0,40—0,45	Cd в Mg	0,5—0,6
0,97	Pd в Pt	0,55—0,60	Pt в Pd	0,7

Приведенные выше правила ничего не говорят относительно величины остаточного сопротивления. Согласно простой кинетической формуле (7.1.12), для одновалентного металла

$$\rho_r(x) = \frac{mv_F}{ne^2\Lambda} = \frac{mv_F}{e^2} x \mathcal{J}, \quad (9.2.4)$$

где x — атомная доля примесей, $\mathcal{J}$ — сечение рассеяния на отдельном атоме. В дальнейшем нас будет интересовать *увеличение сопротивления при добавлении 1 атомного процента примеси* (см. табл. 18):

$$\Delta\rho = \frac{1}{100} \frac{\partial \rho_r}{\partial x} = \frac{1}{100} \frac{mv_F}{e^2} \mathcal{J}. \quad (9.2.5)$$

Правило Норбери [483] утверждает, что $\Delta\rho$ возрастает с увеличением разности валентностей растворителя и растворенного вещества. Иными словами, рассеивающая способность примесного атома зависит от расстояния по горизонтали между примесью и основным металлом в периодической системе. Рассмотрим, например, сплавы меди (фиг. 105). Хорошо видно монотонное возрастание удельного сопротивления при переходе от цинка к мышьяку.

Правило Линде [402, 403] определяет функциональный вид этого возрастания; остаточное сопротивление пропорционально квадрату разности валентностей Z . Точнее,

$$\Delta\rho = a + bZ^2. \quad (9.2.6)$$

Коэффициенты a и b суть характеристики данного металла-растворителя и данного ряда периодической таблицы.

Это правило легко объяснить с помощью модели примеси, описанной в § 3 гл. VI. Чужеродный ион окружен таким же средним числом электронов, как и атомы основного металла, и, следовательно, имеет эффективный заряд Ze . Сечение рассеяния, как и в формуле Резерфорда, пропорционально квадрату заряда.

Согласно более детальному рассмотрению Мотта [464], основанному на формуле (6.3.3), дифференциальное сечение рассеяния на экранированном потенциале имеет вид

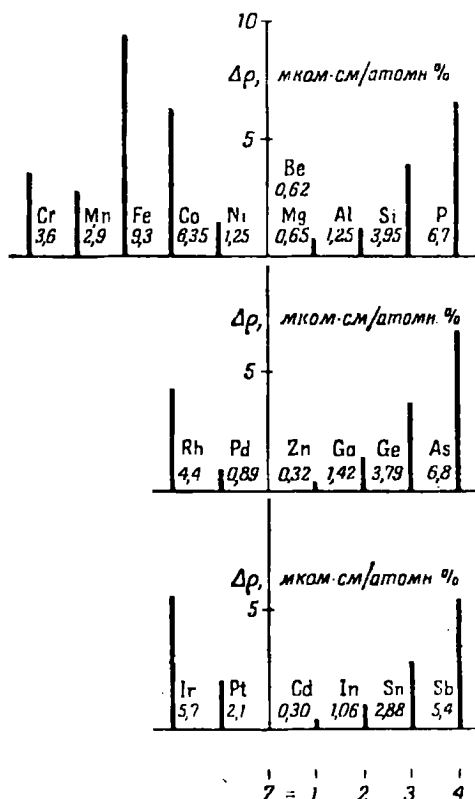
$$\mathcal{J}(\theta) = \left(\frac{2mZe^2}{\hbar^2}\right)^2 \frac{1}{\left(q^2 + 4\mathfrak{R}^2 \sin^2 \frac{1}{2}\theta\right)^2}. \quad (9.2.7)$$

Формула (7.4.7) позволяет вычислить «транспортное» эффективное сечение

$$\begin{aligned} \mathcal{J} &= 2\pi \int_0^\pi (1 - \cos \theta) \mathcal{J}(\theta) \sin \theta d\theta = \\ &= 2\pi \left(\frac{2mZe^2}{\hbar^2}\right)^2 \int_0^\pi \frac{4 \sin^3 \frac{1}{2}\theta \cos \frac{1}{2}\theta d\theta}{\left(q^2 + 4\mathfrak{R}^2 \sin^2 \frac{1}{2}\theta\right)^2} = \frac{\pi}{2} \frac{Z^2 e^4}{\mathcal{E}_F^2} \left[\ln \left(1 + \frac{4\mathfrak{R}^2}{q^2}\right) - \left(1 + \frac{q^2}{4\mathfrak{R}^2}\right)^{-1} \right]. \end{aligned} \quad (9.2.8)$$

Подставляя это выражение в правую часть (9.2.5), мы получаем количественную теорию остаточного сопротивления сплава. При этом формула (4.1.4) дает оценку параметра экранирования φ . Подставляя сюда характерные параметры для меди, видим, что величина в квадратных скобках в (9.2.8) составляет примерно $1/2$, так что сечение рассеяния приблизительно равно $(Ze^2/\mathcal{E}_F)^2$, т. е. квадрату расстояния, на котором кулоновская энергия электрона в поле примесного атома равна кинетической энергии электрона проводимости.

Практически эти формулы оказываются недостаточно точными: вычисленные значения $\Delta\rho$ слишком велики. Это может быть связано с двумя причинами: метод Томаса — Ферми дает слишком малое значение параметра экранирования φ , и борновское приближение, которое приводит



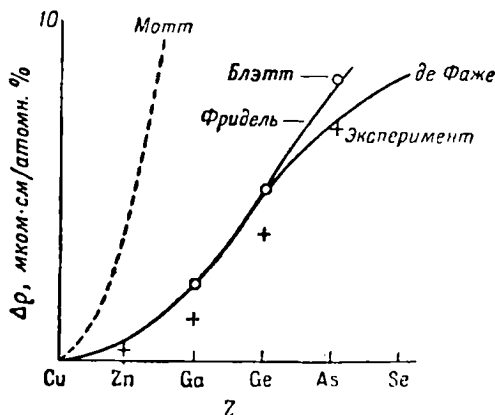
Ф и г. 105. Изменение сопротивления меди, отнесенное к 1 атомн. % примеси для различных растворенных элементов (Линде).

к формуле (9.2.7), не является точным. Хотя исправленное значение параметра экранирования (6.3.10) несколько улучшает ситуацию, лучше аккуратно вычислить эффективное сечение с помощью метода фаз. Используя элементарные свойства полиномов Лежандра, можно с помощью формулы (6.3.6) получить выражение для $\mathcal{J}$ (Хуан [270], де Фаже де Кастельжо и Фридель [160]):

$$\begin{aligned} \mathcal{J} &= \frac{2\pi}{\mathfrak{K}^2} \int_0^\pi \left| \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{i\eta_l} \sin \eta_l P_l(\cos \theta) \right|^2 (1 - \cos \theta) \sin \theta d\theta = \\ &= \frac{4\pi}{\mathfrak{K}^2} \sum_{l=1}^{\infty} l \sin^2(\eta_{l-1} - \eta_l). \end{aligned} \quad (9.2.9)$$

Далее надо задаться определенным видом потенциала рассеяния и вычислить фазы; при этом возможные значения η_l ограничиваются правилом сумм Фриделя (6.3.9). К сожалению, здесь уже больше не получается простой явной зависимости от Z^2 , хотя фактически результаты, полу-

ченные с помощью равенства (9.2.9), находятся в превосходном согласии с опытом и, следовательно, достаточно точно соответствуют правилу Линде (фиг. 106).



Ф и г. 106. Сопротивление бинарных сплавов меди; сравнение с теорией (Фридель [180]).

Эффект периодов. Для элементов одного и того же ряда периодической таблицы коэффициент a в формуле (9.2.6) равен нулю. В случае различных периодов a принимает малое, более или менее постоянное значение. Например (см. табл. 18), добавление серебра приводит к возникновению малого остаточного сопротивления меди, и наоборот. Ранее была указана формула (6.3.11) для соответствующего сечения рассеяния. Хотя подобную модель нелегко оправдать, она дает неплохое согласие с опытом (Мотт и Джонс [467]). Можно добиться лучшего согласия (Блэтт [65]), приняв во внимание расширение решетки, обусловленное различием ионных радиусов, и связанное с ним изменение экранирования.

Эффект Фриделя. От пристального взгляда читателя, внимательно рассматривавшего фиг. 105, возможно, не ускользнуло, что правило Линде выполняется только для элементов справа от меди. Поведение $\Delta\rho$ для переходных элементов становится более сложным. Это и не удивительно, поскольку, скажем, железо обладает переменной валентностью. В простейшей модели не ясно, как рассматривать d -электроны по отношению к зоне проводимости. Фридель [180] в принципе объяснил общий вид кривой в терминах резонансного рассеяния электронов проводимости атомными d -уровнями вблизи поверхности Ферми.

Согласно предыдущим замечаниям, могло бы показаться, что до настоящего времени основное число теоретических и экспериментальных работ было посвящено сплавам благородных металлов. Представляют интерес работы Салковича, Шиндлера и Каммера [561—563] по изучению свойств магния с небольшими примесями других металлов. Обнаружено, что, несмотря на пропорциональность добавочного сопротивления концентрации примесей, ни правило Маттиссена, ни правило Линде в этом случае не выполняются. Это означает, что электронная структура металла чувствительна к весьма малым изменениям электронной плотности или что примесное рассеяние фактически изменяет форму поверхности Ферми (Займан [692]).

Легко рассмотреть здесь вопрос об остаточном сопротивлении металла, обусловленном точечными дефектами — вакансиями и междоузельными атомами. Сечение рассеяния такими объектами можно вычислить

так же, как и для примесей. Этот вопрос кратко обсуждался в § 3 гл. VI. Теории, существующие к моменту написания книги, более или менее единогласно утверждают, что при наличии *вакансий* удельное сопротивление меди возрастает на величину

$$\Delta\rho_v \sim 1,5 \text{ мком} \cdot \text{см}/\text{атомн. \%}, \quad (9.2.10)$$

т. е. примерно так же, как и для трехвалентных атомов примеси. Для *междоузельных* атомов получается большее значение, достигающее 10 мком·см, однако существует большая неопределенность в оценке величины эффекта, обусловленного искажением решетки вблизи внедрения. К сожалению, трудно дать независимую оценку числа дефектов в данном образце металла, поэтому прямое сравнение этих расчетов с опытом отсутствует. Нынешнее состояние этой проблемы освещено в обзоре Блатта [65].

§ 3. Минимум сопротивления

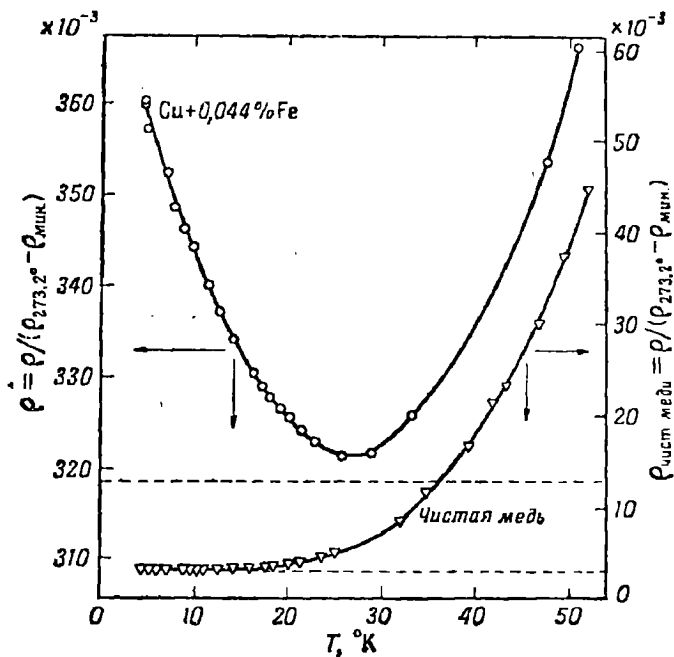
В принципе остаточное сопротивление постоянно, так что при низких температурах, когда рассеянием на фоновых можно пренебречь, ρ не должно зависеть от температуры. Однако фактически такое поведение наблюдается не всегда. В систематических исследованиях Мейснера и Фохта [444] отмечалось, что удельное сопротивление некоторых металлов, в частности, довольно чистого золота, сначала падает, а затем возрастает на несколько процентов. Эту аномалию более детально изучали де Гааз де Бур и Ван ден Берг [231], и с тех пор ей уделялось пристальное внимание. То же явление наблюдалось и в прочих металлах, и его объяснение составляет одну из нерешенных до сих пор задач теории металлов.

Общий характер эффекта виден из фиг. 107. Минимум не очень глубок: сопротивление может вновь возрасти примерно на 10 % от минимального значения. Во многих случаях достигается максимум, за которым следует убывание ρ до еще меньших значений. Иногда наблюдаются

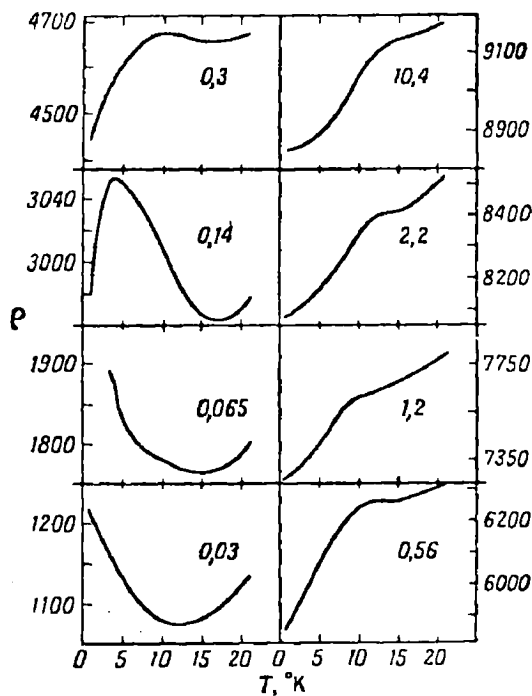
Таблица 19

Сплавы, в которых наблюдается минимум сопротивления

Растворитель	Растворенное вещество	Ссылки
Cu	Fe, Mn, Cr, Co	Пирсон [502], Герритсен и Линд [204], Макдональд и Пирсон [502]
	Ga, In; C, Ge, Sn, Pb; Bi	Макдональд и Пирсон [422, 424]
	Эффект отсутствует у O, Ni, Ag, Au, Zn, Mg	Макдональд [418], Шмитт [570], Пирсон [504, 505],
Ag	Mn. Эффект отсутствует у Sn	Герритсен [202], Пирсон [505]
Au	Fe, Mn, Cr, Ni	Нахимович [480], Герритсен и Линд [204], Макдональд и Темплтон [427]
	Cu, Ag	Макдональд и Темплтон [427], Жис и Стаут [206]
	Эффект отсутствует у Ni, Cu, Sn	Пирсон [505]
	Fe (Mn?)	Томас и Мендоза [635]
Mg	?	Томас и Мендоза [635]
Mo		Гарфункель, Данингтон и Серг [199], Томас и Мендоза [635]
Эффект отсутствует у Al		



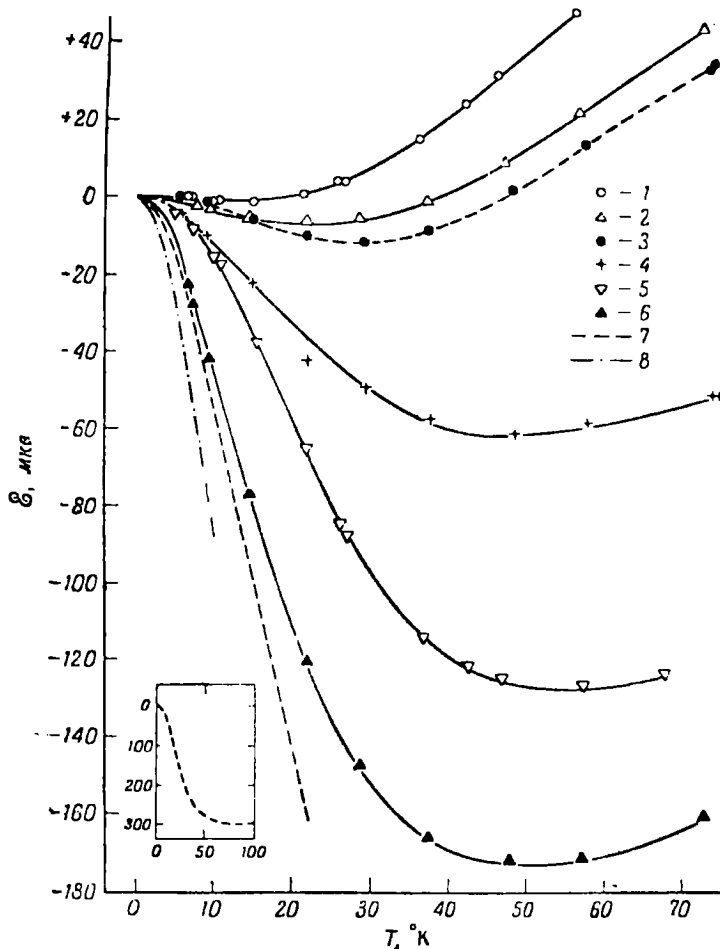
Ф и г. 107. Минимум сопротивления (Пирсон [502]).



Ф и г. 108. Максимумы и минимумы сопротивления в сплавах AuCr при различной концентрации хрома (Герритсен и Линде [204]).

кривые сложного вида, как на фиг. 108, где исключено сопротивление, связанное с рассеянием на фононах.

Хотя этот эффект создается уже весьма малыми количествами примеси (например, 0,02 атомн. % магния в серебре), он наблюдается не у всех металлов и не при всех примесях. Современные данные по этому вопросу



Ф и г. 109. Абсолютная термо-э.д.с. меди и ее сплавов при низких температурах (Макдональд и Пирсон [422]).

1 — чистая медь; 2 — Cu + 0,0009 атомн. % Sn; 3 — Cu + 0,01 атомн. % Ni; 4 — Cu + 0,026 атомн. % Sn; 5 — Cu + 0,0026 атомн. % Sn; 6 — Cu + 0,0054 атомн. % Sn; 7 — 0,004 атомн. % Fe (см. также общий вид кривой в уменьшенном масштабе); 8 — 0,03 атомн. % Fe (Ворелиус и др.).

сосредоточены в табл. 19. В некоторых случаях наблюдения противоречивы; не легко убедиться, что аномалия связана именно с теми элементами, которые намеренно добавлялись в качестве примесей. Ясно, что эффект в основном обусловлен следами переходных элементов, растворенных в благородных металлах. Однако обнаружено и большое число непереходных элементов, которые вызывают этот эффект у меди. Особенно интересны сплавы AuCu и AuAg, поскольку у них *a priori* можно было бы предполагать наличие лишь самых обычных свойств. Тщательные опыты подтвердили существование у эффекта сплавов магния.

Следует заметить, что Розенберг [553] обнаружил подобную же аномалию у теплосопrotivления некоторых образцов магния.

Температура T_m , при которой наблюдается минимум, зависит от остаточного сопротивления ρ_m в минимуме. Пирсон [502] предложил соотношение

$$\rho_m \sim T_m^5, \quad (9.3.1)$$

типичное для сплавов CuFe. Существует также таинственная связь между этим явлением и наличием границ зерен (Блюитт, Колтман и Редман [67], Пирсон [501, 503], Пирсон, Рамек и Темплтон [506], ср. также Коган и Баретт [110]; Шмитт и Фиске [572]).

Минимум удельного сопротивления сопровождается аномалией термо-э. д. с. Это еще более поразительный эффект — только теория термоэлектрических явлений менее надежна, чем теоретические соображения, на которых основан вывод о постоянстве остаточного сопротивления! Типичный пример показан на фиг. 109. Вместо малой положительной термо-э. д. с. чистого металла наблюдаются большие отрицательные значения. В § 11 настоящей главы будет показано, что

$$Q = -\frac{\pi^2 k^2 T}{3e} \left[\frac{\partial \ln \rho(\mathcal{E})}{\partial \mathcal{E}} \right]_{\mathcal{E}=\zeta}, \quad (9.3.2)$$

где $\rho(\mathcal{E})$ — удельное сопротивление, вычисленное при условии, что энергия Ферми равна $\mathcal{E}$. Видимо, сечение рассеяния на примеси, каким бы ни был его механизм, сильно зависит от энергии электрона непосредственно у поверхности Ферми (Макдональд и Пирсон [423]).

К числу сопутствующих явлений относится также магнетосопротивление. Тогда как у большинства металлов сопротивление возрастает при наложении магнитного поля (см. гл. XII), некоторые сплавы с минимумом сопротивления обладают отрицательным магнетосопротивлением. Герритсен [202] утверждает, что это имеет место, лишь если примесь представляет собой переходный металл, и что только в таких сплавах наблюдается максимум сопротивления (см. фиг. 108). Результаты Жюка, Стаута и Кларка [207], относящиеся к AuAg, не следует принимать в расчет как обусловленные следами примеси железа. На этих сплавах в той же области температур было исследовано также большое число других магнитных и термических эффектов (Гортер, Ван ден Берг и де Нобель [215], Шмитт и Якобс [573]).

Видимо, эти факты еще должны найти свое объяснение. Существующие теории представляются слишком общими или слишком частными. Предположение Гортера [214] о том, что здесь проявляется новый термодинамический принцип, согласно которому при абсолютном нуле сопротивление металла либо исчезает (сверхпроводимость), либо обращается в бесконечность, является чересчур сильным. Гипотеза Бхатии [48] о том, что электрон-фононное взаимодействие уменьшает плотность состояний вблизи поверхности Ферми, как и в теории сверхпроводимости Фрёлиха — Бардина, тоже относилось бы к большинству металлов и видов примеси без ограничений.

С другой стороны, естественно предположить, что свойства сплавов, содержащих переходные элементы, связаны с магнитными моментами ионов. Корринга и Герритсен [364] произвели тщательный анализ кривых на фиг. 108 и заметили, что они могут быть обусловлены чем-то вроде примесного рассеяния с перераспределением электронов с резонансным пиком непосредственно вблизи энергии Ферми. Названные авторы постулировали наличие электронных состояний, локализованных вблизи

чужеродного иона и расщепленных магнитным взаимодействием таким образом, что они находятся как раз над и под уровнем Ферми.

Очевидно, с помощью этой феноменологической теории можно объяснить и аномальную термо-э. д. с. Объясняется также отрицательное магнетосопротивление. Предположим, например, что сечение примесного рассеяния зависит от относительной ориентации спинов иона и электрона проводимости и равно $\mathcal{T}_{\uparrow\uparrow}$, если они параллельны, и $\mathcal{T}_{\uparrow\downarrow}$, если они антипараллельны. Если имеется N^+ примесей с одной ориентацией спина и N^- примесей с другой ориентацией, то ток σ^+ электронов со спином «+» пропорционален

$$\Lambda^+ = \frac{1}{N^+ \mathcal{T}_{\uparrow\uparrow} + N^- \mathcal{T}_{\uparrow\downarrow}}. \quad (9.3.3)$$

Сюда надо добавить аналогичный член для проводимости, обусловленной электронами со спином «-». Складывая эти два независимых тока, находим полное сопротивление

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{1}{\sigma^+ + \sigma^-} \sim \frac{(N^+ \mathcal{T}_{\uparrow\uparrow} + N^- \mathcal{T}_{\uparrow\downarrow})(N^- \mathcal{T}_{\uparrow\uparrow} + N^+ \mathcal{T}_{\uparrow\downarrow})}{(N^+ + N^-)(\mathcal{T}_{\uparrow\uparrow} + \mathcal{T}_{\uparrow\downarrow})} = \\ &= \frac{1}{4}(N^+ + N^-)(\mathcal{T}_{\uparrow\uparrow} + \mathcal{T}_{\uparrow\downarrow}) - \frac{1}{4} \frac{(N^+ - N^-)^2 (\mathcal{T}_{\uparrow\uparrow} - \mathcal{T}_{\uparrow\downarrow})^2}{(N^+ + N^-)(\mathcal{T}_{\uparrow\uparrow} + \mathcal{T}_{\uparrow\downarrow})}. \end{aligned} \quad (9.3.4)$$

В отсутствие магнитного поля число примесей со спинами «+» и «-» одинаково. При наличии поля электроны поляризуются, и разность $N^+ - N^-$ становится отличной от нуля. Если $\mathcal{T}_{\uparrow\uparrow} \neq \mathcal{T}_{\uparrow\downarrow}$, то уменьшение полного сопротивления будет пропорционально квадрату магнитного момента системы электронов, что наблюдается на опыте.

Шмитт [571] и Иосида [680] пошли дальше и предположили, что расщепление возникает в результате снятия магнитного вырождения d -электронов в ионах переходных металлов вследствие обменного взаимодействия с соседними примесями. Тогда разница между $\mathcal{T}_{\uparrow\uparrow}$ и $\mathcal{T}_{\uparrow\downarrow}$ определяется обменным s - d -взаимодействием, которое зависит от спина. Эта идея делает реальной модель Корринги — Герритсена и, возможно, недалеко от истины. Например, она позволяет объяснить падение удельного сопротивления после максимума тем, что при низких температурах, когда kT становится меньше расщепления магнитных уровней, неупругое рассеяние электронов делается невозможным. Само появление максимума может быть связано с антиферромагнитным упорядочением спиновой системы из-за взаимодействия между соседями. Однако необходимо отметить и трудности, связанные с такой интерпретацией (Гортер и др. [215], Шмитт и Якобс [573], Корринга [363], см. также дискуссию после этих статей).

С другой стороны, можно попытаться понять, почему это явление встречается главным образом в сплавах благородных металлов. Займан [692] указал, что производная от функции ϱ ($\mathcal{E}$) [см. (9.3.2)] испытывает разрыв при тех значениях $\mathcal{E}$, при которых поверхность Ферми теряет свойство топологической непрерывности, т. е. касается границы зоны Бриллюэна. Легко показать, что это приводит к температурной зависимости сопротивления [ср. (9.5.3)] и к аномалии термо-э. д. с. Согласно Когану и Гейне [111], например, поверхность Ферми чистой меди касается границ зоны, но при добавлении примесей она может становиться более сферической. Таким образом, можно ожидать, что явление минимума сопротивления должно наблюдаться, когда поверхности как раз разделяются. Предположив, что чистые медь, серебро, золото и магний имеют

поверхности Ферми такого типа, мы получаем естественное объяснение данного явления даже в таких простых сплавах, как AuAg и CuSn, не содержащих магнитных примесей и обладающих нормальным магнетосопротивлением. К сожалению, эта теория, будучи разработана детально, дает неправильный знак аномалии термо-э. д. с. и не объясняет, почему сам эффект может создаваться лишь определенными примесями. Ясно, что в настоящее время эта область широко открыта как для экспериментального, так и для теоретического изучения.

§ 4. Остаточное сопротивление, созданное структурными дефектами решетки

Часть остаточного сопротивления чистого металла может быть связана с протяженными дефектами кристаллической решетки, а именно с дислокациями, дефектами упаковки и границами зерен. В § 5—7 гл. VI мы вычисляли рассеяние электронов этими объектами. Воспользуемся теперь этими расчетами для оценки соответствующего электрического сопротивления.

Начнем с дислокаций. Формула (6.5.6) дает грубую оценку длины рассеяния $\mathcal{T}_D$ на краевой дислокации с учетом потенциала деформации. Представим себе лес из N_D параллельных дислокационных линий, пересекающих перпендикулярную им единичную площадку. Длина свободного пробега электрона, движущегося в плоскости, перпендикулярной дислокациям, будет

$$\Lambda = \frac{1}{N_D \mathcal{T}_D}. \quad (9.4.1)$$

На основании (7.1.12) соответствующий вклад в сопротивление металлов типа меди есть

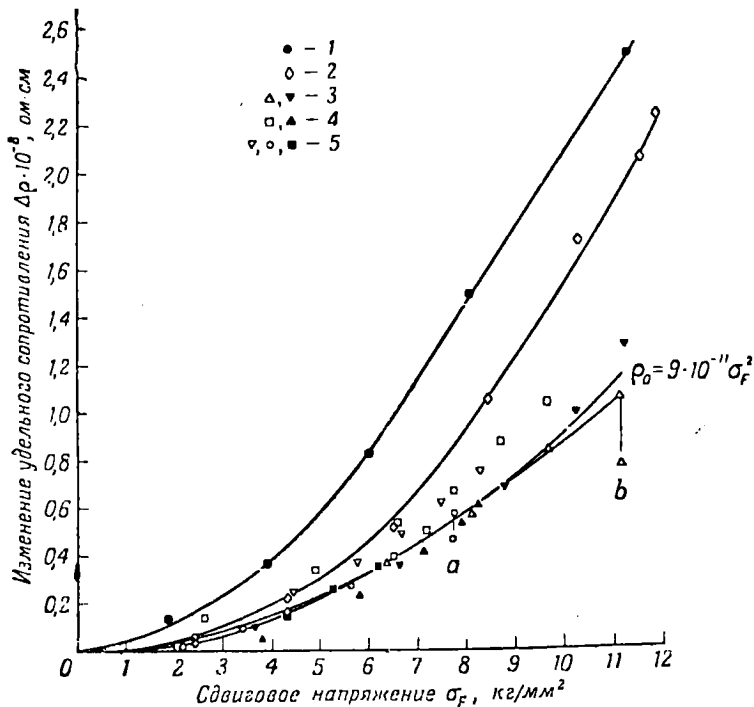
$$\rho_D = \frac{1}{144} \frac{mv_F}{ne^2} \mathfrak{K} b^2 N_D \sim 4 \cdot 10^{-21} N_D \text{ ом} \cdot \text{см}. \quad (9.4.2)$$

Это типичный результат, дающий представление о порядке величины ожидаемого эффекта. Чтобы создать такое же остаточное сопротивление, как и от 1 % химических примесей, необходима концентрация дислокаций порядка 10^{14} на 1 см^2 . Это естественно, поскольку при такой концентрации примерно 1 атом из 100 находится в середине дислокации. Добиться такого значения N_D можно, пластически деформируя кристалл так, чтобы внутри него образовалось большое число дислокаций. Прделано много опытов, в которых сопротивление материала измерялось до и после холодной обработки (см. обзор Брума [94]). Типичный результат показан на фиг. 110. Изменение сопротивления — порядка $10^{-8} \text{ ом} \cdot \text{см}$, что, согласно (9.4.2), соответствует концентрации дислокаций приблизительно от 10^{12} до 10^{13} на 1 см^2 . Это число намного превышает оценки плотности дислокаций с помощью других средств. Так, Блюитт, Колтман и Редман [67] произвели непосредственное сравнение кривой сопротивления с кривой зависимости деформации от напряжения и воспользовались разумной моделью дислокаций, генерируемых по механизму Франка — Рида. В результате названным авторам удалось получить экспериментальную формулу, допускающую сопоставление с (9.4.2)

$$\rho_D \sim 2,3 \cdot 10^{-19} N_D \text{ ом} \cdot \text{см}. \quad (9.4.3)$$

Таким образом, между теорией и экспериментом имеется различие в 50 раз.

Правда, формула (6.5.6) для длины рассеяния на дислокации игнорировала все геометрические факторы и давала лишь грубую оценку. Однако более детальные расчеты Хаптера и Набарро [277] дали, по существу, такой же результат — как для краевых, так и для винтовых



Ф и г. 110. Изменение остаточного сопротивления меди при 4,2° К после деформации (Блюнтт, Колтман и Редман [67]).

1 — при 4,2° К; 2 — при 42° К; 3 — при 78° К; 4 — при 200° К; 5 — при 300° К.

дислокаций. Теория Штеле и Зеегера [630] дает несколько бóльшую величину (около $7 \cdot 10^{-21} N_D \text{ ом} \cdot \text{см}$), но также расходится с экспериментальными данными. Все эти расчеты содержат несколько весьма неопределенных параметров и неоправданных аппроксимаций, поэтому за числа здесь ручаться нельзя; однако трудно поверить, что мы так недооценили влияние отдельной простой дислокации на электроны проводимости. Несомненно, *атомная длина* дислокационной линии — отрезок, заключенный между двумя последовательными атомными плоскостями, перпендикулярными оси дислокации, — не может рассеивать так, как атом многовалентной примеси или вакансии.

Возможно, что дополнительное сопротивление, приписываемое дислокациям, может быть фактически связано с точечными дефектами — вакансиями и междузельными атомами, возникшими при пластической деформации. Однако опыты по отжигу свидетельствуют, что это — не основная причина (Друвестейн и Манинтфельд [140], Манинтфельд [432]). Брум [93] предложил более правдоподобное объяснение: краевая дислокация в меди стремится распасться на две дислокации с полосой дефектов упаковки между ними. В § 6 гл. VI мы рассматривали взаимодействие электронов с дефектами такого рода и установили, что для определенных направлений движения электрона коэффициент отражения может быть порядка единицы. Если с каждой дислокацией связана полоса дефектов

упаковки ширины D , со средним коэффициентом отражения $\bar{\mathcal{R}}$, то средняя длина рассеяния беспорядочно ориентированными препятствиями такого типа будет равна

$$\mathcal{T}_{\text{E.D.}} = \bar{\mathcal{R}}D. \quad (9.4.4)$$

Точное значение $\bar{\mathcal{R}}$ определяется зависимостью коэффициента отражения от угла падения. В качестве умеренной оценки можно принять $\bar{\mathcal{R}} = 0,1$ и $D = 10$ (в единицах постоянной решетки). Тогда $\mathcal{T}_{\text{E.D.}}$ окажется примерно в 100 раз больше величины $\mathcal{T}_D$, определяемой формулой (6.5.6). Даже если учесть, что только $1/3$ дислокаций относится к краевому типу и, следовательно, способен диссоциировать, то для ρ_D получится величина, по крайней мере в 30 раз большая, чем это следует из формулы (9.4.2) для неразделенных дислокационных линий. Иначе говоря, мы приближаемся к экспериментальному значению (9.4.3). Согласно Зеегеру [574], значения $\bar{\mathcal{R}} = 1/4$, $D = 6$ (в единицах постоянной решетки) дают согласующиеся с экспериментом результаты для никеля и меди.

Вообще говоря, кажется, что границы зерен как таковые не вносят большого вклада в удельное сопротивление металлов. Хотя соответствующий коэффициент отражения электронов, как отмечалось в § 7 гл. VI, может быть весьма большим, расстояние между этими границами обычно намного превышает длину свободного пробега электронов, в силу чего они и дают лишь малый эффект.

При обсуждении теории и опытов по дислокационному сопротивлению мы нарочно пользовались упрощенными кинетическими соображениями. Мы считали металл как бы двумерной системой, рассматривая лишь движение, нормальное к осям дислокаций. Конец этого параграфа мы посвятим общей теории сопротивления, обусловленного столкновениями электронов с системой *анизотропных рассеивателей*. Вероятность рассеяния электронов такими объектами не является более функцией только угла между волновыми векторами падающего и рассеянного электронов.

Особый интерес для нас представляют свойства совокупности «аксиально гладких» объектов, обладающих тем свойством, что рассеяние вдоль оси зеркально. Это — типичное свойство дислокации (или полосы дефектов упаковки); квазимульс, параллельный линии дислокации, сохраняется. На этом основании можно сразу заключить, что сопротивление току, параллельному оси, должно отсутствовать — факт, в принципе допускающий экспериментальную проверку.

Если для оценки вероятности перехода воспользоваться обычной теорией возмущений, то результат будет иметь вид (3.1.6)

$$\mathcal{L}_{\mathbf{k}'}^{\mathbf{k}} d\mathbf{k}' = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \mathbf{k}, \mathbf{k}' \rangle|^2 \mathcal{D}(\mathcal{E}_{\mathbf{k}'}) = \frac{V}{4\pi^2 \hbar^2 v_{\mathbf{k}'}} |\langle \mathbf{k}, \mathbf{k}' \rangle|^2 k'^2 d\Omega', \quad (9.4.5)$$

где вектор $\mathbf{k}'$ заключен в телесном угле $d\Omega'$. Пусть дислокация параллельна оси z . Тогда матричный элемент принимает вид [ср. (6.5.4)]

$$\langle \mathbf{k}, \mathbf{k}' \rangle = \mathcal{J}(\mathbf{K}) \frac{1}{V} \int e^{i\mathbf{z} \cdot \mathbf{K}} dz, \quad (9.4.6)$$

где $\mathbf{K} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$. Если $K_z \neq 0$, то интеграл обращается в нуль. Это и есть закон сохранения проекции квазимульса на ось дислокации.

То обстоятельство, что матричные элементы (9.4.6) входят в формулу (9.4.5) в квадрате, привносит лишь незначительные осложнения. Нужно только помнить (Маккензи и Зондгеймер [429]), что интегрирование по z фактически производится не в бесконечных пределах, а в пределах длины

образца L_z . Поэтому псевдо-дельта-функцию можно исключить, интегрируя по θ' — полярному углу вектора $\mathbf{k}'$ относительно оси z (см. фиг. 111). Таким образом,

$$\int \left(\frac{1}{V} \int_{-L_z/2}^{L_z/2} e^{izK_z} dz \right)^2 \sin \theta' d\theta' = \frac{1}{V^2} \int \frac{4 \sin^2(L_z K_z/2)}{K_z^2} \frac{dK_z}{k'} = \frac{2\pi L_z}{V^2 k'} = \frac{2\pi}{V} \frac{N_D}{k'}. \quad (9.4.7)$$

Здесь принято во внимание, что N_D — число дислокаций на единицу площади — есть как раз V/L_z .

Вероятность рассеяния в интервал $d\varphi'$ азимутальных углов вектора $\mathbf{k}'$ (его полярный угол автоматически равен полярному углу вектора $\mathbf{k}$) есть

$$\mathcal{L}_k^{\mathbf{k}'} dk' = \frac{N_D}{2\pi \hbar^2 v_k} [\mathcal{J}(\mathbf{K})]^2 k' d\varphi'. \quad (9.4.8)$$

В этой формуле $\mathcal{J}(\mathbf{K})$ есть множитель в выражении для матричного элемента, который не зависит от изменения волновой функции вдоль оси z . Поскольку вектор $\mathbf{K}$ перпендикулярен оси z , формула (9.4.8) дает именно то, что надо было бы вычислять в эквивалентной двумерной задаче. Например, можно считать, что существует дифференциальная длина рассеяния $\mathcal{J}(\varphi')$, такая, что

$$\mathcal{L}_k^{\mathbf{k}'} dk' = N_D v_k \mathcal{J}(\varphi') d\varphi'. \quad (9.4.9)$$

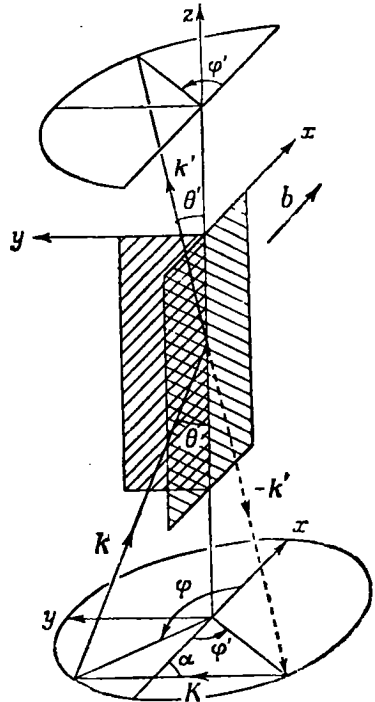
Все дело в том, что величина $\mathcal{J}(\mathbf{K})$ и, следовательно, $\mathcal{J}(\varphi')$ зависит только от проекций всех волновых векторов на плоскость xy и не зависит от компонент $k_z = k'_z$. Однако длина рассеяния все же может зависеть, скажем, от углов между всеми векторами и вектором Бюргерса.

Для вычисления кинетических коэффициентов мы, как всегда, применим вариационный метод. Формула для удельного сопротивления (7.9.2) может служить хорошим отправным пунктом. Лучше всего воспользоваться стандартной пробной функцией

$$\Phi_k = \mathbf{k} \cdot \mathbf{u}, \quad (9.4.10)$$

где $\mathbf{u}$ — единичный вектор в направлении приложенного электрического поля, или вернее — в направлении тока, который не обязательно параллелен полю. Преобразуя числитель по образцу (7.9.6), мы получаем

$$\begin{aligned} \langle \Phi, P\Phi \rangle &= \frac{1}{2kT} \iint [(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{u}]^2 f_k^0 (1 - f_{k'}^0) \mathcal{L}_k^{\mathbf{k}'} d\mathbf{k} d\mathbf{k}' = \\ &= -\frac{1}{2} \iint (\mathbf{K} \cdot \mathbf{u})^2 \frac{\partial f_k^0}{\partial \mathcal{E}_k} N_D v_k \mathcal{J}(\varphi') d\varphi' d\mathbf{k} = \\ &= \frac{1}{8\pi^3} \frac{4\pi \mathcal{E}^2}{\hbar} N_D \iint (\mathbf{K} \cdot \mathbf{u})^2 \mathcal{J}(\varphi') d\varphi' d\Omega. \end{aligned} \quad (9.4.11)$$



Фиг. 111. Геометрия рассеяния на дислокации.

Отсюда сразу находим выражение для удельного сопротивления. Сравнивая его с (7.1.12), получаем формулу для длины свободного пробега в виде интеграла по углам θ и φ падающего электрона и азимуту φ' рассеянного электрона

$$\frac{1}{\Lambda} = \frac{3}{8\pi} \frac{N_D}{\mathfrak{R}^2} \iiint (\mathbf{K} \cdot \mathbf{u})^2 \mathcal{F}(\varphi') d\varphi' \sin \theta d\theta d\varphi. \quad (9.4.12)$$

В общем случае дальше трудно продвинуться. Однако в большинстве расчетов длина рассеяния на дислокации получается в виде

$$\mathcal{F}(\varphi') = \mathcal{A}(K) \mathcal{B}(\alpha), \quad (9.4.13)$$

где α — угол между вектором $\mathbf{K}$ и осью x . Функции $\mathcal{A}$ и $\mathcal{B}$ зависят от конкретного вида принятой модели. Например, формула (6.5.4) имела следующий простой вид:

$$\mathcal{A}(K) \sim K^{-2}, \quad \mathcal{B}(\alpha) = F^2(\alpha) \begin{cases} \sin^2 \alpha, \\ \cos^2 \alpha. \end{cases} \quad (9.4.14)$$

С другой стороны, для протяженной дислокации с шириной D и коэффициентом отражения $\mathcal{R}(\chi)$, зависящим только от угла падения χ , можно положить

$$\mathcal{A}(K) = D \mathcal{R} \arcsin \frac{k}{2\mathfrak{R}}, \quad (9.4.15)$$

$$\mathcal{B}(\alpha) = \delta(\alpha).$$

Теперь интегралы в (9.4.12) можно разделить. Для этого нужно ввести u_x, u_y, u_z — компоненты вектора $\mathbf{u}$, так что

$$(\mathbf{K} \cdot \mathbf{u})^2 = K^2 (u_x \cos \alpha + u_y \sin \alpha)^2. \quad (9.4.16)$$

Вместо переменных φ и φ' введем K и α с помощью соотношений

$$K = 2\mathfrak{R} \sin \theta \sin \frac{\varphi' - \varphi}{2}, \quad \alpha = \pi + \frac{\varphi + \varphi'}{2}. \quad (9.4.17)$$

Считая $\mathcal{B}(\alpha)$ четной функцией α , после непродолжительных вычислений получаем

$$\begin{aligned} \frac{1}{\Lambda} &= \frac{3}{2\pi} N_D \int_0^{2\pi} (u_x \cos \alpha + u_y \sin \alpha)^2 \mathcal{B}(\alpha) d\alpha \int_0^{\pi/2} \int_0^{2\mathfrak{R} \sin \theta} \frac{K^2 \mathcal{A}(K) \sin \theta d\theta dK}{\mathfrak{R}^3 (\sin^2 \theta - K^2/4\mathfrak{R}^2)^{1/2}} = \\ &= 2N_D \left[u_x^2 \int_0^{2\pi} \mathcal{B}(\alpha) \cos^2 \alpha d\alpha + u_y^2 \int_0^{2\pi} \mathcal{B}(\alpha) \sin^2 \alpha d\alpha \right] \times \\ &\quad \times \int_0^{2\mathfrak{R}} \frac{3K^2}{8\mathfrak{R}^2} \mathcal{A}(K) dK. \quad (9.4.18) \end{aligned}$$

Эта формула (по существу, она совпадает с выражением, полученным Маккензи и Зондгеймером [429] с помощью более сложных соображений) представляется весьма естественной. Если бы сечение рассеяния было константой, не зависящей от K и α , а вектор поля лежал в плоскости xy , нормальной к оси дислокации, то мы вернулись бы к простому закону (9.4.1). При поле, строго параллельном оси z , длина Λ оказалась бы бесконечной и сопротивление обратилось бы в нуль. При промежуточ-

ном направлении тока мы имеем *тензор сопротивления*, у которого xx - и yy -компоненты пропорциональны коэффициентам при u_x^2 и u_y^2 в формуле (9.4.18), а zz -компонента равна нулю. Отметим, что этот вывод отличается от результата Штеле и Зеегера [630], получивших тензор *проводимости* с бесконечной zz -компонентой. Названные авторы пользовались недоказанным предположением, что время релаксации τ , например в выражении (7.4.5), надо заменить тензором. Это предположение приводит к трудностям при вычислении суммарного рассеяния, обусловленного дислокациями и обычными примесями, поскольку, согласно правилу Маттиссена, следует суммировать обратные времена релаксации. При нашем подходе, который по крайней мере является самосогласованным, коль скоро мы работаем с одной лишь пробной функцией, тензорные свойства приписываются величине $1/\tau$. Сосину и Колеру [628] принадлежит безуспешная попытка наблюдать неизотропный тензор сопротивления в металлах, подвергавшихся напряжению для образования дислокаций.

При хаотическом распределении направлений векторов Бюргерса и осей дислокаций правильный ответ получается заменой u_x^2 и u_y^2 в формуле (9.4.18) на $1/2$. При этом величину N_D следует интерпретировать как *поток* дислокаций через единицу площади. Для распределенных таким образом объектов с постоянным сечением все еще применима формула (9.4.1). С ее помощью Хантер и Набарро [277] учли роль поля деформаций вблизи краевой дислокации и получили, что для материала с коэффициентом Пуассона ν

$$\rho_D = \frac{1}{144} \frac{mv_F}{\pi e^2} \mathfrak{K} b^2 N_D \left(\frac{2\nu - 1}{1 - \nu} \right)^2 (u_x^2 + 3u_y^2). \quad (9.4.19)$$

Очевидно, это выражение численно согласуется с результатом (9.4.2); однако здесь мы имеем анизотропию третьего порядка для сопротивлений, параллельных и перпендикулярных вектору Бюргерса. Чтобы получить в точности этот результат, вытекающий из формул (6.4.1), (6.5.1) — (6.5.4) и (9.4.5) — (9.4.9), необходимо сделать специальные предположения относительно рассеяния на большие углы. Фактически пользуются моделью деформируемых ионов и обрезают интегралы при $K = \mathfrak{K}$. Этот прием столь мало оправдан, что в действительности формула (9.4.19) ничуть не лучше грубой оценки (9.4.2). Результаты для сдвиговых компонент и винтовых дислокаций в общем похожи на указанные выше, но они еще более ненадежны, ибо зависят от коэффициента m_3 , о котором мало что известно.

Для протяженной дислокации следует положить

$$\frac{1}{\Lambda} = 6N_D u_x^2 D \int_0^{\pi/2} \mathcal{R}(\chi) \cos^2 \chi \sin \chi d\chi. \quad (9.4.20)$$

Тензор сопротивления имеет только одну компоненту, нормальную к плоскости дефектов упаковки. При беспорядочном распределении таких объектов в формулу (9.4.4) следует подставить выражение

$$\overline{\mathcal{R}} = 3 \int_0^{\pi/2} \mathcal{R}(\chi) \cos^2 \chi \sin \chi d\chi. \quad (9.4.21)$$

Изложенные соображения показывают, что вычисление сопротивления, обусловленного анизотропными рассеивателями в твердом теле, в принципе не вызывает затруднений. Однако надежные расчеты основных длин рассеяния и коэффициентов отражения столь редки, что эти формулы еще почти не использовались.

§ 5. Сопротивление, связанное с рассеянием на фононах (решеточное сопротивление). Теория Блоха

Как мы отметили в § 1 настоящей главы и предполагали в последующих параграфах, рассеяние электронов колебаниями решетки вносит существенный вклад в электросопротивление металла. При высоких температурах можно дать удовлетворительное объяснение этого эффекта с помощью модели Эйнштейна, в которой каждый атом колеблется независимо от всех остальных (Мотт и Джонс [467], Джонс [301]). При низких температурах имеет место характерный эффект, связанный с корреляцией движений соседних ионов, в результате чего сопротивление убывает очень быстро и правильные результаты можно получить только с помощью фоновой картины колебаний решетки. Таким образом, следует исходить из теории взаимодействия электронов с фононами, изложенной в гл. V.

Основой теории являются процессы столкновений вида $\mathbf{k} + \mathbf{q} \rightleftharpoons \mathbf{k}'$, приводящие к обмену энергией и квазимпульсом между электронной и фоновой системами. Эти процессы влияют на функцию распределения электронов, фигурирующую в кинетическом уравнении. Например, к каноническому уравнению (7.7.3) следует добавить члены вида

$$f_{\mathbf{k}}|_{\text{столкн.}} = \frac{1}{kT} \iint \{\Phi_{\mathbf{k}} + \Phi_{\mathbf{q}} - \Phi_{\mathbf{k}'}\} \mathcal{P}_{\mathbf{k}, \mathbf{q}}^{\mathbf{k}'} d\mathbf{k}' d\mathbf{q} + \\ + \frac{1}{kT} \iint \{\Phi_{\mathbf{k}} - \Phi_{\mathbf{q}} - \Phi_{\mathbf{k}'}\} \mathcal{P}_{\mathbf{k}}^{\mathbf{q}, \mathbf{k}'} d\mathbf{k}' d\mathbf{q}, \quad (9.5.1)$$

отражающие зависимость функции $f_{\mathbf{k}}$ от степени заполнения других электронных состояний $\Phi_{\mathbf{k}'}$ и от функции распределения фононов $\Phi_{\mathbf{q}}$. Мы должны были записать два члена по отдельности, поскольку с точки зрения электрона в состоянии $\mathbf{k}$ элементарные акты, сопровождающиеся рождением и уничтожением фонона, существенно различны. Вероятность перехода $\mathcal{P}_{\mathbf{k}, \mathbf{q}}^{\mathbf{k}'}$ имеет специальный вид из-за сохранения волнового вектора (по модулю g) и сохранения энергии при этих процессах. Тем не менее нам предстоит решить интегральное уравнение, гораздо более сложное, чем, скажем, уравнение (7.4.1), поскольку интеграл включает эффекты от электронов всевозможных энергий или по крайней мере энергий, отличающихся от $\mathcal{E}_{\mathbf{k}}$ на величину энергии фонона $\hbar\nu$. Задача не допускает точного аналитического решения, и мы должны прибегнуть к приближениям. Фактически формулы, с которыми можно работать, были получены только вариационным методом.

Здесь можно заметить, что кинетическое уравнение для электронов содержит функцию распределения фононов $\Phi_{\mathbf{q}}$, но не определяет ее. Определяется же она своим собственным уравнением, в котором фигурируют вероятности различных процессов релаксации. Здесь мы примем без доказательства, что

$$\Phi_{\mathbf{q}} = 0. \quad (9.5.2)$$

Это есть *предположение Блоха*: систему фононов можно считать находящейся в тепловом равновесии. В § 13 настоящей главы мы рассмотрим, какая ошибка вносится при таком допущении.

Без дальнейших затруднений можно определить скорость генерации энтропии, связанную с выражением (9.5.1), и выписать вариационное выражение для электросопротивления. Именно

$$\rho_L = \frac{\frac{1}{kT} \iiint \{\Phi_{\mathbf{k}} - \Phi_{\mathbf{k}'}\}^2 \mathcal{P}_{\mathbf{k}, \mathbf{q}}^{\mathbf{k}'} d\mathbf{k} d\mathbf{k}' d\mathbf{q}}{\left| \int e v_{\mathbf{k}} \Phi_{\mathbf{k}} \frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial \mathcal{E}_{\mathbf{k}}} d\mathbf{k} \right|^2}. \quad (9.5.3)$$

Отметим, что оба члена в правой части (9.5.1) дают в интеграл вклад одного типа, поэтому их не стоит рассматривать по отдельности. Процессы поглощения фонона $\mathbf{q}$ — это обращенные во времени процессы его рождения.

По существу, мы уже получили указанную ранее формулу (8.9.7). В качестве первого приближения возьмем стандартную пробную функцию

$$\Phi_{\mathbf{k}} = \mathbf{k} \cdot \mathbf{u}. \quad (9.5.4)$$

Согласно равенству (7.9.5), знаменатель имеет вид

$$\left| \int e \mathbf{v}_{\mathbf{k}} (\mathbf{k} \cdot \mathbf{u}) \frac{\partial f_{\mathbf{k}}^0}{\partial \mathcal{E}_{\mathbf{k}}} d\mathbf{k} \right|^2 = \left(\frac{e \mathcal{R} \mathcal{C}}{12 \pi^3 \hbar} \right)^2, \quad (9.5.5)$$

и мы сосредоточим внимание на числителе.

Для вероятности перехода под влиянием взаимодействия электронов с фононами теория возмущений дает, согласно (3.1.2) и (5.3.5),

$$\mathcal{P}_{\mathbf{k}, \mathbf{q}}^{\mathbf{k}'} = \left(\frac{\pi}{m N v} \right) \delta_{\mathbf{g}, \mathbf{k}' - \mathbf{k} - \mathbf{q}} |\mathcal{I}_{\mathbf{q}, p}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')|^2 \mathcal{O}(\mathcal{E}_{\mathbf{k}} + \hbar v - \mathcal{E}_{\mathbf{k}'} n_{\mathbf{q}}^0 f_{\mathbf{k}}^0 (1 - f_{\mathbf{k}'}^0)). \quad (9.5.6)$$

Функция $\mathcal{O}(\Delta \mathcal{E})$ имеет дельтообразный вид и отражает факт сохранения энергии. Различные механизмы электрон-фононного рассеяния приводят к тому или иному виду функции $\mathcal{I}_{\mathbf{q}, p}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$, которую можно вычислить с помощью любой из формул (5.4.12), (5.5.8), (5.6.13) или (5.7.13) — это дело вкуса. Для продольных фононов всегда

$$\mathcal{I}_{\mathbf{q}, p}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = e_{\mathbf{q}, p}(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathcal{Z}(|\mathbf{k}' - \mathbf{k}|), \quad (9.5.7)$$

где $e_{\mathbf{q}, p}$ — вектор поляризации фонона, а $\mathcal{Z}(K)$ — величина (размерности энергии), зависящая от абсолютной величины вектора рассеяния

$$\mathbf{K} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}. \quad (9.5.8)$$

В итоге для вариационного интеграла $\langle \Phi, P \Phi \rangle$ получаем

$$\frac{\pi}{kT} \iiint \frac{(\mathbf{K} \cdot \mathbf{u})^2 (\mathbf{K} \cdot \mathbf{e})^2 \mathcal{Z}^2(K)}{m N v} f_{\mathbf{k}}^0 (1 - f_{\mathbf{k}'}^0) \times \\ \times n_{\mathbf{q}}^0 \mathcal{O}(\mathcal{E}_{\mathbf{k}} + \hbar v - \mathcal{E}_{\mathbf{k}'}) \delta_{\mathbf{g}, \mathbf{k}' - \mathbf{k} - \mathbf{q}} d\mathbf{k} d\mathbf{k}' d\mathbf{q}. \quad (9.5.9)$$

Интегрирование выполняется следующим образом. Во-первых, посредством интегрирования по $\mathbf{q}$ исключается δ -функция. Это дает условие, которому должны удовлетворять векторы $\mathbf{q}$ и $\mathbf{g}$ при дальнейших интегрированиях:

$$\mathbf{g} + \mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}. \quad (9.5.10)$$

При заданных векторах $\mathbf{k}$ и $\mathbf{k}'$ равенство (9.5.10) определяет лишь одну пару значений $\mathbf{q}$ и $\mathbf{g}$, поскольку, по определению, вектор $\mathbf{q}$ должен лежать в пределах одной зоны Бриллюэна (фиг. 112).

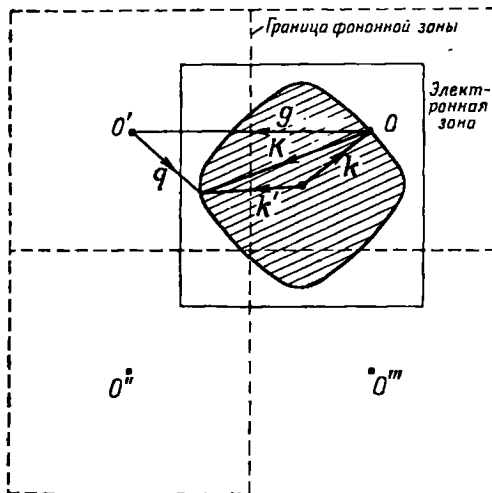
Далее, исключим условие сохранения энергии, проинтегрировав по абсолютной величине вектора $\mathbf{k}'$. Как обычно,

$$\int \mathcal{O}(\mathcal{E}_{\mathbf{k}} + \hbar v - \mathcal{E}_{\mathbf{k}'}) d\mathbf{k}' = \frac{1}{8\pi^3} \iint \mathcal{O}(\mathcal{E}_{\mathbf{k}} + \hbar v - \mathcal{E}_{\mathbf{k}'}) \times \\ \times \frac{d\mathcal{E}_{\mathbf{k}'}}{\hbar v_{\mathbf{k}'}} d\mathcal{S}' = \frac{1}{8\pi^3 \hbar} \int \frac{d\mathcal{S}'}{v_{\mathbf{k}'}}. \quad (9.5.11)$$

Последний интеграл здесь берется по поверхности Ферми. При этом преобразовании опущен член, происходящий от дифференцирования $\hbar v$ по $\mathbf{k}'$. Он мал — порядка отношения скорости звука к скорости электрона на поверхности Ферми, — и мы вправе им пренебречь. Далее, условие сохранения энергии дает

$$\mathcal{E}_{\mathbf{k}} + \hbar v = \mathcal{E}_{\mathbf{k}'}. \quad (9.5.12)$$

При заданном векторе $\mathbf{k}$ и направлении $\mathbf{k}'$ равенство (9.5.12) совместно с (9.5.10) определяет абсолютную величину вектора $\mathbf{k}'$. В § 10 гл. VIII



Ф и г. 112. Геометрия рассеяния электрона на фононе.

Видно, что любой паре векторов $\mathbf{k}$ и $\mathbf{k}'$ однозначно соответствует определенное значение q в той или иной фононной зоне Бриллюэна.

мы видели, что условиям сохранения можно удовлетворить при достаточно больших k — именно в металле k должно быть больше $q/2$ (Зондгеймер [623]). Это означает, что для осуществления всех мыслимых процессов рассеяния радиус сферы Ферми должен быть больше примерно половины дебаевского волнового числа. В противном случае некоторые процессы рассеяния на большие углы могут оказаться невозможными. При концентрации свободных электронов больше, примерно, $1/4$ на атом никаких трудностей не возникает.

Интеграл (9.5.9) фактически содержит еще одну δ -функцию. Очевидно, энергия фонона не может превышать $k\Theta$, где Θ — температура Дебая. В то же время энергия электрона — порядка нескольких электронвольт. Это означает, что концы векторов $\mathbf{k}$ и $\mathbf{k}'$ лежат вблизи одной и той же поверхности постоянной энергии, так что функция $f_{\mathbf{k}'}$ мало отличается от $f_{\mathbf{k}}$. Множитель $f_{\mathbf{k}}^0 (1 - f_{\mathbf{k}}^0)$, следовательно, очень похож на $f_{\mathbf{k}}^0 (1 - f_{\mathbf{k}}^0)$, который отличен от нуля лишь вблизи поверхности Ферми. По этой причине мы можем считать $\mathbf{k}$ и $\mathbf{k}'$ векторами на поверхности Ферми. Прочие переменные в подынтегральном выражении, K и v , зависят только от направления этих векторов: равенства (9.5.8) и (9.5.10) определяют q и, следовательно, v . От множителя $f_{\mathbf{k}}^0 (1 - f_{\mathbf{k}}^0)$ можно избавиться, интегрируя

по энергии $\mathcal{E}_k$ (вместо абсолютной величины k); это дает

$$\begin{aligned} \int f_k^0 (1 - f_{k'}^0) dk &= \frac{1}{4\pi^3} \int \int \frac{1}{(e^{(\mathcal{E}_k - \zeta)/kT} + 1) (1 + e^{-(\mathcal{E}_k + \hbar\nu - \zeta)/kT})} \frac{d\mathcal{E}}{\hbar\nu} d\mathcal{E}_k = \\ &= \frac{kT}{4\pi^3} \int \frac{d\mathcal{E}}{\hbar\nu} \int \frac{d\eta}{(e^\eta + 1) (1 + e^{-(\eta + z)})} = \frac{kT}{4\pi^3} \frac{z}{(1 - e^{-z})} \int \frac{d\mathcal{E}}{\hbar\nu}, \end{aligned} \quad (9.5.13)$$

где $z = \hbar\nu/kT$. Интегрирование по $\eta = (\mathcal{E}_k - \zeta)/kT$ выполняется элементарно, если в качестве пределов выбрать $-\infty$ и ∞ . Отметим, что плотность электронных состояний в k -пространстве, соответствующая обему ориентациям электронного спина, равна $1/(4\pi^3)$; в равенстве (9.5.11) фигурировала половина этой плотности, поскольку обычно электрон рассеивается без переворота спина.

Комбинируя все эти результаты и принимая во внимание, что функция n_q^0 описывает просто распределение Бозе—Эйнштейна (1.9.1), мы получаем, согласно (9.5.3) и (9.5.5),

$$\rho_L = \frac{9\pi\hbar}{2e^2 m N k T} \frac{1}{\mathfrak{K}^2 \mathcal{E}^2} \iint \frac{(K \cdot u)^2 (K \cdot e)^2 \mathcal{G}^2(K)}{(1 - e^{-\hbar\nu/kT}) (e^{\hbar\nu/kT} - 1)} \frac{d\mathcal{E}}{v} \frac{d\mathcal{E}'}{v'}. \quad (9.5.14)$$

Это, по-видимому, максимум того, что можно получить в общем виде. В ходе вычислений не делалось никаких предположений о форме поверхности Ферми, о том, касается ли она границ зоны Бриллюэна, о виде матричных элементов рассеяния, равно как и о том, рассматриваются ли N -или U -процессы. Можно также убедиться, что вид пробной функции (9.5.4) не играет большой роли: любая другая пробная функция даст интеграл, по существу, по тем же переменным.

Нас интересуют в основном два вопроса: как зависит сопротивление от температуры и какие свойства металла определяют величину ρ_L ? Для ответа на первый из них рассмотрим простейший возможный случай: одновалентный металл со сферической поверхностью Ферми. Кубическая симметрия решетки позволяет заменить выражение $(K \cdot u)^2$ на $K^2/3$ —среднее значение по всем ориентациям вектора u относительно электронных волновых векторов. Положим также

$$(K \cdot e)^2 = K^2. \quad (9.5.15)$$

Это оправдано для N -процессов, когда рассеяние в основном связано с продольными волнами решетки, а вектор e параллелен вектору q , который в этом случае равен K (см. фиг. 113). Для процессов переброса приближение (9.5.15) менее оправдано, хотя оно было бы справедливо, если бы все волны решетки распространялись с одной и той же скоростью: тогда можно было бы построить линейную комбинацию продольных и поперечных волн с волновым вектором q и частотой ν так, чтобы вектор e был параллелен K .

Для N -процессов $K = q$. Интегрирования по всем возможным направлениям k и k' выполняются тривиально, за исключением интегрирования по углу θ . Мы имеем

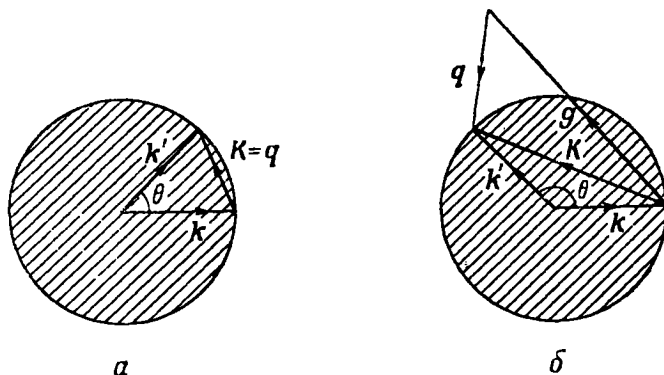
$$\begin{aligned} K^2 &= q^2 = 2\mathfrak{K}^2 (1 - \cos \theta), \\ K dK &= \mathfrak{K}^2 \sin \theta d\theta, \end{aligned} \quad (9.5.16)$$

откуда

$$\rho_N = \frac{3\pi\hbar}{4e^2 m N k T \mathfrak{K}^4 r_F^3} \int_0^{\Omega} \frac{q^5 \mathcal{G}^2(q) dq}{(1 - e^{-\hbar\nu/kT}) (e^{\hbar\nu/kT} - 1)}. \quad (9.5.17)$$

Верхний предел, естественно, определяется наибольшим возможным значением K , или, что то же самое, q , равным дебаевскому волновому числу Ω .

Вклад от процессов переброса имеет более сложный вид, однако пренебречь им нельзя. Поскольку расположение точек обратной решетки не обладает сферической симметрией, простую аналитическую формулу можно получить, лишь вводя некоторые аппроксимации. Следуя работе [686],



Ф и г. 113. Процессы рассеяния в случае сферической поверхности Ферми.

a — нормальные процессы; b — процессы переброса.

рассмотрим геометрические соотношения для типичного процесса переброса. Волновой вектор электрона лежит на сфере данного радиуса $\mathfrak{R}$. Чтобы получить волновой вектор фонона q , нужно сначала сложить с k вектор обратной решетки g так, чтобы подойти возможно ближе к точке, где кончается вектор k' . В интеграле (9.5.14) производится усреднение по $\mathfrak{S}$ и $\mathfrak{S}'$, т. е. по всем ориентациям векторов k и k' при фиксированном g . Почти так же удобно усреднять по всем направлениям вектора g при заданных k и k' , а затем изменять ориентацию k' относительно k . Пусть ψ — угол между векторами K и g :

$$q^2 = K^2 + g^2 - 2Kg \cos \psi. \quad (9.5.18)$$

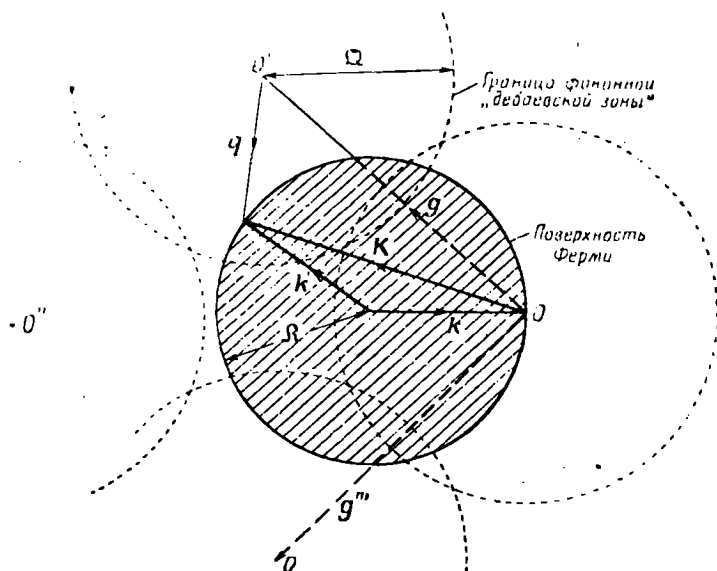
Тогда усреднение по ψ сводится к интегрированию по всем допустимым значениям q — абсолютной величины волнового вектора фонона. Поскольку вектор K и угол между векторами k и k' по-прежнему связаны соотношением (9.5.16), можно усреднить по их относительным ориентациям, снова выбрав K в качестве переменной интегрирования. В итоге вклад от процессов переброса есть

$$P_U \approx \frac{3\pi\hbar}{4e^2 m N k T \mathfrak{R}^4 v_F^2} \frac{1}{2g} \iint \frac{K^4 \mathcal{G}^2(K) dK q dq}{(1 - e^{-\hbar v / kT}) (e^{\hbar v / kT} - 1)}. \quad (9.5.19)$$

Переход от (9.5.14) к (9.5.19) был нестрогим, поскольку в интеграле были отброшены сложные геометрические весовые функции порядка единицы. Другая возникающая здесь задача состоит в определении пределов интегрирования. Если зафиксировать сначала величину q (что благодаря наличию функций Бозе — Эйнштейна сделать легче всего) и проинтегрировать по K , то K может принимать все значения между $g - q$ (когда векторы K , g и $-q$ направлены вдоль одной прямой) и $2\mathfrak{R}$ — диаметром сферы Ферми. Единственное естественное ограничение, накладываемое на q , состоит в том, чтобы этот вектор лежал внутри зоны, т. е. — в деба-

евской модели — внутри сферы радиуса Ω . Очевидно, q не может быть меньше $g - 2\mathfrak{R}$, поскольку иначе величина K превысит верхнее предельное значение $2\mathfrak{R}$.

Следует позаботиться, чтобы эти пределы не ограничивали искусственно интервал возможных направлений $\mathbf{g}$. Конец вектора $\mathbf{g}$, изображенного на фиг. 114, — это лишь одна из возможных точек обратной решетки, любая из которых может лежать вблизи конца вектора $\mathbf{K}$, так чтобы



Ф и г. 114. Геометрия электронно-фононных процессов переброса в дебаевском приближении.

их соединял допустимый вектор $\mathbf{q}$. Данные пределы $\mathbf{q}$ относятся только к одной из этих точек. Очевидно, для вычисления среднего по всем ориентациям $\mathbf{k}$ и $\mathbf{k}'$ нужно еще умножить на число эквивалентных ближайших соседей — координационное число обратной решетки z' . При этом мы можем дважды считать объемы, принадлежащие одновременно двум перекрывающимся сферам. В силу определения дебаевской сферы они должны скомпенсироваться объемами, которые вообще не попадают в сферы и потому не принимаются в расчет при усреднении.

Подставляя в (9.5.19) пределы интегрирования, получаем

$$\rho_U = \frac{3\pi\hbar}{4e^2 m N k T \mathfrak{R}^4 v_F^2} \int_{g-2\mathfrak{R}}^{\Omega} \frac{q}{(1 - e^{-\hbar v/kT})(e^{\hbar v/kT} - 1)} \times \\ \times \left[\frac{z'}{2g} \int_{g-q}^{2\mathfrak{R}} K^4 \mathcal{C}^2(K) dK \right] dq. \quad (9.5.20)$$

Вместо интеграла по K удобно ввести функцию, равную

$$\mathcal{C}_U^2(q) \equiv \frac{z'}{2gq^4} \int_{g-q}^{2\mathfrak{R}} K^4 \mathcal{C}^2(K) dK \quad (9.5.21)$$

при $q > g - 2\mathfrak{R}$ и равную нулю в противном случае. Тогда полное

сопротивление можно переписать в более простом виде

$$\rho_L = \frac{3\pi\hbar}{4e^2 m N k T \mathfrak{R}^4 v_F^2} \int_0^{\Omega} \frac{q^5 [\mathcal{E}(q) + \mathcal{E}_U^2(q)] dq}{(1 - e^{-\hbar v/kT})(e^{\hbar v/kT} - 1)}, \quad (9.5.22)$$

алгебраически очень похожем на (9.5.17).

Чтобы пойти дальше, нужно задаться определенным видом функции $\mathcal{E}(K)$. Для этого можно воспользоваться любой из моделей гл. V, только нам придется иметь дело с утомительным численным интегрированием. Примем для простоты концепцию «деформируемого потенциала деформации», обсуждавшуюся в § 6 гл. V. Согласно ей, в силу (5.6.15), (5.6.22) и (9.5.7)

$$\begin{aligned} \mathcal{E}(K) &= \mathcal{E}(0) = \frac{n}{\mathcal{N}(\mathcal{E}_F)} && \text{для } N\text{-процессов,} \\ \mathcal{E}(K) &= 0 && \text{для } U\text{-процессов.} \end{aligned} \quad (9.5.23)$$

Вклад U -процессов в правую часть (9.5.22) равен нулю, а константу $\mathcal{E}(0)$ можно вынести за знак интеграла. Для спектра фононов мы воспользуемся, конечно, дебаевской моделью с температурным параметром Θ . Тогда

$$\begin{aligned} \rho_L &= \frac{3\pi\hbar}{4e^2 m N k T \mathfrak{R}^4 v_F^2} \mathcal{E}^2(0) \int_0^{\Omega} \frac{q^5 dq}{(1 - e^{-q\Theta/\Omega T})(e^{q\Theta/\Omega T} - 1)} = \\ &= \frac{3\pi\hbar}{4e^2 m N k T \mathfrak{R}^4 v_F^2} \mathcal{E}^2(0) \frac{\Omega^5 T^6}{\Theta^6} \int_0^{\Theta/T} \frac{z^5 dz}{(e^z - 1)(1 - e^{-z})} = \\ &= \frac{3\pi\hbar \Omega^6 \mathcal{E}^2(0)}{4e^2 m N k \Theta \mathfrak{R}^4 v_F^2} \left(\frac{T}{\Theta}\right)^5 \mathcal{Y}_5\left(\frac{\Theta}{T}\right), \end{aligned} \quad (9.5.24)$$

где $\mathcal{Y}_5(z)$ принадлежит к числу дебаевских интегралов, определенных равенством (1.11.8).

Интересуясь только температурной зависимостью удельного сопротивления, можно переписать формулу (9.5.24) в виде

$$\rho_L = 4 \left(\frac{T}{\Theta}\right)^5 \mathcal{Y}_5\left(\frac{\Theta}{T}\right) \rho_{\Theta}, \quad (9.5.25)$$

где ρ_{Θ} — константа, определяемая предыдущим равенством. По существу, это есть знаменитая *формула Блоха* [70], очень хорошо описывающая температурную зависимость решеточного сопротивления чистого металла.

При высоких температурах функция $\mathcal{Y}_5$ ведет себя, как

$$\int_0^{\Theta/T} z^5 dz = \frac{1}{T} \left(\frac{\Theta}{T}\right)^4; \quad (9.5.26)$$

тогда

$$\rho_L \sim \frac{T}{\Theta} \rho_{\Theta} \quad \text{при } T \gg \Theta. \quad (9.5.27)$$

Это есть результат (9.1.1): сопротивление пропорционально среднему квадрату амплитуды теплового смещения атомов из положений равновесия, который в свою очередь пропорционален абсолютной температуре.

С другой стороны, при низких температурах верхний предел интеграла практически бесконечен, и функция $\mathcal{Y}_5$ стремится к определенному пределу

$$\mathcal{Y}_5(\infty) = 5! \zeta(5) = 124,4. \quad (9.5.28)$$

Удельное сопротивление в этом случае пропорционально пятой степени температуры и, следовательно, падает гораздо быстрее, чем при высоких температурах, как и указано в формуле (9.1.2):

$$\rho_L \sim 497,6 \left(\frac{T}{\Theta}\right)^5 \rho_{\Theta}. \quad (9.5.29)$$

Этот закон возникает в результате взаимодействия следующих факторов. Хотя, согласно закону Дебая, полная плотность фононов при низких температурах пропорциональна T^3 , число фононов, способных принять участие в рассеянии данного электрона, ограничивается законами сохранения энергии и импульса. Играть роль только фононы с волновыми векторами на данной поверхности в $\mathbf{q}$ -пространстве, и число их пропорционально T^2 . С другой стороны, матричный элемент энергии взаимодействия [ср. (9.5.6) и (9.5.7)] пропорционален $q/v^{1/2}$. Будучи возведен в квадрат, он дает в качестве множителя среднее значение q , пропорциональное T . Наконец, каждый фонон имеет малый импульс, в среднем пропорциональный T , так что в результате каждого акта рассеяния направление электрона может меняться лишь на малый угол — порядка $q/\mathcal{R}$. Но, по определению времени релаксации (7.4.4), эффективность рассеяния пропорциональна *квадрату* угла рассеяния, если он мал. Отсюда возникает еще один множитель T^2 . Таким образом, окончательный результат пропорционален T^5 . Это такой же характерный квантовый эффект, как и кубичный закон Дебая, T^3 , для удельной теплоемкости.

Между областью высоких и низких температур выражение (9.5.25) изображается плавной кривой, которую легко построить. Как показал Грюнайзен [221], экспериментальные данные для большого числа металлов очень хорошо ложатся на эту кривую (фиг. 115). Единственные параметры, которые ее характеризуют, — это Θ_D и Θ . Второй из них можно найти, сравнивая с помощью формул (9.5.27) и (9.5.29) удельные сопротивления ρ_1 и ρ_2 при высокой (T_1) и низкой (T_2) температурах

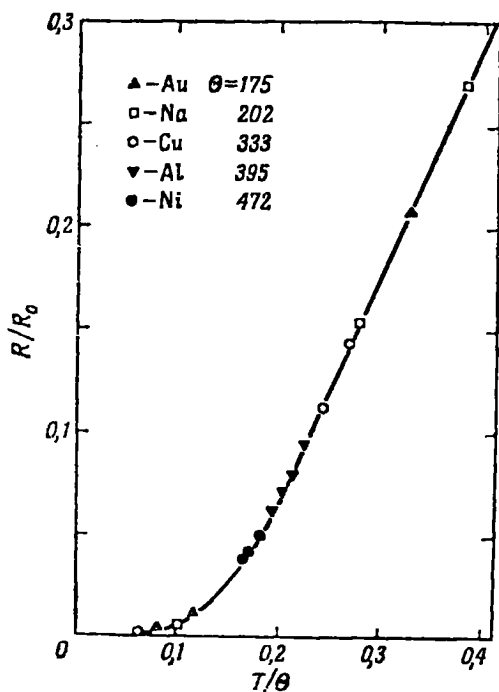
$$\frac{\rho_1}{\rho_2} = 497,6 \left(\frac{T_2}{\Theta}\right)^4 \frac{T_2}{T_1}. \quad (9.5.30)$$

Определяемый таким путем параметр мы обозначим через Θ_R (табл. 20). Он довольно хорошо совпадает со значениями температуры Дебая Θ_D , полученными из измерений удельной теплоемкости.

§ 6. Температурная зависимость решеточного сопротивления: поправки к формуле Блоха

Развитая Блохом теория удельного сопротивления очень похожа на дебаевскую теорию удельной теплоемкости. Она дает весьма хорошее качественное, а в первом приближении и количественное описание явления. Однако при детальном рассмотрении обнаруживаются некоторые расхождения с опытом, которые можно понять, лишь исследовав предположения, лежащие в основе вывода формулы Блоха.

Одну ошибку следует исправить с самого начала. Очевидно, теория построена для металла постоянного объема, в то время как измерения производятся при постоянном давлении. Если известен коэффициент



Ф и г. 115. Сравнение формулы Грюнайзена — Блоха с экспериментальными данными по удельному сопротивлению металлов (Майснер [443]).

Таблица 20

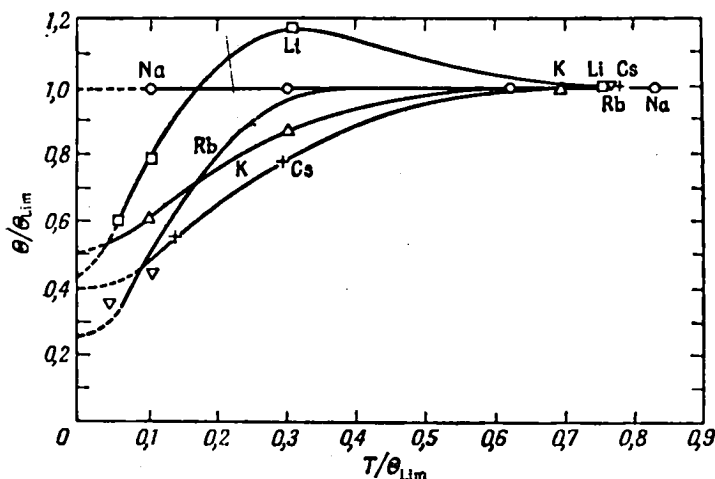
Значение Θ для некоторых металлов, согласно таблицам, приведенным в различных статьях в *Handbuch der Physik*

Ссылки: Б — Блэкмен [62], Г — Герритсен [203], M_1 — Макдональд [420], табл. 4, M_2 — Макдональд [420], табл. 5, К — Клеменс [340].

	Θ_D				Θ_R			
	Б	Г	M_1	К	Г	M_1	M_2	К
Li	430	363	—	350	363	—	330	260
Na	160	160	159	150	202	202	180	200
K	99	100	—	100	163	—	114	70
Rb	—	68	—	60	175	—	65	50
Cs	—	54	—	25 (?)	—	—	45	25
Cu	310	335	315—330	315	—	333	320	330
Ag	220	210	210—225	215	—	223	200	220
Au	185	165	163—186	170	—	175	200	170
Be	—	1160	—	—	652	—	—	—
Ca	230	219	—	—	150	—	—	—
Sr	—	148	—	—	100	—	—	—
Ba	—	133	—	—	100	—	—	—
Al	380	419	390	—	—	395	—	—
Pb	86	90	82—88	—	—	86	—	—
W	315	380	305—337	—	—	333	—	—
Ta	—	247	245	—	—	228	—	—

изменения удельного сопротивления с давлением, то соответствующие поправки легко найти (см. § 15 настоящей главы). Этот вопрос обсуждался Мейкснером [445].

Посмотрим теперь, насколько точно выполняется функциональное соотношение (9.5.25). Келли и Макдональд [323, 324] проанализировали данные для щелочных металлов и вычислили значения Θ_R , при которых закон Блоха — Грюнайзена (9.5.25) при каждой температуре дает для удельного сопротивления значения, совпадающие с экспериментальными. Оказалось, что величина Θ_R существенно зависит от T (фиг. 116). Здесь этот эффект гораздо сильнее, чем для Θ_D (см. фиг. 18).



Ф и г. 116. Зависимость Θ_R от температуры (Макдональд [420]).

Это обусловлено несколькими причинами. При решении кинетического уравнения мы воспользовались простейшей пробной функцией. Это не точное решение, и следует найти высшие приближения, например, с помощью рядов вида

$$\Phi_k = c(\mathcal{E}_k) \mathbf{k} \cdot \mathbf{u} = \sum_n \eta_n (\mathcal{E}_k - \zeta)^n \mathbf{k} \cdot \mathbf{u}. \quad (9.6.1)$$

Соответствующие вычисления (Колер [351], Зондгеймер [620]) были фактически первым применением вариационного метода и дали быстро сходящуюся последовательность оценок для проводимости. Оказалось, что для T/Θ около 0,1 удельное сопротивление процентов на 10 меньше величины, определяемой первым приближением, но при высоких и при низких температурах поправка пренебрежимо мала. С помощью того же метода Зондгеймер рассчитал также отклонения от правила Маттиссена в случаях, когда имеет место рассеяние как на примеси, так и на фононах. Отклонения по-прежнему малы — не более 1% — от самого остаточного сопротивления.]

Заметим, что все эти вычисления основаны на интегральном уравнении Блоха для функции $c(\mathcal{E}_k)$, входящей в формулу (9.6.1). Это уравнение получается, если подставить Φ_k в форме (9.6.1) в кинетическое уравнение, а затем проинтегрировать по всем направлениям вектора $\mathbf{k}$. Хотя в итоге получается интегральное уравнение для функции только от одной переменной $\mathcal{E}_k$, все же оно довольно сложно и не допускает прямого решения. Но если уж пользоваться вариационным методом, то гораздо

легче применить его к исходному кинетическому уравнению и полностью использовать естественные свойства симметрии, которыми обладает фигурирующая в ядре интегрального уравнения вероятность рассеяния. При любом способе решения задачи приходится вычислять интегралы типа (9.5.9); при этом удобно по возможности свободно распоряжаться порядком интегрирования по различным фоновым и электронным переменным.

Более существенный источник ошибок связан с предположением (9.5.23) о виде матричного элемента электрон-фоонного взаимодействия. Основной недостаток этой формулы, принятой Блохом в качестве простейшего приемлемого представления сложной зависимости, состоит в том, что она не учитывает процессов переброса. Рассматривая электрон-фоонное взаимодействие в гл. V, мы видели, что это не может быть оправдано и что матричный элемент, или, вернее, функция $\mathcal{E}(K)$, сильно зависит от K из-за интерференционного множителя типа, скажем, (5.4.20). Мы могли бы подставить в правую часть (9.5.22) более реалистическую функцию $\mathcal{E}(K)$, заплатив за это необходимостью проделать трудоемкие численные расчеты. Такие расчеты и были проделаны на основе формулы Бардина (5.7.13) (Займан [686]). Результат оказался не очень удивительным. Выражение для сопротивления ρ_L получилось весьма похожим на функцию Блоха — Грюнайзена (9.5.25). Только кажущееся значение Θ {т. е., например, параметр Θ_R , получающийся из сравнения левой части (9.5.30) с теоретической кривой для ρ_L }, несколько меньше температуры Дебая, использованной в расчете для связи между частотой и волновым числом фоона. Все дело в том, что главную роль в формуле (9.5.22) играют функции Бозе — Эйнштейна, поэтому выражение такого типа всегда — при любом виде функции $\mathcal{E}^2(q) + \mathcal{E}_U^2(q)$ — пропорционально T при высоких температурах и T^5 при низких. Как впервые отметил Грюнайзен, интеграл попросту дает плавную интерполяцию между этими двумя предельными случаями.

Остается еще одна трудность (Пайерлс [509]). Вклад от процессов переброса определяется функцией (9.5.21), которая равна нулю при

$$q < q_0 = g - 2\mathfrak{K}. \quad (9.6.2)$$

Поскольку поверхность Ферми не касается границы зоны, то это означает, что существует наименьшее значение волнового вектора фоона, способного участвовать в процессе переброса. Проще всего это усмотреть на зонной схеме фиг. 117, где q_0 изображает кратчайшее расстояние между поверхностью Ферми и ее изображением. Однако при самых низких температурах такие фооны заморожены, и число их пропорционально

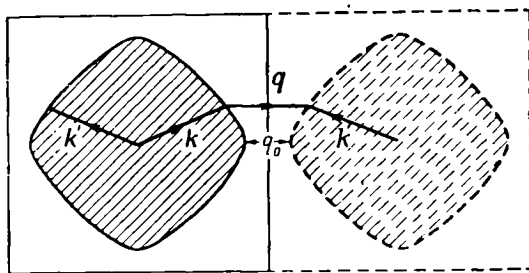
$$n_q^0 \sim \exp\left(-\frac{\hbar v}{kT}\right). \quad (9.6.3)$$

Поэтому, как и в теории решеточной теплопроводности, следует ожидать зависимости вида

$$\rho_U \sim \exp\left(-\frac{\Theta}{\beta T}\right), \quad (9.6.4)$$

где $\beta = \mathfrak{Q}/q_0$. Как можно показать, в объемноцентрированной кубической решетке со сферической поверхностью Ферми $\beta \approx 7$. Следует ожидать, что в этом случае вклад процессов переброса в удельное сопротивление (возможно, составляющий не менее половины полного) довольно быстро исчезает при температурах, меньших, скажем, $\Theta/10$.

Отсутствие прямых экспериментальных подтверждений этого (Уайт [659]), вероятно, связано с рядом причин. Интеграл, определяющий значение ρ_U , может замаскировать экспоненциальный множитель. К тому же, в то время как ρ_U в этой области убывает, величина ρ_N возрастает по сравнению с формулой Блоха, так что сумма $\rho_U + \rho_N$ не обнаруживает значительного расхождения с последней. Бейлин и Брукс (не опубликовано) заметили, что в щелочных металлах направление q_0 , будучи параллельно вектору обратной решетки, вместе с тем совпадает с направлением,



Ф и г. 117. Наименьшее волновое число фоонов, участвующих в процессах переброса.

вдоль которого скорость звука у поперечно поляризованных волн особенно мала. Если последние рассеивают электроны, то вклад от процессов переброса играет роль вплоть до гораздо меньших температур, чем это следует из формулы (9.6.4). В благородных металлах, вероятно, поверхность Ферми касается границы зоны, и подобный эффект вообще не имеет места.

Изложенное выше позволяет заключить, что наблюдаемое значение Θ_R не имеет большого смысла. Если верить теории Блоха, то следует считать, что электроны рассеиваются лишь продольными фоонами, и тогда в формуле (9.5.24) должна фигурировать величина Θ_L — температура Дебая для одних только продольных фоонов. Блэкмен [61] отметил, что обычно она гораздо больше, чем Θ_D , хотя точное значение ее зависит от способа усреднения по всем направлениям вектора q . С другой стороны, мы предполагаем теперь наличие сильного рассеяния поперечными фоонами, особенно при процессах переброса, а это должно уменьшить кажущееся значение Θ_R . Поскольку Θ_R обычно больше Θ_D , можно думать, что продольные фооны сильнее рассеивают электроны, чем поперечные, но полное рассмотрение этого вопроса, очевидно, связано с крайними трудностями. Для надежного расчета нужно было бы знать весь спектр фоонов, все поляризации, вид матричных элементов энергии взаимодействия и, наконец, форму поверхности Ферми. Близость значений Θ_R и Θ_D в благородных металлах, возможно, свидетельствует о том, что вследствие большой анизотропии поверхности Ферми сдвиговые волны в этих веществах более эффективны.

§ 7. Величина решеточного сопротивления

До сих пор ничего не говорилось о величине решеточного сопротивления и о том, насколько она соответствует теории. Выписав различные подробные формулы для ρ_L , нужно попытаться понять, какие числа следует подставлять в них. Мы рассмотрим лишь предельный случай высоких температур, когда $\rho_L \sim T$.

Наиболее детальные предсказания содержатся в формуле Блоха (9.5.24), которую с помощью равенства (2.11.8) можно записать в виде

$$\rho_L = \frac{3\pi\hbar\Omega^2}{16e^2mNk\Theta\mathcal{R}_F^4v_F^2} \left[\frac{n}{\mathcal{N}(\mathcal{E}_F)} \right]^2 \frac{T}{\Theta} = \frac{\pi^3\hbar^3\mathcal{R}T}{4e^2\pi k\Theta^3n_a}, \quad (9.7.1)$$

или

$$\rho_L = \frac{\hbar\mathcal{R}}{pe^2} \frac{(6\pi^2)^{1/2}\pi}{48} \frac{kT}{ms^2/2} \frac{1}{a}. \quad (9.7.2)$$

Здесь скорость звука s соответствует данной температуре Дебая. Формула (9.7.2) по виду напоминает кинетическую формулу (7.1.12), и определенная отсюда длина свободного пробега есть

$$\Lambda \sim 4 \frac{ms^2/2}{kT} a. \quad (9.7.3)$$

Таким образом, рассеивающая способность атома твердого тела пропорциональна просто отношению его тепловой энергии kT к кинетической энергии $ms^2/2$, которую он имел бы, двигаясь со скоростью звука. Чтобы получить обратную длину, Λ^{-1} , надо поделить это отношение на постоянную решетки a . С помощью формулы Линдемманна для температуры плавления (1.11.12) мы можем привести выражение (9.7.3) к виду

$$\Lambda \sim 50 \frac{T_m}{T} a, \quad (9.7.4)$$

который и по форме и по существу напоминает формулу (8.2.17). Отметим, что ни эффективная масса, ни скорость электрона на поверхности Ферми непосредственно не входят в эти формулы. Они исключены с помощью предположения, что между потенциалом деформации и плотностью состояний $\mathcal{N}(\mathcal{E}_F)$ имеет место соотношение (9.5.23).

Формула (9.7.1) относится к одновалентным металлам. Экспериментальные и теоретические данные для них приведены в табл. 21. Оказывается, что если в (9.7.1) положить $\Theta = \Theta_R$, то теоретические значения для удельного сопротивления будут вполне сравнимы с экспериментальными, хотя истинные значения обычно несколько превышают теоретические, отличаясь от них множителями 1–2. В действительности, однако,

Таблица 21

Сравнение теоретических и экспериментальных значений
решеточного сопротивления одновалентных металлов
Значения Θ_R взяты из работы Мак-Дональда [420].

	Θ_R	300°K · мком·см		$\frac{\rho_{\text{эксп.}}}{\rho_{\text{теор.}}}$
		теория	опыт	
Li	330	6,67	9,32	1,40
Na	180	5,63	4,34	0,77
K	114	6,78	5,44	0,80
Rb	65	8,76	11,50	1,31
Cs	45	10,92	16,42	1,50
Cu	320	0,991	1,86	1,87
Ag	200	1,392	1,61	1,16
Au	200	0,761	2,48	3,26

представленным здесь данным нельзя слишком доверять. Параметр Θ_R является несколько неопределенным. Например, для Rb (Макдональд и Мендельсон [421]) он меняется примерно от 60 до 175° К. Эти данные взяты из таблицы Макдональда [420], но в других работах можно найти и иные значения. Тем не менее разницу между электропроводностями щелочных и благородных металлов легко заметить и объяснить. Она связана с гораздо меньшей сжимаемостью последних (возможно, из-за роли *d*-оболочек), обуславливающей высокие значения Θ . Иными словами, в благородных металлах амплитуда тепловых колебаний решетки меньше, чем в щелочных.

Нетрудно понять и происхождение главной части остающегося расхождения. В формуле (9.5.23) содержится специальное предположение о виде электрон-фононного матричного элемента. Однако фактически последний отнюдь не постоянен, а, как мы видели в гл. V, может сильно зависеть от K . С помощью формулы (9.5.22) легко получить выражение для удельного сопротивления при высоких температурах. Мы имеем [ср. (9.7.1)]:

$$\rho_L = \frac{\pi^2 \hbar^3 \chi T}{4e^2 m k \Theta^2 n_a} \left\{ \frac{1}{\Omega^4 \mathcal{E}^2(0)/4} \int_0^{\Omega} q^3 [\mathcal{E}^2(q) + \mathcal{E}_U^2(q)] dq \right\}. \quad (9.7.5)$$

Действительно, все расчеты гл. V дают одинаковый результат касательно роли экранирования, и, следовательно, выражение (9.5.23) можно рассматривать как предельный вид функции $\mathcal{E}(K)$ при $K \rightarrow 0$.

Для случая формулы Бардина (5.7.13) множитель в квадратных скобках в (9.7.5) был рассчитан численно (Займан [686]) и оказался равным примерно 1,6. Эта величина очень близка к среднему отношению экспериментальных и теоретических значений в табл. 21. Из-за различных неопределенностей и аппроксимаций, допущенных, в особенности, при рассмотрении спектра фононов, трудно поверить, что эта задача включает какую-нибудь еще нераскрытую глубокую тайну. Например, более не имеет смысла применять феноменологическую теорию электрон-фононного взаимодействия, подбирая вместо $\mathcal{E}(K)$ «константу взаимодействия» (C в книге Вильсона [672], $2/3 C$ в книге Зоммерфельда и Бете [617]), и затем табулировать значения этого параметра, подгоняя их под экспериментальные значения ρ .

Интересно заметить, что вклад от процессов переброса, ρ_U , составляет более 70% полного удельного сопротивления — в резком противоречии с теорией Блоха, где такие процессы совсем не принимаются во внимание. В первоначальных расчетах Бардина [21], в которых рассматривались процессы переброса при максимальном волновом числе $q = \Omega$, их вклад получался несколько меньшим — лишь около 60% полного удельного сопротивления. Согласно Бруксу (личное сообщение), при учете малой скорости поперечных волн ρ_U составляет даже 80% ρ .

Для более сложных металлов нельзя пользоваться специальной моделью, в которой поверхность Ферми предполагается сферической. Нужно вернуться к выражению (9.5.14), где в предельном случае высоких температур функции Бозе — Эйнштейна сводятся к классическому распределению $(kT/\hbar\nu)^2$. Для простоты будем характеризовать спектр фононов дебаевской температурой. Обратим внимание также на связь между функцией электрон-фононного взаимодействия при малых углах рассеяния и плотностью состояний. Согласно формулам (2.11.8), (5.6.15) и др.,

$$\mathcal{E}(0) = \frac{n}{\mathcal{N}(\mathcal{E}_F)} = \frac{4\pi^2 \hbar \nu_F n}{\mathcal{E}}. \quad (9.7.6)$$

Подставляя эти величины в правую часть (9.5.14) и несколько перегруппировывая члены, находим

$$\rho_L = \frac{\pi^3 \hbar^3 2^{-1/2} \Omega T}{4e^2 m k \Theta^2} n_a^{1/2} \left(\frac{\mathcal{E}_{\text{своб.эл.}}}{\mathcal{E}} \right)^2 \times \\ \times 3 \cdot 2^{1/2} \iint \left(\frac{\mathbf{K} \cdot \mathbf{u}}{\mathcal{R}} \right)^2 \left(\frac{\mathbf{K} \cdot \mathbf{e}}{q} \right)^2 \left[\frac{\mathcal{E}(K)}{\mathcal{E}(0)} \right]^2 \frac{v_F^2}{vv'} \frac{d\mathcal{E} d\mathcal{E}'}{\mathcal{E}^2}. \quad (9.7.7)$$

Несколько странный выбор численных множителей обусловлен желанием непосредственно сравнить эту формулу с выражением (9.7.1). Если $n_a = 1$, то первый множитель есть в точности удельное сопротивление одновалентного металла со сферической поверхностью Ферми, рассчитанное по модели Блоха. Прочие множители в этом случае в точности равны единице. Второй множитель учитывает число свободных электронов на атом (т. е. число электронов, которые не связаны жестко с движением ионов). Он учитывает также фактическую площадь поверхности Ферми $\mathcal{E}$ по сравнению с величиной $\mathcal{E}_{\text{своб.эл.}}$, площадью сферической поверхности Ферми при наличии n_a свободных электронов на атом. Если поверхность Ферми касается границы зоны, то $\mathcal{E}$ меньше этого гипотетического значения. Наконец, имеется еще сложный двойной интеграл, зависящий от детальной формы поверхности Ферми, вида вероятности рассеяния и т. д. Однако в той форме, в какой он здесь записан, этот интеграл имеет нулевую размерность как по площади поверхности Ферми, так и по фермиевской скорости, по сечению рассеяния и по волновым векторам. По этой причине можно считать его числом, не очень чувствительным к геометрии процесса рассеяния. Для модели Блоха это число равно единице, а для матричных элементов Бардина — около 1,6.

Коль скоро известны ρ_L , Θ , m и Ω для различных металлических элементов, формула (9.7.7) позволяет вычислить параметр

$$\mathcal{R} = \frac{4e^2 m k \Theta^2}{\pi^3 \hbar^3 2^{-1/2} \Omega T} \rho_L. \quad (9.7.8)$$

Таблица 22

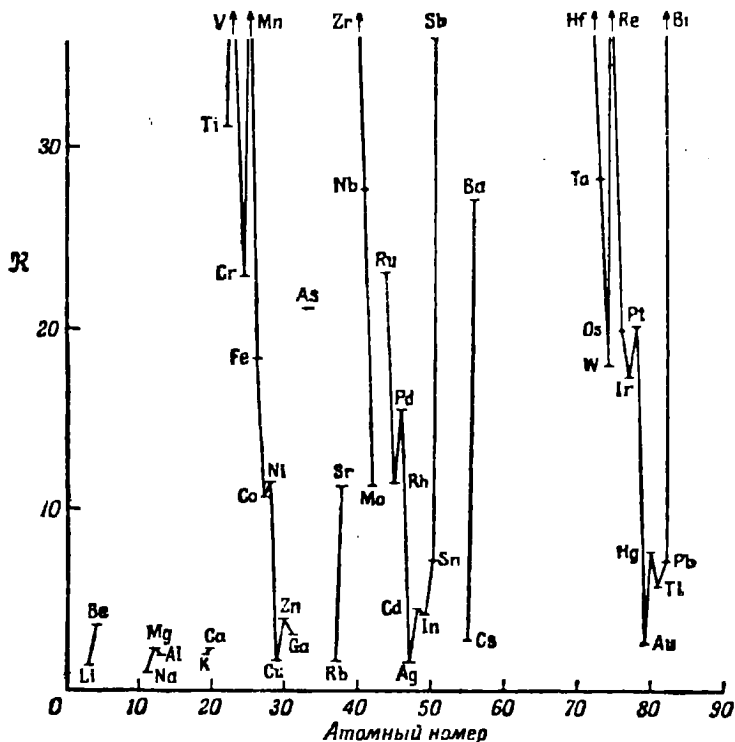
Значения параметра $\mathcal{R}$, определяемого формулой (9.7.8)

Данные по проводимости и значения Θ_D взяты из работы Герритсена [203], за исключением снабженных индексом R (Θ_R — по Герритсену [202]) и индексом B (Θ_B из работы Блэкмена [62]). Согласно примечанию на стр. 169 в работе [203], для индия $\Theta_D = 140^\circ$.

I	II	III	IV	V
Li 1,63 _R	Be 3,76 _B	Al 1,98 _B	Sn 7,12	As 21,1
Na 1,04 _R	Mg 2,36	Ga 3,12	Pb 7,12 _B	Sb 38,0
K 2,08 _R	Ca 2,30 _B	In 4,26		Bi 82,0
Rb 1,61	Sr 11,3	Tl 5,76		
Cs 2,78	Ba 27,0			
Cu 1,67 _B	Zn 3,94 _B	Переходные металлы		
Ag 1,59 _B	Cd 4,42 _B	Ti 31,1	Zr 58,3	Hf 67,1
Au 2,73 _B	Hg 7,66 _B	V 148	Nb 27,6	Ta 28,1
		Cr 22,8	Mo 13,1 _B	W 17,5 _B
		Mn 150,5	Ma ?	Re 64,1
		Fe 18,3	Ru 23,0	Os 19,7
		Co 10,6	Rh 11,4	Ir 17,2
		Ni 11,4	Pd 15,4	Pt 20,0

Результаты расчета приведены в табл. 22 (где, с целью продемонстрировать возможные различия, мы воспользовались значениями Θ , отличными от приведенных в табл. 21).

Видно, что параметр $\mathcal{R}$ довольно хорошо коррелирует с положением элемента в периодической системе. Лучше всего это заметно на фиг. 118, где построена кривая зависимости этого параметра от атомного номера; ясно видны глубокие минимумы для одновалентных металлов и высокие плато для переходных элементов.



Ф и г. 118. Приведенное сопротивление $\mathcal{R}$ как функция атомного номера.

В соответствии с нашими общими соображениями величина $\mathcal{R}$ должна зависеть главным образом от площади поверхности Ферми, т. е.

$$\mathcal{R} \sim n_a^{2/3} \left(\frac{\mathcal{E}_{\text{своб.эл.}}}{\mathcal{E}} \right)^2. \quad (9.7.9)$$

Это можно проверить с помощью данных по аномальному скин-эффекту (Чамберс [103], см. также § 7 гл. XI). Сравнение произведено в табл. 23; цифры в последнем ряду таблицы должны быть постоянными. С учетом всех неопределенностей результат можно считать удовлетворительным. Возможно, вероятность электрон-фононного рассеяния в сложных металлах убывает при больших углах рассеяния, благодаря чему параметр $\mathcal{R}$ оказывается меньше, чем у простых одновалентных металлов.

Любая теория электронной структуры металлов должна объяснить данные табл. 22. Видно, например, что двухвалентные металлы гексагональной структуры (Be, Mg, Zn, Cd) должны иметь большие поверхности Ферми и распределение электронов не может быть целиком заключено в границы зоны. То же самое относится и к кальцию. У других

металлов II группы площади поверхностей Ферми оказываются гораздо меньшими. В III группе, видимо, имеется плавный переход от алюминия, у которого площадь поверхности Ферми почти такая же, как в газе свободных электронов (см. фиг. 46), до таллия. Совпадение параметров $\mathfrak{R}$ для олова и свинца, по-видимому, случайно, так как кристаллические структуры этих металлов совершенно различны. К V группе принадлежат полуметаллы с небольшим числом электронов вне границы зоны. К ним вряд ли можно применить настоящие соображения, за исключением того, что имеет место плавный переход от мышьяка к висмуту в сторону уменьшения металлических свойств (см. работу Зондгеймера [623]). Наконец, остаются переходные металлы, рассмотрению которых мы посвятим специальный параграф.

Таблица 23

Корреляция между параметром $\mathfrak{R}$ и площадью поверхности Ферми согласно данным по аномальному скин-эффекту (Чэмберс [103])

	Cu	Ag	Au	Cd	Al	Sn	Pb
n_a	1	1	1	2	3	4	4
$\mathcal{E}/\mathcal{E}_{\text{своб. эл.}}$	1,00	0,72	0,71	0,35	0,81	0,43	0,46
$\mathfrak{R}$	1,67	1,59	2,73	4,42	1,98	7,12	7,12
$\mathfrak{R} n_a^{-1/3} (\mathcal{E}/\mathcal{E}_{\text{своб. эл.}})^2$	1,67	0,82	1,38	0,34	0,62	0,52	0,60

§ 8. Электросопротивление переходных металлов

Наше рассмотрение, основанное на формулах (9.5.3) и (9.5.4), строго говоря, непригодно при заметной анизотропии поверхности Ферми, особенно если имеются группы электронов с очень различными скоростями. Так обстоит дело в переходных металлах, где s - и d -зоны ¹⁾ перекрываются таким образом, что число почти свободных s -электронов почти такое же, как и в одновалентных металлах, но есть еще много d -электронов в узких зонах с малой скоростью на поверхности Ферми. Если вернуться к элементарному решению кинетического уравнения (7.4.3), то можно увидеть, что при упругом рассеянии электронов отклонение функции распределения от равновесной пропорционально v_k , а не k , как предполагалось в формуле (9.5.4). Соответственно пробную функцию надо взять в виде

$$\Phi_k = v_k \cdot u. \quad (9.8.1)$$

Предположим для простоты, что электроны делятся на две группы: s -зону со сферической поверхностью Ферми и с обычной функцией $\mathcal{E}_k$ для свободных электронов и d -зону, у которой поверхность Ферми может быть очень сложной; а скорость на поверхности Ферми — гораздо меньшей. Как обычно, мы интересуемся рассеянием электронов фононами. Подставив функцию (9.8.1) в правую часть (9.5.3), можно сразу усмотреть, что там получается сумма трех слагаемых, числители которых можно символически обозначить через $\langle \Phi_s, R\Phi_s \rangle$, $\langle \Phi_s, R\Phi_d \rangle$ и $\langle \Phi_d, R\Phi_d \rangle$. Они отвечают рассеянию электрона с переходом из s -состояния в s -состояние, из s -состояния в d -состояние и из d -состояния в d -состояние. Чтобы вычислить соответствующие вклады в удельное сопротивление, каждое из этих выражений следует поделить на один и тот же знаменатель, который,

¹⁾ См. примечание на стр. 122.— *Прим. ред.*

согласно (7.9.5) и (9.8.1), есть, очевидно,

$$|\langle \Phi, X(E=1) \rangle|^2 = \left\{ \frac{1}{4\pi^3} \int e \mathbf{v}_k \mathbf{v}_k \cdot \mathbf{u} \frac{\partial f_k^0}{\partial \mathcal{E}_k} d\mathcal{E}_k \frac{d\mathcal{E}_k}{\hbar v} \right\}^2 = \\ = \left(\frac{e}{12\pi^3 \hbar} \right)^2 \{v_s \mathcal{E}_s + v_d \mathcal{E}_d\}^2. \quad (9.8.2)$$

Он выражен через площади поверхностей Ферми и фермиевские скорости в обеих зонах. Поскольку в силу нашего основного предположения

$$v_s \gg v_d, \quad (9.8.3)$$

в то время как площади $\mathcal{E}_s$ и $\mathcal{E}_d$ могут быть сравнимы, мы пренебрежем слагаемыми $v_d \mathcal{E}_d$ в формуле (9.8.2). Иначе говоря, будем считать, что ток переносится в основном s -электронами.

Теперь ясно, что вклад s - s -рассеяния в удельное сопротивление ρ_{ss} будет почти таким же, как и в отсутствие d -электронов, поскольку есть основания считать (см. § 8 гл. V), что матричный элемент для этого процесса не очень отличается от своего значения в обычном металле. Однако роль s - d -рассеяния оказывается более серьезной. По аналогии с формулой (9.5.14) можно написать

$$\rho_{sd} \sim \frac{9\pi\hbar}{2e^2 m N k T v_s^2 \mathcal{E}_s^2} \iint \frac{(v_s - v_d)^2 (K \cdot e)^2 \mathcal{E}_{sd}^2(K)}{(1 - e^{-\hbar v/kT})_s (e^{\hbar v/kT} - 1)} \frac{d\mathcal{E}_s}{v_s} \frac{d\mathcal{E}_d}{v_d}, \quad (9.8.4)$$

что отличается от ρ_{ss} множителем

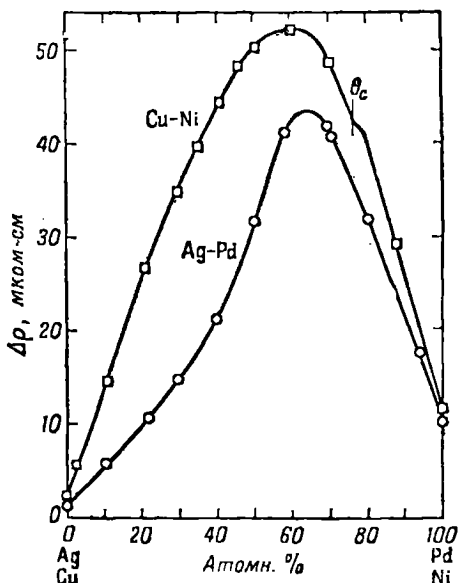
$$\frac{\rho_{sd}}{\rho_{ss}} \sim \frac{\overline{\mathcal{E}_{sd}^2}}{\mathcal{E}_{ss}^2} \frac{\mathcal{E}_d}{v_d} \frac{v_s}{\mathcal{E}_s}. \quad (9.8.5)$$

Если средние значения функций $\mathcal{E}_{sd}(K)$ и $\mathcal{E}_{ss}(K)$ сравнимы по порядку величины (а кто мог бы утверждать противное?), то вклад в сопротивление от s - d -рассеяния электронов фононами больше ρ_{ss} примерно в отношении плотностей состояний в s - и d -зонах. Следовательно, примерно так же возрастает и сопротивление; значения $\mathcal{R}$ в табл. 22 должны быть пропорциональны значениям γ в табл. 10. Поскольку отношение $\gamma/\gamma_{\text{своб.эл.}}$ часто бывает порядка 10, эти рассуждения правдоподобны.

Это объяснение большого сопротивления переходных металлов принадлежит Мотту [462]. Грубо говоря, d -зона есть ловушка с высокой плотностью состояний, куда могут попадать при рассеянии s -электроны, переставая при этом участвовать в переносе тока. Исследование сплавов переходных и одновалентных металлов детально подтверждает это. Например, если добавлять палладий к серебру, то сначала наблюдается дополнительное сопротивление разупорядоченного сплава. При определенном составе сплава электроны проводимости серебра оказываются уже недостаточно, чтобы заполнить все дырки в d -зоне палладия, и сопротивление аномально возрастает, образуя асимметричный пик (фиг. 119). Каков вид правой части (9.8.4) при низких температурах? Это зависит от геометрии поверхности Ферми. Если s - и d -поверхности не пересекаются то условие сохранения волнового вектора определит некоторое минимальное значение q , еще дающее вклад в s - d -рассеяние, так же, как и в случае процессов переброса (см. фиг. 117). Можно ожидать, что тогда в удельном сопротивлении появится экспоненциальный множитель

$$\rho \sim \exp\left(-\frac{\theta}{\beta T}\right). \quad (9.8.6)$$

Видимо, этого не наблюдается, что и заставило Вильсона [671] усомниться в интерпретации Мотта. К сожалению, в отсутствие каких бы то ни было сведений об истинной форме поверхности Ферми хотя бы в одном из этих металлов трудно пойти дальше и оправдать эту серьезную критику. Легко проверить, что если s - и d -поверхности соприкасаются, то мы возвращаемся, как и в случае формулы Блоха (9.5.24), к закону T^5 для удельного сопротивления. Более того, для пересекающихся поверхностей может получиться даже зависимость T^4 . В любом случае форма матричного элемента рассеяния в этих металлах столь неопределенна, что любое четкое выражение типа (9.8.6) может измениться до неузнаваемости.

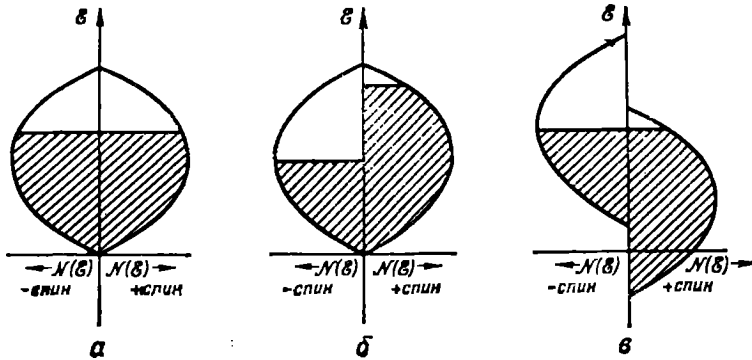


Ф и г. 119. Сопротивление сплавов переходных и благородных металлов (Коулс [114]).

Практически в температурной зависимости удельного сопротивления многих переходных металлов обнаруживается аномалия, связанная, очевидно, с их ферромагнитными свойствами. Последние обычно приписываются d -электронам, спины которых в результате обменного взаимодействия стремятся ориентироваться параллельно. Хотя явление ферромагнетизма удобнее всего рассматривать, считая d -электроны локализованными, как в модели Гейзенберга, переход к зонной картине необходим, если мы хотим понять эффекты проводимости. В соответствии с этим мы будем описывать магнитную поляризацию как увеличение числа электронов со спином «+» за счет электронов со спином «-». Поскольку принцип Паули накладывает ограничения на допустимую плотность состояний, уровень Ферми у электронов со спином «+» поднимается, а у электронов со спином «-» опускается. Далее эти два уровня приводятся в совпадение, а вся система энергетически стабилизируется за счет обменного взаимодействия — источника ферромагнетизма (фиг. 120).

Рассмотрим теперь ток, переносимый главным образом s -электронами, которые в основном рассеиваются в d -состояния. Если не заняты только d -состояния со спином «-», то s -электроны со спином «+» рассеиваются

не могут. Таким образом, удельное сопротивление поляризованного металла должно быть существенно меньше, чем в ненамагниченном материале,



Ф и г. 120. Зонная структура ферромагнетика.

а — неполяризованные электроны; б — магнитно поляризованные электроны; в — стабильно поляризованные электроны.

Допустим, что закон дисперсии у потолка d -зоны приблизительно параболический. Тогда, как можно показать, плотность состояний для электронов со спином « $\pm$ » должна быть пропорциональна

$$\left(1 \mp \frac{M}{M_0}\right)^{1/2}. \quad (9.8.7)$$

Здесь M — средняя намагниченность, достигающая значения насыщения M_0 при $T=0$. Таким образом, следует ожидать, что сопротивление для электронов со спином « $+$ » имеет вид

$$\rho = \rho_{ss} + \rho_{sd} \left(1 - \frac{M}{M_0}\right)^{1/2}. \quad (9.8.8)$$

Аналогичное выражение можно написать и для электронов со спином « $-$ ». На первый взгляд хотелось бы сложить проводимости электронов этих двух рассмотренных типов, поскольку эти типы существенно различны и переходы между ними возможны лишь после того, как электрон пройдет расстояние порядка сантиметров. Однако следует помнить, что в ненамагниченном образце имеется много доменов, в каждом из которых намагниченность d -спинов может иметь свое направление. Данный s -электрон может оказаться иногда в « $+$ » окружении, а иногда в « $-$ » окружении. В результате появится среднее удельное сопротивление, равное

$$\rho = \rho_{ss} + \rho_{sd} \frac{1}{2} \left\{ \left(1 - \frac{M}{M_0}\right)^{1/2} + \left(1 + \frac{M}{M_0}\right)^{1/2} \right\}. \quad (9.8.9)$$

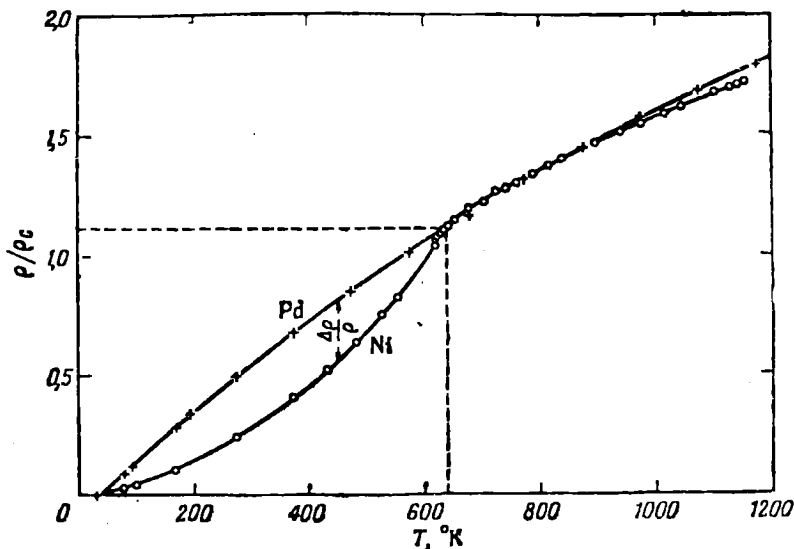
Разлагая выражение (9.8.9) при малых M/M_0 , получаем

$$\frac{\Delta \rho}{\rho_0} \sim -\frac{1}{9} \left(\frac{M}{M_0}\right)^2. \quad (9.8.10)$$

Это есть относительное изменение удельного сопротивления в зависимости от относительной намагниченности образца, обладающего доменной структурой.

Экспериментальные данные для никеля находятся в качественном согласии с такой формулой, хотя фактически коэффициент пропорциональности заметно превышает $1/9$. Хорошо выполняется также еще одно след-

ствие, вытекающее из формулы (9.8.2): при $M \sim M_0$ кривая для удельного сопротивления переходит от функции грюнайзеновского типа для ρ_{sd} к такой же функции, уменьшенной в $2^{1/2}$ раза. Ясно виден излом в точке Кюри.



Ф и г. 121. Сопротивление ферромагнитного переходного металла (никеля) и немагнитного металла палладия (Конибир [117], Поттер [531]).

Все это дает согласованную картину электропроводности переходных металлов. Однако применительно к некоторым переходным металлам высказывались соображения (Мотт и Стивенс [468]) в пользу модели d -электронов, локализованных на атомах, а не находящихся в нелокализованных зонных состояниях. Тогда все рассмотрение в терминах s — d -рассеяния оказывается непригодным. Вместо этого возникает представление об s — d -обменном взаимодействии, энергия которого зависит от ориентации спина движущегося электрона проводимости относительно спинов локализованных «магнитных» электронов, мимо которых он пролетает. Очевидно, если все спины d -электронов направлены параллельно, то это взаимодействие не окажет влияния на s -электроны, и сопротивление будет таким же, как у обычного одновалентного металла. По мере повышения температуры и приближения к точке Кюри порядок в ориентации d -спинов разрушается, в результате чего возникает некогерентное рассеяние s -электронов. Это создает дополнительное сопротивление, резко возрастающее вблизи точки Кюри, а затем изменяющееся плавно — в значительной степени подобно тому, как изображено на фиг. 121. Действительно, согласно формуле (9.3.3) (полученной для аналогичного эффекта, обусловленного рассеянием на магнитных примесях), выражение типа (9.8.10) будет справедливо и в этом случае. В настоящее время не ясно, какую из этих двух моделей — зонную или «локализованную» — следует применять к различным переходным металлам. Этому вопросу посвящен ряд работ С. В. Вонсовского и его учеников (библиография имеется в статье С. В. Вонсовского [649]).

Другой возможный источник сопротивления металлов группы *редких земель* состоит в упругом или неупругом рассеянии связанными электронами в различных внутренних состояниях (см. § 7 гл. IV). Эффект *упру-*

этого рассеяния легко оценить, поскольку он описывается формулой вида

$$\rho_{el} = \rho_0 x (1 - x). \quad (9.8.11)$$

Здесь x — доля электронов в одном состоянии, а $(1 - x)$ — в другом. Если расстояние между двумя уровнями есть $\Delta\mathcal{E}$, то величина x зависит от температуры

$$x = \frac{e^{-\Delta\mathcal{E}/kT}}{(1 + e^{-\Delta\mathcal{E}/kT})}, \quad (9.8.12)$$

откуда

$$\rho_{el} = \frac{1}{4} \rho_0 \operatorname{sech}^2 \left(\frac{\Delta\mathcal{E}}{2kT} \right). \quad (9.8.13)$$

При нулевой температуре эта величина равна нулю, затем она экспоненциально возрастает и, наконец, стремится к некоторой константе. Величина этого добавочного сопротивления зависит от матричных элементов эффективного потенциала f -электронов для переходов между различными состояниями электронов проводимости, и ее можно лишь грубо оценить. Эллиотт [149] считает, что величина ρ_0 может быть порядка мком/см .

Вероятность неупругого рассеяния вычисляется с помощью матричных элементов (4.7.2) и (4.7.3). Предположим, что мы вычислили $\mathcal{L}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ — вероятность перехода внутреннего электрона из верхнего в нижнее состояние при рассеянии электрона проводимости из состояния $\psi_{\mathbf{k}}$ в $\psi_{\mathbf{k}'}$. Скорость генерации энтропии при таком процессе есть

$$\frac{1}{kT^2} \iint \{F_{\mathbf{k}} - F_{\mathbf{k}'}\}^2 \mathcal{L}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') x f_{\mathbf{k}}^0 (1 - f_{\mathbf{k}'}^0) O(\mathcal{E}_{\mathbf{k}} + \Delta\mathcal{E} - \mathcal{E}_{\mathbf{k}'}) d\mathbf{k} d\mathbf{k}'. \quad (9.8.14)$$

— так же как и в случае (9.5.3) и (9.5.9). Как и раньше, интегрируя сначала по $\mathcal{E}_{\mathbf{k}}$, затем по $\mathcal{E}_{\mathbf{k}'}$ и, наконец, по углу θ между векторами $\mathbf{k}$ и $\mathbf{k}'$, мы находим

$$\rho_{inel} = \rho'_0 \frac{\Delta\mathcal{E}/kT}{2\operatorname{sh}(\Delta\mathcal{E}/kT)}, \quad (9.8.15)$$

где

$$\rho'_0 = \frac{12\pi^3 \hbar}{e^2 \mathcal{E}_F} N_f 2 \int \mathcal{L}(k, \theta) (1 - \cos \theta) d\Omega, \quad (9.8.16)$$

а N_f — концентрация рассеивающих центров в обоих состояниях. Весьма вероятно, что константы ρ_0 и ρ'_0 одного порядка. Температурная зависимость ρ_{inel} описывается формулой типа (9.8.13), но не совпадает с ней в точности.

Более надежный способ удостовериться в существовании неупругого рассеяния дает изучение *теплопроводности*. Как мы покажем в § 10 настоящей главы, последняя величина особенно чувствительна к «вертикальным» электронным переходам, при которых изменение энергии электрона проводимости происходит без рассеяния на большой угол. Легко построить теорию этого эффекта, исходя из выражения (9.8.14) и пользуясь соответствующей функцией распределения для потока тепла. После чтения § 10 настоящей главы метод расчета будет очевиден. Результат гласит:

$$W_{inel} = \frac{1}{\mathcal{E}_0 T} \frac{\Delta\mathcal{E}/kT}{2\operatorname{sh}(\Delta\mathcal{E}/kT)} \left\{ \rho'_0 + \frac{3}{\pi^2} \left(\frac{\Delta\mathcal{E}}{kT} \right)^2 \left(\rho''_0 - \frac{1}{6} \rho'_0 \right) \right\}, \quad (9.8.17)$$

где константа ρ''_0 определяется аналогично (9.8.16), но с заменой

$(1 - \cos \theta)$ на $1/2$. Если функция $\mathcal{L}(k, \theta)$ заметно вытянута вперед, нужно ожидать, что $\rho_0'' > \rho_0'$. Если еще при этом член W_{inel} играет главную роль в теплосопротивлении, то вблизи температуры $kT \sim \Delta\mathcal{E}/4$ должен наблюдаться аномальный горб.

Электросопротивление редкоземельных металлов и в самом деле ведет себя необычным образом. Возможно, рассмотренный выше механизм несет ответственность за это. Однако в теплопроводности лантана и церия аномалий не обнаружено (Розенберг [554]). Может быть, истинное объяснение связано с механизмом спинового разупорядочения. В настоящее время мы еще очень плохо понимаем этот вопрос.

§ 9. Теплопроводность; закон Видемана — Франца

Большая теплопроводность — одно из типичных свойств металла. Мы связываем ее с переносом тепла электронами проводимости. Перенос тепла колебаниями решетки, как мы установили в § 9 гл. VIII, сравнительно незначителен. Сейчас мы обратимся к детальному рассмотрению электронной части теплопроводности.

В § 1 гл. VII кинетическое рассмотрение явлений переноса привело нас к следующей формуле, связывающей теплопроводность с электропроводностью:

$$\mathcal{Q} \equiv \frac{\kappa}{\sigma T} = \mathcal{Q}_0. \quad (9.9.1)$$

Формула (7.1.18), очевидно, давала очень грубое значение для числа Лоренца $\mathcal{Q}_0$. Здесь мы покажем, как вычислить его более строго.

Воспользуемся выражением (7.4.3) — элементарным решением кинетического уравнения, справедливым, если можно ввести время релаксации $\tau(k)$. Оно дает функцию распределения при наличии электрического поля и градиента температуры:

$$f_{\mathbf{k}} - f_{\mathbf{k}}^0 - \tau(k) \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot \left(\frac{\partial f_{\mathbf{k}}^0}{\partial T} \nabla T + e \frac{\partial f_{\mathbf{k}}^0}{\partial \mathcal{E}_{\mathbf{k}}} \mathbf{E} \right). \quad (9.9.2)$$

Задача состоит в вычислении электрического тока $\mathbf{J}$ и потока тепла $\mathbf{U}$.

При этом возникает трудность, связанная с тем, что химический потенциал почти равновесной системы электронов зависит от температуры и, следовательно, меняется от точки к точке. Поэтому формулу (9.9.2) следовало бы переписать в виде

$$f_{\mathbf{k}} = f_{\mathbf{k}}^0 - \tau(k) \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot \left\{ -\frac{(\mathcal{E}_{\mathbf{k}} - \zeta)}{T} \frac{\partial f_{\mathbf{k}}^0}{\partial \mathcal{E}_{\mathbf{k}}} \nabla T + e \frac{\partial f_{\mathbf{k}}^0}{\partial \mathcal{E}_{\mathbf{k}}} \left(\mathbf{E} - \frac{1}{e} \nabla \zeta \right) \right\}. \quad (9.9.3)$$

Здесь использован явный вид $f_{\mathbf{k}}^0$ как функции от аргумента $(\mathcal{E}_{\mathbf{k}} - \zeta)/kT$.

Зависимость химического потенциала ζ от координат приводит к последствиям двоякого рода. Во-первых, даже в отсутствие внешнего электрического поля возникает поток частиц. Строго говоря, величина $(1/e) \nabla \zeta$ есть дополнительная термодинамическая сила, действующая на электроны, и ее следует учитывать особо. Однако, поскольку заряд у всех электронов одинаков, она действует точно так же, как и внешнее электрическое поле. Поэтому эффективное поле, действующее на электроны, есть

$$\mathbf{E}' = \mathbf{E} - \frac{1}{e} \nabla \zeta. \quad (9.9.4)$$

На практике, однако, электрическое поле измеряется с помощью какой-нибудь другой системы электронов: последнюю приводят в контакт с данным куском металла и определяют поток электронов через нее. Электроны в измерительном устройстве тоже будут чувствовать изменения ζ , т. е. фактически будет определяться величина E' , а не E . Иными словами, вектор E' можно рассматривать как наблюдаемую напряженность электрического поля. При измерении термо-э.д.с. (7.5.10) добавка $\nabla\zeta$ не вносит вклада в наблюдаемую разность потенциалов на концах термопары, ибо величина ζ непрерывна на всем контуре и при обходе его возвращается к прежнему своему значению при той же температуре и в том же металле.

Во-вторых, поток энергии (7.3.7) может отличаться от потока тепла. Разность между ними есть свободная энергия потока электронов $(1/e)\mathbf{J}$, переносящих свой химический потенциал ζ , т. е.

$$U = \int \mathbf{v}_k \mathcal{E}_k f_k d\mathbf{k} - \frac{1}{e_i} \zeta \int e \mathbf{v}_k f_k d\mathbf{k} = \int \mathbf{v}_k (\mathcal{E}_k - \zeta) f_k d\mathbf{k}. \quad (9.9.5)$$

Комбинируя формулы (7.3.6) и (9.9.3) — (9.9.5), находим следующие линейные соотношения, связывающие электрические и тепловые силы и потоки:

$$\mathbf{J} = - \int e^2 \mathbf{v}_k \mathbf{v}_k \tau(k) \frac{\partial f_k^0}{\partial \mathcal{E}_k} d\mathbf{k} \cdot \mathbf{E}' + \int \frac{e}{T} \mathbf{v}_k \mathbf{v}_k \tau(k) (\mathcal{E}_k - \zeta) \frac{\partial f_k^0}{\partial \mathcal{E}_k} d\mathbf{k} \cdot \nabla T, \quad (9.9.6)$$

$$U = - \int e \mathbf{v}_k \mathbf{v}_k \tau(k) (\mathcal{E}_k - \zeta) \frac{\partial f_k^0}{\partial \mathcal{E}_k} d\mathbf{k} \cdot \mathbf{E}' + \\ + \int \frac{1}{T} \mathbf{v}_k \mathbf{v}_k \tau(k) (\mathcal{E}_k - \zeta)^2 \frac{\partial f_k^0}{\partial \mathcal{E}_k} d\mathbf{k} \cdot \nabla T.$$

Их можно непосредственно сравнить с равенством (7.5.1). Введем для случая кубической симметрии общие интегральные выражения вида

$$\mathcal{K}_n = - \frac{1}{3} \int v_k^2 \tau(k) (\mathcal{E}_k - \zeta)^n \frac{\partial f_k^0}{\partial \mathcal{E}_k} d\mathbf{k}; \quad (9.9.7)$$

тогда

$$L_{EE} = e^2 \mathcal{K}_0, \\ L_{ET} = - \frac{e}{T} \mathcal{K}_1 = - \frac{1}{T} L_{TE}, \\ L_{TT} = - \frac{1}{T} \mathcal{K}_2. \quad (9.9.8)$$

Второе из этих соотношений есть не что иное, как явное выражение принципа Кельвина — Онзагера (7.6.1).

Теперь надо вычислить интегралы $\mathcal{K}_n$. В каждом из них фигурирует производная от равновесной функции Ферми, ведущая себя приблизительно как δ -функция. Соответственно в интеграле играет роль только поверхность Ферми и ее окрестность. С помощью теоремы разложения (2.10.10) находим

$$\mathcal{K}_n = - \frac{1}{3} \frac{1}{4\pi^3} \iint v_k^2 \tau(k) (\mathcal{E}_k - \zeta)^2 \frac{d\mathcal{E}}{\hbar v} \frac{\partial f_k^0}{\partial \mathcal{E}_k} d\mathcal{E}_k = \\ = \left[\frac{(\mathcal{E} - \zeta)^n}{12\pi^3 \hbar} \int v \tau d\mathcal{E} + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \frac{\partial^2}{\partial \mathcal{E}^2} \left\{ \frac{(\mathcal{E} - \zeta)^n}{12\pi^3 \hbar} \int v \tau d\mathcal{E} \right\} + \dots \right]_{\mathcal{E}=\zeta}. \quad (9.9.9)$$

Принимая во внимание равенство (7.2.6), можно привести эту формулу к виду

$$\mathcal{K}_n = \left[(\mathcal{E} - \zeta)^n \frac{\sigma(\mathcal{E})}{e^2} + \frac{\pi^2}{6} k^2 T^2 \frac{\partial^2}{\partial \mathcal{E}^2} \left\{ (\mathcal{E} - \zeta)^n \frac{\sigma(\mathcal{E})}{e^2} \right\} + \dots \right]_{\mathcal{E}=\zeta}. \quad (9.9.10)$$

Здесь $\sigma(\mathcal{E})$ — «значение проводимости, которое наблюдалось бы, если бы энергия Ферми равнялась $\mathcal{E}$ ». Отметим, что $\mathcal{K}_1$, грубо говоря, в kT/ζ раз меньше $\mathcal{K}_0$ и $\mathcal{K}_2$.

Теперь остается лишь воспользоваться выведенными в § 5 гл. VII выражениями для обычных кинетических коэффициентов через коэффициенты типа (9.9.8). Согласно формуле (7.5.7), теплопроводность есть

$$\kappa = - \left(L_{TT} - \frac{L_{TE} L_{ET}}{L_{EE}} \right) = \frac{1}{T} \left(\mathcal{K}_2 - \frac{\mathcal{K}_1^2}{\mathcal{K}_0} \right) = \frac{\pi^2}{3} \frac{k^2 T}{e^2} \sigma(\zeta). \quad (9.9.11)$$

Это — закон Видемана — Франца со стандартным значением числа Лоренца

$$\mathfrak{L}_0 = \frac{\pi^2}{3} \frac{k^2}{e^2}. \quad (9.9.12)$$

Вывод этой формулы является вполне общим. Он не связан с предположением о кубической симметрии или о существовании одного времени релаксации. В действительности достаточно лишь предположить, что кинетическое уравнение имеет решение вида (9.9.2) — с такой же явной зависимостью от температуры. В свою очередь это предположение основывается лишь на том факте, что кинетическое уравнение можно привести к простому интегральному уравнению с интегрированием по отдельной поверхности постоянной энергии, как в формуле (7.4.8). Короче говоря, выражение (9.9.12) имеет место, коль скоро рассеяние электронов можно считать *упругим*. Для рассеяния любыми статическими дефектами решетки это почти наверняка так. Поэтому в тех случаях, когда сопротивление обусловлено главным образом примесями или иными структурными дефектами, следует ожидать выполнения закона Видемана — Франца.

§ 10. Теплопроводность. Решеточное рассеяние

Сопротивление сравнительно чистого металла в основном обусловлено рассеянием электронов фононами. С точки зрения электрона эти процессы отнюдь не упругие, поскольку в результате теряется или приобретает квантованная энергия фонона. Это обстоятельство оказывает существенное влияние на теплопроводность.

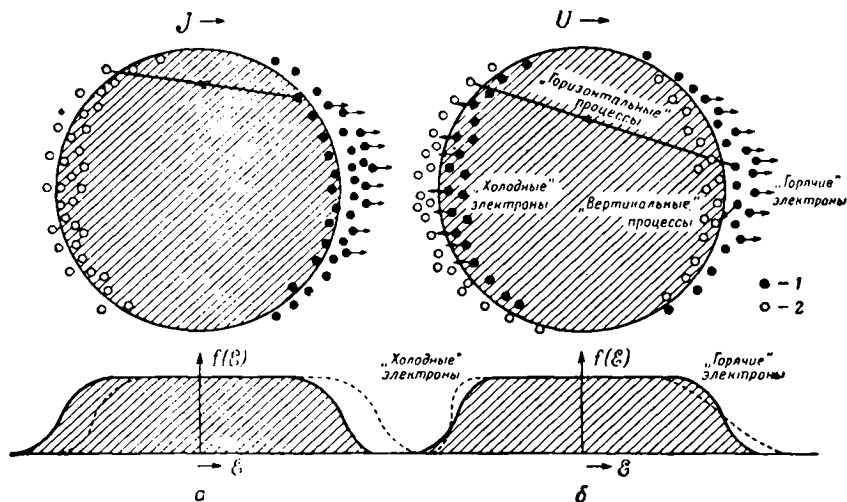
При измерении теплопроводности металла создается распределение электронов, в котором при наличии потока тепла отсутствует средний поток заряда. Поучительно вернуться к формуле (9.9.3) и отметить, что функция распределения вида

$$f_{\mathbf{k}} - f_{\mathbf{k}}^0 = - \frac{\tau(k)}{T} \frac{\partial f_{\mathbf{k}}^0}{\partial \mathcal{E}_{\mathbf{k}}} (\mathcal{E}_{\mathbf{k}} - \zeta) \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot \nabla T \quad (9.10.1)$$

довольно точно удовлетворяет этому условию. Это та часть функции распределения, которая вносит вклад в интеграл $\mathcal{K}_2$ — основной член в выражении (9.9.11) для κ ; другой член обусловлен термоэлектродвижущей силой.

При переходе через поверхность Ферми функция (9.10.1) меняет знак. Она зависит также от относительной ориентации векторов $\mathbf{v}_{\mathbf{k}}$ и

∇T . Эта ситуация отражена на фиг. 122. В направлении *против* градиента температуры движется больше «горячих» электронов, находящихся *вне* поверхности Ферми. Их поток уравнивается избытком *внутренних* (по отношению к поверхности Ферми) электронов, движущихся вдоль градиента температуры, — эти электроны «холоднее» среднего. Это распределение следует сравнить с возникающим при переносе электрического тока, когда число электронов в правой части рисунка больше, чем в левой.



Ф и г. 122. Поверхность Ферми и функции распределения.

а — в процессе электропроводности; б — в процессе теплопроводности.
1 — липкий электрон; 2 — отсутствие электрона. Сплошная кривая — равновесное распределение; пунктирная кривая — стационарное неравновесное распределение.

Теперь можно исследовать роль столкновений. Приблизительно упругое рассеяние на большие углы будет одинаковым образом влиять на обе диаграммы, перенося электроны из областей, где имеется их избыток, в области, где их недостает. Тем самым распределение приближается к равновесному и создается сопротивление. Рассеяние на малые углы — упругое или неупругое — слабо влияет на *электрический* ток, так как оно не может перебросить электроны из одной области в другую в результате одного отдельного акта. Вместе с тем неупругое рассеяние на малые углы может быть весьма эффективным в ограничении потока *тепла*, поскольку в результате отдельного акта оно может превратить «горячий» электрон в «холодный», или наоборот. Короче говоря, в условиях, когда сопротивление обусловлено «вертикальными» переходами, следует ожидать серьезных отклонений от закона Видемана — Франца. Так обстоит дело при низких температурах, когда возбуждены лишь длинноволновые фононы, так что угол рассеяния мал. Этим эффектом нельзя пренебрегать, поскольку при типичном электрон-фононном переходе изменение энергии электрона — порядка kT , т. е. порядка полной ширины функции распределения (9.10.1) (эта ширина определяется функцией $\partial f_k / \partial \epsilon_k$). Поэтому при $T < \Theta$ теплопроводность гораздо меньше, чем это вытекает из формул (9.5.29) и (9.9.12).

Для вычислений мы снова применим вариационный метод. Согласно формуле макроскопической необратимой термодинамики (7.6.7), скорость генерации энтропии тепловым потоком U при градиенте температуры ∇T

есть

$$\dot{S} = \mathbf{U} \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right) = \frac{U^2}{\chi T^2}. \quad (9.10.2)$$

При этом считается, что выполняются обычные условия измерения теплопроводности, т. е. отсутствует электрический ток. Это есть просто иной способ записи главного члена в (7.6.12), когда $\mathbf{J} = 0$. Отсюда теплосопротивление есть

$$W_L = \frac{T^2 \dot{S}_{\text{столкн.}}}{U^2}, \quad (9.10.3)$$

где $\dot{S}_{\text{столкн.}}$ — скорость генерации энтропии за счет рассеяния, соответствующая правильному выбору функции распределения, а $\mathbf{U}$ — тепловой поток при тех же самых условиях. В случае рассеяния электронов фононами можно рассуждать так же, как и при выводе формулы (9.5.3) (в частности, принять, что система фононов находится в равновесии). Тогда с помощью равенства (9.9.5) и (7.7.1) находим

$$W_L = \frac{\frac{1}{k} \iiint \{\Phi_{\mathbf{k}} - \Phi_{\mathbf{k}'}\}^2 \mathcal{P}_{\mathbf{q}\mathbf{k}}^{\mathbf{k}'} d\mathbf{q} d\mathbf{k} d\mathbf{k}'}{\left| \int \mathbf{v}_{\mathbf{k}} (\mathcal{E}_{\mathbf{k}} - \zeta) \Phi_{\mathbf{k}} \frac{\partial f_{\mathbf{k}}^0}{\partial \mathcal{E}_{\mathbf{k}}} d\mathbf{k} \right|^2}. \quad (9.10.4)$$

Эта формула в принципе совпадает с равенством (8.2.7) — результатом подобного же рассмотрения фононной теплопроводности. Очевидно, эту величину следует минимизировать путем выбора $\Phi_{\mathbf{k}}$ при дополнительном условии $\mathbf{J} = 0$.

Теперь все дело в выборе подходящей пробной функции. Здесь нам приходит на помощь формула (9.10.1). В случае упругого рассеяния мы полагали

$$\Phi_{\mathbf{k}} = (\mathcal{E}_{\mathbf{k}} - \zeta) \mathbf{k} \cdot \mathbf{u}. \quad (9.10.5)$$

Тем самым поверхность Ферми предполагалась сферической. Величина $\mathbf{u}$ здесь представляет собой единичный вектор, параллельный тепловому потоку $\mathbf{U}$. Из вида формулы (9.9.9) явствует, что для такой функции распределения полный электрический ток пренебрежимо мал.

Знаменатель в формуле (9.10.4) вычисляется сразу же с помощью теоремы разложения (2.10.10). Подобно (9.9.9) мы получаем

$$\begin{aligned} \left| \frac{1}{4\pi^3} \iiint \mathbf{v}_{\mathbf{k}} (\mathcal{E}_{\mathbf{k}} - \zeta) \mathbf{k} \cdot \mathbf{u} \frac{\partial f_{\mathbf{k}}^0}{\partial \mathcal{E}_{\mathbf{k}}} d\mathcal{E}_{\mathbf{k}} \frac{d\mathcal{S}}{\hbar v_{\mathbf{k}}} \right|^2 = \\ = \left| \frac{\mathbf{u}}{4\pi^3 \hbar} \frac{\pi^2}{3} k^2 T^2 \int \mathbf{k} d\mathcal{S} \right|^2 = \left(\frac{k^2 T^2 \mathcal{R} \mathcal{S}}{36\pi \hbar} \right)^2. \end{aligned} \quad (9.10.6)$$

Это есть не что иное, как величина (9.5.5), умноженная на квадрат $\mathcal{S}_0 T^2$.

Чтобы найти числитель (9.10.4), необходимо преобразовать подынтегральное выражение. Согласно формуле (9.10.5), оно содержит член, который в силу определения вектора рассеяния $\mathbf{K} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$ и сохранения энергии при переходе имеет вид

$$[(\mathcal{E}_{\mathbf{k}} - \zeta) \mathbf{k} - (\mathcal{E}_{\mathbf{k}'} - \zeta) \mathbf{k}'] \cdot \mathbf{u} = [\hbar v_{\mathbf{k}'} + (\mathcal{E}_{\mathbf{k}} - \zeta) \mathbf{K}] \cdot \mathbf{u}. \quad (9.10.7)$$

Для дальнейшего преобразования этого интеграла удобно предположить, что имеет место по крайней мере кубическая симметрия, и усреднить

по всем ориентациям вектора $\mathbf{u}$ [в § 5 настоящей главы этот шаг был сделан лишь после формулы (9.5.14)]. Тогда

$$\begin{aligned} \frac{1}{3} |\hbar \mathbf{v} \mathbf{k}' + (\mathcal{E}_{\mathbf{k}} - \zeta) \mathbf{K}|^2 &= \frac{1}{3} \{(\hbar \mathbf{v})^2 k'^2 + (\mathcal{E}_{\mathbf{k}} - \zeta)^2 K^2 + 2\hbar \mathbf{v} (\mathcal{E}_{\mathbf{k}} - \zeta) \mathbf{K} \cdot \mathbf{k}'\} = \\ &= \frac{1}{3} \{(\hbar \mathbf{v})^2 k'^2 + (\mathcal{E}_{\mathbf{k}} - \zeta)^2 K^2 + \hbar \mathbf{v} (\mathcal{E}_{\mathbf{k}} - \zeta) K\}. \end{aligned} \quad (9.10.8)$$

Здесь мы при проектировании вектора $\mathbf{k}'$ на $\mathbf{K}$ учли, что абсолютные величины векторов $\mathbf{k}$ и $\mathbf{k}'$ почти одинаковы.

Интеграл, который остается вычислить, отличается от (9.5.9) лишь тем, что вместо $(\mathbf{K} \cdot \mathbf{u})^2$ стоит выражение (9.10.8). Все интегралы вычисляются так же, как и раньше, кроме интеграла по $\mathcal{E}_{\mathbf{k}}$. Последний ранее вычислялся с помощью псевдо-дельта-функции $f_{\mathbf{k}}^0 (1 - f_{\mathbf{k}}^0)$ [ср. (9.5.13)]; однако члены, содержащие степени $\mathcal{E}_{\mathbf{k}} - \zeta$, в первом приближении равны нулю при $\mathcal{E}_{\mathbf{k}} = \zeta$, и для вычисления их нужно использовать следующие приближения. Короче говоря, в обозначениях (9.5.13) нужно вычислить интеграл

$$\begin{aligned} \int \{(\hbar \mathbf{v})^2 k'^2 + (\mathcal{E}_{\mathbf{k}} - \zeta)^2 K^2 + \hbar \mathbf{v} (\mathcal{E}_{\mathbf{k}} - \zeta) K\} f_{\mathbf{k}}^0 (1 - f_{\mathbf{k}}^0) d\mathbf{k} = \\ = \frac{1}{4\pi^3} \frac{kT}{\hbar} \int \frac{d\mathcal{E}}{v} \int \frac{(\hbar \mathbf{v})^2 k'^2 + k^2 T^2 \eta^2 K^2 + kT \eta \hbar \mathbf{v} K^2}{(e^\eta + 1)(1 + e^{-(\eta+z)})} d\eta; \end{aligned} \quad (9.10.9)$$

Для этого воспользуемся формулой

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{F(\eta) d\eta}{(e^\eta + 1)(1 + e^{-(\eta+z)})} = -\frac{1}{(1 - e^{-z})} \int_{-\infty}^{\infty} \{G(\eta) - G(\eta - z)\} \frac{\partial f_{\mathbf{k}}^0}{\partial \eta} d\eta, \quad (9.10.10)$$

где

$$G(\eta) \equiv \int_{-\infty}^{\eta} F(\eta') d\eta'. \quad (9.10.11)$$

Ее можно доказать с помощью простого интегрирования по частям (Вильсон [672], стр. 335). Правая часть (9.10.10) содержит разность двух выражений, включающих $df_{\mathbf{k}}^0/d\eta$, и ее можно переписать с помощью теоремы разложения (2.10.10). В итоге получаем следующее выражение для интеграла (9.10.9):

$$\frac{1}{4\pi^3} \frac{kT}{\hbar} \int \frac{z}{(1 - e^{-z})} \left\{ (\hbar \mathbf{v})^2 k'^2 + \frac{1}{3} k^2 T^2 K^2 (\pi^2 + z^2) - \frac{1}{2} k^2 T^2 K^2 z^2 \right\} \frac{d\mathcal{E}}{v}. \quad (9.10.12)$$

Мы достигли теперь стадии, аналогичной формуле (9.5.14) при вычислении ρ_L . Таким образом, с помощью равенств (9.10.4), (9.10.6) и (9.10.12) находим

$$\begin{aligned} W_L &= \frac{1}{\mathcal{E}_0 T} \frac{9\pi \hbar}{2e^2 m N k \mathcal{E}^2} \times \\ &\times \iint \frac{(\mathbf{K} \cdot \mathbf{e})^2 \mathcal{E}^2(K) \left\{ \frac{1}{3} K^2 - \frac{1}{6\pi^2} \left(\frac{\hbar \mathbf{v}}{kT} \right)^2 K^2 + \frac{1}{\pi^2} \left(\frac{\hbar \mathbf{v}}{kT} \right)^2 \mathcal{E}^2 \right\}}{(1 - e^{-\hbar \mathbf{v}/kT}) (e^{\hbar \mathbf{v}/kT} - 1)} \frac{d\mathcal{E}}{v} \frac{d\mathcal{E}'}{v'}. \end{aligned} \quad (9.10.13)$$

Мы привели это выражение в такой форме, поскольку здесь сразу видно, что

$$W_L = \frac{\rho_L}{\mathcal{E}_0 T} \quad \text{при } T \rightarrow \infty. \quad (9.10.14)$$

Дело в том, что в предельном случае высоких температур членами в подынтегральном выражении, включающими $(\hbar\nu/kT)^2$, можно пренебречь по сравнению с первым членом. Он же в точности равен $K^2/3$ — среднему значению $(\mathbf{K} \cdot \mathbf{u})^2$. Тогда интеграл со всеми стоящими перед ним множителями совпадает с выражением (9.5.14) для ρ_L . Иными словами, независимо от формы поверхности Ферми, вида матричных элементов рассеяния и т. п. закон Видемана — Франца при высоких температурах должен выполняться точно. Поскольку известно, что при $T > \Theta$ сопротивление ρ_L пропорционально T , видим, что теплопроводность чистого металла в этой области почти не должна зависеть от температуры. Причина этого, разумеется, состоит в том, что пропорциональное температуре увеличение концентрации фононов (и вытекающее отсюда увеличение вероятности рассеяния) компенсируется соответствующим увеличением количества тепла, переносимого электронами. «Вертикальная» компонента электронных переходов роли не играет, так как максимальная энергия, приобретаемая или теряемая электроном, не превышает $k\Theta$ и, следовательно, меньше ширины «теплового слоя» у поверхности Ферми. Рассеяние практически можно считать упругим. Из формулы (9.10.14) следует, что нет особого смысла рассматривать значения W_L для тех или иных конкретных металлов независимо от значений ρ_L , которые мы уже приводили. Единственные полезные экспериментальные данные могли бы относиться к отклонению истинных чисел Лоренца от $\mathfrak{L}_0$.

При понижении температуры в формуле (9.10.13) начинают играть роль и другие члены. При самых низких температурах они должны даже преобладать, особенно член с $\mathfrak{K}^2$, который не становится малым, когда вымораживание распределения фононов ограничивает сверху возможные значения вектора рассеяния $\mathbf{K}$. Этот член связан с «вертикальной» компонентой переходов, поскольку он зависит только от изменения энергии электрона. Легко понять также, зачем следует *вычитать* член с $(1/6\pi^2) K^2$. Если энергия $\hbar\nu$ сравнима с kT , то рассеяние на большой угол попросту превращает «горячий» электрон, летящий на «восток», в «холодный» электрон, летящий на «запад», и потому мало влияет на перенос тепла. При этом первый член в подынтегральном выражении (9.10.13) переоценивает вклад «горизонтальных» компонент в рассеяние.

Чтобы продвинуться дальше, нужно ввести более специальные предположения, вроде, например, сферичности поверхности Ферми и т. п. Применяемые при этом приемы вполне аналогичны использовавшимся при переходе от формулы (9.5.16) к (9.5.22). Члены с K^2 в числителе подынтегрального выражения легко вычисляются. Для вычисления членов с $\mathfrak{K}^2$ надо ввести новую функцию, аналогичную (9.5.21), но с иным весовым фактором:

$$\mathcal{C}_{WU}^2(q) = \frac{z'}{2gq^2} \int_{g-q}^{2\mathfrak{K}} K^2 \mathcal{C}^2(K) dK \quad (9.10.15)$$

при $q > g - 2\mathfrak{K}$ и равным нулю в противном случае. Таким образом,

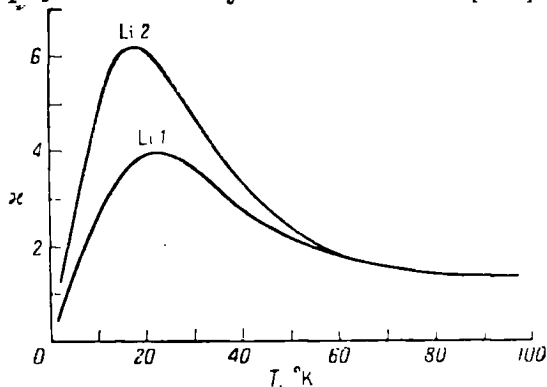
$$W_L = \frac{1}{\mathfrak{L}_0 T} \frac{3\pi\hbar}{4e^2 m N k T \mathfrak{K}^4 v_F^2} \times \\ \times \int_0^q \frac{\left[\left\{ 1 - \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{\hbar\nu}{kT} \right)^2 \right\} \{ \mathcal{C}^2(q) + \mathcal{C}_U^2(q) \} + \frac{3}{\pi^2} \left(\frac{\hbar\nu}{kT} \right)^2 \frac{\mathfrak{K}^2}{q^2} \{ \mathcal{C}^2(q) + \mathcal{C}_{WU}^2(q) \} \right] q^2 dq}{(1 - e^{-\hbar\nu/kT})(e^{\hbar\nu/kT} - 1)}; \quad (9.10.16)$$

Эта формула сложнее соответствующего выражения для ρ_L (9.5.22), поскольку теплопроводность электронов представляет собой более тонкий процесс, чем электропроводность.

На этой стадии обычно вводят матричные элементы в форме Блоха (9.5.23), равные константе для нормальных процессов и нулю для процессов переброса. Тогда члены $\mathcal{E}_{UU}^2$ и $\mathcal{E}_{WU}^2$ равны нулю. Сравнивая (9.10.16) с формулами (9.5.24) и (9.5.25), находим следующее явное выражение для W_L через дебаевские интегральные функции $\mathcal{Y}_5(z)$ и т. п.:

$$W_L = \frac{1}{\xi_0 T} 4\rho_0 \left[\left(\frac{T}{\Theta} \right)^5 \left\{ \mathcal{Y}_5 \left(\frac{\Theta}{T} \right) - \frac{1}{2\pi^2} \mathcal{Y}_7 \left(\frac{\Theta}{T} \right) \right\} + \frac{3}{\pi^2} \left(\frac{\mathfrak{R}}{\Omega} \right)^2 \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3 \mathcal{Y}_5 \left(\frac{\Theta}{T} \right) \right]. \quad (9.10.17)$$

Впервые эта формула была получена Вильсоном [670].



Ф и г. 123. Теплопроводность двух образцов лития (Розенберг [555])

Особо интересно отметить здесь предельный случай низких температур, когда (Кроль [369])

$$W_L \rightarrow \frac{12}{\pi^2} \mathcal{Y}_5(\infty) \left(\frac{\mathfrak{R}}{\Omega} \right)^2 \frac{\rho_0 T^2}{\xi_0 \Theta^3} \quad \text{при } T \rightarrow 0. \quad (9.10.18)$$

Таким образом, теплосоппротивление пропорционально *квадрату* температуры, а не четвертой степени ее, как можно было бы ожидать на основании формулы для электросопротивления и закона Видемана — Франца.

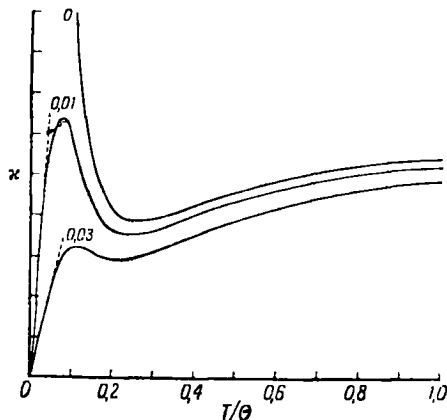
Это утверждение хорошо согласуется с опытом. На практике обычно имеют дело с загрязненными и несовершенными образцами, в которых необходимо принимать во внимание остаточное сопротивление $W_L \sim 1/T$. Таким образом, типичная зависимость имеет вид

$$W = \frac{A}{T} + BT^2. \quad (9.10.19)$$

Теплопроводность возрастает до максимума, а затем резко спадает при низких температурах (фиг. 123). Коэффициенты можно определить, построив WT как функцию T^3 . Розенберг [554] проверил это соотношение для большинства металлов. Его статья и обзор Клеменса [340] содержат библиографию экспериментальных работ.

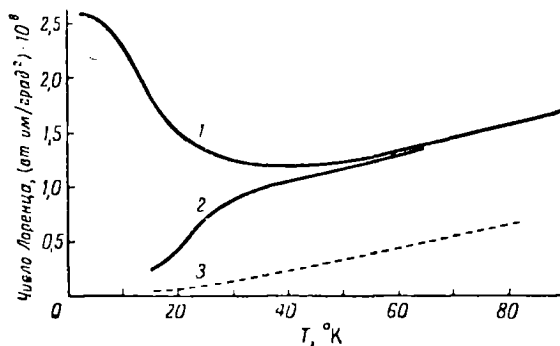
Хотя формула (9.10.17) качественно правильна, она все же не выдерживает серьезной критики. Во-первых, использование лишь первой вариационной пробной функции есть не более чем аппроксимация. Сле-

дует найти и высшие приближения, вводя в формулу (9.10.5), как и в (9.6.1), высшие степени ($\mathcal{E}_k - \xi$) с коэффициентами, подлежащими определению. Прodelав это, Зондгеймер [620] показал, что правую часть (9.10.18) следует умножить примерно на 0,75. Клеменс [338] пошел еще



Ф и г. 124. Теоретические кривые для теплопроводности при различной степени примесного рассеяния, вычисленные на основании модели Блоха (Зондгеймер [620]).

дальше и просто решил интегральное уравнение «в лоб», что дало поправочный множитель около 0,68. Следует заметить, что эти поправки гораздо больше, чем в случае электропроводности, когда первая пробная функция дает вполне хороший ответ.



Ф и г. 125. Число Лоренца (величина отношения в законе Видемана — Франца) для меди.

1 — экспериментальные данные; 2 — данные, полученные из экспериментальных для идеально чистого металла; 3 — значения, вычисленные по теории Блоха (Берман и Макдональд [41]).

Во-вторых, следует обратить внимание на форму кривых, предсказываемых равенством (9.10.17). Даже подправленная членами более высокого порядка, эта функция имеет вид типа кривых на фиг. 124. Вблизи $T \sim 0,2\Theta$ должен наблюдаться четкий минимум κ . Фактически он никогда не наблюдался. С другой стороны, можно определить число Лоренца и сравнить с данными опыта. Общие качественные особенности теоретической кривой действительно наблюдаются: видны как провал $\mathcal{L}$ при промежуточных температурах, так и значения вблизи $\mathcal{L}_0$ на концах кривой (фиг. 125), однако этот минимум выражен гораздо менее четко, чем можно было бы

думать на основании формулы (9.10.17) (с добавленным к ней членом, описывающим остаточное сопротивление).

Опять можно произвести и количественное сравнение теории с опытом. Согласно формуле (9.10.17), параметр

$$\mathfrak{B}_1 = \frac{0,0154 \Theta^2 W_L(T)}{T^2 W_L(\infty)} \quad (9.10.20)$$

должен быть равен $n_a^{2/3}$. Здесь мы полностью учли поправку (0,68) за счет членов более высокого порядка в вариационном решении. Но даже тогда экспериментальные значения $\mathfrak{B}_1$, равные обратным величинам от протабулированного Клеменсом [340] параметра D_3 , никогда не достигают единицы, а для большинства металлов разбросаны без всякой видимой системы в интервале от 0,15 до 0,35.

Другой параметр описывает связь между тепло- и электросопротивлением при низких температурах:

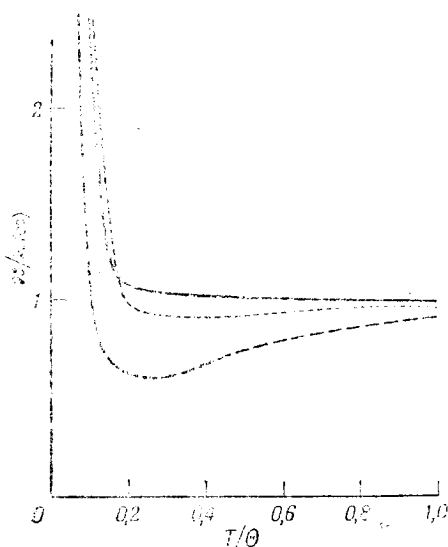
$$\mathfrak{B}_2 = \frac{7,75 \varrho_0 T^3 W_L(T)}{\Theta^2 \rho_L(T)}. \quad (9.10.21)$$

В обозначениях Клеменса $\mathfrak{B}_2 = D_4^{-1}$. В модели Блоха этот параметр опять должен быть равен $n_a^{2/3}$. Однако фактически даже для одновалентных металлов значение его лежит между 0,1 и 0,2.

Многие из этих несоответствий устраняются, если вернуться к выражению (9.10.16) и воспользоваться матричным элементом, учитывающим процессы переброса. С помощью формулы Бардина для $\mathcal{E}(K)$ можно получить кривую для κ (фиг. 126) почти без минимума, очень похожую на экспериментальную (Займан [686]). Дело в том, что минимум обусловлен членами, связанными с «вертикальными» переходами. Учет процессов переброса увеличивает роль обычных «горизонтальных» членов и отодвигает момент, когда при низких температурах сопротивление начинает определяться «вертикальными» переходами. Действительно, можно показать, что при определенном виде функции $\mathcal{E}(K)$ теплопроводность κ не имеет минимума. Эта функция отличается от бардиновской тем, что она несколько больше при $K > \Omega$. Возможно, это связано с малой скоростью распространения сдвиговых волн, как отмечалось в § 3 настоящей главы.

Процессы переброса объясняют также малые значения $\mathfrak{B}_1$. На основании (9.10.16) легко показать, что предельное значение $\mathfrak{B}_1$ для одновалентного металла отлично от единицы и равно

$$\mathfrak{B}_1 = \frac{\mathcal{E}^2(0) + \mathcal{E}_{WU}^2(0)}{4 \frac{\Omega}{\Omega^2} \int_0^{\Omega} \{\mathcal{E}^2(q) + \mathcal{E}_U^2(q)\} q^2 dq}. \quad (9.10.22)$$



Ф и г. 126. Теплопроводность натрия (Займан [686]).

Сплошная кривая получена экспериментально; штриховая — на основании формулы Бардина; пунктирная — на основании формулы Блоха.

Если поверхность Ферми не касается границы зоны, то, по определению, $\mathcal{E}_{WU}^2(0) = 0$, так что отношение (9.10.22) наверняка меньше единицы. Значение $\mathfrak{W}_1 \approx 1/3$ более или менее соответствует высказанному в § 7 настоящей главы мнению, что процессы переброса при высоких температурах создают по меньшей мере 70% полного удельного сопротивления, но могут полностью вымерзти при низких температурах.

Однако наблюдаемые значения $\mathfrak{W}_2$ дают некоторую пищу для размышлений. На основании равенств (9.5.22) и (9.10.16) предельное значение этого параметра должно быть равно

$$\mathfrak{W}_2 \rightarrow \frac{\mathcal{E}^2(0) + \mathcal{E}_{WU}^2(0)}{\mathcal{E}^2(0) + \mathcal{E}_U^2(0)}. \quad (9.10.23)$$

Если поверхность Ферми не достигает границы зоны, то обе константы $\mathcal{E}_{WU}^2(0)$ и $\mathcal{E}_U^2(0)$ равны нулю, и предельное значение $\mathfrak{W}_2$ должно равняться единице, что противоречит опыту.

Отсюда Клеменс заключил, что по крайней мере у рубидия, цезия, меди, серебра и золота поверхность Ферми *достигает* границы зоны. Тогда поверхность Ферми не имеет сферической формы, процессы переброса с участием длинноволновых фононов оказываются возможными и фигурирующие в (9.10.16) функции $\mathcal{E}_U^2(q)$ и $\mathcal{E}_{WU}^2(q)$ не обращаются в нуль при $q = 0$. Наоборот, в этом предельном случае они могут оказаться весьма большими, причем функция $\mathcal{E}_U^2$ оказывается наибольшей из-за весового множителя — степени K , — фигурирующего в ее определении. Тогда параметр $\mathfrak{W}_2$ может оказаться весьма малым без чрезмерного увеличения $\mathfrak{W}_1$. По крайней мере для меди существуют и другие свидетельства в пользу того, что поверхность Ферми касается границы зоны, поэтому изложенные соображения кажутся правдоподобными. Только в одном отношении наши утверждения не достаточно определены: если поверхность Ферми только близко подходит к границе зоны, но фактически не касается ее, потребуются весьма низкие температуры, чтобы процессы переброса перестали играть роль в равенствах (9.5.22) и (9.10.16). Коган (личное сообщение) указал, что значение Θ в формулах (9.10.20) и (9.10.21) также неопределенно. Остается возможность дальнейших детальных расчетов, долженствующих выяснить, нельзя ли удовлетворить всем этим требованиям путем определенного выбора функции $\mathcal{E}(K)$.

При рассмотрении тепло- и электропроводности металлов мы обычно предполагали наличие кубической симметрии, когда все тензоры проводимости и сопротивления сводятся к скалярам. Ряд металлов не кристаллизуется в кубической системе, и для них представляет интерес изучение анизотропии кинетических свойств.

Теоретически любой механизм, вызывающий анизотропию, должен сходным образом влиять как на электро-, так и на теплопроводность, по крайней мере пока справедлив закон Видемана — Франца. Это вытекает непосредственно из сравнения формул (9.5.14) и (9.10.13) при высоких температурах и из формулы (9.9.10) для остаточного сопротивления. Экспериментов, посвященных этому вопросу, немного; можно указать на данные, собранные в табл. 24 (Боус и Маккензи [71], Розенберг [554]).

В целом они подтверждают теоретическую точку зрения. Отклонения наблюдаются только при самых низких температурах, например у цинка и кадмия при 20° К. Розенберг [554] сообщил, что в самом чистом образце галлия вблизи максимума проводимости отношение компонент тензора сопротивления составляло 23 : 10 : 1. Наличие этих отклонений не удивительно: видимо, анизотропия поверхности Ферми по-разному сказыв-

вается на «вертикальных» переходах, определяющих теплопроводность, и на «горизонтальных» переходах, которые даже при самых низких температурах определяют электросопротивление. Согласно экспериментальному свидетельству, в той мере, в какой на него вообще можно полагаться, отношение $W_{\parallel}/W_{\perp}$ сильнее отклоняется от единицы, чем $\rho_{\parallel}/\rho_{\perp}$.

Таблица 24

Анизотропия электро- и теплопроводностей некубических металлов

	Т, °К	$\rho_{\parallel}/\rho_{\perp}$	$W_{\parallel}/W_{\perp}$
Zn	293	1,04	1,00
	83	1,11	1,04
	20	1,19	0,80
Cd	293	1,22	1,24
	83	1,25	1,26
	20	1,39	1,70
Hg	~200	0,76	0,77
	85	0,75	0,73
Ga	~ 20	8,9 : 2,7 : 1	5,2 : 2,3 : 1

Таким образом, в соответствии с нашими общими идеями теплопроводность чувствительнее к форме поверхности Ферми, чем электропроводность.

Теоретических работ по объяснению фактической величины анизотропии ρ и W , по-видимому, нет. Если бы мы располагали надежными сведениями о форме поверхности Ферми в некубических металлах, то можно было бы попытаться проделать расчет и выяснить, не удастся ли добиться согласия с опытом.

Пожалуй, здесь следует заметить, что даже для кубических кристаллов мы везде использовали приближение, в котором пробная функция $\Phi_{\mathbf{k}}$ пропорциональна косинусу угла между вектором $\mathbf{k}$ и напряженностью приложенного поля. В принципе нетрудно ввести пробную функцию и с более сложной угловой зависимостью, например с помощью кубических гармоник, дабы учесть симметрию кристалла. Например, при процессах переброса рассеяние в известной мере зависит от ориентации векторов $\mathbf{k}$ и $\mathbf{k}'$ по отношению к вектору обратной решетки $\mathbf{g}$: оно происходит с наибольшей интенсивностью, если вектор $\mathbf{K}$ параллелен $\mathbf{g}$. Соответственно можно было бы слегка понизить оценку полного удельного сопротивления, задавшись функцией распределения, не благоприятствующей процессам такого типа. Однако *a priori* угадать наилучший вид функции распределения нелегко. Ведь следует учесть и анизотропию скорости электрона в различных точках поверхности Ферми. Есть соображения в пользу пробной функции вида

$$\Phi_{\mathbf{k}} = v_{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{u} \quad (9.10.24)$$

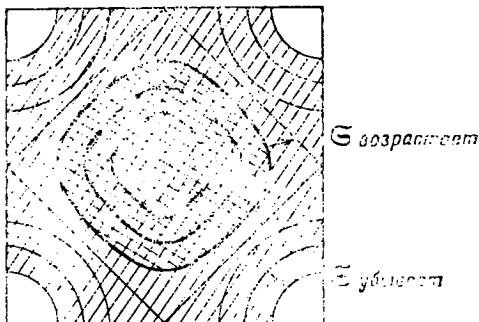
[ср. (9.8.1)]. Мы еще вернемся к этому вопросу в § 5 гл. XII при изучении эффектов магнетосопротивления.

§ 11. Термоэлектродвижущая сила

Самым чувствительным кинетическим электронным свойством металла является его термо-э.д.с. Как мы видели в § 6 гл. VII, она определяет все термоэлектрические явления. Величина Q есть функция температуры, определяемая формулами (7.5.8) и (7.5.9). Будучи выражена через линейные коэффициенты (9.9.8) — (9.9.10), она имеет вид

$$\begin{aligned} Q &= - \frac{L_{ET}}{L_{EE}} = \frac{\mathcal{K}_1}{eT\mathcal{K}_0} = \\ &= \frac{\pi^2}{3} \frac{k^2 T}{e} \left[\frac{1}{\sigma(\mathcal{E})} \frac{\partial \sigma(\mathcal{E})}{\partial \mathcal{E}} \right]_{\mathcal{E}=\zeta} = \\ &= \frac{\pi^2}{3} \frac{k^2 T}{e} \left[\frac{\partial \ln \sigma(\mathcal{E})}{\partial \mathcal{E}} \right]_{\mathcal{E}=\zeta}. \end{aligned} \quad (9.11.1)$$

Здесь мы впервые пришли к формуле, в которую заряд электрона e входит в первой степени. Величина Q обладает собственным знаком, и следует позаботиться о том, чтобы правильно определить его. Мы рассматриваем e как алгебраическое значение заряда электрона, т. е. как отрицательную величину. Тогда отрицательные наблюдаемые значения Q указывают, что функция в квадратных скобках в (9.11.1) положительна.



Ф и г. 127. Поверхности Ферми и изменение их площади при увеличении энергии.

Это хорошо известное выражение требует небольшого пояснения. Оно означает, что надо вычислить проводимость $\sigma(\mathcal{E})$ в зависимости от (произвольного) уровня Ферми $\mathcal{E}$ и затем найти производную от $\sigma(\mathcal{E})$ по $\mathcal{E}$ при $\mathcal{E} = \zeta$ — фактической энергии Ферми. Разумеется, зависимость σ от $\mathcal{E}$ определяется как изменением

числа электронов, которые могут рассеиваться, так и зависимостью длины свободного пробега электрона от импульса.

Из простейшей общей формулы для σ , (7.2.6), следует, что

$$\frac{\partial \ln \sigma(\mathcal{E})}{\partial \mathcal{E}} = \frac{\partial \ln \Lambda}{\partial \mathcal{E}} + \frac{\partial \ln S}{\partial \mathcal{E}}, \quad (9.11.2)$$

где Λ — длина свободного пробега электрона, S — площадь поверхности Ферми. Следует ожидать, что первый член здесь положителен, поскольку быстрые электроны рассеиваются реже медленных и, соответственно, обладают большей длиной свободного пробега. Однако второй член в (9.11.2) зависит от особенностей структуры зоны. Рассмотрим расширяющуюся последовательность поверхностей постоянной энергии, занимающих разное положение в зоне, как на фиг. 127. Пока они не достигли границы зоны, их площадь возрастает. Затем она начинает убывать. Следовательно, второй член в правой части (9.11.2) может быть как положительным, так и отрицательным. При этом в последнем случае он может по абсолютной величине превзойти первый член. Тогда термо-э. д. с. будет положительна. Или, если угодно, изменение знака можно интерпретировать так. При

почти заполненной зоне динамическая масса электрона становится отрицательной [см. (2.9.26)]. Настоящие волновые пакеты в этом случае представляют собой «дырки» в зоне проводимости, и их заряд положителен. Следовательно, мы получили бы тот же самый ответ, изменив как знак e в выражении (9.11.1), так и направление отсчета энергии (т.е. отсчитывая ее от потолка зоны вниз). Эти рассуждения показывают, что если вычислить Λ для свободных электронов и затем просто экстраполировать формулу на область, где производная $\partial v/\partial k$ отрицательна, то можно получить и неправильные результаты.

Легко определить порядок величины термо-э.д.с. Для свободных электронов в металле площадь $\mathcal{S}$ пропорциональна $\mathcal{E}_F$, и вклад от этого члена есть

$$Q_F = \frac{\pi^2}{3} \frac{k^2 T}{e^2 \epsilon_F} = -2,45 \cdot 10^{-2} \frac{T}{\mathcal{E}_F} \text{ мкВ/град.} \quad (9.11.3)$$

Здесь $\mathcal{E}_F$ измеряется в электронвольтах. При комнатных температурах значение Q_F измеряется в микровольтах на градус и должно быть пропорционально абсолютной температуре; с этой величиной удобно сравнивать теоретические и экспериментальные результаты.

Формула (9.11.1) применима, только если существует длина свободного пробега. Предвосхищая последующий расчет (9.12.20), мы будем считать ее существующей при рассеянии на фононах в предельном случае высоких температур. Для одновалентных металлов можно воспользоваться непосредственно формулой (9.5.22), которая содержит энергию Ферми только в виде множителя $\mathcal{E}_F^3$ и в интеграле. Таким образом,

$$\frac{1}{\rho_L} \sim \frac{\mathcal{E}_F^3}{\int_0^\infty q^3 \{\mathcal{E}^2(q) + \mathcal{E}_U^2(q)\} dq} \quad (9.11.4)$$

Легко видеть, что куб энергии Ферми дает вклад

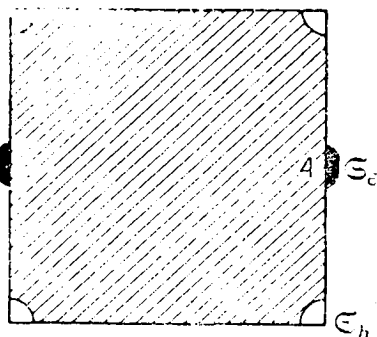
$$Q = 3Q_F. \quad (9.11.5)$$

Отсюда следует вычесть член, связанный с зависимостью знаменателя от энергии рассеиваемого электрона. В модели Блоха он равен нулю. Хотя функция $\mathcal{E}(K)$ в выражении (9.5.23) зависит от энергии Ферми, эта зависимость обусловлена только учетом экранирования по методу Томаса — Ферми и представляет собой не более чем удобный способ изображения средних свойств распределения электронов в целом. С другой стороны, по смыслу формулы для термо-э.д.с. следует выяснить, как изменяется вероятность рассеяния в зависимости от энергии одного отдельного электрона. При этом изменять функцию $\mathcal{E}(K)$ отнюдь не следует. Однако матричный элемент более реалистического вида вполне может зависеть от $\mathcal{E}$ из-за интерференционного множителя (5.4.20). Джонс [301] вычислил поправки в рамках эйнштейновской модели решетки и обнаружил, что коэффициент в формуле (9.11.5) следует заменить примерно на $5/2$. Это довольно удовлетворительно согласуется с опытом для щелочных металлов, хотя наблюдаемые значения Q , как правило, все же больше вычисленных в рамках простой параболической модели. По мере приближения к границе зоны возрастает наклон кривой для $\mathcal{E}_k$ и увеличивается скорость изменения площади изоэнергетических поверхностей — до тех пор, пока мы не подойдем к границе зоны, где происходит внезапное изменение знака. Однако положительный знак Q у лития все же остается загадочным, и едва ли его можно объяснить таким путем.

Гораздо больший интерес представляют значения термо-э. д. с. у благородных металлов. Все они положительны и соответствуют значениям Q/Q_F между -1 и -2 . Поскольку у меди поверхность Ферми касается границы зоны, этот результат не очень удивителен; в этом случае площадь поверхности Ферми убывает с ростом энергии. Однако Джонс [300] показал, что положительный знак термо-э. д. с. не обязательно означает наличие такого рода касания, хотя его можно ожидать также у серебра и золота.

У многовалентных металлов термо-э. д. с. сильно зависит от чистоты и т. п.; поэтому трудно подобрать полную совокупность данных или вообще найти какие-либо данные, которые не менялись бы от одной публикации к другой. Видимо, у всех двухвалентных простых металлов значения Q положительны, в то время как у трехвалентных металлов они отрицательны. Это соответствует нашей общей идее о том, что у первых электроны и дырки имеются в одинаковом количестве, в то время как у вторых поверхность Ферми расширяется при возрастании энергии.

Полуметаллы — мышьяк, сурьма и висмут — представляют собой особый случай, привлекающий большое внимание. Термо-э. д. с. у них очень велика, хотя и различного знака (согласно таблицам, опубликованным Смитсоновским институтом, она составляет: As, $-13,6 \text{ мкВ/град}$; Sb, $+26,6 \text{ мкВ/град}$; Bi $_{\parallel}$, -65 мкВ/град ; Bi $_{\perp}$, -45 мкВ/град при 20°C). Это связано попросту с очень малыми концентрациями эффективных электронов и дырок.



Ф и г. 128. Поверхность Ферми с малым перекрытием.

и, таким образом, зависит приблизительно от разности энергий в точках A и E. Если считать, что в висмуте имеется примерно 10^{-5} электронов вне зоны, то $\mathcal{E}_{\text{eff}} \sim 10^{-3} \text{ эВ}$ и термо-э. д. с. должна быть соответственно большей.

Следует, однако, учесть, что эффективная масса таких электронов может быть довольно малой. Кроме того, нужно принять во внимание и компенсирующее влияние дырок. В двухзонной модели считается, что вещество содержит n_e электронов с эффективной массой m_e вне зоны и столько же дырок с эффективной массой m_h внутри зоны. Если для простоты предположить, что длина свободного пробега обоих сортов носителей одинакова, то

$$\sigma \sim \mathcal{E}_e + \mathcal{E}_h, \quad (9.11.6)$$

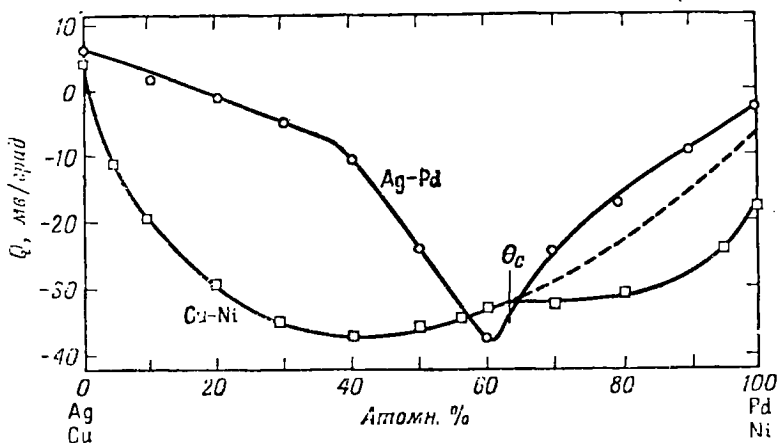
причем полная площадь поверхности Ферми есть сумма «электронной» и «дырочной» площадей. Тогда

$$Q = \frac{\pi^2 k^2 T}{3e} \left\{ \frac{\partial \mathcal{E}_e}{\partial \mathcal{E}} + \frac{\partial \mathcal{E}_h}{\partial \mathcal{E}} \right\} / \{\mathcal{E}_e + \mathcal{E}_h\} = \frac{\pi^2 k^2 T}{3e \mathcal{E}_{\text{eff}}} \left(\frac{m_e - m_h}{m} \right), \quad (9.11.7)$$

где

$$\mathcal{E}_{\text{eff}} = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n_e)^{2/3}$$

есть энергия Ферми для электронов с истинной массой m и концентрацией n_e . Поскольку эффективные массы электронов и дырок в висмуте весьма малы, хотя и не равны друг другу, множитель $(m_e - m_h)/m$ заметно уменьшает значение Q , приближая его к наблюдаемому. Анизотропия эффекта все еще нуждается в детальном объяснении.



Ф и г. 129. Термо-э.д.с. сплавов переходных металлов (Коулс [114]).

У переходных металлов термо-э. д. с. также обычно бывает довольно большой и притом различного знака (фиг. 129). Для интерпретации этого нужно вернуться к § 8 настоящей главы, где в качестве возможного объяснения высокого сопротивления этих металлов был предложен механизм рассеяния s -электронов в состоянии d -зоны (характеризующиеся высокой плотностью). Иными словами,

$$\Lambda \sim \frac{1}{\mathcal{N}_d(\mathcal{E})}. \quad (9.11.8)$$

Соответствующий вклад в Q есть.

$$-\frac{\pi^2 k^2 T}{3e} \frac{\partial \ln \mathcal{N}_d(\mathcal{E})}{\partial \mathcal{E}}. \quad (9.11.9)$$

Если плотность состояний в какой-то мере похожа на кривую фиг. 54, то эта производная сильно меняется от металла к металлу и по величине гораздо больше, чем малый наклон в простой широкой параболической зоне. В соответствии с такой картиной значение Q для никеля и палладия отрицательно, что отражает уменьшение $\mathcal{N}_d(\mathcal{E})$ по мере приближения к потолку d -зоны. Дальнейшее подтверждение этой картины дает изучение системы серебро — палладий (Коулс [114]). По мере добавления серебра Q убывает, достигая больших отрицательных значений. Это соответствует заполнению всей d -зоны, когда кривая плотности состояний оканчивается с почти вертикальной касательной. Однако система медь — никель ведет себя не столь понятным образом.

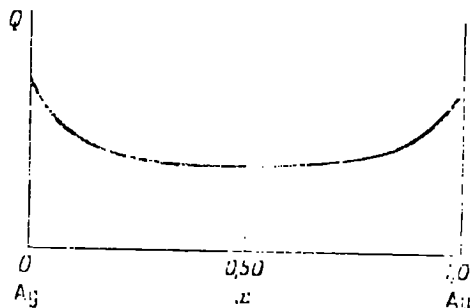
Интересно исследовать изменение термо-э.д.с. при добавлении примесей к металлу. Предположим, что в результате соответствующего увеличения вероятности рассеяния при неизменной электронной структуре удельное сопротивление возрастает на $\Delta\rho$. Тогда

$$Q = -\frac{\pi^2 k^2 T}{3e} \frac{\partial \ln(\rho_L + \Delta\rho)}{\partial \xi} = Q_F \left\{ \frac{\rho_L \xi + \Delta\rho \Delta\xi}{\rho_L + \Delta\rho} \right\}, \quad (9.11.10)$$

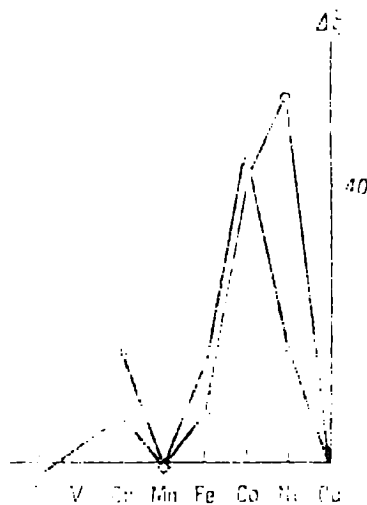
причем

$$\xi = -\mathcal{E}_L \frac{\partial \ln \rho_L}{\partial \xi} \text{ и } \Delta\xi = -\mathcal{E}_F \frac{\partial \ln \Delta\rho}{\partial \xi}. \quad (9.11.11)$$

Как ξ , так и $\Delta\xi$ более или менее независимы от концентрации, в то время как $\Delta\rho$ пропорционально x и часто велико по сравнению с ρ_L . В результате мы получаем функцию типа горизонтального плато, как на фиг. 130. При всех концентрациях, за исключением минимальных, значение Q будет типичным для остаточного сопротивления $Q_F \Delta\xi$.



Ф и г. 130. Термо-э.д.с. твердых растворов AgAu (Фридель [180]).



Ф и г. 131. Термо-э.д.с. при наличии примесей переходных элементов (Фридель [180]).

Кружки — сплавы золота; крестики — сплавы меди.

Из формулы Мотта для примесного сопротивления (9.2.8) можно заключить, что (Фридель [177])

$$\Delta\xi = 3 - \left\{ \left(1 + \frac{\eta^2}{4\xi^2} \right) \left[\left(1 + \frac{\eta^2}{4\xi^2} \right) \ln \left(1 + \frac{4\xi^2}{\eta^2} \right) - 1 \right] \right\}^{-1}. \quad (9.11.12)$$

[В формуле (9.2.8) одна степень $\mathcal{E}_F$ была выражена через концентрацию электронов и т. д.] Эта величина положительна и для типичных одновалентных металлов лежит между 1 и 2; для сплавов, подчиняющихся правилу Линде, согласие с экспериментом оказывается хорошим. Подобный

же результат дает и формула (9.2.9), выражающая сечение рассеяния через фазы.

Сплавы, содержащие примеси переходных металлов, обнаруживают аномальное изменение $\Delta \xi$ (фиг. 131). Видимо, это связано с эффектом Фриделя — быстрым изменением сечения рассеяния переходных элементов по мере прохождения уровня Ферми через виртуальные d -уровни. В самом деле, кривая для $\Delta \xi$ изображает, грубо говоря, производную по атомному номеру от кривой для $\Delta \rho$ (см. фиг. 105).

Минимуму сопротивления также соответствуют аномалии температурной зависимости термо-э.д.с. (Мак-Дональд и Пирсон [422, 423]). Поступая так же, как и при выводе формулы (9.11.10), можно показать, что изменение термо-э.д.с. с температурой обусловлено комбинированным эффектом нормального сопротивления (ξ порядка единицы) и аномального сопротивления $\Delta \rho$ ($\Delta \xi$ порядка 100). Видимо, это указывает на некий весьма тонкий эффект резонансного рассеяния, но неизвестно, какой именно.

§ 12. Термоэлектродвижущая сила при низких температурах

Вычисление термо-э.д.с. идеального металла при низких температурах, когда становится существенным квантование волн решетки, гораздо сложнее. Желая применить вариационный метод, следует выбрать функцию распределения более общего вида, чем раньше, дабы получить одновременно электрический и тепловой токи. Излагаемая ниже общая теория дает необходимый математический аппарат для решения любой задачи такого типа.

Рассмотрим функцию распределения вида

$$\Phi_k = \sum_i \eta_i \varphi_i(k) \quad (9.12.1)$$

с произвольными параметрами η_i , умноженными на совокупность пробных функций $\varphi_i(k)$. Соответствующий электрический ток есть

$$\mathbf{J} = - \int e \mathbf{v}_k \Phi_k \frac{\partial f_k^0}{\partial \mathcal{E}_k} d\mathbf{k} = \sum_i \eta_i \mathbf{J}_i, \quad (9.12.2)$$

где $\mathbf{J}_i$ — электрический ток, связанный с функцией распределения $\varphi_i(k)$. Аналогично, соответствующий тепловой поток имеет вид

$$\mathbf{U} = - \int \mathbf{v}_k (\mathcal{E}_k - \zeta) \Phi_k \frac{\partial f_k^0}{\partial \mathcal{E}_k} d\mathbf{k} = \sum_i \eta_i \mathbf{U}_i. \quad (9.12.3)$$

Согласно формуле (7.6.14), макроскопическая скорость генерации энтропии в таких условиях есть

$$\dot{S}_{\text{макро}} = \mathbf{J} \cdot \frac{\mathbf{E}}{T} + \mathbf{U} \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right) = \sum_i \eta_i \left\{ \mathbf{J}_i \cdot \frac{\mathbf{E}}{T} + \mathbf{U}_i \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right) \right\}. \quad (9.12.4)$$

В стационарном состоянии это должно равняться скорости генерации энтропии за счет рассеяния. Подставляя, как и в случае (7.7.22), выражение (9.12.1) в качестве Φ_k , мы получим для последней величины

$$\begin{aligned}\dot{S}_{\text{столн.}} &= \frac{1}{2kT^2} \iint \{\Phi_k - \Phi_{k'}\}^2 \mathcal{P}_k^{k'} dk dk' + \\ &+ \frac{1}{kT^2} \iiint \{\Phi_k - \Phi_{k'}\}^2 \mathcal{P}_{qk}^{k'} dq dk dk' = \\ &= \frac{1}{T} \langle \Phi, P\Phi \rangle = \frac{1}{T} \sum_{ij} P_{ij} \eta_i \eta_j.\end{aligned}\quad (9.12.5)$$

Вариационная теорема предписывает приравнять друг другу выражение (9.12.4) и (9.12.5) и затем произвести максимизацию по произвольным параметрам η_i . Как и в случае (7.7.24), это приводит к системе линейных уравнений

$$\mathbf{J}_i \cdot \frac{\mathbf{E}}{T} + \mathbf{U}_i \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right) = \frac{1}{T} \sum_j P_{ij} \eta_j. \quad (9.12.6)$$

Коэффициенты η_j можно найти отсюда, формально обращая матрицу P_{ij} :

$$\eta_i = T \sum_j (P^{-1})_{ij} \left\{ \mathbf{J}_j \cdot \frac{\mathbf{E}}{T} + \mathbf{U}_j \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right) \right\}. \quad (9.12.7)$$

Подставляя равенства (9.12.7) в правые части (9.12.2) и (9.12.3), мы получаем выражения для электрического и теплового потоков как линейных функций электрического поля и градиента температуры:

$$\mathbf{J} = \sum_{ij} \mathbf{J}_i (P^{-1})_{ij} \mathbf{J}_j \cdot \mathbf{E} - \frac{1}{T} \sum_{ij} \mathbf{J}_i (P^{-1})_{ij} \mathbf{U}_j \cdot \nabla T, \quad (9.12.8)$$

$$\mathbf{U} = \sum_{ij} \mathbf{U}_i (P^{-1})_{ij} \mathbf{J}_j \cdot \mathbf{E} - \frac{1}{T} \sum_{ij} \mathbf{U}_i (P^{-1})_{ij} \mathbf{U}_j \cdot \nabla T.$$

Коэффициенты в этой формуле можно сразу же отождествить с фигурировавшими в формуле (7.5.1) и, таким образом, определить стандартные кинетические коэффициенты. Например, легко видеть, что величина (7.9.8) совпадает с коэффициентом при $\mathbf{E}$ в выражении для $\mathbf{J}$, т. е. с электропроводностью. Вариационный путь расчета кинетических коэффициентов не позволяет получить для них более простые выражения. Обращение матрицы существенно: оно эквивалентно обращению интегрального оператора в кинетическом уравнении, и его нельзя обойти с помощью каких бы то ни было преобразований. В результате обращения матриц возникают детерминанты, характерные для многочисленных трактовок вариационного метода (ср. Вильсон [672]).

Здесь нас интересует только термо-э.д.с. В случае кубической симметрии

$$Q = - \frac{L_{ET}}{L_{EE}} = \frac{1}{T} \frac{\sum_{ij} \mathbf{J}_i (P^{-1})_{ij} U_j}{\sum_{ij} \mathbf{J}_i (P^{-1})_{ij} \mathbf{J}_j}. \quad (9.12.9)$$

Минимальная совокупность пробных функций есть, разумеется,

$$\varphi_1 = \mathbf{k} \cdot \mathbf{u}, \quad \varphi_2 = (\mathcal{E}_{\mathbf{k}} - \zeta) \mathbf{k} \cdot \mathbf{u}. \quad (9.12.10)$$

Воспользовавшись равенствами (7.9.5), (9.10.6) и свойствами интегралов Ферми типа (9.9.10), находим

$$J_1 = \frac{e\mathfrak{R}\zeta}{12\pi^2\hbar}, \quad J_2 = \frac{\pi^2}{3} k^2 T^2 \frac{\partial J_1}{\partial \mathcal{E}}, \quad (9.12.11)$$

$$U_1 = \frac{\pi^2}{3} \frac{k^2 T^2}{e} \frac{\partial J_1}{\partial \mathcal{E}}, \quad U_2 = \frac{\pi^2}{3} \frac{k^2 T^2}{e} J_1.$$

Очевидно, J_2 и U_1 гораздо меньше, чем J_1 и U_2 . Соответственно функция φ_1 описывает главным образом электрический ток, а φ_2 — перенос тепла.

Формула (9.12.9) теперь принимает вид

$$Q = \frac{1}{T} \frac{J_1 P_{22} U_1 - J_1 P_{21} U_2 - J_2 P_{12} U_1 + J_2 P_{11} U_2}{J_1 P_{22} J_2 - J_1 P_{21} J_2 - J_2 P_{12} J_1 + J_2 P_{11} J_2}. \quad (9.12.12)$$

Здесь можно пренебречь третьим членом в числителе и всеми слагаемыми, кроме первого, в знаменателе. В этом приближении

$$Q = \frac{\pi^2}{3} \frac{k^2 T^2}{e} \left[\left(1 + \frac{\pi^2}{3} k^2 T^2 \frac{P_{11}}{P_{22}} \right) \frac{1}{J_1} \frac{\partial J_1}{\partial \mathcal{E}} - \frac{P_{21}}{P_{22}} \right]. \quad (9.12.13)$$

Осталось вычислить только коэффициенты P_{ij} . Два из них — P_{11} и P_{22} — мы уже нашли: это просто интегралы столкновений, связанные соответственно с электро- и теплопроводностью. В самом деле,

$$\frac{\pi^2}{3} k^2 T^2 \frac{P_{11}}{P_{22}} = \frac{\mathfrak{L}}{\mathfrak{L}_0}, \quad (9.12.14)$$

где $\mathfrak{L}$ — число Лоренца, вычисленное в § 5 и 10 настоящей главы. В этом можно убедиться на основании формул (9.5.3), (9.10.4) и (9.12.11).

Коэффициент P_{21} является новым. Рассчитать его точно не очень просто, ибо после усреднения по всем направлениям поля он содержит под знаком интеграла наряду с обычной вероятностью электрон-фононного рассеяния еще множитель

$$\begin{aligned} [(\mathcal{E}_{\mathbf{k}} - \zeta) \mathbf{k} \cdot \mathbf{u} - (\mathcal{E}_{\mathbf{k}'} - \zeta) \mathbf{k}' \cdot \mathbf{u}] (\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{u} &= \hbar v (\mathbf{k}' \cdot \mathbf{u}) \mathbf{K} \cdot \mathbf{u} + \\ &+ (\mathcal{E}_{\mathbf{k}} - \zeta) (\mathbf{K} \cdot \mathbf{u})^2 = \frac{1}{3} \left\{ \hbar v \mathbf{k}' \cdot \mathbf{K} + (\mathcal{E}_{\mathbf{k}} - \zeta) K^2 \right\}. \end{aligned} \quad (9.12.15)$$

Здесь необходимо обратить внимание на член, зависящий от разности абсолютных величин векторов $\mathbf{k}$ и $\mathbf{k}'$, которая в свою очередь зависит от энергии фонона $\hbar v$. С помощью простых геометрических соображений мы находим

$$\begin{aligned} P_{12} &= \frac{1}{kT} \iiint \frac{1}{3} \left\{ \frac{1}{2} \hbar v (K^2 + k'^2 - k^2) + (\mathcal{E}_{\mathbf{k}} - \zeta) K^2 \right\} \mathcal{P}_{\mathbf{k}\mathbf{q}}^{\mathbf{k}'} d\mathbf{k} d\mathbf{q} d\mathbf{k}' = \\ &= \frac{1}{kT} \iiint \frac{1}{3} \left\{ \frac{1}{2} \hbar v K^2 + \frac{(\hbar v)^2 \mathfrak{K}}{\hbar v_{\mathbf{k}}} + (\mathcal{E}_{\mathbf{k}} - \zeta) K^2 \right\} \mathcal{P}_{\mathbf{k}\mathbf{q}}^{\mathbf{k}'} d\mathbf{k} d\mathbf{q} d\mathbf{k}'. \end{aligned} \quad (9.12.16)$$

Дальнейшее интегрирование производится так же, как и при переходе от (9.10.9) и (9.10.12). Необходимо лишь заметить, что первый и третий члены в подынтегральном выражении (9.12.16) в первом приближении равны нулю. В результате вместо (9.10.12) мы получаем

$$\frac{1}{4\pi^3} \frac{kT}{\hbar} \int \frac{z}{(1 - e^{-z})} \left\{ \frac{(\hbar v)^2 \mathfrak{F}}{\hbar v} + \frac{\pi^2}{3} k^2 T^2 \frac{\partial}{\partial \mathcal{E}} K^2 \right\} \frac{d\mathcal{E}}{v}. \quad (9.12.17)$$

Теперь остается вычислить производную по $\mathcal{E}$ от всех множителей, появляющихся в результате полного интегрирования по $\mathcal{E}$ и $\mathcal{E}'$, а затем приравнять $\mathcal{E}$ энергии Ферми.

Результат имеет вид

$$P_{12} = \frac{\pi^2}{3} k^2 T^2 \frac{\partial P_{11}}{\partial \mathcal{E}} + \frac{1}{2} \left(\frac{\mathfrak{F}}{\mathfrak{Q}} \right)^2 \frac{(k\Theta)^2}{\mathcal{E}_F} P'_{11}, \quad (9.12.18)$$

где P'_{11} — интеграл типа P_{11} . Действительно, вспомним, что в принятом приближении

$$\rho_L = \frac{P_{11}}{J_1^2}, \quad (9.12.19)$$

и заменим $\mathcal{E}_U(q)$ в формуле (9.5.22) на функцию $\mathcal{E}_{WC}^2(q)$, определенную равенством (9.10.15). Тогда вместо P_{11} мы получим P'_{11} . Здесь мы столкнулись еще с одним случаем, когда действие нормальных процессов и процессов переброса неодинаково.

Подставляя выражения (9.12.14) и (9.12.18) в (9.12.13) и пользуясь формулой (9.12.19) и соответствующей формулой для W_L , мы получаем следующее выражение для термо-э.д.с.:

$$Q = \frac{\pi^2 k^2 T}{3e\mathcal{E}_F} \left[\frac{\mathfrak{F}}{\mathfrak{Q}_0} \mathcal{E}_F \frac{\partial \ln \mathfrak{Q}}{\partial \mathcal{E}} + \left(1 - \frac{\mathfrak{F}}{\mathfrak{Q}_0} \right) \mathcal{E}_F \frac{\partial \ln (\mathfrak{F}\mathfrak{Q})}{\partial \mathcal{E}} - \frac{3}{2\pi^2} \left(\frac{\Theta}{T} \right)^2 \left(\frac{\mathfrak{F}}{\mathfrak{Q}} \right)^2 \frac{\mathfrak{F}'}{\mathfrak{Q}_0} \right]. \quad (9.12.20)$$

Здесь $\mathfrak{Q}'$ есть то значение числа Лоренца, которое получилось бы при замоне P_{11} на P'_{11} в (9.12.19).

Можно убедиться, что при высоких температурах, когда $\mathfrak{Q} \rightarrow \mathfrak{Q}_0$, эта формула сводится просто к равенству (9.11.1), уже выведенному для остаточного сопротивления. Однако при низких температурах в идеальном металле отношение $\mathfrak{Q}/\mathfrak{Q}_0$ стремится к нулю как T^2 , и главная роль переходит к двум другим членам. В приближении блоховских матричных элементов без учета процессов переброса мы получаем [ср. (9.10.17)]

$$\frac{\mathfrak{F}}{\mathfrak{Q}_0} = \frac{\mathfrak{F}'}{\mathfrak{Q}_0} = \left\{ 1 - \frac{1}{2\pi^2} \frac{\mathcal{F}_7(\Theta/T)}{\mathcal{F}_6(\Theta/T)} + \frac{3}{\pi^2} \left(\frac{\mathfrak{F}}{\mathfrak{Q}} \right)^2 \left(\frac{\Theta}{T} \right)^2 \right\}^{-1}, \quad (9.12.21)$$

так что при $T \rightarrow 0$

$$Q \rightarrow \frac{\pi^2 k^2 T}{3e\mathcal{E}_F} = Q_F \quad (9.12.22)$$

(Вильсон [670], Зондгеймер [618]). Во всей области температур множитель в квадратных скобках в формуле (9.12.20) [в формуле (9.11.11) мы обозначали его через ξ] убывает от 3 до 1. Таким образом, нужно ожидать, что термо-э.д.с. идеального металла при переходе от высоких температур к низким более или менее линейно убывает до нуля, причем наклон кривой несколько убывает при приближении к $T = 0$.

Опыт показывает, однако, что даже у самых простых металлов термо-э.д.с. при низких температурах часто бывает гораздо больше, чем это следует из наших вычислений. Возможно, это обусловлено эффектом, который будет рассмотрен в следующем параграфе.

§ 13. Увлечение электронов фононами

До сих пор мы рассматривали рассеяние электронов фононами только в рамках гипотезы Блоха: предполагалось, что система фононов находится в равновесии и на нее не влияет прохождение тепла и электрического тока через кристалл. Разумеется, это не так, ибо любой градиент температуры вызывает перенос тепла фононами. Вдобавок электрический ток, хотя он и переносится электронами, должен отдавать часть импульса фононам и увлекать их.

К счастью, аппарат, развитый в предыдущем параграфе, позволяет учесть и роль любого нарушения равновесия в системе фононов. Следует лишь добавить к совокупности Φ_i еще одну функцию, которая на сей раз призвана описывать распределение фононов:

$$\Phi_q = \eta_L \Phi_L(q). \quad (9.13.1)$$

С ней не связан электрический ток, но она дает вклад в поток тепла, как в (8.2.6):

$$T \int \mathbf{v}_q \Phi_q \frac{\partial n_q^0}{\partial T} d\mathbf{q} = \eta_L U_L. \quad (9.13.2)$$

Этот член следует добавить в сумму (9.12.3).

Рассмотрим теперь процессы столкновений с участием фононов. Поскольку $\Phi_q \neq 0$, интеграл в (9.12.5), определяющий скорость генерации энтропии вследствие рассеяния электронов фононами, изменится. Будут еще и другие процессы рассеяния, включающие одни только фононы: фонон-фононное взаимодействие, примесное рассеяние и т. д. Таким образом,

$$\begin{aligned} \dot{S}_{\text{столкн.}} = & \frac{1}{2kT^2} \iint \{ \Phi_{\mathbf{k}} - \Phi_{\mathbf{k}'} \}^2 \mathcal{P}_{\mathbf{k}}^{\mathbf{k}'} d\mathbf{k} d\mathbf{k}' + \\ & + \frac{1}{kT^2} \iiint \{ \Phi_{\mathbf{k}} + \Phi_{\mathbf{q}} - \Phi_{\mathbf{k}'} \}^2 \mathcal{P}_{\mathbf{k}}^{\mathbf{k}'} d\mathbf{q} d\mathbf{k} d\mathbf{k}' + \\ & + \frac{1}{2kT^2} \iiint \{ \Phi_{\mathbf{q}} + \Phi_{\mathbf{q}'} - \Phi_{\mathbf{q}''} \}^2 \mathcal{P}_{\mathbf{q}}^{\mathbf{q}''} d\mathbf{q} d\mathbf{q}' d\mathbf{q}'' + \\ & + \frac{1}{2kT^2} \iint \{ \Phi_{\mathbf{q}} - \Phi_{\mathbf{q}'} \}^2 \mathcal{P}_{\mathbf{q}}^{\mathbf{q}'} d\mathbf{q} d\mathbf{q}' = \\ = & \frac{1}{T^2} \left\{ \sum_{i,j \neq L} P_{ij} \eta_i \eta_j + 2 \sum_{i \neq L} P_{iL} \eta_i \eta_L + P_{LL} \eta_L^2 \right\}. \end{aligned} \quad (9.13.3)$$

Коэффициенты P_{iL} , P_{LL} появились здесь естественным образом — в силу (9.13.1).

С формальной точки зрения добавление новых членов к квадратичной форме по η_i ничего не меняет, и вариационный принцип дает нам ту же систему уравнений (9.12.8), только суммирование по i и j теперь должно включать и дополнительный индекс L . Заодно мы, конечно, определяем и значение η_L , т. е. можем оценить, сколь велико фактическое отклонение от равновесия в газе фононов при данных электрическом поле, градиенте температуры и тепловом и электрическом токах.

Рассмотрим теперь кинетические коэффициенты. Как и прежде, аппроксимируем функцию распределения электронов линейной комбинацией двух функций (9.12.10). Для фононов примем, как и в случае (8.2.8), функцию

$$\Phi_L(\mathbf{q}) = \mathbf{q} \cdot \mathbf{u}, \quad (9.13.4)$$

которая обращает в нуль вклад от нормальных процессов. Вообще говоря, коэффициенты представляются довольно сложными функциями, вклю-

чающими детерминанты третьего порядка. Однако исследование порядка величины различных членов показывает, что выражения вроде P_{12} , где индекс 2 встречается только один раз, меньше всех остальных в $\mathcal{E}_F/kT$ раз [ср. (9.12.18)]; кроме того, величинами J_2 и U_1 можно пренебречь по сравнению с J_1 и U_2 , как и в случае (9.12.11).

Самый простой вид имеет формула для теплопроводности

$$\kappa = \frac{1}{T} \frac{U_2^2}{P_{22}} + \frac{1}{T} \frac{U_L^2}{P_{LL}}. \quad (9.13.5)$$

Это есть просто сумма электронной и фононной теплопроводностей, что видно, например, из сравнения с формулами (8.2.7), (8.9.4) и (9.10.4). Факт аддитивности электронного и фононного тепловых потоков очень удобен. Он связан с тем, что в условиях, когда имеет место поток тепла, электроны (см. фиг. 122) рассеивают фононы почти так же, как и при равновесии; в то же время поток фононов, хотя и может ускорять горячие электроны, одновременно препятствует обратному движению холодных и в результате мало влияет на полный электронный поток тепла.

Для электросопротивления получается новая формула

$$\rho = \frac{1}{J_1^2} \left(P_{11} - \frac{P_{1L}^2}{P_{LL}} \right) = \rho_0 + \rho_L \left(1 - \frac{P_{1L}^2}{P_{11}P_{LL}} \right), \quad (9.13.6)$$

где ρ_L есть решеточное сопротивление, вычисленное при $\Phi_q = 0$, а P_{11} можно интерпретировать как вариационный интеграл, связанный с одними только электрон-фононными процессами — без учета эффектов, обуславливающих остаточное сопротивление ρ_0 . Таким образом, возникает поправка только к *решеточному сопротивлению* металла.

Наиболее сильное влияние эффект увлечения оказывает на термо-э.д.с. Вместо (9.12.3) мы получаем в соответствующем приближении

$$Q = \frac{\pi^2}{3} \frac{k^2 T}{e} \left\{ \left[1 + \frac{\pi^2}{3} k^2 T^2 \frac{P_{11}}{P_{22}} \left(1 - \frac{P_{1L}^2}{P_{11}P_{LL}} \right) \right] \times \right. \\ \left. \times \frac{1}{J_1} \frac{\partial J_1}{\partial \mathcal{E}} - \frac{P_{21}}{P_{22}} \left(1 - \frac{P_{1L} P_{2L}}{P_{LL} P_{12}} \right) \right\} - \frac{U_L}{T J_1} \frac{P_{1L}}{P_{LL}}. \quad (9.13.7)$$

Первая строчка здесь похожа на правую часть равенства (9.12.13), но содержит некоторые множители, напоминающие поправку к ρ_L в формуле (9.13.6). Они, однако, несущественны по сравнению с последним слагаемым, которое с помощью равенств (7.9.5) и (8.2.10) можно переписать в виде

$$Q_L = - \frac{U_L}{T J_1} \frac{P_{1L}}{P_{LL}} = \frac{4\pi^3}{e} \frac{C_L}{\mathcal{E}} \frac{P_{1L}}{P_{LL}} = \frac{k}{e} \frac{1}{n_a} \left(\frac{C_L}{3Nk} \right) \frac{P_{1L}}{P_{LL}}. \quad (9.13.8)$$

Это выражение справедливо для сферической поверхности Ферми с n_a свободными электронами на атом. При высоких температурах удельная теплоемкость решетки C_L стремится к $3Nk$, а при низких температурах, согласно модели Дебая, она дается выражением (1.11.7).

Таким образом,

$$Q_L \sim \frac{k}{e} \frac{1}{n_a} \frac{P_{1L}}{P_{LL}} \quad \text{при } T > \Theta, \\ Q_L \sim \frac{k}{e} \frac{1}{n_a} \frac{4\pi^4}{5} \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3 \frac{P_{1L}}{P_{LL}} \quad \text{при } T < \Theta. \quad (9.13.9)$$

Выбор знака связан с тем, что величина P_{1L} обычно отрицательна. Таким образом, при нашем соглашении о знаке величина Q_L для электронов отрицательна и может достигать значения

$$\frac{k}{e} = -86 \text{ мкв/град}, \quad (9.13.10)$$

на 1 или 2 порядка больше типичного значения (9.11.3), обусловленного одним только электронным переносом. Если читатель относится недоверчиво к этим результатам, то он может обратиться к прямому выводу, полученному в работе Мак-Дональда [419] с помощью общих соображений.

Влияние эффекта увлечения на удельное сопротивление и термо-э.д.с. является наибольшим при некоторых особых условиях. Можно думать, что они экспериментально воспроизводятся при самых низких температурах в чистых идеальных одновалентных металлах (к которым лучше всего применима модель свободных электронов). В этих условиях все процессы электрон-фононного рассеяния сводятся к нормальным столкновениям с сохранением волнового вектора

$$\mathbf{k} + \mathbf{q} = \mathbf{k}'. \quad (9.13.11)$$

Соответственно вариационные функции суть:

$$\begin{aligned} P_{11} &= \frac{1}{kT} \iiint \{(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{u}\}^2 \mathcal{P}_{\mathbf{k}\mathbf{q}}^{\mathbf{k}'} d\mathbf{k} d\mathbf{q} d\mathbf{k}', \\ P_{1L} &= \frac{1}{kT} \iiint \{(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{u}\} \{\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}\} \mathcal{P}_{\mathbf{k}\mathbf{q}}^{\mathbf{k}'} d\mathbf{k} d\mathbf{q} d\mathbf{k}', \\ P_{LL} &= \frac{1}{kT} \iiint \{\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}\}^2 \mathcal{P}_{\mathbf{k}\mathbf{q}}^{\mathbf{k}'} d\mathbf{k} d\mathbf{q} d\mathbf{k}'; \end{aligned} \quad (9.13.12)$$

и, очевидно, из равенства (9.13.11) следует

$$P_{11} = P_{LL} = -P_{1L}. \quad (9.13.13)$$

Таким образом, сопротивление идеального металла в (9.13.6) тождественно обращается в нуль, в то время как *решеточная термо-э.д.с.*, Q_L , будет достигать того же значения (9.13.10), что и при обычных температурах. Первый из этих результатов был предугадан Пайерлсом [508]. Его можно получить с помощью простых соображений § 1 гл. VIII: отсутствуют источники диссипации квазимпульса, сообщаемого электрон-фононной системе электрическим полем. Это та же причина, которая обуславливает и исчезновение теплосопротивления диэлектрического кристалла при низких температурах. Обычно отмечают, что указание на большой вклад увлечения электронов фононами в термо-э.д.с. содержится в работах Л. Э. Гуревича [226, 227], хотя соответствующую идею можно найти в книге Зоммерфельда и Бете [617]. Фактически, как мы видели, идеальное сопротивление не исчезает полностью, хотя Вудз [677] отмечал отклонения от закона $\rho \sim T^5$ у натрия при температурах ниже 8°K . К тому же у всех щелочных металлов ниже 20°K имеются аномалии термо-э.д.с. (Мак-Дональд, Пирсон и Темплтон [425]), однако они не всегда оказываются такими большими, как следовало бы согласно формулам (9.13.9) и (9.13.13), и не всегда имеют тот же знак. !

Следует учесть еще два других фактора. Разумеется, при высоких температурах распределение фононов не определяется рассеянием на электронах. Как мы видели в § 9 гл. VIII, основной вклад в теплосопротивление решетки дают фонон-фононные процессы переброса. Пусть даже все интегралы в (9.13.12) одинаковы [именно в таком предположе-

нии мы вычисляли вклад рассеяния на электронах, W_e , в сопротивление потоку фононов — ср. (8.9.10)]; все равно к P_{LL} следует прибавить член, описывающий обычное фонон-фононное взаимодействие, и, следовательно,

$$\frac{P_{1L}^2}{P_{11}P_{LL}} \sim -\frac{P_{1L}}{P_{LL}} \sim \frac{W_e}{W_e + W_U}. \quad (9.13.14)$$

Видимо, эта величина не превышает 0,1 при температуре Дебая.

Ханна и Зондгеймер [237] сравнили результаты для натрия с теоретическим расчетом, основанным, по существу, на выражении типа (9.13.14). Разумное согласие теории с опытом удастся получить лишь в предположении, что фононы рассеиваются также и «примесями» по закону Рэлея. Для соответствующей длины свободного пробега фононов в металле принимались значения, экспериментально обнаруженные в щелочно-галогидных кристаллах. К сожалению, это — не лучший способ сравнения с опытом: в типичной соли KCl основным источником теплосопrotivления является изотопическое рассеяние (см. § 6 гл. VIII), в то время как натрий не имеет изотопов.

Далее, при наличии электрон-фононных процессов переброса предположение о равенстве интегралов в (9.13.12) не оправдано. Выражения для P_{11} и P_{LL} содержат *квадраты* проекций векторов $\mathbf{K}$ и $\mathbf{q}$ на направление поля $\mathbf{u}$. Хотя первый из них несколько больше второго, оба они положительны и, видимо, одного порядка величины. Однако интеграл — P_{1L} содержит еще перекрестный член, пропорциональный скалярному произведению $\mathbf{K} \cdot \mathbf{q}$. Как отметил Бейлин [20], для процессов переброса этот член обычно отрицателен, поскольку векторы $\mathbf{K}$ и $\mathbf{q}$ направлены противоположно (см. фиг. 114). Таким образом, интеграл P_{1L} , представляющий собой разность больших членов, должен быть наверняка меньше, чем P_{11} или P_{LL} , и, в зависимости от обстоятельств, может быть либо положительным, либо отрицательным. В самом деле, в предположении § 5 и 10 настоящей главы нетрудно рассчитать решеточную термо-э. д. с. с учетом процессов переброса (Займан [691]). При разумном выборе вида электрон-фононного взаимодействия термо-э. д. с. Q_L , будучи сначала отрицательной, может при понижении температуры дважды изменить знак, что и наблюдается у рубидия и цезия. Анализируя различные экспериментальные кривые для различных щелочных металлов, можно убедительно показать, что у натрия поверхность Ферми должна быть почти сферической, но по мере продвижения в ряду элементов «калий, рубидий, цезий, литий» она все больше и больше вытягивается по направлению к границам зоны.

Обратим внимание на простоту, с которой решаются задачи этого типа с помощью вариационного принципа. Имеются большие достижения в использовании абстрактной формулировки теории, где определенная модель выбирается лишь на последнем этапе расчета. Аналогично, использование связи с термодинамикой, как в случае (9.12.4), позволяет убедиться, что кинетические коэффициенты соответствуют друг другу и удовлетворяют соотношениям Онзагера. Как отмечал Зондгеймер [625], эта самосогласованность сохраняется не при всех расчетах термо-э. д. с. Следует помнить, что полученные результаты хороши лишь при соответствующем выборе пробных функций. При низких температурах из-за редкости фонон-фононных нормальных процессов выбор пробной функции (9.13.4) нельзя оправдать, и полученные в этом параграфе результаты могут оказаться в известной мере неверными.

§ 14. Электрон-электронное рассеяние

Гл. IV была целиком посвящена изучению взаимодействия между электронами проводимости в металле. Хотелось бы знать, оказывает ли оно наблюдаемое воздействие на кинетические явления. Как мы увидим, в принципе это вполне возможно, однако полученные до сих пор экспериментальные свидетельства представляются сомнительными.

Хотя между свободными электронами металла имеется кулоновское отталкивание, их поле на больших расстояниях экранируется коллективным движением электронного газа, в результате чего остается лишь короткодействующий потенциал вида (4.1.3):

$$\mathcal{H}_{\text{с. г.}} = \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \exp \{-\varphi |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|\}. \quad (9.14.1)$$

В § 6 гл. IV были вычислены соответствующие матричные элементы. В простейшем случае плоских волн мы имеем

$$\langle \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2 | \mathcal{H}_{\text{с. г.}} | \mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4 \rangle = \frac{4\pi e^2}{V} \frac{\delta_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3 + \mathbf{k}_4}}{|\mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_1|^2 + q^2}. \quad (9.14.2)$$

В правую часть (9.14.2) входит множитель, учитывающий сохранение импульса при таких процессах. Такого рода *нормальные электрон-электронные процессы* в обычном приближении не вносят вклада в электросопротивление, так как вариационный интеграл содержит члены вида

$$\{\Phi_{\mathbf{k}_1} + \Phi_{\mathbf{k}_2} - \Phi_{\mathbf{k}_3} - \Phi_{\mathbf{k}_4}\}^2 = \{(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_4) \cdot \mathbf{u}\}^2 = 0. \quad (9.14.3)$$

Этого и следовало ожидать: электроны движутся по проводу подобно молекулам газа в трубке, и обмен импульсом между любыми двумя из них не играет роли. Ситуация здесь такая же, как и в случае решеточной теплопроводности, когда нормальные фонон-фононные процессы не вносят вклада в теплосоппротивление.

Однако это еще не все. Как мы видели в § 6 гл. IV, могут иметь место *электрон-электронные процессы переброса*, в результате которых суммарный квазиволновой вектор изменяется на вектор обратной решетки $\mathbf{g}$. Мы будем считать, что соответствующий матричный элемент имеет тот же вид (9.14.2), но с интерференционным множителем типа (4.6.5) или (4.6.7); последний мы будем обозначать через $\mathcal{G}$. Помимо того, что он очень мал, мы знаем о нем немного.

Определим теперь вклад этих процессов в электросопротивление. Как и в случае (9.5.3), рассмотрим выражение

$$\begin{aligned} \langle \Phi, P\Phi \rangle &= \frac{1}{8kT} \iiint \{\Phi_1 + \Phi_2 - \Phi_3 - \Phi_4\}^2 \mathcal{P}_{12}^{34} d\mathbf{k}_1 d\mathbf{k}_2 d\mathbf{k}_3 d\mathbf{k}_4 = \\ &= \frac{1}{8kT} \iiint \{\mathbf{g} \cdot \mathbf{u}\}^2 \left\{ \frac{4\pi e^2 \mathcal{G}}{|\mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_1|^2 + q^2} \right\}^2 \frac{2\pi}{\hbar} \mathcal{O}(\mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2 - \mathcal{E}_3 - \mathcal{E}_4) \times \\ &\quad \times \delta_{\mathbf{g}, \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_4} f_1^0 f_2^0 (1 - f_3^0) (1 - f_4^0) d\mathbf{k}_1 d\mathbf{k}_2 d\mathbf{k}_3 d\mathbf{k}_4. \end{aligned} \quad (9.14.4)$$

Вычислить эту величину довольно сложно, поскольку она содержит в принципе двенадцатикратный интеграл! Однако благодаря множителю $\mathcal{O}(\mathcal{E})$, обеспечивающему сохранение энергии, и произведениям функций Ферми f_i^0 , и т. д. все четыре вектора попадают в тепловой слой у поверхности Ферми. Существенную трудность представляет лишь интегрирование по всем ориентациям четырех векторов, абсолютная величина каждого из которых равна $\mathfrak{K}$ и сумма которых равна $\mathbf{g}$.

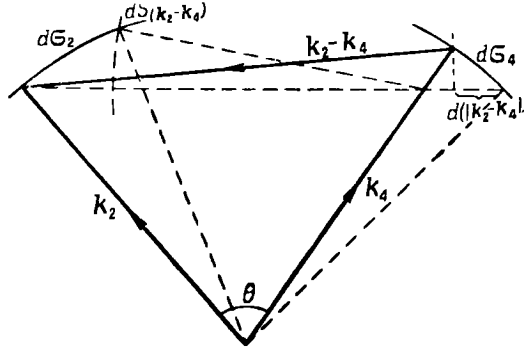
Положим для начала

$$\mathcal{E}_4 - \mathcal{E}_1 = \Delta, \quad \mathcal{E}_3 - \mathcal{E}_2 = \Delta'. \quad (9.14.5)$$

Тогда интеграл примет вид

$$\begin{aligned} & \frac{1}{8kT} \frac{2\pi}{\hbar} \frac{1}{3} g^2 (4\pi e^2 \mathcal{G})^2 4 \left(\frac{1}{8\pi^3} \right)^3 \iiint \frac{d\mathcal{E}_1 d\mathcal{E}_2 d\mathcal{E}_3 d\mathcal{E}_4}{\{|\mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_1|^2 + \varphi^2\}^2 v^4 \hbar^4} \times \\ & \times \iiint \frac{\mathcal{O}(\Delta + \Delta') \delta(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_4 - \mathbf{g}) d\mathcal{E}_1 d\mathcal{E}_2 d\Delta d\Delta'}{(e^{(\mathcal{E}_1 - \zeta)/kT} + 1) (1 + e^{-(\mathcal{E}_1 + \Delta_1 - \zeta)/kT}) (e^{(\mathcal{E}_3 - \zeta)/kT} + 1) (1 + e^{-(\mathcal{E}_1 + \Delta - \zeta)/kT})} = \\ & = \frac{1}{96\pi^6} \frac{e^4 g^2 \mathcal{G}^2}{\hbar^3 v_F^4} (kT)^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{z^2 dz}{(e^z - 1)(1 - e^{-z})} \times \\ & \times \iiint \frac{\delta(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_4 - \mathbf{g}) d\mathcal{E}_1 d\mathcal{E}_2 d\mathcal{E}_3 d\mathcal{E}_4}{\{|\mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_1|^2 + \varphi^2\}^2}. \quad (9.14.6) \end{aligned}$$

Выражения типа $\mathcal{Y}_2(\infty)$ получились в результате интегрирования по $\mathcal{E}_1$, $\mathcal{E}_2$ и Δ с помощью равенства (9.5.13). Фактически эта величина равна $4\pi^2/3$. В формуле (9.14.6) предполагается, что все четыре вектора лежат



Ф и г. 132.

на поверхности Ферми и интеграл от δ -функции по всей области изменения ее аргумента равен единице.

Четверной интеграл можно грубо оценить, зафиксировав векторы $\mathbf{k}_1$ и $\mathbf{k}_3$ относительно $\mathbf{g}$ и считая, что δ -функция зависит только от вектора $\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_4$. Тогда

$$|\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_4|^2 = k_2^2 + k_4^2 - 2k_2 k_4 \cos \theta, \quad (9.14.7)$$

где θ — угол между векторами k_2 и k_4 (фиг. 132). Элемент площади поверхности Ферми, соответствующий изменению $\mathbf{k}_4$, есть

$$d\mathcal{E}_4 = 2\pi \mathfrak{K}^2 \sin \theta d\theta = 2\pi |\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_4| d|\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_4|. \quad (9.14.8)$$

Рассматривая все возможные ориентации вектора $\mathbf{k}_2$, положим

$$d\mathcal{E}_2 = \mathfrak{K}^2 d\Omega_2 = \frac{\mathfrak{K}^2}{|\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_4|^2} dS_{(\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_4)}, \quad (9.14.9)$$

где Ω_2 — соответствующий телесный угол, а $S_{(\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_4)}$ — поверхность, образуемая при вращении вектора $\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_4$. По определению δ -функции,

$$\iint \delta(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_4 - \mathbf{g}) d(|\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_4|) dS_{(\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_4)} = 1, \quad (9.14.10)$$

и для интеграла (9.14.6) мы получаем

$$\frac{1}{36\pi^3} \frac{e^4 g^2 \mathcal{G}^2}{\hbar^3 v_F^4} (kT)^2 \mathfrak{R}^2 \iint \frac{d\mathfrak{E}_1 d\mathfrak{E}_3}{\{|\mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_1|^2 + q^2\}^2 |\mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_1 - \mathbf{g}|} \quad (9.14.11)$$

Далее заметим, что интеграл в (9.14.11) обладает той же геометрической структурой, с которой мы уже имели дело при переходе от (9.5.18) к (9.5.22). В этом можно убедиться, представив подынтегральное выражение в виде функции только двух переменных:

$$\mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_1 = \mathbf{K} \text{ и } \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1 - \mathbf{g} = \mathbf{q}, \quad (9.14.12)$$

по которым и следует интегрировать по всей области, допускаемой процессами переброса. Выбрав таким образом самый удобный порядок усреднения и положив $g = 2 \mathfrak{R}$, мы получаем в разумном приближении

$$\iint \frac{d\mathfrak{E}_1 d\mathfrak{E}_3}{q(K^2 + q^2)^2} \sim 4\pi^2 \mathfrak{R}^2 \int_{g-2\mathfrak{R}}^{2\mathfrak{R}} \frac{q}{q} \left\{ \frac{z'}{2g} \int_{g-q}^{2\mathfrak{R}} \frac{dK}{(K^2 + q^2)^2} \right\} dq \sim \frac{\pi^2 z' \mathfrak{R}^2}{g q^2}. \quad (9.14.13)$$

Формулы (9.5.4), (9.5.5) и (9.14.11) — (9.14.13) дают оценку удельного сопротивления, обусловленного электрон-электронными процессами переброса:

$$\rho_{ee} \sim \frac{\pi^2 z'}{32} \frac{e^2}{v_F \mathcal{E}_F} \mathcal{G}^2 \left(\frac{g \mathfrak{R}}{q^2} \right) \left(\frac{kT}{\mathcal{E}_F} \right)^2 \sim 5 \cdot 10^{-3} \mathcal{G}^2 \left(\frac{g \mathfrak{R}}{q^2} \right) \left(\frac{kT}{\mathcal{E}_F} \right)^2 \text{ ом} \cdot \text{см}. \quad (9.14.14)$$

Здесь для оценки подставлено значение $\mathcal{E}_F$ для натрия.

Наиболее существенный множитель в формуле (9.14.14) есть $(kT/\mathcal{E}_F)^2$. При комнатных температурах для типичных металлов он составляет около 10^{-4} . Он связан с необходимостью дважды удовлетворить принципу Паули: один раз — для электрона-рассеивателя и второй раз — для состояния, в которое происходит рассеяние. Оба раза возникают множители, определяющие долю электронов в тепловом слое у поверхности Ферми. Множитель $g\mathfrak{R}/q^2$, видимо, порядка единицы [ср. (4.5.1)], так что если бы величина $\mathcal{G}$ была ~ 1 , сопротивление составляло бы при комнатной температуре около $0,5 \text{ мком} \cdot \text{см}$. Поскольку удельные сопротивления обычных металлов составляют, как правило, несколько $\text{мком} \cdot \text{см}$, можно было бы ожидать, что ρ_{ee} обусловит заметную часть полного удельного сопротивления. Это было бы особенно существенно при низких температурах, когда решеточное сопротивление, будучи пропорционально T^5 , быстро спадает до очень малых значений, в то время как вклад от электрон-электронного рассеяния убывает лишь как T^2 . Пайерлс [512], рассматривая роль нарушения равновесия в газе фононов, предположил, что закон T^2 описывает конечный ход сопротивления идеального металла, поскольку электрон-электронные процессы переброса, разумеется, не подвергаются никаким ограничениям при низких температурах.

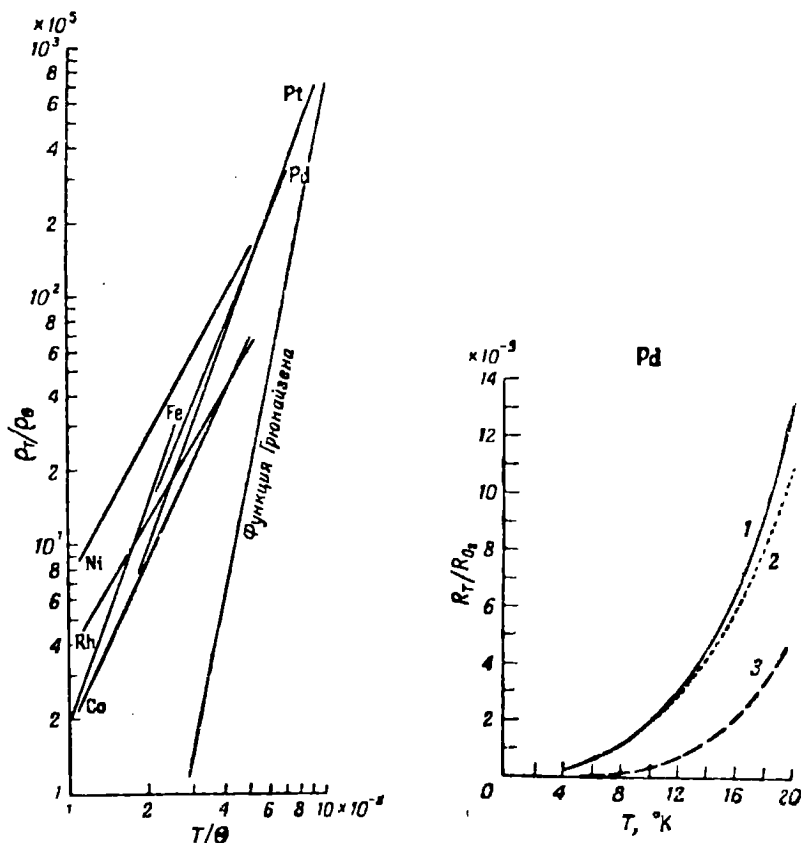
Фактически, однако, в обычных металлах зависимость вида T^2 никогда не наблюдалась. Это заставляет думать, что интерференционный множитель $\mathcal{G}^2$ очень мал, скажем, меньше, чем 0,01. В любом случае формула (9.14.14), видимо, переоценивает сечение электрон-электронного рассеяния. Как отмечалось в § 6 гл. IV, для электрон-электронных столкновений в металле борновское приближение фактически неприменимо. Согласно Абрагамсу [3], величина сечения рассеяния гораздо меньше, что заметно снижает нашу оценку ρ_{ee} . Данная ситуация напоминает ту, о которой шла речь в § 3 гл. VI, где фазовый анализ дал более простое и более точное выражение для вероятности примесного рассеяния.

Несколько иначе обстоит дело в переходных металлах. В двухзонной модели эффективные массы s - и d -электронов различны, и столкновения носителей тока (s -электронов) с едва движущимися d -электронами сильно влияют на проводимость (Бабер [18]). Как отмечалось в § 8 настоящей главы, в этом случае пробную функцию следует брать в виде

$$\Phi_k = v_k \cdot u. \quad (9.14.15)$$

Соответственно в случае столкновений между s -электронами (v_1) и d -электронами (v_2) нужно построить вариационную функцию вида

$$\{(v_1 - v_3 + v_2 - v_4) \cdot u\}^2 \approx (v_s - v_d)^2 \frac{(K \cdot u)^2}{\mathfrak{K}^2}. \quad (9.14.16)$$



Ф и г. 133. Удельное сопротивление переходных металлов при низких температурах. Для палладия произведено детальное сравнение с законом T^2 (Мендельсон [446]).

1 — экспериментальная кривая; 2 — функция Грюнайзена; 3 — $G(T/\theta) + BT^2$.

Все изоэнергетические поверхности считаются сферическими, а вектор $\mathbf{K}$ определяется формулой (9.14.12). Теперь уже соответствующий интеграл для нормальных процессов в нуль не обращается. Он вычисляется в точности по образцу (9.14.4) — (9.14.11), только вместо выражения (9.14.13) появляется несколько иной интеграл:

$$\frac{1}{\mathfrak{K}^2} \iint \frac{K d\mathfrak{C}_1 d\mathfrak{C}_3}{(q^2 + K^2)^2} \sim 8\pi^2 \int_0^{2\mathfrak{K}} \frac{K^2 dK}{(q^2 + K^2)^2} \sim \frac{2\pi^2}{q}. \quad (9.14.17)$$

Пользуясь формулой (9.8.2) и пренебрегая скоростью v_d по сравнению с v_s , мы получаем для удельного сопротивления

$$\rho_{es, ed} \sim \frac{\pi^4}{16} \frac{e^2}{v_s \mathcal{E}_s} \left(\frac{\mathfrak{R}}{\varphi} \right) \left(\frac{v_s - v_d}{v_d} \right)^2 \left(\frac{kT}{\mathcal{E}_s} \right)^2. \quad (9.14.18)$$

Здесь $\mathcal{E}_s$ — фермиевская энергия s -электронов, зона которых считается параболической.

Отметим, что хотя выражения (9.14.14) и (9.14.18) весьма похожи, первое из них содержит интерференционный множитель $\mathcal{G}^2$, который считается довольно малым, а второе — множитель $\{(v_s - v_d)/v_d\}^2$, который считается довольно большим. Таким образом, электрон-электронные столкновения в переходном металле гораздо сильнее влияют на сопротивление, чем в нормальном металле. Конечно, благодаря обычному s - d -рассеянию полное сопротивление переходного металла, как показывает оценка (9.8.5), также велико, но только в отношении v_s/v_d . Поэтому можно надеяться, что в этом случае закон T^2 при низких температурах будет преобладать. Это в действительности и наблюдалось (де Гааз и де Бур [230], Мендельсон [446]) для платины, палладия, радия, никеля, кобальта и железа, хотя показатель степени T заметно менялся (фиг. 133). Следует отметить, что этот механизм рассеяния в модели локализованных d -электронов невозможен; единственный возможный тип s - d -столкновения связан в этом случае со спиновым разупорядочением, которое в упорядоченном ферромагнетике при низких температурах отсутствует.

Рассмотрим теперь общее влияние электрон-электронных столкновений на *теплопроводность*. Очевидно, вклад нормальных процессов в этом случае отличен от нуля, поскольку они могут легко воздействовать на распределение, изображенное на фиг. 122, превращая «горячие» электроны в «холодные», и наоборот. При пробной функции (9.10.5) вариационный интеграл наверняка отличен от нуля:

$$\begin{aligned} \{\Phi_1 + \Phi_2 - \Phi_3 - \Phi_4\}^2 &= \{(\mathcal{E}_1 - \zeta) \mathbf{k}_1 + (\mathcal{E}_2 - \zeta) \mathbf{k}_2 - \\ &\quad - (\mathcal{E}_3 - \zeta) \mathbf{k}_3 - (\mathcal{E}_4 - \zeta) \mathbf{k}_4\} \cdot \mathbf{u}\}^2 = \\ &= [(\mathcal{E}_3 - \mathcal{E}_2) (\mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_1) \cdot \mathbf{u}]^2 = [\Delta' \mathbf{K} \cdot \mathbf{u}]^2. \end{aligned} \quad (9.14.19)$$

Здесь мы воспользовались формулой (9.14.5), условиями сохранения энергии и импульса и приближенным равенством четырех волновых векторов. Подставив это выражение в интеграл, мы можем, как и в случае (9.14.6), проинтегрировать по энергии. В итоге вместо $2(kT)^3 \mathcal{Y}_2(\infty)$ получается выражение

$$(kT)^5 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{z^4 dz}{(e^z - 1)(1 - e^{-z})} = \frac{8\pi^4}{15} (kT)^5. \quad (9.14.20)$$

Геометрический интеграл вновь имеет вид (9.14.17). Принимая во внимание равенства (9.10.4) и (9.10.6), находим

$$W_{ec} = \frac{3\pi^4}{40} \frac{3}{\pi^2} \frac{e^2}{k^2 T} \frac{e^2}{v_F \mathcal{E}_F} \left(\frac{\mathfrak{R}}{\varphi} \right) \left(\frac{kT}{\mathcal{E}_F} \right)^2. \quad (9.14.21)$$

Это — линейная функция температуры. На основании кинетической формулы (7.1.15) легко понять, что длина свободного пробега для электрон-электронных столкновений пропорциональна $(\mathcal{E}_F/kT)^2$, в то время как удельная теплоемкость электронов пропорциональна T . Множители в формуле (9.14.21) сгруппированы так, чтобы выделить стандартное

число Лоренца. Если бы величины $\mathcal{G}^2$ и g/q в (9.14.14) или $(v_s - v_d)/v_d$ в (9.14.18) были равны единице, то это теплосоппротивление примерно соответствовало бы полученному по закону Видемана — Франца. При комнатной температуре в натрии теплосоппротивление, обусловленное этими процессами, составляет примерно 0,05 *вт ед*. Поскольку наблюдаемое теплосоппротивление натрия составляет около 0,7 *вт ед*., кажется, что член W_{ee} должен быть вполне заметен на фоне W_L — обычного теплосоппротивления идеального металла. Поскольку фактически этот член не наблюдался — теплосоппротивление натрия при высоких температурах с хорошей точностью постоянно, — мы заключаем, что борновское приближение дает существенно завышенное сечение рассеяния. Выяснить, так ли это, можно путем тщательного исследования числа Лоренца при высоких температурах. Можно ожидать, что из-за множителя $\mathcal{G}^2$ член W_{ee} составит гораздо большую долю полного теплосоппротивления, чем ρ_{ee} — от ρ . Низкотемпературный вклад не так легко отличить от остаточного теплосоппротивления $W_0 \sim 1/T$ и решеточного члена $W_L \sim T^2$.

§ 15. Высокие температуры и давления

Хотя, в согласии с теорией Блоха, удельное сопротивление металла при температурах выше дебаевской почти пропорционально абсолютной температуре, при самых высоких температурах наблюдаются малые отклонения от этого закона. Видимо, это связано с двумя эффектами. Во-первых, при тепловом расширении решетки температура Дебая слегка уменьшается. В самом деле,

$$\frac{d}{dT} (\ln \Theta) = \frac{\partial V}{\partial T} \frac{\partial}{\partial V} (\ln \Theta) = -\alpha \gamma, \quad (9.15.1)$$

где α — коэффициент теплового расширения, γ — постоянная Грюнштейна (3.7.10).

Поскольку $\rho/T \sim 1/\Theta^2$, то

$$\frac{\rho}{T} \sim (1 + 2\alpha\gamma T). \quad (9.15.2)$$

Это соотношение вполне удовлетворительно выполняется для обычных металлов (Мотт и Джонс [467]).

С другой стороны, ряд переходных металлов обнаруживает эффект обратного знака, когда отношение ρ/T убывает с ростом температуры. Это может объясняться узостью d -зоны, ширину которой, равную лишь доле электронвольта, при высоких температурах нельзя считать бесконечно большой. Поэтому при рассеянии электронов из s - в d -зону нужно учесть изменение плотности состояний в последней. Это можно сделать, приняв во внимание члены высшего порядка в формуле (9.8.4), в которой выполнялось интегрирование по фермиевским поверхностям s - и d -электронов. Эти члены можно вычислить с помощью стандартных формул теории функций Ферми (2.10.12). Учет их эквивалентен добавлению к ρ члена вида

$$\delta\rho = \frac{\pi^2}{6} k^2 T^2 \left[\frac{\partial^2 \rho_{sd}}{\partial \mathcal{E}^2} \right]_{\mathcal{E}=\zeta}. \quad (9.15.3)$$

Слагаемыми такого типа мы раньше пренебрегали, поскольку они порядка $(kT/\mathcal{E}_F)^2$, т. е. — для свободных электронов — порядка 10^{-4} . В переходных металлах эта аппроксимация не оправдана, ибо величина ρ_{sd} зависит от плотности состояний в d -зоне. Последняя зона узка, а плотность

состояний в ней велика, что соответствует малым значениям $\mathcal{E}_{Fd}$. В приближении перевернутой параболической d -зоны мы получаем

$$\frac{\delta\rho}{\rho} = \frac{-\pi^2}{24} \left(\frac{kT}{\mathcal{E}_{Fd}} \right)^2, \quad (9.15.4)$$

где $\mathcal{E}_{Fd}$ — расстояние от поверхности Ферми до потолка d -зоны. Экспериментальные данные в общем согласуются с этой интерпретацией, хотя и нельзя ожидать точного совпадения значений $\mathcal{E}_{Fd}$, оцененных таким образом и полученных из данных по удельной теплоемкости и парамагнетизму. Последние определяются плотностью состояний $\mathcal{N}(\mathcal{E})$, в то время как термо-э.д.с. зависит от ее первой производной, а рассматриваемый здесь эффект — от второй производной по энергии.

Удельное сопротивление металла слегка зависит от давления — в результате изменения объема. Основную часть эффекта можно приписать зависимости Θ от объема. Таким образом, при высоких температурах, когда сопротивление ρ пропорционально $1/\Theta^2$, следует ожидать, что

$$\frac{\partial \ln \rho}{\partial \ln V} = \frac{\partial \ln \rho}{\partial \ln \Theta} \frac{\partial \ln \Theta}{\partial \ln V} = -2\gamma. \quad (9.15.5)$$

Сравнение этой теории с опытом производилось Моттом [461], Грюнайзеном [222] и Кучинским [373]. Для двухвалентных металлов обнаружены большие отклонения, которые можно интерпретировать, рассматривая зонную структуру таких твердых тел — с малым числом электронов в перекрывающихся верхних зонах. Предполагается, что уменьшение объема приводит к возрастанию щели между двумя зонами, тем самым уменьшая перекрытие, а значит, и площадь поверхности Ферми.

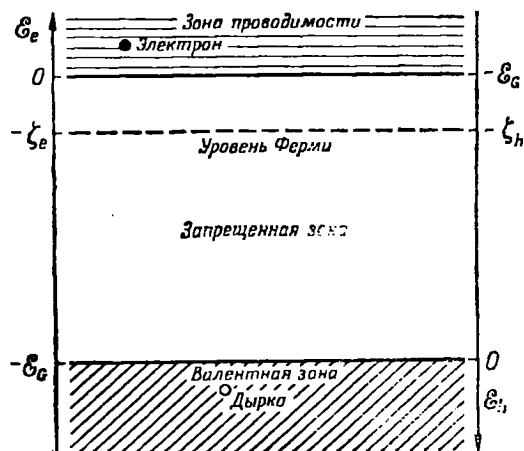
При низких температурах удельное сопротивление пропорционально Θ^{-6} , и в этом случае следует ожидать, что коэффициент объемного изменения сопротивления стремится к -6γ . Что-то в этом роде и наблюдается в действительности. Мотт [461] показал, что отношение барических коэффициентов при высоких и низких температурах согласуется с предположением, что малые расхождения между теоретическими и экспериментальными данными связаны с изменениями площади поверхности Ферми. Весь вопрос о влиянии давления на сопротивление металлов обстоятельно освещен в обзоре Лоусона [385].

ПОДВИЖНОСТЬ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

§ 1. Предмет исследования

В этой главе мы рассмотрим кинетические свойства носителей тока в полупроводниках и почти изоляторах. Иначе говоря, мы проведем детальное исследование подвижности и термо-э.д.с., характеризующих систему носителей тока заданной концентрации. Способ введения носителей в зону проводимости или в валентную зону мы не конкретизируем. Эти вычисления составляют основу рассмотрения макроскопических явлений в полупроводниках, хотя могут и не описывать их во всей их сложности: макроскопические явления часто заметным образом зависят от фактической концентрации носителей, определяемой условиями легирования, оптической генерацией, диффузией, захватом и т. д. Учет всех подобных факторов увел бы нас далеко от основной темы данной книги в сторону изучения технических устройств. Все, что будет здесь сказано, с точки зрения промышленной электроники представляет чисто академический интерес.

Главное отличие от рассуждений предыдущей главы состоит в том, что здесь распределение электронов уже нельзя считать вырожденным



Ф и г. 134. Схема уровней энергии в полупроводнике.

и четко ограниченным поверхностью Ферми. Это обстоятельство связано с существованием энергетической щели E_g между потолком валентной зоны и дном зоны проводимости (фиг. 134). Уровень Ферми лежит как раз в этой запрещенной зоне. Попросту говоря, функция распределения Ферми

$$f^0 = \frac{1}{e^{(E - \zeta)/kT} + 1}, \quad (10.1.1)$$

которая имеет смысл только при наличии заполненных или незаполненных уровней, в данном случае относится к области, где абсолютная вели-

чина разности $|\mathcal{E} - \zeta|$ отлична от нуля и обычно значительно превышает kT . Для всех практических целей в зоне проводимости функцию Ферми можно заменить функцией *распределения Больцмана*:

$$f_e^0 \approx e^{-(\mathcal{E} - \zeta)/kT} = e^{-(\mathcal{E}_e + \zeta_e)/kT}, \quad (10.1.2)$$

где ζ_e — энергия уровня Ферми, отсчитанная *вниз* от дна зоны проводимости. От этой же точки (дна зоны) мы условимся отсчитывать *вверх* энергию $\mathcal{E}_e$.

Другим важным отличием является, конечно, существование стабильных «дырок» в валентной зоне ¹⁾. Как мы видели в § 9 гл. II, они обладают электродинамическими свойствами положительно заряженных частиц и также [ср. (2.10.16)] подчиняются распределению Больцмана

$$f_h^0 = (1 - f^0) \approx e^{(\mathcal{E} - \zeta)/kT} = e^{-(\mathcal{E}_h + \zeta_h)/kT} \quad (10.1.3)$$

Здесь энергия $\mathcal{E}_h$ отсчитывается *вниз* от потолка валентной зоны, а ζ_h есть высота уровня Ферми *над* энергией $\mathcal{E}_h = 0$.

Как уже было сказано, концентрация носителей во всем объеме образца предполагается постоянной в течение времени измерения. Формально она определяется положением уровня Ферми ζ . Это значит, что если в зоне проводимости число электронных уровней в энергетическом интервале $d\mathcal{E}$ равно $\mathcal{N}(\mathcal{E}) d\mathcal{E}$, то концентрация электронов n_e дается выражением

$$n_e = \int f^0 \mathcal{N}(\mathcal{E}) d\mathcal{E} = e^{-\zeta_e/kT} \int_0^\infty \mathcal{N}(\mathcal{E}_e) e^{-\mathcal{E}_e/kT} d\mathcal{E}_e. \quad (10.1.4)$$

Концентрация дырок n_h равна соответственно

$$n_h = \int (1 - f^0) \mathcal{N}(\mathcal{E}) d\mathcal{E} = e^{-\zeta_h/kT} \int_0^\infty \mathcal{N}(\mathcal{E}_h) e^{-\mathcal{E}_h/kT} d\mathcal{E}_h, \quad (10.1.5)$$

где $\mathcal{N}(\mathcal{E}_h)$ — плотность уровней в валентной зоне, соответствующая энергии $\mathcal{E}_h$. Эти два соотношения представляют собой, так сказать, условия нормировки для функций распределения (10.1.2) — (10.1.3) и часто позволяют исключить ζ_e и ζ_h . Действительно, как видно из зонной диаграммы,

$$\zeta_e + \zeta_h = \mathcal{E}_G. \quad (10.1.6)$$

Электропроводность образца можно представить в виде

$$\sigma = n_e |e| \mu_e + n_h |e| \mu_h, \quad (10.1.7)$$

где μ_e и μ_h — *подвижности* электронов и дырок соответственно. Считается, что каждый носитель дрейфует в приложенном поле более или менее независимо от других со средней скоростью δv , пропорциональной полю. Согласно равенству (7.1.7), подвижность представляет собой величину дрейфовой скорости в электрическом поле единичной напряженности, а полный ток равен полному числу носителей, умноженному на их заряд и среднюю скорость. К металлам такое рассуждение неприменимо, потому что хотя все носители являются «свободными», все же электроны, лежащие намного ниже уровня Ферми, связаны принципом Паули и находятся совсем в других условиях, чем электроны теплового слоя.

¹⁾ Это не совсем точно: металлы также могут обладать дырочной проводимостью. — *Прим. ред.*

Аппроксимация (10.1.2) ни в коей мере не является упрощением. Наоборот, она может привести к серьезным трудностям, поскольку надо будет проводить все интегрирования, как, например, в выражении (10.1.4), по области энергии, включающей дно или потолок зоны, а именно в этих точках можно ожидать сингулярного поведения подынтегральных функций. Мы уже не можем более избежать интегрирования по энергии, вводя дельта-функцию, отличную от нуля лишь на поверхности Ферми. Как мы видели в § 12 гл. II, дно зоны проводимости в германии или кремнии может быть корректно описано только набором эллипсоидальных изоэнергетических поверхностей; в валентной зоне возникают неприятные осложнения, обусловленные спин-орбитальным взаимодействием, расщепляющим уровни в центре зоны.

Проблема измерения подвижности и отличие «холловской подвижности» от «подвижности дрейфа» здесь затрагиваться не будет. Не будет также рассматриваться интересное явление «примесных зон». Свойства примесных уровней и ловушек тоже не входят в круг вопросов, подлежащих обсуждению. Для простоты мы не будем явно касаться тех случаев, когда концентрация электронов становится столь большой, что аппроксимация (10.1.2) теряет силу. В этом последнем случае мы имеем дело с вырожденным полупроводником, который по своим свойствам стоит ближе к полуметаллам или металлам. Неомические явления в сильных полях также не включаются в рассмотрение.

§ 2. Сферические поверхности постоянной энергии

Как и в модели свободных электронов в металле, закон дисперсии носителей имеет в данном случае простой вид:

$$\mathcal{E}_e = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} \quad \text{или} \quad \mathcal{E}_h = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_h}, \quad (10.2.1)$$

где $\mathcal{E}_e$ или $\mathcal{E}_h$ — энергия электрона или дырки с волновым вектором $\mathbf{k}$. Параметры m_e и m_h представляют собой эффективные массы, соответственно, электронов и дырок. Предположим также, что различные механизмы рассеяния — примесный, фононный и т. д. — можно описать, задавая характерное время релаксации $\tau(\mathcal{E})$, зависящее только от энергии носителя. Тогда кинетические коэффициенты можно вычислить непосредственно по формулам § 9 гл. IX, если только заменить в них функцию распределения на выражение (10.1.2).

Пусть для начала в системе имеются только электроны. Как видно из соотношений (9.9.8), кинетические коэффициенты выражаются через интегралы вида

$$\mathcal{K}_n = -\frac{1}{3} \int v_{\mathbf{k}}^2 \tau(\mathcal{E}_{\mathbf{k}}) (\mathcal{E}_{\mathbf{k}} - \zeta)^n \frac{\partial f_{\mathbf{k}}^0}{\partial \mathcal{E}_{\mathbf{k}}} d\mathbf{k}, \quad (10.2.2)$$

которые можно преобразовать следующим образом:

$$\begin{aligned} \mathcal{K}_n &= -\frac{2}{3m_e} \int (\mathcal{E} - \zeta)^n \mathcal{E} \frac{\partial f^0}{\partial \mathcal{E}} \tau(\mathcal{E}) \mathcal{N}(\mathcal{E}) d\mathcal{E} = \\ &= \frac{2}{3m_e kT} e^{-\zeta_e/kT} \int_0^\infty (\mathcal{E}_e + \zeta_e)^n \mathcal{E}_e \tau(\mathcal{E}_e) \mathcal{N}(\mathcal{E}_e) e^{-\mathcal{E}_e/kT} d\mathcal{E}_e = \\ &= \frac{2n_e}{3m_e kT} [(\mathcal{E}_e + \zeta_e)^n \mathcal{E}_e \tau(\mathcal{E}_e)]. \end{aligned} \quad (10.2.3)$$

Здесь $[\varphi(\mathcal{E}_e)]$ означает среднее по распределению электронов, а именно:

$$[\varphi(\mathcal{E}_e)] \equiv \frac{\int_0^{\infty} \varphi(\mathcal{E}_e) \mathcal{N}(\mathcal{E}_e) e^{-\mathcal{E}_e/kT} d\mathcal{E}_e}{\int_0^{\infty} \mathcal{N}(\mathcal{E}_e) e^{-\mathcal{E}_e/kT} d\mathcal{E}_e}. \quad (10.2.4)$$

Для упрощения вычислений удобно считать, что функция $\varphi(\mathcal{E})$, что бы она ни означала, имеет степенной вид

$$\varphi(\mathcal{E}) = \mathcal{E}^\alpha. \quad (10.2.5)$$

Тогда, если, как обычно, $\mathcal{N}(\mathcal{E}) \sim \mathcal{E}^{1/2}$, среднюю величину (10.2.4) можно выразить через гамма-функции

$$[\mathcal{E}^\alpha] = (kT)^\alpha \frac{\Gamma\left(\alpha + \frac{3}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{3}{2}\right)}. \quad (10.2.6)$$

Чтобы найти теперь выражения для различных кинетических коэффициентов, нужно знать вид функции $\tau(\mathcal{E})$. Этот вопрос будет обсуждаться в следующих параграфах, а сейчас мы просто укажем основные результаты. Так, соотношения (9.9.8) и (7.5.3) приводят к следующему выражению для электропроводности:

$$\sigma = e^2 \mathcal{K}_0, \quad (10.2.7)$$

откуда, согласно (10.2.3), получаем для подвижности

$$\mu_e = \frac{2|e|}{3m_e kT} [\mathcal{E}_e \tau(\mathcal{E}_e)]. \quad (10.2.8)$$

Из равенства (10.2.5) явствует, что зависимость μ от температуры будет определяться поведением τ как функции энергии: если

$$\tau(\mathcal{E}) \sim \mathcal{E}^\alpha,$$

то

$$\mu \sim T^\alpha. \quad (10.2.9)$$

В самом деле, грубо говоря, можно утверждать, что

$$\mu(T) \sim \frac{e}{m} \tau(kT), \quad (10.2.10)$$

и нужно определить лишь коэффициент пропорциональности. Таким образом, среднее время релаксации равно примерно $\tau(kT)$, т. е. времени релаксации электрона, обладающего в зоне проводимости характерной энергией kT . Этот же результат мы могли бы предугадать, исходя из кинетического метода (см. § 1 гл. VII), где было показано, что μ представляет собой просто дрейфовую скорость электрона в электрическом поле, напряженность которого равна единице.

Термо-э.д.с. можно вычислить на основании формул (7.5.9) и (9.9.8):

$$Q_e = \frac{1}{eT} \frac{\mathcal{K}_1}{\mathcal{K}_0} = \frac{1}{eT} \left\{ \frac{[\mathcal{E}_e^2 \tau(\mathcal{E}_e)]}{[\mathcal{E}_e \tau(\mathcal{E}_e)]} + \zeta_e \right\}. \quad (10.2.11)$$

Предположим теперь, что $\tau(\mathcal{E}) \sim \mathcal{E}^a$. Тогда первый член в (10.2.11) можно упростить, используя свойство гамма-функций, $\Gamma(n+1) = n\Gamma(n)$, так что

$$Q = \frac{k}{e} \left\{ \left(\alpha + \frac{5}{2} \right) + \frac{\xi_e}{kT} \right\}. \quad (10.2.12)$$

Этот результат следует сравнить с формулой (9.11.3), которая определяет термо-э. д. с. типичного металла. Видно, что первый член в (10.2.12), по порядку величины равный k/e , больше Q_F из (9.11.3) в $\mathcal{E}_F/kT$ раз. Здесь термо-э.д.с. измеряется уже не микровольтами, а милливольтами. Влияние второго члена можно усилить, понижая температуру или изменяя положение уровня Ферми ξ_e . Величина его будет лимитироваться наименьшей концентрацией носителей, которая еще доступна наблюдению. Дело в том, что э. д. с. *термопары*, состоящей из двух образцов одного и того же материала с различными концентрациями носителей n_1 и n_2 , определяется выражением

$$Q_1 - Q_2 = \frac{k}{e} \ln \left(\frac{n_1}{n_2} \right). \quad (10.2.13)$$

Формула для Q фактически не слишком сильно отличается от общего выражения (9.11.1), выведенного для металла. Если написать

$$Q \sim \frac{k}{e} \frac{\partial \ln \tau}{\partial \ln kT}, \quad (10.2.14)$$

рассматривая проводимость как функцию температуры, а не энергии Ферми, то результат получится близким к (10.2.12). Первый член будет связан, в основном, с изменением подвижности, а второй — с изменением концентрации носителей с температурой. Оба эти эффекта в полупроводниках гораздо значительнее, чем в металлах, где изменение уровня Ферми на величину kT не вызывает существенного изменения проводимости.

Вывод аналогичной формулы для дырок не отличается ничем, кроме знака заряда e . В присутствии и электронов и дырок результат слегка усложняется. Интеграл (10.2.3) относится к тому случаю, когда имеется один вид носителей. В общем случае неосновные носители тоже дают вклад в процессы переноса. Поэтому к интегралу $\mathcal{K}_n$ в формуле (10.2.3) следует добавить член, обусловленный дырками вблизи потолка валентной зоны:

$$\begin{aligned} \mathcal{K}'_n &= -\frac{1}{3} \int_{-\infty}^{-\mathcal{E}_G} v^2 (\mathcal{E}_k - \zeta)^n \frac{\partial \mathcal{E}_k}{\partial f_k^0} \tau(\mathcal{E}_k) \mathcal{N}(\mathcal{E}_k) d\mathcal{E}_k = \\ &= \frac{2}{3m_h kT} e^{-\zeta_h/kT} \int_0^{\infty} \mathcal{E}_h \{ -(\mathcal{E}_h + \zeta_h) \}^n \tau(\mathcal{E}_h) \mathcal{N}(\mathcal{E}_h) e^{-\mathcal{E}_h/kT} d\mathcal{E}_h = \\ &= \frac{2n_h}{3m_h kT} (-1)^n [\mathcal{E}_h (\mathcal{E}_h + \zeta_h)^n \tau(\mathcal{E}_h)]. \end{aligned} \quad (10.2.15)$$

Здесь, конечно, под $[\varphi(\mathcal{E}_h)]$ понимается среднее по распределению дырок, как и в формулах (10.1.3) и (10.1.5).

Определяя подвижность дырок μ_h выражением типа (10.2.8), мы сразу убеждаемся в том, что полную проводимость можно записать в виде

$$\sigma = e^2 (\mathcal{K}_0 + \mathcal{K}'_0) = n_e |e| \mu_e + n_h |e| \mu_h. \quad (10.2.16)$$

Это соотношение совместно с формулами для n_e и n_h играет главную роль при решении практических задач полупроводниковой электроники.

Выражение для термо-э.д.с. мы получим с помощью формул (10.2.11) и (10.2.15):

$$Q = \frac{1}{eT} \frac{\mathcal{K}_1 + \mathcal{K}_1'}{\mathcal{K}_0 + \mathcal{K}_0'} = \frac{1}{eT} \left\{ \frac{\frac{n_e}{m_e} [\mathcal{E}_e^2 \tau(\mathcal{E}_e)] - \frac{n_h}{m_h} [\mathcal{E}_h^2 \tau(\mathcal{E}_h)]}{\frac{n_e}{m_e} [\mathcal{E}_e \tau(\mathcal{E}_e)] + \frac{n_h}{m_h} [\mathcal{E}_h \tau(\mathcal{E}_h)]} + \frac{n_e \mu_e \zeta_e - n_h \mu_h \zeta_h}{n_e \mu_e + n_h \mu_h} \right\}. \quad (10.2.17)$$

Это выражение выглядит сложным, однако на самом деле это не так. Оно представляет собой интерполяцию между формулой (10.2.11) для электронов и соответствующей формулой для дырок. Отсюда явствует, что, когда дырки являются основными носителями, термо-э.д.с. будет иметь отрицательный знак, а в формуле (10.2.12) будет стоять ζ_h вместо ζ_e . Это следует формально из знакового множителя в соотношении (10.2.15), полученного в результате изменения направления отсчета энергии. Отрицательное значение термо-э.д.с. можно рассматривать как показатель того, что мы имеем дело с положительными зарядами. На основе этой формулы (Джонсон и Ларк-Горовиц [291], Джонсон [289]) легко интерпретировать различные сложные явления, такие, как существование температуры инверсии, при которой термо-э.д.с. соответствующим образом легированного полупроводника меняет знак (Мидлтон и Скэнлон [447]).

Вычислим теперь *теплопроводность* носителей. Согласно формуле (9.9.11),

$$\kappa = \frac{1}{T} \left\{ (\mathcal{K}_2 + \mathcal{K}_2') - \frac{(\mathcal{K}_1 + \mathcal{K}_1')^2}{\mathcal{K}_0 + \mathcal{K}_0'} \right\}. \quad (10.2.18)$$

С помощью выражения (10.2.16) можно привести (10.2.18) к такому виду, чтобы одну из входящих сюда величин можно было интерпретировать как число Лоренца:

$$\frac{\kappa}{\sigma T} = \frac{k^2}{e^2} \left[\frac{(\mathcal{K}_2 + \mathcal{K}_2') (\mathcal{K}_0 + \mathcal{K}_0') - (\mathcal{K}_1 + \mathcal{K}_1')^2}{\{kT (\mathcal{K}_0 + \mathcal{K}_0')\}^2} \right]. \quad (10.2.19)$$

Множитель, заключенный в квадратные скобки, очевидно, безразмерен. В общем случае вычислить его довольно сложно. Предположим для простоты, что формула (10.2.9) с одним и тем же показателем степени справедлива и для электронов, и для дырок. Тогда, учитывая (10.1.6), после несложных алгебраических выкладок получаем

$$\frac{\kappa}{\sigma T} = \frac{k^2}{e^2} \left\{ \left(\frac{5}{2} + \alpha \right) + \left(5 + 2\alpha + \frac{\mathcal{E}_G}{kT} \right)^2 \frac{n_e \mu_e n_h \mu_h}{(n_e \mu_e + n_h \mu_h)^2} \right\}. \quad (10.2.20)$$

Первый член, порядка единицы, представляет собой обычное число Лоренца, полученное для распределения Больцмана, а не для сильно вырожденного распределения Ферми. Поскольку по абсолютной величине теплопроводность полупроводника гораздо меньше, чем типичного металла, следует ожидать, что этот член не даст большого вклада по сравнению с обычной теплопроводностью решетки.

Однако, как показано Фрëлихом и Киттелем [184], а также Прайсом [532], второй член, содержащий $(\mathcal{E}_G/kT)^2$, может составлять много сотен. Если

концентрации электронов и дырок (точнее, токи, переносимые теми и другими) приблизительно одинаковы, то второй член даст заметный вклад в полную теплопроводность. Этого следует ожидать в собственном полупроводнике, чем и объясняется аномально большая теплопроводность InSb при комнатных и более высоких температурах (Буш и Шнайдер [96]). Вообще говоря, при нагревании образца с одного конца поглощается некоторая энергия $\mathcal{E}_G$. Она идет на создание электронно-дырочных пар, которые диффундируют к холодному концу (не образуя электрического тока) и отдают полученную энергию путем рекомбинации. Если же концентрация носителей в основном определяется легированием, так что один тип носителей сильно преобладает, то подобная *амбиполярная диффузия* становится пренебрежимо малой. Следует отметить, однако, что существует другое объяснение высокой теплопроводности некоторых полупроводников — перенос тепла *экситонами* (Иоффе [280]). Этот механизм похож на предыдущий, только электроны и дырки диффундируют не по отдельности, а в виде стабильного комплекса. С помощью магнитного поля можно различить эти два механизма переноса.

§ 3. Рассеяние на примесях и дефектах решетки

Перейдем теперь к рассмотрению подвижности в среде, содержащей точечные дефекты или примеси. Поскольку проблема рассеяния на таких объектах детально обсуждалась в § 3 гл. VI, здесь нам остается только выписать соответствующие формулы. Теория в равной мере применима и к электронам и к дыркам.

Рассмотрим сначала случай, когда в объеме полупроводника распределены ионизованные примеси с концентрацией N_i и эффективным зарядом Ze . Формула (6.3.3) дает дифференциальное сечение рассеяния на заряженных примесях. Чтобы применить ее к полупроводникам, достаточно ввести диэлектрическую проницаемость ϵ , уменьшающую кулоновское взаимодействие, и вычислить радиус экранирования по классической формуле (6.3.4). Производя обычное усреднение по углам, как в формуле (7.4.7), сразу получаем выражение, аналогичное (9.2.8):

$$\frac{1}{\tau(\mathcal{E})} = \frac{\pi}{2^{1/2}} \frac{Z^2 e^4 N_i}{\epsilon^2 \mathcal{E}^{3/2} m^{*1/2}} F(\mathcal{E}), \quad (10.3.1)$$

где

$$F(\mathcal{E}) \equiv \ln \left(1 + \frac{8m^* \mathcal{E}}{q^2 \hbar^2} \right) - \left(1 + \frac{q^2 \hbar^2}{8m^* \mathcal{E}} \right)^{-1}, \quad (10.3.2)$$

а m^* — эффективная масса электрона или дырки, судя по обстоятельствам.

Теперь, чтобы получить выражение для подвижности, нужно вычислить среднее от времени релаксации $\tau(\mathcal{E})$, фигурирующее в формуле (10.2.8). Это был бы громоздкий расчет, так как энергия входит в равенство (10.3.1) довольно сложным образом. Однако функция $F(\mathcal{E})$ меняется не слишком быстро и может быть с достаточной точностью заменена своим значением при аргументе, равном характерной энергии

$$\bar{\mathcal{E}} = 3kT, \quad (10.3.3)$$

при которой остальная часть подынтегрального выражения достигает максимума. Таким образом, с помощью (10.2.6) находим

$$\mu_i = \frac{2^{1/2}}{\pi^{1/2}} \frac{\epsilon^2}{Z^2 e^3 m^{*1/2}} \frac{(kT)^{1/2}}{N_i} F(3kT). \quad (10.3.4)$$

Эта формула (выведенная Бруксом и Херрингом, но не опубликованная), в сущности, не отличается от результата Конуэлл и Вайскопфа [116].

Последние использовали простой резерфордский закон рассеяния на незэранированных зарядах, но исключили рассеяние на малые углы на том основании, что оно связано с частицами, проходящими далеко от рассеивающего центра — на расстояниях, превышающих среднее расстояние между атомами примеси. В результате формула Конуэлл и Вайскопфа отличается от (10.3.4) лишь незначительным изменением вида функции $F(\mathcal{E})^1$.

Для примесного рассеяния характерна температурная зависимость подвижности вида

$$\mu_i \sim T^{3/2}, \quad (10.3.5)$$

которая получается, если пренебречь изменением $F(3kT)$ с температурой. Это означает просто, что при высоких температурах носители обладают большей энергией, поэтому они меньше рассеиваются и более подвижны. Фактически показатель степени определяется тем обстоятельством, что сечение рассеяния обратно пропорционально квадрату энергии с поправкой на более высокую среднюю скорость, позволяющую каждому носителю взаимодействовать одновременно с большим числом примесей. Квадрат диэлектрической проницаемости показывает, во сколько раз уменьшается сечение рассеяния вследствие поляризации среды.

Хотя выведенная формула с качественной стороны правильна, ее можно улучшить, введя ряд уточнений. Как мы видели в § 12 гл. II, структура энергетических зон в типичных полупроводниках — германии и кремнии — отнюдь не является простой. Зона проводимости имеет несколько минимумов, вблизи которых изоэнергетические поверхности представляют собой эллипсоиды (см. § 7 гл. X). Множитель $m^{*-1/2}$ (который появился из соотношения $v^2 = 2 m^* \mathcal{E}$) в этом случае означает некоторую среднюю величину, как и в равенстве (10.7.6). Необходимость дальнейших уточнений на предмет учета анизотропии при рассеянии была показана Бруксом [92]. В самом деле, как мы видели в § 2 гл. IX, борновское приближение приводит к завышенным значениям сечений рассеяния экранированным кулоновским потенциалом, особенно для низких энергий. Блэттом [66]²⁾ был произведен расчет методом фаз, который дал более корректные результаты. Оказалось, что приближение Борна правильно предсказывает величину подвижности примерно до 100° К, а затем она спадает не так быстро, как предписывается формулой (10.3.4). Экспериментальные исследования (Дебай и Конуэлл [129], Морин и Майта [454]) показали, что температурная зависимость подвижности ближе к линейной, чем к $T^{3/2}$.

Другой возможной поправкой является учет электрон-электронного рассеяния. Оно происходит, как известно, с сохранением квазиимпульса и в металле мало существенно (см. § 14 гл. IX). В данном случае, однако, N -процессы могут изменить распределение электронов. Все формулы, полученные на основании выражения (10.2.2), предполагают справедливость равенства (9.9.2), т. е. считается, что отклонение от равновесного числа частиц в состоянии k пропорционально $\tau(k)$ и v_k . Если время релаксации $\tau(k)$ непостоянно, то это означает, что состояния с высокими энергиями, например, выведены из равновесия в большей степени и дают в ток больший вклад, чем другие. Столкновения электронов друг с другом приводят к выравниванию распределения и, следовательно, уменьшают подвижность. Согласно вычислениям Спидера и Херма [629], в рамках

¹⁾ Рассеяние на заряженной примеси с учетом экранирования по методу «лишних переменных» (гл. IV) рассматривалось также в работе [1*]. — *Прим. ред.*

²⁾ См. также [2*, 3*]. — *Прим. ред.*

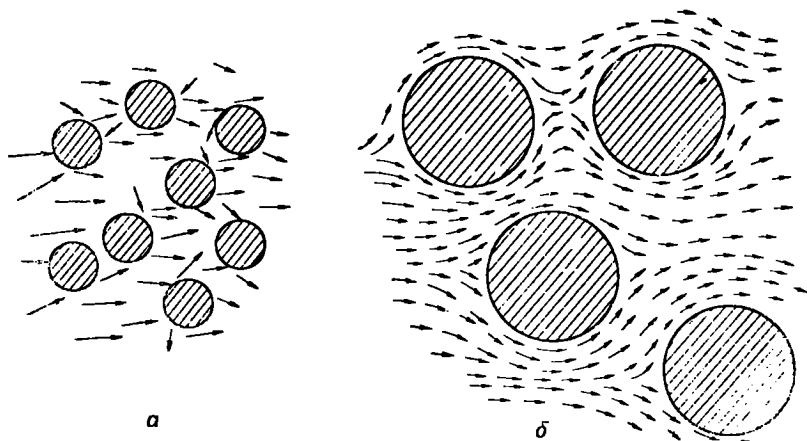
модели классического ионизованного газа этот эффект приводит к тому, что в формуле (10.3.4) следует добавить множитель, приблизительно равный 0,6.

Рассеяние на нейтральных примесях также рассматривалось в § 3 гл. VI. Поскольку сечение рассеяния для носителей с малыми энергиями обратно пропорционально скорости и изотропно, время релаксации не зависит от энергии носителя. Из формулы (6.3.12) следует

$$\mu = \frac{1}{20} \frac{m^* e^3}{N_i \epsilon \hbar^3}, \quad (10.3.6)$$

т. е. при низких температурах подвижность не зависит от температуры¹⁾.

Дислокации в полупроводниках обычно не вызывают значительного рассеяния, так как в аккуратно выращенных монокристаллах число их невелико. Однако, как мы видели в гл. VI [см. (6.5.7)], существуют условия, при которых дислокации могут быть окружены большими цилиндрами



Ф и г. 135. Дислокации в германии.

a — линейные размеры дислокации малы по сравнению с длиной свободного пробега носителя; *b* — размеры дислокации велики по сравнению с длиной свободного пробега носителя.

пространственного заряда, непроницаемыми для электронов проводимости (фиг. 135). Пока эти цилиндры не слишком велики, можно вычислять длину свободного пробега или время релаксации, пользуясь сечением рассеяния в форме (6.5.8), т. е. с помощью формулы (6.4.9):

$$\mathcal{T} = \frac{8}{3} R \quad (10.3.7)$$

Эту величину и подставляют в обычные формулы. Однако может наступить момент, когда радиус R станет много больше длины свободного пробега носителей, обусловленной другими процессами рассеяния. В этом случае было бы некорректно пользоваться формулой (10.3.7), так как при этом не учитывалась бы возможность совместного обтекания носителей вокруг цилиндров вместо беспорядочных столкновений с ними. Здесь более правильным было бы рассматривать обыкновенную проводя-

¹⁾ В работах [2*] и [3*] рассеяние на нейтральной примеси рассматривалось несколько иным методом; была получена слабая температурная зависимость. — *Прим. ред.*

щую среду, в которой просверлены цилиндрические полости, и измерять среднюю объемную проводимость такой среды. Практические измерения на таких моделирующих устройствах были проделаны Ридом [545, 546]. Результаты сравнивались с экспериментальными данными для пластически деформированного Ge *n*-типа (Пирсон, Рид и Морин [499]).

§ 4. Решеточное рассеяние

Как и в металле, колебания решетки в полупроводнике взаимодействуют с носителями тока, что приводит к рассеянию последних. Эффективные сечения этого рассеяния были рассмотрены в § 9 гл. V. Отличие от металла состоит лишь в том, что здесь отсутствует экранирование и мы имеем дело непосредственно с самим потенциалом деформации. Матричный элемент обычного процесса, при котором изменение волнового вектора электрона равно волновому вектору фонона q , дается выражением

$$M(k, k') = \left(\frac{\hbar n_q}{2m v_F v} \right)^{1/2} q \mathcal{E}_1, \quad (10.4.1)$$

где $\mathcal{E}_1$ есть мера потенциала деформации, связанная с относительным изменением объема при прохождении волны. Эта величина уже фигурировала в равенстве (5.3.5):

$$\mathcal{E}_1 = \frac{\delta \mathcal{E}}{\Delta}. \quad (10.4.2)$$

Теорию рассеяния носителей колебаниями решетки в полупроводнике можно значительно упростить, если предположить, что все носители сосредоточены вблизи единственного минимума энергии в k -пространстве. При этом допущении изменение волнового вектора невелико, так же как и частота фонона. Для всего диапазона температур, кроме самых низких (когда в любом случае преобладает рассеяние на примесях), для числа n_q можно взять классическое выражение

$$n_q = \frac{kT}{\hbar v}. \quad (10.4.3)$$

Квадрат матричного элемента при этом принимает вид

$$|M(k, k')|^2 = \frac{kT}{2 \mathfrak{D} s^2 v} \mathcal{E}_1^2, \quad (10.4.4)$$

где s — скорость звука, а $\mathfrak{D}$ — плотность вещества. Мы видим, что матричный элемент не зависит от угла рассеяния. Здесь предполагается, что только продольные фононы принимают участие в рассеянии электронов.

Второе упрощение состоит в пренебрежении энергией фонона. В принципе задача о рассеянии решеткой в полупроводниках аналогична расчету Блоха для металлов: нужно решить полное интегральное уравнение для функции распределения Φ_k с учетом того, что матричный элемент рассеяния имеет вид (10.4.4). В случае металлов мы не могли обосновать пренебрежение «вертикальным» движением электронов — изменением их энергии при рассеянии — по сравнению с «горизонтальным» рассеянием — изменением направления их движения. Причина состояла в том, что среднее изменение энергии было сравнимо с kT , шириной теплового слоя на поверхности Ферми.

В полупроводниках, однако, изменение энергии обычно мало по сравнению с разбросом энергии носителей. Легко показать, исходя из законов сохранения энергии и импульса, как в соотношении (8.10.7), что носитель, обладающий энергией $\mathcal{E}$, при одном столкновении с фононом

может приобрести или потерять часть своей энергии, не превышающую

$$4 \left(\frac{kT_s}{\mathcal{E}} + \sqrt{\frac{kT_s}{\mathcal{E}}} \right). \quad (10.4.5)$$

Здесь kT_s — энергия электрона, движущегося со скоростью звука [ср. (8.10.12)]. Поскольку эта энергия крайне мала (она соответствует температуре меньше 1°K), ясно, что средний электрон при комнатной температуре при каждом столкновении теряет в худшем случае не более $1/10$ своей энергии. Поэтому при вычислении вероятности перехода мы просто пренебрежем изменением энергии, полагая

$$\mathcal{O}(\mathcal{E}_k + \hbar\nu - \mathcal{E}_{k+q}) \approx 2\delta(\mathcal{E}_k - \mathcal{E}_{k+q}). \quad (10.4.6)$$

Множитель 2 учитывает два различных процесса, в которых фонон либо поглощается, либо испускается, что в принятой выше аппроксимации происходит с одинаковой вероятностью.

Поскольку энергия электрона в процессе рассеяния сохраняется, существует и время релаксации. Согласно (7.3.15), кинетическое уравнение имеет вид

$$\begin{aligned} -\mathbf{v}_k \cdot e \frac{\partial f_k^0}{\partial \mathcal{E}_k} \mathbf{E} &= 2 \int (f_k - f_{k'}) |\mathcal{M}(k, k')|^2 \frac{2\pi}{\hbar} \delta(\mathcal{E}_k - \mathcal{E}_{k'}) d\mathbf{k}' = \\ &= \frac{\mathcal{E}_1^2 kT}{4\pi^2 \hbar \mathcal{D}^2} \iint (f_k - f_{k'}) \delta(\mathcal{E}_k - \mathcal{E}_{k'}) \frac{dS_{k'}}{\hbar v_{k'}} d\mathcal{E}_{k'} \frac{\mathcal{E}_1^2 kT}{4\pi^2 \hbar \mathcal{D}^2} \int (f_k - f_{k'}) \frac{dS_{k'}}{\hbar v_{k'}}, \end{aligned} \quad (10.4.7)$$

где $dS_{k'}$ — элемент площади на поверхности постоянной энергии, $\mathcal{E}_{k'} = \mathcal{E}_k$.

Это интегральное уравнение имеет простое решение. Положим

$$f_k = f_k^0 + \mathbf{A} \cdot \mathbf{v}_k, \quad (10.4.8)$$

где $\mathbf{A}$ — произвольный постоянный вектор. Тогда

$$\begin{aligned} \int (f_k - f_{k'}) \frac{dS_{k'}}{\hbar v_{k'}} &= \int \frac{dS_{k'}}{\hbar v_{k'}} \mathbf{A} \cdot \mathbf{v}_k - \int \mathbf{A} \cdot \mathbf{v}_{k'} \frac{dS_{k'}}{\hbar v_{k'}} = \frac{\partial V(\mathcal{E}_k)}{\partial \mathcal{E}_k} \mathbf{A} \cdot \mathbf{v}_k - \frac{1}{\hbar} \int \mathbf{A} \cdot d\mathbf{S}_{k'} = \\ &= 4\pi^2 \mathcal{N}(\mathcal{E}_k) \mathbf{A} \cdot \mathbf{v}_k - \frac{1}{\hbar} \int \text{div}_k \mathbf{A} dV(\mathcal{E}_k) = 4\pi^2 \mathcal{N}(\mathcal{E}_k) \mathbf{A} \cdot \mathbf{v}_k. \end{aligned} \quad (10.4.9)$$

Здесь символом $V(\mathcal{E}_k)$ обозначен объем в $\mathbf{k}$ -пространстве, заключенный внутри поверхности S_k . Переход к объемному интегралу от дивергенции постоянного вектора совершается элементарно с помощью теоремы Грина. Легко также вернуться к выражению через плотность состояний $\mathcal{N}(\mathcal{E})$.

Таким образом, отождествляя вектор $\mathbf{A}$ с величиной

$$\mathbf{A} = -e \frac{\partial f_k^0}{\partial \mathcal{E}_k} \frac{\hbar \mathcal{D}^2}{\pi \mathcal{E}_1^2 kT \mathcal{N}(\mathcal{E}_k)} \mathbf{E}, \quad (10.4.10)$$

которая постоянна при постоянной энергии $\mathcal{E}_k$, мы получаем решение интегрального уравнения (10.4.7). Это общее решение принадлежит Рэдклиффу [538]¹⁾.

¹⁾ Решения такого типа рассматривались и ранее — см., например, [6*]. — *Прим. ред.*

Сравнивая формулы (10.4.8) и (10.4.10) с (7.4.3), находим время релаксации

$$\tau_L(\mathcal{E}) = \frac{\hbar \mathcal{D} s^2}{\pi \mathcal{E}_1^2 k T \mathcal{N}(\mathcal{E})}. \quad (10.4.11)$$

Полученный результат легко понять. Рассеяние электрона определяется непосредственно квадратом амплитуды тепловых колебаний решетки, что дает множитель kT , и плотностью состояний $\mathcal{N}(\mathcal{E})$, в которые может быть рассеян носитель. Поскольку величина $\mathcal{N}(\mathcal{E})$ пропорциональна $\mathcal{E}^{1/2}$, длина свободного пробега не зависит от энергии носителя.

В простой сферической модели (10.2.1) с эффективной массой m^* из формулы (10.2.8) мы сразу получаем подвижность

$$\mu_L = \frac{2^{3/2} \pi}{3} \frac{\mathcal{D} s^2 \hbar^4}{\mathcal{E}_1^2 m^{*2/2} (kT)^{1/2}}. \quad (10.4.12)$$

Главная характерная черта этой стандартной формулы — зависимость от температуры по закону $T^{-1/2}$. Как мы увидим в § 7 настоящей главы, экспериментальные результаты не вполне согласуются с этим законом, вывод которого основан на слишком упрощенной модели. Другая важная черта — сильная зависимость от m^* . При достаточно малой эффективной массе подвижность может быть очень велика. В некоторых интерметаллических соединениях наблюдались подвижности около $50\,000 \text{ см}^2/(\text{в} \cdot \text{сек})$, что может быть весьма полезным для различных практических целей. Методы, с помощью которых можно оценить параметр $\mathcal{E}_1$, будут обсуждаться в § 8 настоящей главы.

В принятом приближении легко вычислить подвижность при наличии одновременно решеточного и примесного рассеяния. Для этого надо подсчитать время релаксации, соответствующее данной энергии носителя:

$$\frac{1}{\tau(\mathcal{E})} = \frac{1}{\tau_L(\mathcal{E})} + \frac{1}{\tau_i(\mathcal{E})}, \quad (10.4.13)$$

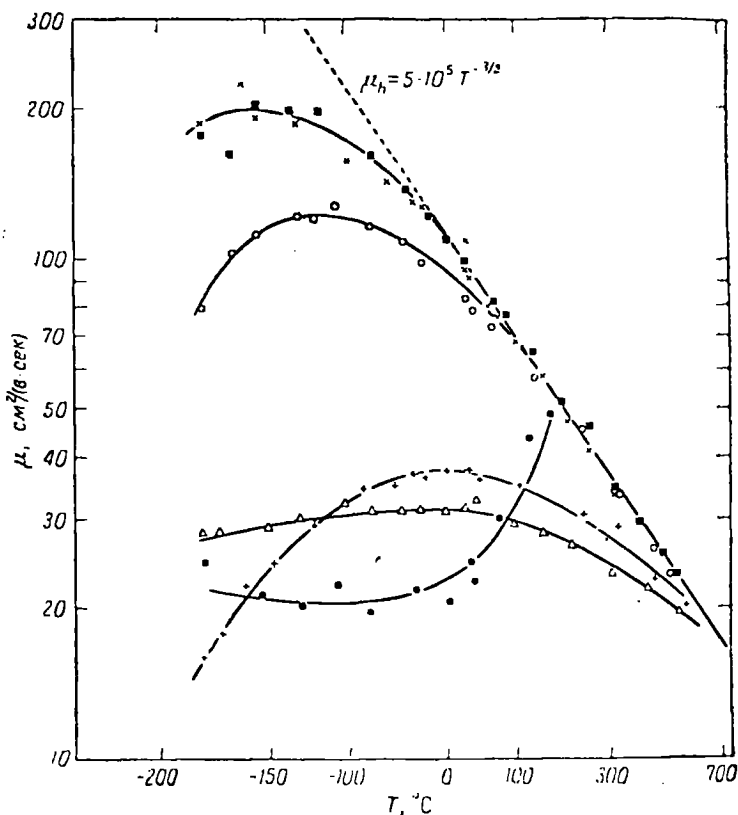
а затем найти подвижность при помощи формулы (10.2.8). Поскольку величины $\tau_L(\mathcal{E})$ и $\tau_i(\mathcal{E})$ по-разному зависят от энергии, получающиеся интегралы довольно сложны и требуют численных вычислений (Джонс [298], Джонсон и Ларк-Горовиц [290], Конуэлл [115], Мэнсфилд [436]). Исходя из правила Матиссена, мы должны были бы просто написать

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_L} + \frac{1}{\mu_i}, \quad (10.4.14)$$

но когда μ_L и μ_i сравнимы по величине, это будет неточно. Тем не менее с помощью соотношения (10.4.14) легко выяснить типичный вид зависимости подвижности от температуры в полупроводнике (фиг. 136). Максимум подвижности приходится на температуры ниже комнатной.

§ 5. Рассеяние оптическими колебаниями; ионные кристаллы

Хотя для описания рассеяния на акустических колебаниях приближение длины свободного пробега является удовлетворительным, его можно несколько улучшить, используя вариационный принцип и учитывая неупругость столкновений. Когда мы переходим к рассмотрению рассеяния



Ф и г. 136. Подвижность в образцах кремния, содержащих различное количество бора (Ширсов и Бардин [497]).

оптическими колебаниями, это уточнение существенно, поскольку энергия оптического фонона может соответствовать температуре в несколько сотен градусов и потому покрывать значительную часть распределения электронов по энергиям.

Для ионных кристаллов существует разработанная теория, уже обсуждавшаяся в § 11 гл. V. Она приводит к формуле (5.11.14) для матричного элемента, соответствующего процессу поглощения оптического фонона с частотой ω и волновым вектором q с одновременным рассеянием электрона в зоне проводимости из состояния с квазиимпульсом k в состояние с квазиимпульсом k' :

$$M(k, k') = 4\pi i \left(\frac{e^2 \hbar}{2\gamma \omega V} \right)^{1/2} \frac{n_q^{1/2}}{q}, \quad (10.5.1)$$

где γ на сей раз означает комбинацию статической и оптической диэлектрических проницаемостей среды (5.11.2).

Для расчета вариационным методом следует написать выражение для скорости генерации энтропии, которое имеет тот же вид, что и в случае электрон-фононного взаимодействия в металле (см. § 5 гл. IX), т. е., в обычных обозначениях,

$$\begin{aligned} \dot{S}_{\text{столкн.}} = & \frac{1}{kT^2} \iiint \{ \Phi_k - \Phi_{k'} \}^2 \frac{16\pi^3 e^2}{2\gamma \omega q^2} f_k^0 (1 - f_{k'}^0) n_q^0 \times \\ & \times \mathcal{O}(\mathcal{E}_k + \hbar \omega - \mathcal{E}_{k'}) \delta_{k+q, k'} dk dq dk'. \end{aligned} \quad (10.5.2)$$

положении сферической или кубической симметрии. Таким путем с помощью (10.5.4) мы получаем

$$\begin{aligned} \frac{1}{3} \{(\mathcal{E} + \hbar\omega)^n (\mathbf{k} + \mathbf{q}) - \mathcal{E}^n \mathbf{k}\} \cdot \{(\mathcal{E} + \hbar\omega)^{n'} (\mathbf{k} + \mathbf{q}) - \mathcal{E}^{n'} \mathbf{k}\} = \\ = \frac{2m^*}{3\hbar} \left[\left(\mathcal{E} + \frac{1}{2} \hbar\omega \right) \{(\mathcal{E} + \hbar\omega)^n - \mathcal{E}^n\} \{(\mathcal{E} + \hbar\omega)^{n'} - \mathcal{E}^{n'}\} + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \hbar\omega \{(\mathcal{E} + \hbar\omega)^{n+n'} - \mathcal{E}^{n+n'}\} + \right. \\ \left. + \frac{\hbar^2 q^2}{4m^*} \{ \mathcal{E}^n (\mathcal{E} + \hbar\omega)^{n'} + \mathcal{E}^{n'} (\mathcal{E} + \hbar\omega)^n \} \right]. \quad (10.5.10) \end{aligned}$$

Поскольку $\hbar\omega$ есть постоянная величина, оказывается, что подынтегральное выражение в (10.5.5) содержит только члены, пропорциональные или $1/q$, или q . Интегрирование производится тривиально и с учетом пределов (10.5.7) приводит, соответственно, к выражениям типа

$$\ln \left\{ \frac{\sqrt{1 + \hbar\omega/\mathcal{E}} + 1}{\sqrt{1 + \hbar\omega/\mathcal{E}} - 1} \right\} \text{ и } 2k^2 \sqrt{1 + \frac{\hbar\omega}{\mathcal{E}}}. \quad (10.5.11)$$

Итак, независимо от вида функции f_k^0 (т. е. независимо от того, вырождено распределение или нет) остается единственный интеграл по энергии рассеянных носителей. Все различные коэффициенты $P_{nn'}$ могут быть представлены как суммы интегралов только двух типов:

$$\int_0^\infty \mathcal{E}^r f^0 \left(\frac{\mathcal{E}}{kT} \right) \sqrt{\mathcal{E} + \hbar\omega} \mathcal{E}^{1/2} d\mathcal{E} \quad (10.5.12)$$

и

$$\int_0^\infty \mathcal{E}^r f^0 \left(\frac{\mathcal{E}}{kT} \right) \ln \left\{ \frac{\sqrt{\mathcal{E} + \hbar\omega} + \sqrt{\mathcal{E}}}{\sqrt{\mathcal{E} + \hbar\omega} - \sqrt{\mathcal{E}}} \right\} d\mathcal{E}.$$

Если распределение электронов сильно вырождено, эти интегралы можно оценить методами предыдущей главы. В интересующем нас здесь невырожденном случае, когда функция f^0 имеет вид (10.1.2), мы получим интегралы, выглядящие весьма неприятно. Фактически, однако, их можно свести к известным функциям. Чтобы показать это, заметим просто, что подстановкой

$$\mathcal{E} = \hbar\omega \operatorname{sh}^2 \frac{1}{2} \theta \quad (10.5.13)$$

и простыми преобразованиями мы можем свести простейший из них к известному виду

$$\begin{aligned} \int_0^\infty e^{-\mathcal{E}/kT} \sqrt{\hbar\omega + \mathcal{E}} \mathcal{E}^{1/2} d\mathcal{E} &= \frac{1}{4} (\hbar\omega)^2 e^{1/4z} \int_0^\infty e^{-1/4z \operatorname{ch} \theta} \operatorname{sh}^2 \theta d\theta = \\ &= \frac{1}{4} (\hbar\omega)^2 \frac{\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) e^{1/4z}}{\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) \frac{1}{4} z} K_1\left(\frac{1}{2} z\right), \quad (10.5.14) \end{aligned}$$

где $z = \hbar\omega/kT$, а $K_1(1/2 z)$ — одна из многих модификаций функции Бесселя (Ватсон [655], стр. 172)¹⁾. Все остальные интегралы могут быть пред-

¹⁾ Это есть вторая функция Ханкеля от мнимого аргумента. — Прим. ред.

ставлены комбинациями $K_0 (1/2z)$ и $K_1 (1/2z)$, умноженными на полиномы от z . Это преобразование принадлежит Говарту и Зондгеймеру [268].

Чтобы вычислить подвижность, надо знать электрические токи, связанные с принятыми пробными функциями распределения (10.5.8), а именно:

$$J_n = \int e v_k \varphi_n(k) \frac{\partial f_k^0}{\partial \mathcal{E}_k} dk = \\ = \frac{2e}{3\hbar kT} e^{-|\zeta|/kT} \int \mathcal{E}^{n+1} e^{-\mathcal{E}/kT} \mathcal{N}(\mathcal{E}) d\mathcal{E}. \quad (10.5.15)$$

Точное выражение для подвижности как функции температуры вытекает теперь из формальных выражений типа (7.9.8) или (9.12.8):

$$\mu = \frac{1}{ne} \sum_{nn'} J_n (P^{-1})_{nn'} J_{n'}; \quad (10.5.16)$$

их можно выписать с любой степенью точности.

Мы особо выделили вариационный метод решения задачи, поскольку ни один из членов последовательности (10.5.8) в отдельности не дает решения кинетического уравнения, пригодного при всех температурах. Правда, для высоких температур функция φ_0 дает неплохую аппроксимацию. Тогда в матрице (10.5.16) отличен от нуля лишь один элемент P_{00} ; используя равенства (10.5.14), (10.5.15) и разложение $K_1(1/2z) \sim 2/z$ при малых z , получаем

$$\mu = \frac{3}{\pi^{1/2} 2^{3/2}} \frac{\gamma(kT)^{3/2}}{em^{*3/2}} \frac{e^z - 1}{e^{1/2} K_1\left(\frac{1}{2}z\right)} \sim \frac{3}{\pi^{1/2} 2^{3/2}} \frac{\gamma(\hbar\omega)^2}{em^{*3/2}} \frac{1}{(kT)^{1/2}}. \quad (10.5.17)$$

Следующий член последовательности дает аналогичное выражение для μ , только функцию $K_1(1/2z)$ надо заменить на

$$\frac{4(z^2 + 2) K_1^2\left(\frac{1}{2}z\right) - 2z K_0\left(\frac{1}{2}z\right) K_1\left(\frac{1}{2}z\right) - 4z^2 K_0^2\left(\frac{1}{2}z\right)}{(4z^2 + 9) K_1\left(\frac{1}{2}z\right) - 6z K_0\left(\frac{1}{2}z\right)}; \quad (10.5.18)$$

дальнейшие члены — еще сложнее. Для больших T (т. е. при $z \ll 1$) это выражение стремится к $\frac{8}{9} K_1(1/2z)$, внося лишь малую поправку в (10.5.17). При низких температурах, однако, функцию $K_1(1/2z)$ следует аппроксимировать выражением

$$\frac{3\pi^{1/2}}{2} \frac{e^{-1/2z}}{z^{3/2}}. \quad (10.5.19)$$

Тогда подвижность приобретает вид

$$\mu = \frac{\gamma(\hbar\omega)^{3/2}}{\pi 2^{1/2} em^{*3/2}} (e^{\hbar\omega/kT} - 1). \quad (10.5.20)$$

Это — формула, полученная Фрелихом [182] с использованием понятия длины свободного пробега. Фрелих и Мотт [185], пользуясь другим определением времени релаксации, получили выражение, превышающее этот результат в 3 раза.

Аналогичные вычисления позволяют определить и термо-э.д.с. Оказывается, что при высоких температурах справедлива формула (10.2.12)

с $\alpha \approx 1/2$, в то время как при низких температурах α стремится к нулю. Говарт и Зондгеймер рассматривали также явления переноса в случае частично вырожденного распределения электронов.

Следует заметить, однако, что вся изложенная теория основана на упрощенном подходе к проблеме полярона. Как уже упоминалось в § 11 гл. V, использование теории возмущений для описания рассеяния в данном случае нелегко обосновать — нужны более сложные расчеты. Это было сделано несколькими авторами; в результате получается выражение (10.5.20), умноженное или на $(m/m^*)^{1/2} f(\alpha)$, где $f(\alpha)$ — медленно меняющаяся функция константы связи α , определенной в формуле (5.11.11) (Лоу и Пайнс [409]), или на некоторый сходный поправочный множитель (Шульц, неопубликованная диссертация). Эти поправки обычно получают довольно сложными методами теории поля, и они не будут здесь детализированы ¹⁾.

Экспериментальный материал, касающийся этих формул, все еще довольно скуден. Часто наблюдалась температурная зависимость подвижности, сходная с экспоненциальной, а абсолютные значения подвижности согласуются с теоретическими при эффективной массе m^* , отличающейся от истинной в разумных пределах (Энгельгард [150], Дунаев и Маслаковец [144], Хейнс и Шокли [239], Брекенидж и Хослер [85], Редфилд [548], Петриц и Скэнлон [515]). Однако работа Брауна [95] заставляет предположить, что в AgCl подвижность определяется рассеянием на акустических колебаниях, поскольку $\mu \sim T^{-1/2}$, как в (10.4.12).

§ 6. Рассеяние оптическими колебаниями; ковалентные полупроводники

Мы изложили теорию подвижности в ионных кристаллах раньше, поскольку вид энергии взаимодействия электронов с фононами здесь хорошо известен и конечная формула не содержит эмпирических параметров. Практически более важен, однако, эффект рассеяния оптическими колебаниями в обычных ковалентных полупроводниках. Здесь трудность заключается в том, что мы не знаем интенсивности взаимодействия и должны ввести ее как неизвестный феноменологический параметр. Последующие рассуждения принадлежат Зейтцу [578].

Задача, конечно, сводится к определению вида функции, фигурирующей в матричном элементе взаимодействия (5.3.5). Как уже говорилось в § 10 гл. V, приято считать, что для оптических колебаний эта функция в большей или меньшей степени не зависит от q . Пользуясь формулой (5.10.2), мы можем определить параметр $\mathcal{E}_3$, по размерности и величине аналогичный потенциалу деформации, полагая

$$\mathcal{U}_{q,p}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \sim g\mathcal{E}_3, \quad (10.6.1)$$

где $\mathbf{g}$, как обычно, — вектор обратной решетки. Тогда матричный элемент для типичного процесса должен иметь вид

$$\mathcal{M}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = i \left(\frac{\hbar n_q}{2mNV\omega} \right)^{1/2} g\mathcal{E}_3. \quad (10.6.2)$$

Сравнивая выражения (10.6.2) и (10.5.1), видим, что в (10.5.2) должен был бы появиться лишний множитель

$$\frac{g^2 q^2 \mathcal{E}_3^2 \gamma}{8\pi^2 e^2 N m}. \quad (10.6.3)$$

¹⁾ См. работы [4*, 5*]. — Прим. ред.

Схема вычислений, ведущая к формуле для подвижности, совершенно та же, что и раньше, и в случае необходимости ее легко воспроизвести. Рассмотрим только первое приближение, когда пробная функция в (10.5.8) имеет стандартный вид φ_0 . Для скорости генерации энтропии находим выражение

$$\dot{S}_{\text{столкн.}} = \frac{g^2 \mathcal{E}_3^2 n_0^2 m^{3/2}}{3 \cdot 2^{-1/2} \pi^2 \mathcal{D} e \omega k T^2} \times \\ \times \int_0^\infty \sqrt{\mathcal{E} + \hbar \omega} (2\mathcal{E} + \hbar \omega) f^0 \left(\frac{\mathcal{E}}{kT} \right) \mathcal{N}(\mathcal{E}) d\mathcal{E}, \quad (10.6.4)$$

которое, очевидно, принадлежит к тому же общему классу интегралов, что и интегралы (10.5.12). Разница заключается просто в лишнем множителе q^2 в формуле (10.5.3). Используя аналитические формулы Говарта и Зондгеймера [268], находим для подвижности в том же приближении, что и (10.5.17), выражение

$$\mu = \frac{3\pi^{1/2} e \hbar^2 \mathcal{D}}{2^{1/2} m^{3/2} g^2 \mathcal{E}_3^2} \frac{(e^2 - 1) (kT)^{1/2}}{e^{1/2z} \left\{ K_1 \left(\frac{1}{2} z \right) + \frac{1}{4} z K_0 \left(\frac{1}{2} z \right) \right\}}. \quad (10.6.5)$$

При высоких температурах, когда z мало, можно использовать соответствующие приближенные формулы для $K_0(1/2z)$ и $K_1(1/2z)$. Только последняя из этих функций существенна. Она дает

$$\mu \sim \frac{3\pi^{1/2} e \hbar^2 \mathcal{D}}{2^{1/2} m^{3/2} g^2 \mathcal{E}_3^2} \frac{(\hbar \omega)^2}{(kT)^{1/2}}. \quad (10.6.6)$$

Таким образом, формулы совершенно такие же, что и при рассеянии акустическими колебаниями (10.4.12). С точностью до численного множителя, который можно подобрать, обобщая вариационную схему или решая более строго исходное кинетическое уравнение, можно пользоваться этой формулой, написав просто $\mathcal{E}_1$ вместо $\mathcal{E}_3$ и gs вместо ω . Это эквивалентно предположению, что частота оптических колебаний дается экстраполяцией спектра акустических колебаний до волнового числа, соответствующего вектору обратной решетки g .

Хотя рассеяние оптическими колебаниями при высоких температурах и похоже на рассеяние акустическими фононами, здесь есть существенная разница, происходящая из-за наличия множителя $e^2 - 1$, который может быть велик при низких температурах. Можно, конечно, разложить функции Бесселя по степеням $1/z$, воспользоваться вариационными приближениями высших порядков и получить множители с более сложной температурной зависимостью; однако экспоненциальный множитель должен доминировать. Если та часть рассеяния, которая определяет подвижность при высоких температурах, связана с оптическими колебаниями, то тогда это рассеяние при понижении температуры будет исчезать быстрее, чем рассеяние акустическими фононами, а потому подвижность должна расти быстрее, чем по закону $T^{-1/2}$.

Другая возможность заключается в том, что переходы, вызванные взаимодействием посетителей с оптическими фононами, в случае длинноволновых фононов запрещены условиями симметрии. Это означало бы, что вместо (10.6.1) должен фигурировать следующий член ряда Тейлора:

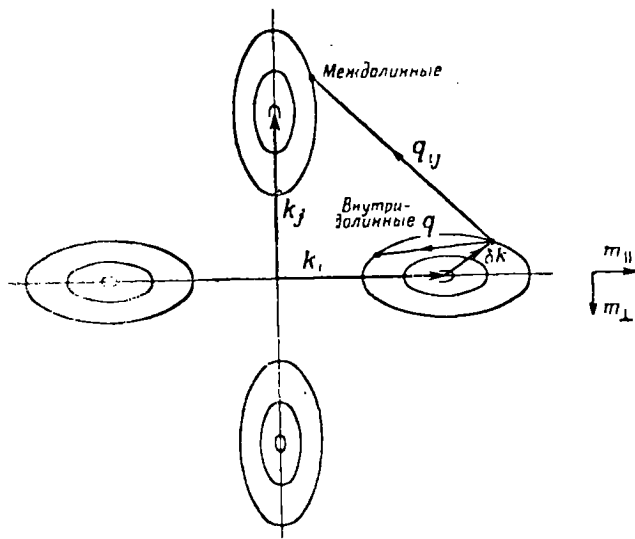
$$\mathcal{I}_{q,p}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \sim q \mathcal{E}_4. \quad (10.6.7)$$

Тогда, как легко убедиться, в формуле (10.6.3) должен появиться еще один множитель q^2 , что, очевидно, приведет к другому энергетическому

множителю в выражении (10.6.4) и к другой степени $1/kT$ в соотношении (10.6.6). Подвижность менялась бы тогда как $T^{-1/2}$. Относительно коэффициента $\mathcal{E}_4$ мы знаем еще меньше, чем о $\mathcal{E}_3$. Харрисон [238] рассматривал эти коэффициенты в связи с экспериментальными значениями подвижности в германии и кремнии.

§ 7. Модель с несколькими минимумами

В этой главе мы предполагали, что носители тока распределены по семейству сферических поверхностей постоянной энергии с энергиями, квадратично зависящими от k . Эти поверхности характеризуются эффективной массой m^* . Как указывалось в § 12 гл. II, для дырок вблизи потолка валентной зоны в Ge и Si это не слишком плохая аппроксимация (хотя необходимо учитывать расщепление зоны из-за спин-орбитального взаимодействия на зоны «легких» и «тяжелых» дырок). Электронам же, как полагают, соответствует набор эллипсоидов постоянной энергии, расположенных на некотором расстоянии от центра зоны Бриллюэна таким



Ф и г. 137. Модель с несколькими минимумами и типы процессов рассеяния.

образом, что вся картина обладает кубической симметрией. Эти изознергетические поверхности столь далеки от сфер, что следует специально рассмотреть, как это отразится на явлениях переноса.

Резкое отклонение структуры зон от простой модели наиболее очевидным образом сказывается на изменении сопротивления в магнитном поле (см. § 5 гл. XII). Как указывал Херринг [254], становится более сложным и расчет подвижности, в результате чего выражение для нее может существенно отличаться от формулы, выведенной ранее в этой главе.

Пусть минимумы в зоне проводимости распределены по закону, являющемуся трехмерным аналогом фиг. 137. Поверхности постоянной энергии представляют собой эллипсоиды, ориентированные вдоль векторов k_1 , которые определяют положение их центров. Вблизи каждого центра энергия дается приближенно выражением (2.9.25):

$$\mathcal{E}_k = \hbar^2 \left\{ \frac{(\delta k_1)^2}{2m_1^*} + \frac{(\delta k_2)^2}{2m_2^*} + \frac{(\delta k_3)^2}{2m_3^*} \right\}, \quad (10.7.1)$$

где $\mathbf{k} = \mathbf{k}_i + \delta\mathbf{k}$. Из свойств симметрии следует, что вектор $\mathbf{k}_i$ должен служить одной из главных осей i -го эллипсоида с $m_1^* = m_{\parallel}$, а два других главных значения тензора эффективной массы m_2^* и m_3^* должны быть одинаковыми. Обозначим их общее значение через $m_{\perp}$.

Допустим теперь, что время релаксации τ постоянно на каждой изоэнергетической поверхности, т. е. что оно не зависит от направления скорости электрона. Тогда вклад каждого эллипсоида в проводимость можно непосредственно вычислить стандартным путем, как в (7.4.5), т. е.

$$\sigma^i = - \int \mathbf{v}_k \mathbf{v}_k e^2 \frac{\partial f_k^0}{\partial \mathcal{E}_k} \tau(\mathcal{E}_k) d(\delta\mathbf{k}), \quad (10.7.2)$$

причем теперь проводимость есть тензор. Иными словами, если $\mathbf{u}$ есть единичный вектор произвольного направления, то проводимость в этом направлении будет равна

$$\begin{aligned} \sigma_{uu}^i &= \mathbf{u} \cdot \sigma^i \cdot \mathbf{u} = - \int (\mathbf{v}_k \cdot \mathbf{u})^2 e^2 \frac{\partial f_k^0}{\partial \mathcal{E}_k} \tau(\mathcal{E}_k) d(\delta\mathbf{k}) = \\ &= - \int \left\{ \frac{u_1^2}{m_1^*} (m_1^* v_1^2) + \frac{u_2^2}{m_2^*} (m_2^* v_2^2) + \frac{u_3^2}{m_3^*} (m_3^* v_3^2) \right\} \times \\ &\quad \times e^2 \frac{\partial f_0}{\partial \mathcal{E}} \tau(\mathcal{E}) \mathcal{N}_i(\mathcal{E}) d\mathcal{E}, \quad (10.7.3) \end{aligned}$$

где v_1, v_2, v_3 — компоненты вектора $\mathbf{v}_k$ вдоль главных осей эллипсоида (перекрестные произведения компонент скорости, очевидно, дают нуль благодаря свойствам симметрии). Проинтегрировав теперь по всем направлениям на поверхности постоянной энергии, найдем, что каждое из слагаемых в подынтегральном выражении, $m_1^* v_1^2$, $m_2^* v_2^2$ и $m_3^* v_3^2$, вносит один и тот же вклад, т. е. $2/3 \mathcal{E}$. Это легко доказать, введя новые координаты путем преобразования

$$x_\alpha = \frac{\delta k_\alpha}{\sqrt{m_\alpha^*}} \quad \text{и т. д.}, \quad (10.7.4)$$

которое сводит выражение (10.7.1) к сфере, а слагаемые в формуле (10.7.3) — к средним по этой сфере от величин x_1^2, x_2^2, x_3^2 соответственно. Следовательно, используя методику, которая привела нас к выражению (10.2.8), заключаем, что главные компоненты тензора проводимости (10.7.2) суть

$$\sigma_{\alpha\alpha}^i = \frac{2n_i e^2}{3m_\alpha^* kT} [\mathcal{E} \tau(\mathcal{E})]. \quad (10.7.5)$$

Здесь n_i — число носителей в i -м эллипсоиде.

Так как массы $m_{\parallel}$ и $m_{\perp}$ могут резко отличаться друг от друга, подвижность, связанная с отдельным эллипсоидом, может быть сильно анизотропной. Например, «поперечные» компоненты подвижности могут намного превышать «продольные», поскольку и в германии, и в кремнии поперечные эффективные массы много меньше продольных. Однако когда мы переходим к изучению подвижности всей системы электронов, мы должны провести еще усреднение по всему набору эллипсоидов, обладающему кубической симметрией. Очевидно, при этом мы вернемся к изотропной подвижности, формально совпадающей с выражением (10.2.8), за исключением того, что теперь

$$\frac{1}{m_e} = \frac{1}{m_I} \equiv \frac{1}{3} \left(\frac{1}{m_1^*} + \frac{1}{m_2^*} + \frac{1}{m_3^*} \right) = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{m_{\parallel}} + \frac{2}{m_{\perp}} \right). \quad (10.7.6)$$

Это — особая комбинация параметров поверхностей постоянной энергии, которая в формуле для подвижности играет роль «эффективной массы электрона».

Температурная зависимость подвижности в модели с несколькими минимумами также более сложная. Обращаясь к члену решеточного рассеяния, мы видим, что его можно разделить на две части, соответствующие двум типам рассеяния, которые Херринг назвал *внутридолинными* и *междолинными* переходами. Первому из них соответствует переход электрона из одной точки k -пространства в другую вблизи *того же* минимума. Волновой вектор электрона в этом случае мало меняется и потому наиболее существенны самые длинноволновые акустические фононы. Поэтому полная теория *внутридолинного* рассеяния аналогична развитой в § 4 настоящей главы. Может оказаться, что эффективное время релаксации будет в какой-то степени анизотропным, так что выражение (10.7.5) должно быть несколько модифицировано. Это зависит от деталей взаимодействия электрона с продольными и поперечными колебаниями и, следовательно, от формы потенциала деформации (5.9.1). По-видимому (см. Думке [143], Херринг и Фогт [256]), зависимость $\tau(\mathcal{E})$ от направления не слишком сильна. Более важен тот факт, что по причинам, указанным в тексте после формулы (10.4.11), мы должны еще ожидать, что время релаксации обратно пропорционально температуре и плотности состояний $\mathcal{N}(\mathcal{E})$. Поэтому внутридолинные переходы должны привести к подвижности, пропорциональной $T^{-1/2}$.

Междолинные переходы, напротив, могут происходить лишь с большим изменением волнового вектора электрона

$$q_{ij} \sim k_i - k_j, \quad (10.7.7)$$

примерно равным расстоянию между минимумами. Это — очень большое расстояние в k -пространстве, составляющее значительную часть радиуса зоны Бриллюэна или сферы Дебая. Поэтому для таких переходов требуется фонон с частотой, составляющей значительную часть дебаевской частоты. Ситуация здесь очень похожа на случай рассеяния оптическими колебаниями, поэтому следовало бы ожидать для подвижности выражения типа (10.6.5) (где $\mathcal{E}_z = \mathcal{E}_i$, $g = q_{ij}$ и $\omega = \nu_{ij}$). Хотя при высоких температурах это выражение также приводит к закону $T^{-1/2}$, однако при $kT < \hbar \nu_{ij}$ подвижность возрастает экспоненциально с понижением температуры.

Таблица 25

Подвижность в атомарных полупроводниках

	n	p
Ge	$3,5 \cdot 10^7 T^{-1,6}$	$9,1 \cdot 10^8 T^{-2,3}$
Si	$4,0 \cdot 10^9 T^{-2,0}$	$2,5 \cdot 10^8 T^{-2,3}$

Теперь можно сказать несколько слов об экспериментально наблюдавшихся подвижностях в германии и кремнии. Они приведены в табл. 25 (Принс [533, 534], Морин [453], Морин и Майта [455]). Простой закон трех вторых имеет место лишь для германия n -типа. В остальных случаях с повышением температуры подвижность убывает значительно более быстро.

Чтобы объяснить такое поведение, можно было бы, пожалуй, рассмотреть в материале n -типа смешанное акустическое и оптическое рассеяние с учетом и междолинных переходов. В самом деле, если мы находимся вблизи температуры $kT \approx \hbar\omega$ или $\hbar\nu_{ij}$, крутой ход экспоненциального множителя типа $\exp(\hbar\omega/kT)$ в не слишком большом интервале температур сходен со степенным законом. Однако точный способ совместного рассмотрения оптического и акустического рассеяния еще не разработан, и вообще еще не ясно, в этом ли все дело. Излагаемая точка зрения детально обсуждена Бруксом [92] и Блэттом [64].

§ 8. Пьезосопротивление

Если полупроводниковый материал подвергнуть упругой деформации, то сопротивление его может значительно измениться. Так, в некоторых случаях относительная деформация в 1% приводит к повышению или понижению проводимости в 2 раза. Это объясняется различными причинами.

Прежде всего в собственном полупроводнике при деформации может измениться ширина запрещенной зоны $\mathcal{E}_G$; при этом заметно изменится число носителей

$$\frac{d \ln p}{d \ln V} \sim - \frac{d \ln n}{d \ln V} \sim \frac{1}{kT} \frac{\partial \mathcal{E}_G}{\partial \Delta}, \quad (10.8.1)$$

где Δ — относительное изменение объема при деформации. [Эта же величина фигурирует и в формуле (5.9.2) в связи с потенциалом деформации для дырок и электронов.]

Если, однако, полупроводник обладает примесной проводимостью, то давление мало изменит концентрацию основных носителей. Введя поправку на изменение ширины запрещенной зоны, приводящую к изменению числа неосновных носителей, можно определить изменение самой подвижности.

Произвольная упругая деформация нарушает кубическую симметрию кристалла, так что удельное сопротивление теперь должно быть тензором. Его можно связать с тензором деформаций при помощи набора коэффициентов пьезосопротивления или *эластосопротивления*, образующих тензор высокого ранга, так что формальный аппарат теории выглядит довольно сложно. Однако из-за кубической симметрии недеформированного кристалла оказывается, что важны только три компонента тензора пьезосопротивления, соответствующие трем чистым деформациям типа, указанного на фиг. 138. Полученные из опыта коэффициенты приведены в табл. 26.

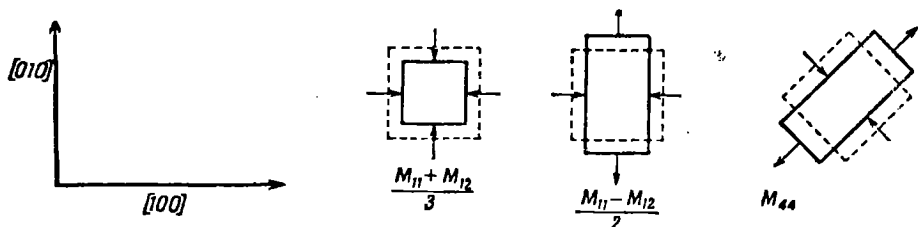
Таблица 26

Коэффициенты пьезосопротивления в полупроводниках (Смит [612])

	ρ , ом·см	$\frac{1}{3} (M_{11} + M_{12})$	M_{44}	$\frac{1}{2} (M_{11} - M_{12})$
n -Ge	1,5 → 16	— 5 → — 13	— 93	+ 0,4 → + 0,1
p -Ge	1,1 → 15	+ 3,9 → + 1,4	+ 65	— 3 → — 6
n -Si	11,7	+ 5,7	— 11	— 80
p -Si	7,8	+ 6,0	+ 110	+ 4

В столбце с обозначением $\frac{1}{3}(M_{11} + M_{12})$ приведены величины, представляющие собой просто коэффициенты расширения (10.8.1); они всегда

невелики. Прежде всего рассмотрим эффект, обсуждавшийся в § 15 гл. IX и связанный с зависимостью упругих констант от давления. Если учесть зависимость плотности и дебаевской температуры твердого тела от объема с помощью постоянной Грюнайзена γ , то в формуле (10.4.12) можно ожидать появления множителя $(2\gamma + 1)$. Поскольку он обычно близок к 2, легко понять результаты для кремния. Для p -германия наблюдается



Ф и г. 138. Определение коэффициентов пьезосопротивления.

по-видимому, уменьшение роли решеточного рассеяния с увеличением концентрации примеси. С другой стороны, большой отрицательный эффект в германии n -типа не может быть вызван этим обстоятельством. Объяснение, вероятно, заключается в изменении эффективной массы m^* , которая входит в выражение (10.4.12) в степени $-5/2$. Итак, эффективная масса электрона, вероятно, уменьшается с увеличением объема, но нелегко понять, почему коэффициент должен столь сильно меняться при увеличении удельного сопротивления материала (см. Пол и Брукс [494], Пол и Пирсон [495], Бенедек, Пол и Брукс [32]).

Коэффициенты сдвига определяются соотношением

$$M = \frac{1}{Y} \left(\frac{\partial \rho}{\rho} \right), \quad (10.8.2)$$

где $1/2 Y$ — продольное растяжение, а $-1/2 Y$ — поперечное сжатие в направлениях, указанных на фиг. 138. В обоих случаях сопротивление измеряется вдоль оси растяжения. Следует заметить, что коэффициент M_{44} очень велик для n - и p -Ge и p -Si, в то время как для n -Si велик коэффициент $1/2 (M_{11} - M_{12})$.

Большую величину эффектов, связанных с деформацией сдвига, можно объяснить в рамках модели с несколькими минимумами. Пусть, например, минимумы расположены вдоль направлений $[100]$. Произведем теперь деформацию, при которой измеряется коэффициент $1/2 (M_{11} - M_{12})$, т. е. растяжение $1/2 Y$ вдоль оси y и сжатие $-1/2 Y$ в направлении оси x . Согласно формуле (5.9.1), это должно повысить энергии минимумов, лежащих на оси y , на величину

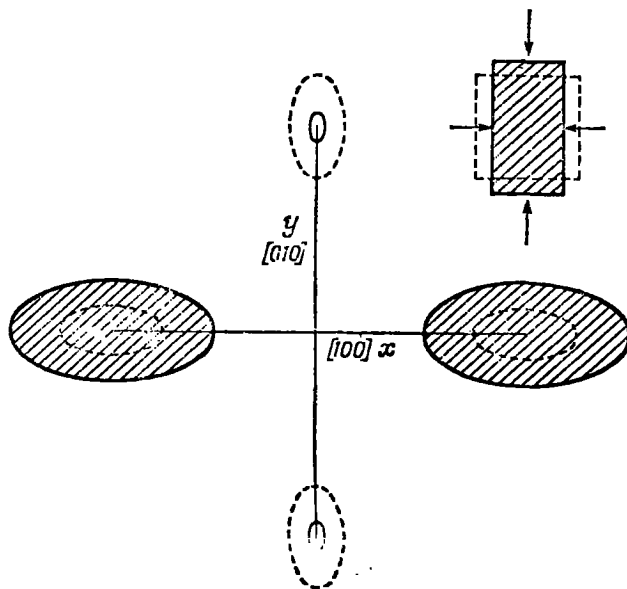
$$\delta \mathcal{E} = \frac{1}{2} Y \mathcal{E}_2, \quad (10.8.3)$$

в то время как энергия минимумов на оси x уменьшается на ту же величину. Распределение электронов следует за сдвигом уровней, и носители будут перетекать от минимумов на оси y к минимумам на оси x . Число носителей, переходящих из одного минимума в другой, можно найти из соотношений (10.1.4) и (10.8.3)

$$\frac{\delta n}{n_i} = \frac{\frac{1}{2} Y \mathcal{E}_2}{kT}, \quad (10.8.4)$$

где n_i — обычное число носителей около данного минимума.

Но теперь электроны в более заполненных эллипсоидах имеют более высокие энергии (по отношению к своим минимумам) и, следовательно, более высокие скорости и подвижности. Важно помнить, что проводимость, связанная с отдельным эллипсоидом, в высшей степени анизотропна. Благодаря сдвигу распределения носителей предпочтительными оказываются направления, вдоль которых минимумам на оси x соответствуют большие



Ф и г. 139. Сдвиг минимумов, обусловленный деформацией типа $\frac{1}{2}$ ($M_{11} - M_{12}$).

подвижности, за счет направлений, вдоль которых максимальны подвижности электронов, находящихся вблизи минимумов оси y . В конфигурации фиг. 139 проводимость измеряется вдоль направления y ; согласно (10.7.5), она изменится на величину

$$\delta\sigma = \frac{2e^2}{3kT} [\mathcal{E}\tau(\mathcal{E})] \left(\frac{\delta n}{m_{\perp}} - \frac{\delta n}{m_{\parallel}} \right), \quad (10.8.5)$$

так что мы получаем, согласно (10.7.6) и (10.8.2) — (10.8.4),

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} (M_{11} - M_{12}) &= -\frac{1}{Y} \left(\frac{\delta\sigma}{\sigma} \right) = \\ &= -\frac{1}{2} \frac{\mathcal{E}_2}{kT} \left(\frac{m_{\parallel} - m_{\perp}}{2m_{\parallel} + m_{\perp}} \right). \end{aligned} \quad (10.8.6)$$

Если, однако, произвести сдвиг так чтобы измерялся коэффициент M_{44} , то эффект будет невелик, ибо деформация одинаково влияет на эллипсоиды на осях x и y , и энергетические уровни не изменятся. В n -кремнии дело обстоит именно так, и это обстоятельство подтверждает картину распределения эллипсоидов, которая была предложена в § 12 гл. II на основе опытов по диамагнитному резонансу. В n -германии, наоборот, наиболее велик коэффициент M_{44} . Это связано с ориентацией эллипсоидов вдоль осей $[111]$. Рассуждая так же, как и выше, легко показать,

что в этом случае

$$M_{44} = -\frac{1}{3} \frac{\mathcal{E}_2}{kT} \left(\frac{m_{\parallel} - m_{\perp}}{2m_{\parallel} + m_{\perp}} \right). \quad (10.8.7)$$

Эти экспериментальные результаты (со значениями $m_{\parallel}$ и $m_{\perp}$, взятыми из диамагнитного резонанса) позволяют оценить величину $\mathcal{E}_2$, которая, согласно Бруксу [92], составляет около 15 эв в *n*-германии и 11 эв в *n*-кремнии. Это показывает, что между электронами и сдвиговыми колебаниями решетки должно существовать сильное взаимодействие, которое следует принимать во внимание при вычислении подвижности (Думке [143], Херринг и Фогт [256]).

Если междолинные переходы вносят существенный вклад в полное сопротивление, то имеет место дополнительный эффект. Можно видеть, например, что рассеяние с переходом из минимума на оси *x* в минимум на оси *y* будет в какой-то мере тормозиться из-за меньшего числа состояний (с заданной энергией), в которые может произойти переход. Поэтому при температурах, превышающих характеристическую температуру для междолинных переходов, подвижность, связанная с деформацией, должна быть даже больше, чем это следует из формул (10.8.6) и (10.8.7).

Из табл. 26 видно, что в полупроводниках *p*-типа наблюдаются значительные эффекты пьезосопротивления. Экстремум дырочной зоны совпадает с центром зоны Бриллюэна, однако поверхности постоянной энергии имеют сложный вид искаженных сфер с несколькими ветвями. По-видимому, наблюдаемые явления можно объяснить, исходя из тех же соображений (Адамс [6]), но детальный расчет не был опубликован.

§ 9. Эффект увлечения

В § 13 гл. IX мы рассмотрели влияние увлечения электронов потоком фононов на кинетические коэффициенты. Мы видели, что термо-э.д.с. особенно чувствительна к этому эффекту. В полупроводнике это явление еще более существенно, чем в металле. Будем исходить из выражения (9.13.8); поправка к термо-э.д.с. равна

$$Q_L = -\frac{U_L}{T J_1} \frac{P_{1L}}{P_{LL}}. \quad (10.9.1)$$

Казалось бы, эта формула выведена при специальных предположениях с использованием определенных пробных функций для распределений электронов и фононов. Легко показать, однако, что этот результат имеет совершенно общий характер, если только при вычислении соответствующих тепловых и электрических потоков U_L и J_1 и интегралов рассеяния P_{1L} и P_{LL} использовать истинные стационарные функции распределения $\varphi_L = \varphi_q$ и $\varphi_1 = \varphi_k$.

Оценку выражения (10.9.1) легко получить, пользуясь «стандартными» пробными функциями (9.12.10) и (9.13.4), как это сделано в (9.13.8). Единственная разница состоит в том, что вместо n_a здесь надо писать n_e/N (предполагается, что все носители — электроны). Но эта формула может ввести в заблуждение, так как она содержит отношение $-P_{1L}/P_{LL}$, которое в любом случае далеко от единицы. Величина P_{1L} относится только к процессам электрон-фононного рассеяния, в то время как P_{LL} включает в себя все процессы рассеяния фононов — фонон-фононные *U*-процессы, рассеяние на изотопах, на границах образца и т. д. Лишь очень небольшая доля P_{1L} сравнима по величине с $-P_{1L}$, поскольку, как мы видели в § 10

гл. VIII, в вырожденном полупроводнике носители оказывают ничтожное влияние на теплопроводность решетки.

Полезную формулу можно получить, введя величину P_{11} — вариационный интеграл для электрического сопротивления, связанного с рассеянием носителей на фононах. Простое преобразование дает

$$\begin{aligned} Q_L &= \frac{U_L^2}{TP_{LL}} \cdot \frac{P_{11}}{J_1^2} \cdot \frac{J_1}{U_L} \cdot \frac{-P_{1L}}{P_{11}} = \\ &= \frac{\kappa_L}{\sigma_e} \cdot \frac{J_1}{U_L} \cdot \frac{-P_{1L}}{P_{11}} = \\ &= \frac{k}{e} \frac{m^* s^2}{kT} \cdot \frac{\Lambda_L}{s\tau_e(kT)} \cdot \frac{-P_{1L}}{P_{11}}. \end{aligned} \quad (10.9.2)$$

Здесь, как и в (8.1.1), Λ_L — длина свободного пробега фонона, а $\tau_e(kT)$ — среднее время релаксации электрона (или дырки), соответствующее решеточному рассеянию при температуре T [в качестве $\tau_e(kT)$ можно взять выражение (10.4.11)].

Попытаемся теперь оценить отношение $-P_{1L}/P_{11}$. По определению, оно равно

$$-\frac{\iiint \{\Phi_{\mathbf{k}} - \Phi_{\mathbf{k}'}\} \Phi_{\mathbf{q}} \mathcal{F}_{\mathbf{k}\mathbf{q}}^{\mathbf{k}'} d\mathbf{k} d\mathbf{q} d\mathbf{k}'}{\iiint \{\Phi_{\mathbf{k}} - \Phi_{\mathbf{k}'}\}^2 \mathcal{F}_{\mathbf{k}\mathbf{q}}^{\mathbf{k}'} d\mathbf{k} d\mathbf{q} d\mathbf{k}'} \quad (10.9.3)$$

Главный вклад в оба эти интеграла вносят длинноволновые фононы. Согласно (8.10.8), q может лишь превышать (незначительно) удвоенное значение волнового вектора $\mathbf{k}$ электрона, с которым данный фонон взаимодействует. Поскольку число носителей невелико, и ими заняты состояния лишь в малой части $\mathbf{k}$ -пространства, выражение (10.9.3) в случае малых q определяется главным образом величинами $\Phi_{\mathbf{k}}$ и $\Phi_{\mathbf{q}}$. Разумно аппроксимировать (10.9.3) функцией

$$-\frac{P_{1L}}{P_{11}} \sim \frac{\Phi_{\bar{\mathbf{q}}}}{\Phi_{\mathbf{k}+\bar{\mathbf{q}}} - \Phi_{\mathbf{k}}}. \quad (10.9.4)$$

Здесь $\bar{\mathbf{q}}$ — характерный волновой вектор фонона из числа тех немногих, которые могут поглощаться или испускаться носителем.

В качестве следующего шага отметим, что «стандартная» пробная функция, вероятно, еще достаточно хорошо описывает распределение электронов, так что

$$\Phi_{\mathbf{k}+\bar{\mathbf{q}}} - \Phi_{\mathbf{k}} = \bar{\mathbf{q}} \cdot \mathbf{u}. \quad (10.9.5)$$

В случае металла, мы полагали это также равным $\Phi_{\bar{\mathbf{q}}}$. Для большей части фононного спектра это все еще хорошая аппроксимация. Как и в § 2 и 6 гл. VIII, она дает разумную оценку решеточной теплопроводности и, следовательно, позволяет определить Λ_L . Однако, как мы видели в § 3 гл. VIII, для длины свободного пробега (длины релаксации) длинноволновых фононов эта оценка отнюдь не является удовлетворительной. Было выяснено, что в силу малой вероятности фонон-фононных N -процессов справедливо соотношение

$$\Lambda_q \sim q^{-n} \quad (10.9.6)$$

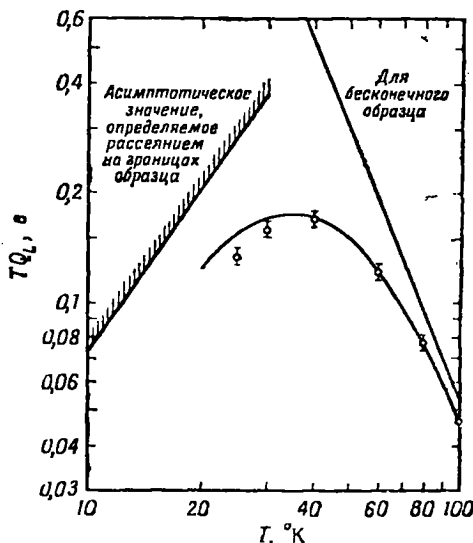
с показателем степени $n = 4$. Иными словами, сама функция Φ_q также должна быть велика для малых значений q , поскольку отклонение от равновесия в распределении как раз пропорционально времени релаксации или длине свободного пробега для тех процессов, которые приводят к установлению равновесия. Таким образом, в качестве грубой оценки можно взять

$$-\frac{P_{1L}}{P_{11}} \sim \frac{\Lambda_q^-}{\Lambda_L} \quad (10.9.7)$$

и

$$Q_L \sim \frac{k}{e} \frac{m^* s^2}{kT} \frac{\Lambda_q^-}{\tau \tau_e}. \quad (10.9.8)$$

Это и есть основной результат, полученный Херрингом [253]. Его легко интерпретировать с помощью следующих соображений. Вспомним эффект Пельтье. Электрическое поле вызывает отклонение распределения электронов от равновесного. Благодаря взаимодействию электронов с фононами возмущение передается колебаниям решетки, но только длинноволновым. Так как последние слабо взаимодействуют с другими фононами, их равновесное распределение нарушается в сильной степени, что и вызывает большой тепловой поток.



Ф и г. 140. Решеточная термо-э.д.с. в германии (Херринг [253]).

Кружками отмечены экспериментальные точки; сплошная кривая — теоретическая.

Ясно, что величина Q_L должна быть достаточно велика даже по сравнению с обычной термо-э.д.с., связанной с носителями тока, (10.2.12). Фактически при низких температурах она составляет главную часть термо-э. д. с. Для вычисления температурной зависимости Q_L воспользуемся одним следствием общей формулы (10.9.6). Можно показать (Херринг [252]), что для фононов с волновым числом q справедливо соотношение

$$\Lambda_q(T) \sim T^{n-5} q^{-n}, \quad (10.9.9)$$

где T — температура окружающей среды. В качестве $\bar{q}$ можно выбрать среднее волновое число носителей при температуре T :

$$\bar{q} \sim \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m^*kT}. \quad (10.9.10)$$

Комбинируя это с зависимостью $\tau_e \sim T^{-3/2}$, полученной в § 4 настоящей главы, имеем

$$Q_L \sim T^{-1/2} (9-n). \quad (10.9.11)$$

На основании (8.3.13) можно ожидать, что величина показателя степени лежит в пределах между $-5/2$ и $-7/2$ в зависимости от поляризации фононов, симметрии кристалла и т. д. Этот результат находится в хорошем согласии с экспериментальными данными для p -германия. В работах Фредерикса [174] и Геболла и Холла [201] Q зависит от температуры по закону $T^{-3.2}$ (фиг. 140).

При достаточно низких температурах значение $\Lambda_{\bar{q}}$ может достигать макроскопических размеров. Поэтому следует принять во внимание рассеяние на границах кристалла и оборвать $\Lambda_{\bar{q}}$ на значении, равном D (D — диаметр образца). Это дает

$$Q_L \sim DT^{1/2}. \quad (10.9.12)$$

Зависимость термо-э.д.с. от размеров образца поддается наблюдению (см. фиг. 84). Кроме того, данная теория объясняет отсутствие зависимости Q_L от концентрации носителей при малых концентрациях и уменьшение Q с повышением концентрации примесей. Работа Херринга [253] содержит детальное рассмотрение всей проблемы и может быть рекомендована для более подробного изучения вопроса.

ХІ

РОЛЬ ПОВЕРХНОСТИ. ЗАВИСИМОСТЬ КИНЕТИЧЕСКИХ КОЭФФИЦИЕНТОВ ОТ РАЗМЕРОВ ОБРАЗЦА

§ 1. Ограничение длины свободного пробега

До сих пор мы занимались теорией явлений переноса в неограниченной среде. Это условие, может быть, не оговаривалось явно, но неявно использовалось: мы считали, что можно определить кинетические коэффициенты (проводимость, сопротивление и т. д.), характеризующие только свойства самого материала и не зависящие от формы и размеров образца. С другой стороны, никто не делает измерений на образцах, размеры которых заметно больше, скажем, страусинового яйца, и надо знать, в какой мере это ограничивает возможность использования развитой нами теории.

К этой проблеме можно подойти и с несколько иной точки зрения. При практическом использовании теории явлений переноса может возникнуть вопрос о потоках тепла и электричества в ограниченных телах очень сложной формы. Для ответа на этот вопрос можно было бы воспользоваться уравнением диффузии, считая, что входящие в него параметры определяются методами обычной кинетической теории. Но уравнение диффузии дает лишь приближенное решение задачи о случайных блужданиях, пригодное только для больших интервалов времени. Иначе говоря, это уравнение описывает лишь усредненный дрейф электронов вдоль электрического поля, реальная же траектория электрона очень сложна: сначала он движется в одном направлении, затем — после акта рассеяния — в другом и т. д. Результаты, полученные с помощью уравнения диффузии, справедливы лишь для расстояний, значительно превышающих длину свободного пробега, и для времен, много больших, чем время релаксации.

Поэтому практически можно считать, что образец с размерами в несколько длин свободного пробега и является той самой неограниченной средой, для которой была развита изложенная ранее теория. При комнатных температурах это условие обычно выполняется как в металлах, так и в полупроводниках и изоляторах, поскольку тепловое рассеяние электронов оказывается очень большим (исключение составляет случай, когда мы намеренно работаем с очень малыми частицами). Однако при низких температурах процессы рассеяния как бы «замораживаются», становясь все менее и менее эффективными. Вследствие этого длина свободного пробега все более и более увеличивается. Поэтому возникает необходимость в обобщении теории и на тот случай, когда длина свободного пробега превышает диаметр бруска или проволоки, используемых в качестве образцов.

Очень грубо результаты таких измерений можно представить себе следующим образом. Границы будут действовать как области очень эффективного рассеяния, и предельное значение длины свободного пробега носителей не будет превышать диаметр образца. Это утверждение можно положить в основу расчетов по методу кинетического уравнения и вычислить сопротивление. Поскольку электропроводность, вообще говоря, пропорциональна Λ , тем самым устанавливается верхний предел электропро-

водности и удастся избежать бесконечного результата, который мог бы получиться в рамках теории, развитой для неограниченной среды.

Это легко проиллюстрировать на примере теплопроводности диэлектрика, выражение для которой имеет вид

$$\kappa = \frac{1}{3} C \bar{v} \Lambda. \quad (11.1.1)$$

Здесь роль «носителей» играют фононы со средней скоростью $\bar{v}$. Покажем теперь, что для стержня диаметра D среднее значение длины свободного пробега Λ стремится к D . Поскольку при таких низких температурах теплоемкость решетки C пропорциональна T^3 , можно ожидать, что теплопроводность окажется пропорциональной D и T^3 , и ее можно будет довольно точно рассчитать.

При обсуждении результатов подобных экспериментов и при расчетах принято употреблять такие термины, как электропроводность или сопротивление, хотя, строго говоря, эти понятия более уже не существуют. Делая измерения на брусках с однородным сечением, мы делим всю электропроводность на сечение, несмотря на то, что результат деления все равно продолжает зависеть от сечения. Тем не менее использование таких величин, зависящих от размеров образца, не внесет никакой пуганицы, если только мы не будем писать уравнение диффузии для внутренних областей образца.

В настоящее время имеется довольно хорошо разработанная теория для случая, в известной мере аналогичного только что рассмотренному. Мы имеем в виду ситуацию, в которой возникающие ограничения связаны не с конечностью размеров образца как такового, а с тем узким слоем вблизи поверхности, на глубину которого еще способно проникать электромагнитное поле высокой частоты. Это явление, носящее название *аномального скин-эффекта*, становится очень важным методом исследования электронной структуры металлов и ему будет посвящен последний параграф этой главы.

§ 2. Общая теория

Хотя макроскопическая теория диффузии в рассматриваемом случае и неприменима, мы все же можем воспользоваться теорией, развитой в § 3 гл. VII, где изучалась скорость изменения функции распределения вследствие дрейфа электронов в электрическом поле и т. д. В этой теории не ставится вопрос о детальном поведении каждого отдельного электрона или фонона, а изучается поведение величин, усредненных по ансамблю систем; это усреднение производится с помощью функции распределения $f_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, характеризующей наиболее вероятное число частиц, находящихся в единице объема вблизи точки $\mathbf{r}$ в состоянии с квазиимпульсом $\mathbf{k}$. Для простоты будем говорить об электронах; обобщение полученных результатов на случай фононов достигается просто путем применения иных обозначений. Внутри образца функция распределения $f_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ может изменяться только за счет дрейфа (как в реальном пространстве, так и в $\mathbf{k}$ -пространстве) и за счет столкновений. Таким образом, в стационарном состоянии функция распределения во всех точках внутри образца должна удовлетворять кинетическому уравнению

$$-\mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot \nabla f_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) - \frac{e}{\hbar} \mathbf{E} \cdot \frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial \mathbf{k}} = -f_{\mathbf{k}}|_{\text{столкн.}} \quad (11.2.1)$$

Однако надо еще найти способ отразить в этом уравнении самый факт столкновений со стенками — иначе оно будет идентично уравнению

(7.3.5) для неограниченной среды. Это нельзя сделать, просто приписав к правой части (11.2.1) лишний член, описывающий рассеяние на стенках с переходом из состояния $\mathbf{k}$ в состояние $\mathbf{k}'$; такой член очень резко зависел бы от координат, что сделало бы решение крайне неудобным. Разумнее учесть влияние стенок не путем изменения вида самого уравнения (11.2.1), а с помощью *граничных условий*, накладываемых на функцию распределения. Никто не будет оспаривать тот несомненный факт, что если точка A ближе к стенке, чем точка B , то через A пройдет больше носителей, рассеянных стенками, чем через B ; однако это явление нельзя описать с помощью обычной функции распределения $f_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$; последняя характеризует лишь состояния частицы, наиболее вероятные в *данный момент времени*, независимо от предыстории частиц и от способа, каким они попали в эти состояния.

Соответствующее граничное условие можно формально сразу же написать. Возьмем на поверхности образца произвольную точку $\mathbf{r}_B$ и проведем в ней нормаль $\mathbf{n}$ к поверхности, направив ее внутрь. Все носители тока, приближающиеся к поверхности, рассеиваются, переходя в состояния с положительными значениями нормальной компоненты скорости v_n , так как после столкновения с поверхностью носители уходят внутрь образца. Следовательно, искомое граничное условие имеет вид

$$f_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}_B, v_n > 0) = \int f_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}, v_n' < 0) \mathcal{K}_{\mathbf{k}}^{\mathbf{k}'} d\mathbf{k}'. \quad (11.2.2)$$

Это есть не что иное, как условие равенства чисел падающих и отраженных носителей. Функция $\mathcal{K}_{\mathbf{k}}^{\mathbf{k}'}$ есть вероятность рассеяния с переходом $\mathbf{k}' \rightarrow \mathbf{k}$. Она должна удовлетворять некоторым разумным условиям симметрии: например, подстановка равновесной функции распределения $f_{\mathbf{k}}^0$ в равенство (11.2.2) должна приводить к тождеству. Мы предполагаем (хотя для фононов это и не очевидно), что рассеяние происходит без изменения энергии и без изменения числа носителей в системе.

Будем искать решение уравнения (11.2.1) в виде

$$f_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = f_{\mathbf{k}}^0(\mathbf{r}) + g(\mathbf{k}, \mathbf{r}), \quad (11.2.3)$$

где $f_{\mathbf{k}}^0(\mathbf{r})$ — равновесная функция распределения в точке $\mathbf{r}$, а $g(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ — малое отклонение от равновесия за счет внешних термодинамических сил. Чтобы равенство (11.2.3) имело смысл, надо определить, что понимается под «температурой» в точке $\mathbf{r}$ — иначе функция $f_{\mathbf{k}}^0(\mathbf{r})$ не будет определена. Можно, например, утверждать, что температура в точке $\mathbf{r}$ такова, что функция $f_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, усредненная по поверхности постоянной энергии в $\mathbf{k}$ -пространстве, дает то же полное число частиц с заданной энергией, что и функция $f_{\mathbf{k}}^0(\mathbf{r})$. Это приводит к дополнительному условию для функции $g(\mathbf{k}, \mathbf{r})$, т. е.

$$\int g(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \delta(\mathcal{E}_{\mathbf{k}} - \mathcal{E}) d\mathbf{k} = 0. \quad (11.2.4)$$

Практически этого добиваются, рассматривая только такие экспериментальные ситуации, при которых температура в каждой точке однозначно определяется симметрией системы. Например, если создать небольшой температурный градиент вдоль длинного стержня или пластинки и задать соответствующие условия на торцах, то температура будет постоянной во всех точках поперечного сечения. При этом функция $g(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ действительно удовлетворяет поставленному условию.

Подставим теперь выражение (11.2.3) в (11.2.1) и линеаризуем новое уравнение по функции $g(\mathbf{k}, \mathbf{r})$, опуская также и произведения $\nabla g(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ на $\mathbf{E}$ и ∇T . Получим

$$-\nabla T \cdot \mathbf{v}_k \frac{\partial f_k^0}{\partial T} - e\mathbf{E} \cdot \mathbf{v}_k \frac{\partial f_k^0}{\partial \mathcal{E}_k} = -\dot{f}_k \Big|_{\text{столкн.}} + \mathbf{v}_k \cdot \nabla g(\mathbf{k}, \mathbf{r}), \quad (11.2.5)$$

причем функция $g(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ должна удовлетворять еще граничным условиям типа

$$g(\mathbf{k}, \mathbf{r}_B)_{v_n > 0} = \int g(\mathbf{k}', \mathbf{r}_B)_{v_n < 0} \mathcal{R}_{\mathbf{k}}^{\mathbf{k}'} d\mathbf{k}'. \quad (11.2.6)$$

Уравнение (11.2.5) является очень сложным: помимо производных по координатам, в него входит еще оператор столкновений, содержащий интеграл от функции $g(\mathbf{k}', \mathbf{r})$ по переменной $\mathbf{k}'$. Иначе говоря, мы имеем интегродифференциальное уравнение в $(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ -пространстве, и даже в самых простых случаях очень трудно сказать что-либо об общей форме его решений. Применение вариационных принципов (см. § 6 гл. XII) тоже не дает сколько-нибудь полной информации.

Поэтому при рассмотрении уравнения (11.2.5) мы ограничимся простым случаем, когда действие оператора столкновений феноменологически описывается посредством введения времени релаксации τ :

$$\dot{f}_k \Big|_{\text{столкн.}} = -\frac{1}{\tau} g(\mathbf{k}, \mathbf{r}). \quad (11.2.7)$$

Последнее предполагается не зависящим от направления движения частицы до соударения, а в случае электронов — и от их энергии. С практической точки зрения такое предположение рационально, ибо оно приводит к простой задаче с одним лишь параметром (подлежащим подбору). В § 4 гл. VII мы видели, что при некоторых вполне разумных условиях оказывается возможным определить время релаксации непосредственно из основных принципов, оставаясь все время в рамках микроскопической теории рассеяния. Однако нет никаких оснований полагать, что эти условия могут обеспечить справедливость равенства (11.2.7) и в более сложной ситуации, которую мы сейчас рассматриваем. Например, мы уже не сможем считать, что функция $g(\mathbf{k})$ пропорциональна $\cos \chi$, т. е. компоненте скорости в направлении поля, поэтому определение времени релаксации (7.4.4) не имеет смысла вблизи границы.

Тем не менее попробуем подставить (11.2.7) в правую часть (11.2.5) и используем вновь полученное уравнение для отыскания $g(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ как функции от $\mathbf{r}$:

$$\mathbf{v} \cdot \nabla g + \frac{1}{\tau} g = \mathbf{v} \cdot \left\{ -\nabla T \frac{\partial f_k^0}{\partial T} - e\mathbf{E} \frac{\partial f_k^0}{\partial \mathcal{E}_k} \right\} = \mathbf{v} \cdot \mathbf{A} \quad (11.2.8)$$

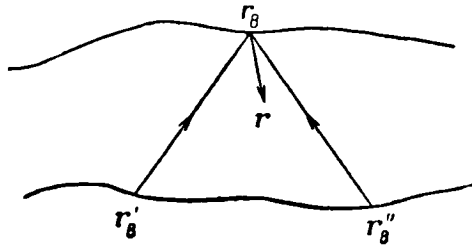
Здесь $\mathbf{A}$ — вектор, составленный из напряженности электрического поля и градиента температуры и постоянный на каждой эквипотенциальной поверхности в $\mathbf{k}$ -пространстве. Это уравнение имеет следующее общее решение (Чэмберс [102]):

$$g(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \tau \mathbf{v} \cdot \mathbf{A} \left\{ 1 + G(\mathbf{v}, \mathbf{r}_B) \exp \left(-\frac{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_B|}{\tau v} \right) \right\}. \quad (11.2.9)$$

Полученный результат можно интерпретировать следующим образом. Для того чтобы в точке $\mathbf{r}$ найти функцию распределения для носителей со скоростью $\mathbf{v}$, будем смещаться из точки $\mathbf{r}$ против направления вектора скорости $\mathbf{v}$ до тех пор, пока не достигнем точки $\mathbf{r}_B$ на поверхности образца. Функция $G(\mathbf{v}, \mathbf{r}_B)$ в этой точке, вообще говоря, произвольна и подле-

жит определению в соответствии с конкретной природой задачи, например из граничных условий. Сравнивая этот результат с формулой (7.4.3), видим, что если точка $г$ достаточно далеко удалена от $г_B$, то мы имеем обычное решение для неограниченной среды.

Хотя формула (11.2.9) и не самая удобная в обращении, ее очень просто интерпретировать в рамках обычной кинетической теории. Можно утверждать, что в точке $г_B$ функция распределения отличается от своего значения для неограниченной среды на величину, пропорциональную $G(v, г_B)$. Но по мере того, как носители диффундируют в глубь материала, они экспоненциально быстро «забывают» о своей предыстории, причем характерной длиной, измеряющей «память» вдоль траектории электрона,



Ф и г. 141.

является его длина свободного пробега в неограниченной среде при таких же внешних условиях. Этот результат, вероятно, можно получить из самых общих соображений; он полезен как орудие контроля за нашими рассуждениями. Это — естественное обобщение методов кинетического уравнения, изложенных в § 1 гл. VII, на тот случай, когда необходимо учитывать условия на границах образца.

Дабы воспользоваться формулой (11.2.9), надо подобрать функцию $G(v, г_B)$ так, чтобы функция $g(k, г)$ удовлетворяла граничным условиям во всех точках поверхности. Обычно это приводит к некоторому интегральному уравнению. Так, чтобы задать функцию $G(v, г_B)$ для носителей тока, летящих от точки $г_B$ внутрь образца (фиг. 141), необходимо знать функцию распределения носителей, попадающих в точку $г_B$ отовсюду, что в свою очередь требует знания функции G во всех других точках $г'_B$ на поверхности образца. Практически удастся исследовать только простые конфигурации, когда рассмотрение заметно упрощается за счет использования очевидных свойств симметрии.

§ 3. Зеркальная и шероховатая поверхности

Функция отражения $\mathcal{R}_k^k$, фигурирующая в (11.2.2) и в (11.2.6) и описывающая рассеяние носителей, попадающих на поверхность, обычно известна не очень хорошо. Она в значительной степени зависит от детальной структуры поверхности, способа ее приготовления и т. д. и не обладает какими-либо постоянными свойствами, присущими широкому классу различных поверхностей. Здесь мы встречаемся с той же самой трудностью, что и в теории распространения волн в неупорядоченной среде; грубо обработанную поверхность надо либо описывать абсолютно подробно, либо приписывать ей некие средние свойства, для описания которых требуется лишь небольшое число параметров.

Обычно используется простой феноменологический подход, при котором считается, что p -я часть носителей отражается от стенки, как от поли-

рованного зеркала, в то время как все остальные носители рассеиваются диффузно, т. е. равномерно по всем направлениям независимо от первоначального направления их падения на поверхность. Это — самая простая теория, она содержит всего один параметр, и все разнообразие случаев заключено в интервале изменения параметра p от нуля, когда поверхность считается *абсолютно шероховатой*, до единицы, когда она считается *абсолютно зеркальной*. Можно считать, что параметр p характеризует степень *полировки* поверхности.

Чтобы облечь эти идеи в математическую форму, напомним вместо условия (11.2.6) следующее равенство:

$$g(\mathbf{k}, \mathbf{r}_B)_{v_n} = pg(\mathbf{k}', \mathbf{r}_B)_{-v_n} + (1 - p) \mathcal{R} \times \\ \times \int g(\mathbf{k}'', \mathbf{r}_B)_{v_n < 0} \delta(\mathcal{E}_k - \mathcal{E}_{k''}) d\mathbf{k}''. \quad (11.3.1)$$

Здесь вектор $\mathbf{k}'$ связан с $\mathbf{k}$ простыми соотношениями, справедливыми для упругого отражения от стенки, когда компоненты v_n заменяются на $-v_n$; $\mathcal{R}$ — это некоторый нормирующий множитель, впрочем, последний член в действительности равен нулю. Это следует из рассуждений, приведенных выше при определении понятия локальной температуры. Интеграл в (11.3.1) определяет число частиц с данной энергией, попадающих на поверхность образца. Столько же частиц, однако, и покидает поверхность, так что интеграл составляет половину выражения (11.2.4) и потому равен нулю. Таким образом, из всех падающих на поверхность частиц, число которых пропорционально $g(\mathbf{k}, \mathbf{r}_B)$, лишь p -я их часть отражается зеркально, имея равную по величине и обратную по знаку нормальную компоненту скорости, а остальные рассеиваются одинаково по всем направлениям, и, следовательно, после рассеяния на стенке они будут описываться равновесной функцией распределения $f_k^0(\mathbf{r})$. Но вопрос о свойствах функции f_k^0 уже был рассмотрен ранее, так что нам нет необходимости возвращаться к нему снова. Итак, граничное условие для функции g теперь чрезвычайно упрощается, принимая вид

$$g(\mathbf{k}, \mathbf{r}_B)_{v_n} = pg(\mathbf{k}', \mathbf{r}_B)_{-v_n}. \quad (11.3.2)$$

При $p = 0$ это условие эквивалентно принятому Казимиром [101]; последний считал, что абсолютно шероховатая поверхность поглощает все падающие на нее фононы, а затем излучает их с интенсивностью, зависящей от абсолютной температуры поверхности, в соответствии с теорией излучения абсолютно черного тела.

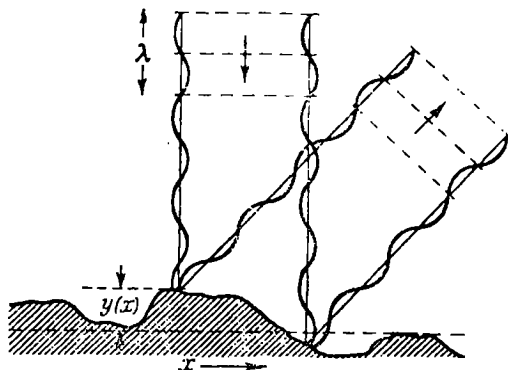
Но каковы же физические критерии, которые позволяют определить, является ли поверхность зеркальной или шероховатой? В связи с этим вопросом уместно привести следующие соображения (Берман, Фостер и Займан [39]), вытекающие из грубой модели вроде той, что была положена в основу исследований аморфной среды в § 9 гл. VI.

Предположим, что плоская волна с длиной волны λ падает нормально на поверхность (фиг. 142). Выберем некоторый уровень отсчета, параллельный поверхности; тогда отраженные волны будут опережающими или запаздывающими по фазе в зависимости от величины $y(x)$, высоты поверхности в точке x относительно принятого уровня отсчета. Изменение фазы в точке x на плоскости отсчета равно

$$\varphi(x) = \frac{4\pi y(x)}{\lambda}. \quad (11.3.3)$$

Будем считать, что отраженные волны исходят какими-то источниками, равномерно распределенными на поверхности отсчета и обладающими относительным разбросом по фазам в соответствии с формулой (11.3.3).

Возникающая в такой системе дифракционная картина определяется статистическими свойствами функции $\varphi(x)$. В § 9 гл. VI было показано, что для решения задачи достаточно знать дисперсию φ (по предположению измеренную в случайных, далеко отстоящих друг от друга точках



Фиг. 142. Отражение от шероховатой поверхности.

поверхности) и ее автокорреляционную функцию $\rho_\varphi(\xi)$. Последняя характеризует степень согласованности фаз в точках, удаленных друг от друга на расстоянии ξ . В соответствии с формулой (11.3.3) дисперсия φ пропорциональна дисперсии функции $y(x)$ (обозначим ее через η), т. е.

$$\overline{\varphi^2} = \frac{16\pi^2}{\lambda^2} \eta^2; \quad (11.3.4)$$

величину η можно было бы назвать фактором шероховатости.

Автокорреляционная функция $\rho_\varphi(\xi)$ здесь такая же, как и у случайной величины $y(x)$, т. е.

$$\rho_\varphi(\xi) = \rho_y(\xi) = \exp\left(-\frac{\xi^2}{L^2}\right), \quad (11.3.5)$$

где L — мера ширины горбов на поверхности. Используя эти предположения, мы приходим к выводу [см. формулы (6.9.11) — (6.9.18)], что отраженная волна характеризуется следующей угловой зависимостью:

$$|F(s)|^2 = \exp(-\pi\overline{\varphi^2}) \delta(s) + \{1 - \exp(-\pi\overline{\varphi^2})\} \frac{L}{\lambda \sqrt{\pi\overline{\varphi^2}}} \exp\left(-\frac{L^2}{\lambda^2\overline{\varphi^2}} s^2\right). \quad (11.3.6)$$

Здесь s — синус угла между отраженным пучком и нормалью к поверхности.

Член, пропорциональный $\delta(s)$, в этом выражении отвечает зеркально отраженному пучку, бегущему обратно направлению падения; второй член описывает широкий веер рассеянных пучков и характеризует диффузное рассеяние. С помощью формулы (11.3.4) можно переписать этот второй член в виде

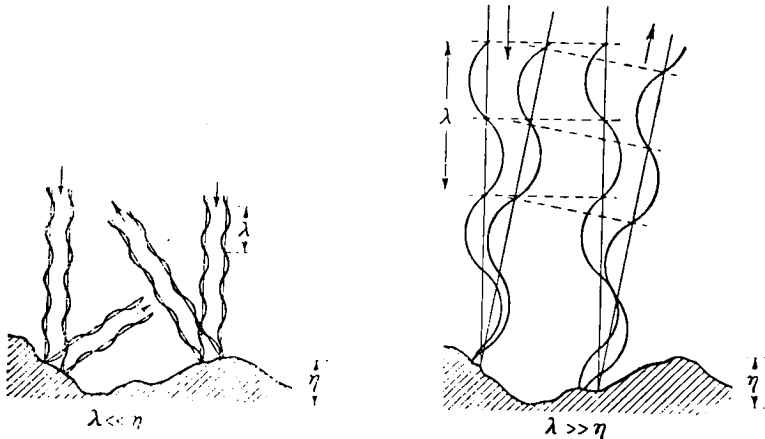
$$|F(s)|^2 \sim \exp\left(-\frac{L^2}{16\pi^2\eta^2} s^2\right). \quad (11.3.7)$$

Таким образом, разброс по углам отражения достаточно велик, если только $L^2 < 16\pi^2\eta^2$. Наверное, разумно считать, что именно так дело и обстоит, т. е. характерная ширина L шероховатости на поверхности гораздо меньше, чем ее высота η , умноженная на 4π . Иначе говоря, для того чтобы излучение рассеивалось во все стороны, поверхность должна быть испещрена высокими и крутыми гребнями.

Оба члена в формуле (11.3.6) теперь можно интерпретировать как относительные вклады за счет диффузного и зеркального отражений. Итак, мы видим, что

$$p(\lambda) = \exp(-\pi\overline{\varphi^2}) = \exp\left(-\frac{16\pi^2\eta^2}{\lambda^2}\right). \quad (11.3.8)$$

Эту формулу легко пояснить (фиг. 143). Для малых значений λ (т. е. при $\lambda \ll \eta$) величина p очень мала. Шероховатости настолько велики, что высоты горбов и глубины вмятин составляют много длин волн. Изменение в фазах волн оказывается чисто случайным, и они рассеиваются так интенсивно, как если бы они отражались от склонов каждого из гребней.



Фиг. 143. Одна и та же поверхность оказывается шероховатой для коротких волн и гладкой для длинных волн.

Для больших длин волн λ , намного превосходящих размеры шероховатостей, разброс по фазам будет незначительным, детали поверхности будут мало различимы и не будут влиять на излучение. В этом случае отражение будет чисто зеркальным со значением p , близким к единице.

Формула (11.3.8) носит весьма приближенный характер, и ее не следует понимать слишком буквально. Например, при ее выводе предполагалось, что падающая и рассеянная волны нормальны к поверхности, так что равенство (11.3.3) дает максимально возможное изменение по фазе. При падении волны под некоторым углом разброс по фазам будет гораздо меньшим за счет умножения на косинус угла падения. В формуле (11.3.8) этот фактор войдет в квадрат, что приведет к увеличению p . Эффекты такого типа, вероятно, можно было бы учесть и более тщательно, однако тогда их не удалось бы включить в рамки феноменологической формулы (11.3.2).

Основной наш результат сводится к следующему: грубость обработки поверхности определяется высотой шероховатости по отношению к длине волны излучения. Это отношение очень быстро изменяется, когда обе величины примерно одинаковы. Однако такое описание, содержащее все-

го один параметр η , является слишком упрощенным, чтобы его можно было применять к реальным поверхностям. Как мы увидим впоследствии, нет никаких экспериментальных данных, свидетельствующих о резком переходе от диффузного рассеяния к зеркальному при некотором определенном значении длины волны носителя (фонона). Поверхности кристаллов обычно не удается охарактеризовать с помощью случайных функций с непрерывными первыми производными (независимо от того, изготавливалась ли поверхность искусственно или получалась в процессе естественного роста кристалла). Как правило, на поверхности имеются почти совершенно гладкие области, разделенные ступеньками роста, царапинами и другими неоднородностями. Статистическое описание таких поверхностей составляет нелегкую задачу, которую еще никто всерьез не рассматривал. Правда, можно достигнуть некоторого прогресса, если предположить, что всю поверхность можно разделить на целый ряд областей с размерами в несколько длин волн и приписать каждой из них свой параметр η . Тогда можно ввести функцию распределения $P(\eta)$ для самого η и среднее значение величины $p(\lambda)$ выразится с помощью формулы вида

$$\overline{p(\lambda)} = \int P(\eta) \exp\left(-\frac{16\pi^3\eta^2}{\lambda^2}\right) d\eta. \quad (11.3.9)$$

Поскольку экспонента очень сильно убывает при значениях η , превышающих $\lambda/4\pi$, с разумным приближением можно положить

$$\overline{p(\lambda)} \sim \int_0^{\lambda/4\pi} P(\eta) d\eta. \quad (11.3.10)$$

Это выражение находится в полном согласии с нашими интуитивными представлениями: *степень зеркальности поверхности, т. е. доля фононов с длиной волны λ , отражающихся зеркально, есть мера величины той части поверхности, где высота шероховатостей меньше $\lambda/4\pi$* . Приятно (и довольно поучительно), что сложное рассмотрение в рамках теории дифракции приводит к столь простому выводу.

§ 4. Рассеяние фононов на границах

Перед тем, как перейти к исследованию более сложных систем, рассмотрим в качестве примера важный предельный случай распространения тепла вдоль стержня, изготовленного из диэлектрического кристалла; пусть температура столь низка, что наиболее важным фактором, ограничивающим длину свободного пробега фононов, является рассеяние на «стенках» — границах образца. Эта теория была первоначально предложена Казимиром [101], который, как уже отмечалось выше, пришел к выводу, что для шероховатых поверхностей длина свободного пробега фонона почти равна диаметру образца.

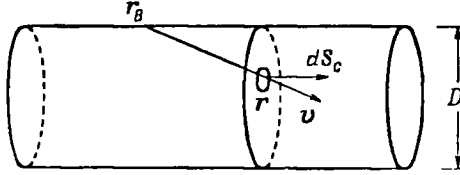
Действительно, для совершенно шероховатых поверхностей ($p = 0$) из граничных условий (11.3.2) следует, что функция $g_{v_n > 0}$ на поверхности равна нулю для всех частиц, покидающих эту поверхность. Предположим далее, что время релаксации τ для всех процессов рассеяния, кроме отражения от стенок, столь велико, что фононы много раз успевают пробежать между стенками туда и обратно, прежде чем испытают рассеяние в объеме образца. Иначе говоря, пренебрежем членом g/τ в уравнении (11.2.8). Это уравнение, написанное теперь для фононов, имеет следующее решение [частный случай формулы (11.2.9)]:

$$g(\mathbf{q}, \mathbf{r}) = \frac{\partial n_{\mathbf{q}}^0}{\partial T} \nabla T \cdot \mathbf{r} + \alpha. \quad (11.4.1)$$

Здесь α — постоянная интегрирования, которую можно определить из граничных условий; таким путем получаем

$$g(\mathbf{q}, \mathbf{r}) = \frac{\partial n_{\mathbf{q}}^0}{\partial T} \nabla T \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}_B). \quad (11.4.2)$$

Такой выбор α необходим, чтобы функция g обращалась в нуль на границе, если, двигаясь против вектора скорости фонона $\mathbf{v}_{\mathbf{q}}$, мы достигнем границы в точке $\mathbf{r}_B$ (фиг. 144).



Ф и г. 144. Геометрическое построение, иллюстрирующее расчет влияния границ в цилиндрических образцах.

Полный поток тепла теперь легко найти, интегрируя по площади поперечного сечения стержня S_c и по всем направлениям движения фононов:

$$\begin{aligned} US_c &= \int \int g(\mathbf{q}, \mathbf{r}) \mathcal{E}_{\mathbf{q}} \mathbf{v}_{\mathbf{q}} \cdot dS_c d\mathbf{q} = \\ &= \int \int \mathcal{E}_{\mathbf{q}} \frac{\partial n_{\mathbf{q}}^0}{\partial T} \nabla T \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}_B) \mathbf{v}_{\mathbf{q}} \cdot dS_c d\mathbf{q}. \end{aligned} \quad (11.4.3)$$

Это выражение полезно сравнить с формулой для теплового потока, протекающего через стержень с теплопроводностью κ , если длина свободного пробега фононов есть Λ_B :

$$US_c = \kappa S_c \nabla T = \frac{1}{3} C \bar{v} \Lambda_B S_c \nabla T. \quad (11.4.4)$$

Произведение теплоемкости на среднюю скорость фононов можно записать в виде

$$C \bar{v} = \int v_{\mathbf{q}} \mathcal{E}_{\mathbf{q}} \frac{\partial n_{\mathbf{q}}^0}{\partial T} d\mathbf{q}. \quad (11.4.5)$$

Таким образом, сопоставляя (11.4.3) — (11.4.5), мы получаем

$$\Lambda_B = \frac{3}{4\pi S_c} \int \int |\mathbf{r} - \mathbf{r}_B| \cos^2 \theta d\Omega dS_c. \quad (11.4.6)$$

Здесь $d\Omega$ — элемент телесного угла, в котором лежит вектор $(\mathbf{r} - \mathbf{r}_B)$; θ — угол между $(\mathbf{r} - \mathbf{r}_B)$ и градиентом температуры (параллельным оси стержня). Уравнение (11.4.5) определяет ту «среднюю скорость звука», которую в нашем случае следует подставить в формулы кинетической теории. В модели Дебая эта величина следующим образом выражалась

бы через степени обратных скоростей, усредненные по поляризациям и по направлениям движения фононов:

$$\bar{v} = \frac{(1/v_{q,p})^2}{(1/v_{q,p})^3}. \quad (11.4.7)$$

Из вида формулы (11.4.6) следует, что длина свободного пробега за счет рассеяния на границах образца, Λ_B , равна просто усредненной по всем направлениям и расположениям длине отрезка, соединяющего точку на поверхности кристалла, в которой фонон возник, с той точкой в поперечном сечении образца, где вычисляется вклад этого фонона в тепловой поток. Это полностью согласуется с нашими интуитивными представлениями о длине свободного пробега. В первоначальном выводе это представление использовалось еще более существенно. Именно, было отмечено, что физическая ситуация здесь, по существу, такая же, как если бы мы имели черное излучение, полностью поглощаемое при падении на стенку, а затем вновь испускаемое с интенсивностью, зависящей от локальной температуры; при этом интенсивность излучения одна и та же для всех направлений, как в случае абсолютно шероховатой поверхности. Выражение (11.4.3) в этом случае дает полный поток тепла через поперечное сечение образца S_c при малом градиенте температуры.

Теперь для вычисления интегралов в (11.4.6) остается только немного поупражняться в геометрии. Казимир показал, что для цилиндра диаметра D длина свободного пробега Λ равна D , а для квадрата со стороной D эта длина составляет $1,12 D$. С тех пор как влияние размеров образца впервые обнаружили на опыте (де Гааз и Бирмас [229]), эта теория была довольно точно подтверждена на целом ряде твердых тел (Берман, Саймон и Займан [44], Берман, Фостер и Займан [39]). При этом выяснилось, что совершенно необходимо учитывать отражения от торцов, если длина образца не очень сильно превышает его диаметр.

Все вышесказанное удается распространить и на тот случай, когда отражение частично зеркальное. Если $p \neq 0$, то надо воспользоваться граничным условием (11.3.2). Легко показать, что в этом случае вместо (11.4.2) следует писать

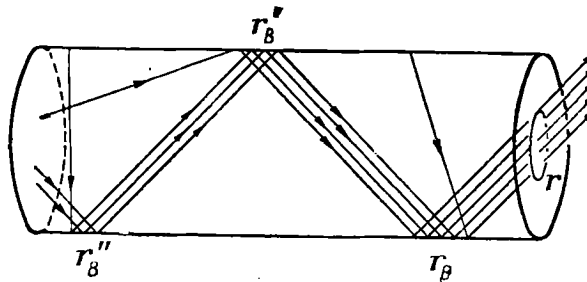
$$g(q, r) = \frac{\partial n_q^0}{\partial T} \nabla T \cdot \{(1-p)(r - r_B) + \\ + p(1-p)(r - r'_B) + p^2(1-p)(r - r''_B) + \dots\}. \quad (11.4.8)$$

Здесь r'_B , r''_B и т. д. суть точки, в которые можно попасть, двигаясь от точки r_B обратно в ту точку на поверхности, где пучок отразился в последний раз, и т. п. (фиг. 145). В каждом случае расстояния измеряются вдоль последовательных отрезков пути, а дополнительные члены в (11.4.8) отвечают вкладу в тепловой поток многократного рассеяния различных порядков.

В формулу (11.4.6) вместо разности $(r - r_B)$ теперь следует подставить выражение в фигурных скобках. Вторым членом, содержащим разность $(r - r'_B)$, внесет в $3p$ раз больший вклад, чем первый, поскольку средняя длина этого пути (для того случая, когда точка r выбрана на оси цилиндра) в 3 раза больше средней длины $(r - r_B)$. Следующий член будет в 5 раз больше первого и т. д. Суммируя весь ряд, получаем

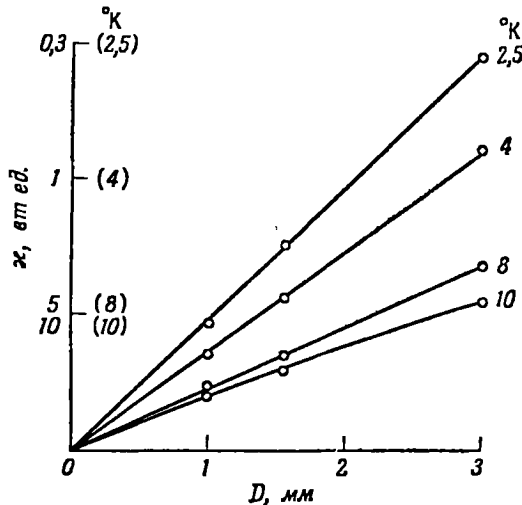
$$\Lambda_B = \frac{1+p}{1-p} \Lambda_{0B}, \quad (11.4.9)$$

где Λ_{0B} — значение длины свободного пробега при абсолютно шероховатых поверхностях. Эти рассуждения (как, впрочем, и вся теория рассеяния на границах) точно такие же, как и в случае потока сильно разреженного газа через трубку (Кнудсен [344], Смолюховский [615]).



Фиг. 145. Многократное отражение фононов от зеркальных стенок в цилиндрических образцах.

Имеются эксперименты, подтверждающие возможность увеличения длины свободного пробега за счет улучшения качества обработки поверхности (Берман и др. [39, 44]). Величина p , по-видимому, не является постоянной, а меняется с температурой (фиг. 146). Это можно отнести за счет изменения степени зеркальности с ростом длины волны фонона. По мере



Фиг. 146. Зависимость теплопроводности Al_2O_3 от диаметра образца (Берман, Фостер и Займан [39]).

Масштаб для κ выбран различным для разных температур.

понижения температуры увеличивается средняя длина волны фононов, а потому p имеет тенденции к увеличению. Отсюда можно сделать определенные заключения относительно вида функции распределения по величинам средних размеров шероховатостей $P(\eta)$ [см. формулу (11.3.10)].

Как поступать, если, помимо рассеяния на границах, нужно учитывать еще и рассеяние на дефектах решетки или процессы переброса? Формулы § 2 настоящей главы дают ответ и на этот вопрос. Пусть $\Lambda_i = \tau_i v$ есть длина свободного пробега, обусловленная какими-то актами рассеяния внутри образца, и пусть для простоты стенки абсолютно шероховаты.

Тогда можно воспользоваться уже готовым решением уравнения (11.2.9), переписав его в виде

$$g(\mathbf{v}, \mathbf{r}) = \tau_i \mathbf{v} \cdot \mathbf{A} \left\{ 1 - \exp \left(- \frac{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_B|}{\Lambda_i} \right) \right\}. \quad (11.4.10)$$

Отсюда, как и раньше, получаем полную длину свободного пробега

$$\Lambda = \frac{3}{4\pi S_c} \iint \Lambda_i \left\{ 1 - \exp \left(- \frac{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_B|}{\Lambda_i} \right) \right\} \cos^2 \theta d\Omega dS_c. \quad (11.4.11)$$

Эту формулу можно интерпретировать так же, как (11.4.6). Очевидно, длина Λ близка к наименьшей из величин Λ_i или Λ_B . Формула (11.4.11) использовалась для конкретных расчетов (в частности, в теории электропроводности; Дингль [135]). Результаты очень слабо отличаются (см. § 5 настоящей главы) от тех, которые получились бы в предположении, что оба типа рассеяния аддитивны, т. е.

$$\frac{1}{\Lambda} = \frac{1}{\Lambda_i} + \frac{1}{\Lambda_B}. \quad (11.4.12)$$

Если Λ_i зависит от длины волны фонона, то следует произвести усреднение по всем $\mathbf{q}$, воспользовавшись одним из рецептов, предложенных в § 5 гл. VIII.

Эта формула есть частный случай правила Маттиссена, которое часто используется при интерпретации результатов измерений теплопроводности хороших кристаллов при низких температурах. Из полного теплового сопротивления обычно вычитают «сопротивление, обусловленное рассеянием на границах», и остаточное сопротивление относят за счет рассеяния на дефектах решетки и т. д. Такой подход по крайней мере достаточно прост и представляется физически очевидным.

Тем не менее эта формула ошибочна. Пусть, например, мы имеем дело только с дефектами решетки. Величина Λ_i при этом не будет постоянной для фононов с заданной длиной волны [см. (7.4.7)], а будет определяться характером отклонения функции распределения фононов от равновесной. Это отклонение, если можно ориентироваться на формулу (11.4.2), не только пропорционально $\mathbf{v} \cdot \Delta T$, но еще сложным образом зависит от положения точки наблюдения $\mathbf{r}$ и от ее расстояния до точки $\mathbf{r}_B$ на поверхности образца.

Попробуем теперь разобраться с фонон-фононными соударениями. Они сильно зависят от плотности состояний «других» фононов, способных взаимодействовать с интересующим нас фононом. Но эта плотность состояний не постоянна по сечению образца. Вклад от процессов переброса в теплосоппротивление не является аддитивным.

Наиболее трудно рассматривать нормальные фонон-фононные процессы, которые, как мы уже знаем, сами по себе не ограничивают теплопроводности. Поэтому совершенно недопустимо подставлять в формулу (11.4.10) значение Λ_i , равное длине свободного пробега за счет N -процессов рассеяния. Несомненно лишь то, что в результате N -рассеяния фонон «забывает» о своем рождении на стенке, но такие процессы все же не ограничивают теплопроводности. Наоборот, они могут ее даже увеличивать. Если N -процессы происходят очень часто, то фононы, текущие вдоль кристалла, ведут себя как плотный газ, в котором частицы непрерывно обмениваются импульсами. В результате столкновения не разрушают направленный поток, а, наоборот, способствуют установлению гидродинамического движения типа Пуазейля. Чем короче длина свободного

пробега, тем меньше вязкость и тем больше поток частиц. Интересно выяснить вопрос о том, достижимы ли такие условия, при которых можно наблюдать возрастание Λ с увеличением температуры, прежде чем в игру интенсивно включатся процессы переброса и другие, что снова приведет к убыванию Λ . Нечто похожее наблюдал в жидком гелии Уайтворт [662], но никому еще не удалось убедительно наблюдать кнудсеновский минимум (Кнудсен [344]) в твердых телах.

В § 3 гл. VIII и § 9 гл. X мы уже обсуждали вопрос о влиянии границ на длину свободного пробега длинноволновых фононов при температурах за максимумом теплопроводности и говорили о том, какие следствия вытекают из этого для термо-э. д. с. в полупроводниках.

§ 5. Электропроводность тонких проволок и пленок

Все, о чем мы говорили в предыдущем параграфе, в равной мере относится и к электронной проводимости. Более того, в этом случае представление о длине свободного пробега даже более удовлетворительно, чем для фононов, ибо нормальные процессы не приводят к каким-либо осложнениям. Пусть условия таковы, что для электропроводности металла можно воспользоваться формулой [ср. (7.2.6)]

$$\sigma_0 = \frac{e^2 \zeta}{12\pi^3 \hbar} \Lambda_0, \quad (11.5.1)$$

где Λ_0 — длина свободного пробега, обусловленная «внутренними» процессами рассеяния на примесях или иных структурных дефектах решетки. Для строгости рассуждений, вероятно, нужно предположить, что сечение рассеяния не зависит от угла или по крайней мере рассеяние не происходит в основном на очень малые углы. Последнее условие явно не выполняется при рассеянии электронов фононами при низких температурах; поэтому развитая ниже теория будет применима только, если главную роль играет остаточное сопротивление.

Рассмотрим самый общий случай, когда степень полировки поверхности p не равна нулю. Соответственно надо найти более общее решение уравнения (11.2.8), подчиненное условию (11.3.2). Из общей формулы (11.2.9) легко усмотреть, что произвольная функция $G(\mathbf{v}, \mathbf{r}_B)$ не должна зависеть от значения $\mathbf{r}_B$ на поверхности цилиндрической проволоки или бесконечной пленки, и ее можно написать в виде

$$G(\mathbf{v}) = - \frac{(1-p)}{pe^{-|\mathbf{r}_B - \mathbf{r}'_B|/\Lambda_0}}. \quad (11.5.2)$$

Здесь $\mathbf{r}'_B$ — точка на поверхности, откуда пришел пучок, зеркально отраженный затем в точке $\mathbf{r}_B$ в направлении $\mathbf{v}$. Очевидно, что для не очень сложной геометрии образца расстояние $|\mathbf{r}_B - \mathbf{r}'_B|$ зависит не от точки $\mathbf{r}_B$, а только от ориентации вектора $\mathbf{v}$. Формулы (11.4.8) и (11.4.10) являются частными случаями нашей общей формулы, которая переходит в них, если положить, соответственно, $\Lambda_0 \rightarrow \infty$ или $p \rightarrow 0$.

Теперь уже легко убедиться, что проводимость описывается формулой типа (11.5.1), в которой длина пробега Λ_0 заменена величиной Λ , определяемой интегралом типа (11.4.6) или (11.4.11). Именно

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{\Lambda}{\Lambda_0} = \frac{3}{4\pi S_c} \int \int \left\{ 1 - \frac{(1-p)e^{-|\mathbf{r} - \mathbf{r}_B|/\Lambda_0}}{1 - pe^{-|\mathbf{r}_B - \mathbf{r}'_B|/\Lambda_0}} \right\} \cos^2 \theta d\Omega dS_c, \quad (11.5.3)$$

где величины S_c , θ и Ω имеют тот же смысл, что и раньше.

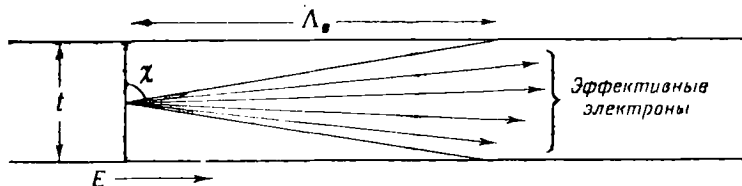
Для цилиндрических проволок эти интегралы были вычислены Динглем [135], и, как уже отмечалось ранее, отличие от простой формулы (11.4.12) оказалось не очень существенным. Интересно отметить, однако, что в предельном случае, когда Λ_0 гораздо меньше диаметра D :

$$\frac{1}{\Lambda} \sim \frac{1}{\Lambda_0} + \frac{3}{4} (1-p) \frac{1}{D} \quad (11.5.4)$$

и, следовательно, «поверхностное сопротивление» составляет всего $3/4$ своего предельного значения. Это есть частный случай общей формулы, предложенной Динглем (см. Зондгеймер [622]):

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} \sim 1 - \frac{3}{16} (1-p) \frac{\Lambda_0 P}{S}, \quad (11.5.5)$$

в которой через P обозначен периметр проволоки, а через S — ее поперечное сечение. Этот результат связан с тем, что рассеяние на стенках эффективно уменьшает площадь поперечного сечения образца за счет пристеночного слоя толщины Λ_0 , в котором и разыгрываются столкновения со стенкой. Можно думать, что множитель $3/16$ есть постоянная величина, не зависящая от геометрии образца, и, следовательно, формула будет верна для поперечного сечения любой формы, хотя она была строго выведена только для цилиндра и тонкого однородного слоя.



Фиг. 147. В тонких пленках ток переносится в основном электронами, движущимися почти параллельно поверхности.

Случай с тонкой пленкой представляет особый интерес и не только потому, что такой опыт легко поставить, а интеграл (11.5.3) легко вычислить. Для простоты положим $p = 0$. Перейдем к сферическим координатам, выбрав перпендикуляр к плоскости пленки в качестве полярной оси (фиг. 147). Тогда после несложных интегрирований по углам получим

$$\frac{\Lambda}{\Lambda_0} = \frac{3}{2} \int_0^{1/2\pi} \left\{ 1 - \frac{\Lambda_0}{t} \cos \chi (1 - e^{-t/\Lambda_0 \cos \chi}) \right\} \sin^3 \chi d\chi, \quad (11.5.6)$$

где t — толщина пленки, χ — угол между направлением движения электрона и нормалью к плоскости пленки.

Легко проверить, что если $\Lambda_0 \ll t$, то в согласии с эмпирическим правилом (11.5.5)

$$\frac{\Lambda}{\Lambda_0} \sim 1 - \frac{3}{8} (1-p) \frac{\Lambda_0}{t}. \quad (11.5.7)$$

В другом предельном случае, когда толщина пленки мала по сравнению с длиной свободного пробега Λ_0 , можно разложить экспоненту в ряд по степеням t/Λ_0 . Первый исчезающий член в подынтегральном выражении равен

$$\frac{3}{4} \left(\frac{t}{\Lambda_0} \right) \frac{\sin^3 \chi}{\cos \chi}, \quad (11.5.8)$$

после формального интегрирования среди прочих членов появится слабое

$$-\left[\frac{3}{4} \frac{t}{\Lambda_0} \ln (\cos \chi)\right]_0^{1/2 \pi}, \quad (11.5.9)$$

которое расходится на верхнем пределе.

Конечно, это разложение неоправдано, и интеграл следует вычислять точно. Соответствующие формулы для этого случая были даны Фуксом [189], Динглем [135] и Зондгеймером [621]. Их результаты были выражены через табулированные функции, но правильный ответ можно получить и из простых физических соображений (Ловел [408]). Именно особенности возникают для значений χ , близких к $\pi/2$, т. е. для электронов, движущихся почти параллельно плоскости пленки. Они пробегают довольно большие расстояния, прежде чем успевают столкнуться со стенками. Геометрия опыта такова, что именно эти электроны и вносят основной вклад в ток, который соответственно стремится к бесконечности. В тонких проволоках этим свойством обладают только носители, движущиеся вдоль оси проволоки, а их мало — выпадает целая степень свободы по сравнению с носителями, движущимися произвольным образом. В конце концов, однако, все эти носители претерпят внутреннее рассеяние, характеризующееся длиной свободного пробега Λ_0 . Наибольшее значение угла χ , при котором еще играет роль рассеяние на стенках, таково, что, двигаясь под этим углом, носитель проходит до столкновения со стенкой расстояние, не превышающее Λ_0 . Если заменить верхний предел в выражении (11.5.9) на $\arccos(t/\Lambda_0)$, то окончательная формула примет вид

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} \sim \frac{3}{4} \left(\frac{t}{\Lambda_0}\right) \ln \left(\frac{\Lambda_0}{t}\right), \quad (11.5.10)$$

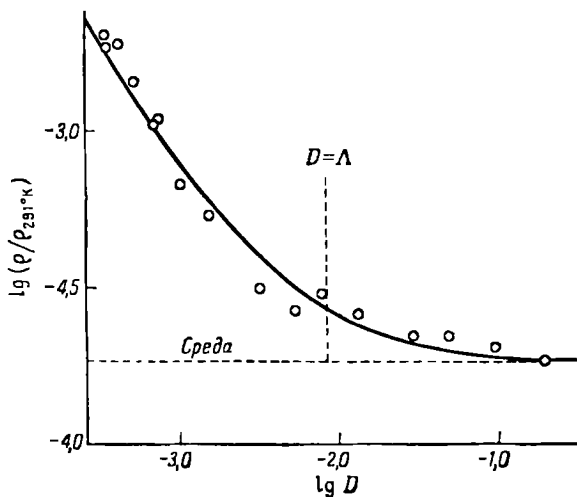
что совпадает с результатами, полученными при точном интегрировании. В случае, когда $p \neq 0$, в формулу (11.5.10) надо ввести фактор $(1+p)/(1-p)$ [ср. (11.4.9)].

Интересно было бы рассмотреть анизотропный металл. Поскольку основной вклад в электропроводность пленки происходит от электронов, движущихся почти параллельно поверхности [под углом, не превышающим $\arcsin(t/\Lambda_0)$], свойства симметрии исходного материала не будут непосредственно отражены в симметрии тензора электропроводности тонкой пленки. Однако, ставя эксперименты с пленками, поверхности которых составляют различные углы с кристаллографическими осями, можно получить ценную информацию о форме поверхности Ферми. Теория в этом случае (Каганов и Азбель [313], Зондгеймер [626], Энгльман и Зондгеймер [151]) очень напоминает теорию аномального скинэффекта (см. § 7 настоящей главы). К несчастью, такие эксперименты очень сложны, для них требуются хорошие монокристаллы, поэтому полученная информация, как правило, оказывается недостаточной.

Эксперименты, выполненные как на проволоках, так и на пленках, находятся в хорошем согласии с теорией (фиг. 148) (Ловел [408], Эппль-ярд и Ловел [12], Эндрью [11], Чэмберс [102], Мак-Дональд и Сарджинсон [426], Юсти, Колер и Лаутс [310]). Можно думать, что именно случай $p = 0$ (отсутствие зеркального отражения от стенок) находится в наилучшем согласии с опытом, хотя окончательно вопрос еще не решен. Этого и следовало ожидать, поскольку длина волны электронов, принимающих участие в процессе электропроводности, должна быть порядка межатомных расстояний. Очень трудно думать, что поверхность металла можно довести путем микроскопической обработки до такой же степени

гладкости, а только в этом случае можно было получить значения ρ , близкие к единице.

Некоторое расхождение между теорией и опытом в случае никелевых пленок (Криттендэн и Хофман [121]) привело к выводу о возможном



Ф и г. 148. Сопротивление тонкой оловянной фольги при $3,8^\circ\text{K}$ (Эндрю [11]).

Сравнение с теоретической кривой.

изменении электропроводности очень тонкой пленки в связи с тем, что допустимые значения волнового вектора разделены интервалами $2\pi/t$ [см. (1.5.7)]. Теория этого эффекта полностью еще не развита.

§ 6. Влияние магнитного поля на электропроводность тонких пленок и проволок

Полученные выше результаты интересно обобщить на случай, когда электроны не только рассеиваются на поверхности образца, но еще и закручиваются магнитным полем. Мы рассмотрим все эти эффекты в настоящей главе, поскольку они существенным образом зависят от геометрии образца, а общую теорию гальваномагнитных эффектов оставим для следующей главы.

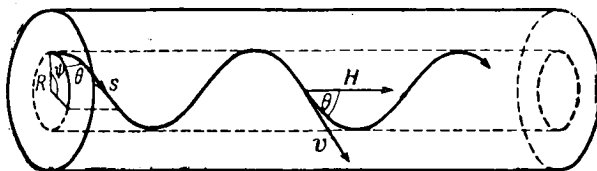
Прежде всего рассмотрим случай продольного магнитного поля, т. е. будем считать, что оно параллельно электрическому. Этот случай легко рассмотреть с помощью простого приема, предложенного Чэмберсом [102]. Последний предположил, что формулы (11.4.11) и (11.5.3) по-прежнему остаются в силе, но под длиной $|\gamma - \gamma_B|$ надо подразумевать не кратчайшее расстояние между границей и точкой γ , а длину соответствующей дуги s , описываемой электроном под действием магнитного поля. В случае продольного поля не возникает осложнений, связанных с эффектом Холла, и электрическое поле вызывает направленный дрейф электронов, в то время как магнитное поле независимо закручивает их, заставляя двигаться по спиралям.

Пусть электрон со скоростью v движется под углом θ к магнитному полю (фиг. 149). Тогда проекцией его траектории на плоскость, перпендикулярную к магнитному полю, будет круг радиуса

$$R = \frac{mvc}{eH} \sin \theta = R_H \sin \theta. \quad (11.6.1)$$

Пусть, далее, за время движения электрона от стенки до той точки поперечного сечения, где рассматривается его вклад в ток, его проекция описала дугу с углом ψ . Длина ее есть $R\psi$, а длина спирального пути s , который электрон пролетал за это время, будет соответственно

$$s = \frac{R\psi}{\sin \theta} = R_H \psi. \quad (11.6.2)$$



Фиг. 149. Движение электрона в аксиальном магнитном поле

Эквивалентная длина свободного пробега электрона теперь дается формулой

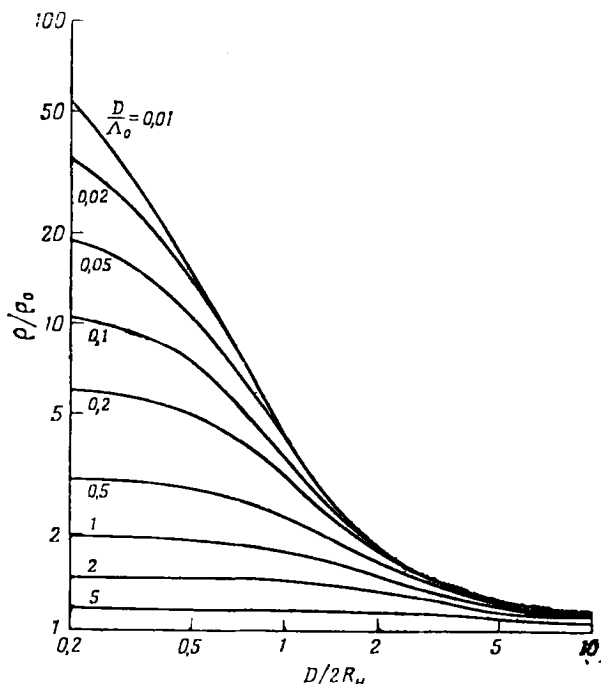
$$\frac{l}{\Lambda_0} = \frac{3}{4\pi S_c} \iint \left\{ 1 - \exp \left(- \frac{R_H \psi^2}{\Lambda_0} \right) \right\} \cos^2 \theta d\Omega dS_c. \quad [(11.6.3)]$$

Здесь ψ зависит от направления, под которым электрон пересекает элементарную площадку поперечного сечения. Это выражение, полученное столь несложным путем, удовлетворяет кинетическому уравнению, в левую часть которого включен член, отвечающий магнитному полю [см. (12.7.12)].

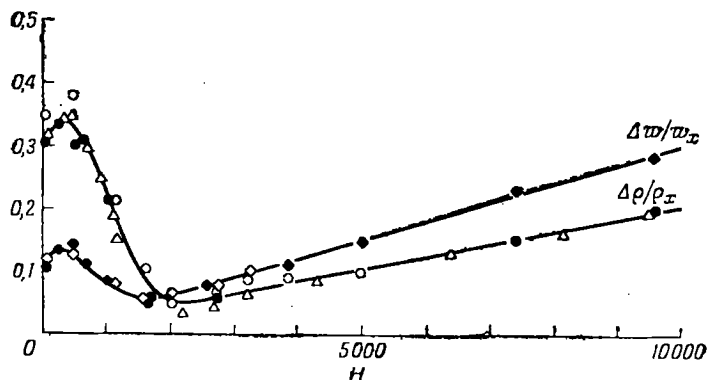
Интеграл, фигурирующий в (11.6.3), проще всего вычислить, если перейти от интегрирования по сечению проволочки или пленки dS_c к интегрированию по переменной ψ . Рассмотрим группу электронов, пересекающих сечение под заданным углом. Выберем только те из них, для которых проекция вектора скорости на нормальную плоскость повернулась за время полета от стенки на угол, лежащий в интервале от ψ до $\psi + d\psi$; эти электроны естественно занимают лишь некоторую долю поперечного сечения. С помощью довольно элегантных геометрических построений эту долю можно вычислить, и, в конце концов, интеграл (11.6.3) сводится к одной лишь квадратуре. Последняя выполняется численно, и результаты графически изображены на фиг. 150.

В связи с этими кривыми надо заметить следующее. По мере того как возрастает отношение $D/2R_H$ (т. е. по мере возрастания магнитного поля и, соответственно, уменьшения ларморовского радиуса R_H по отношению к диаметру проволоки), наблюдаемое сопротивление монотонно убывает. Как отметил Мак-Дональд [416, 417], это обусловлено простым физическим эффектом. Электроны, движущиеся вдоль оси проволоки, под действием магнитного поля описывают спирали и могут никогда не столкнуться со стенкой. Когда поле увеличивается настолько, что отношение $D/2R_H$ приближается к единице, большинство электронов движется именно по таким узким спиральям, и сопротивление обуславливается только обычным рассеянием внутри образца, характеризующимся длиной свободного пробега Λ_0 . Сопротивление, которое из-за рассеяния на стенках было раньше велико, теперь испытывает тенденцию к убыванию до тех пор, пока при очень сильных магнитных полях оно не достигнет значений, характерных для самого материала (включая, конечно, про-

дольное магнетосопротивление). Этот эффект ясно наблюдается как в электропроводности, так и в теплопроводности (Уайт и Вудз [661]) (фиг. 151).



Фиг. 150. Теоретические кривые для сопротивления тонкой проволоки в продольном магнитном поле (Чэмберс [102]).



Фиг. 151. Зависимость электро- и теплосопротивления тонкой натриевой проволоки от магнитного поля (Уайт и Вудз [661]).

Аналогичные эффекты были предсказаны и для тонких пленок, причем геометрические трудности в значительной мере удалось преодолеть (Кенигсберг [347], Азбель [16]); соответствующие опыты, однако, еще не были поставлены.

Случай магнитного поля, *перпендикулярного* к направлению тока, столь сложен математически, что никому еще не удалось найти здесь

сколько-нибудь разумное решение. Так, например, для проволоочки нарушается аксиальная симметрия задачи. Правда, все же удалось рассмотреть один случай, когда магнитное поле перпендикулярно к поверхности тонкой пленки (Зондгеймер [621], Чэмберс [1021]).

Кинетическое уравнение (11.2.8), обобщенное на случай магнитного поля, можно записать следующим образом:

$$\mathbf{v} \cdot \nabla g + \frac{g}{\tau} + \frac{e}{mc} \mathbf{H} \cdot \left(\mathbf{v} \times \frac{\partial g}{\partial \mathbf{v}} \right) = \mathbf{v} \cdot \mathbf{e} E \frac{\partial f_k^0}{\partial \mathcal{E}_k}. \quad (11.6.4)$$

Направим ось z вдоль магнитного поля (перпендикулярного к пленке). Тогда для заданного значения v_z , т. е. при заданном угле между скоростью электрона и нормалью к поверхности пленки, кинетическое уравнение принимает вид

$$v_z \frac{\partial g}{\partial z} + \frac{g}{\tau} + \frac{eH}{mc} \left(v_x \frac{\partial g}{\partial v_y} - v_y \frac{\partial g}{\partial v_x} \right) = \frac{e}{m} \left(E_x \frac{\partial f_k^0}{\partial v_x} + E_y \frac{\partial f_k^0}{\partial v_y} \right). \quad (11.6.5)$$

В этом уравнение, помимо v_z , входят и проекции скорости v_x и v_y , но, как и следовало ожидать из симметрии задачи, в уравнение входит только координата z . Следовательно, функция распределения при заданной скорости электрона зависит только от расстояния до поверхности пленки.

В отсутствие магнитного поля решение (11.2.8) имело вид (11.2.9). Составляющие скорости v_x и v_y могли войти туда только в виде произведения $\mathbf{v} \cdot \mathbf{A}$. Это позволяет думать, что и в магнитном поле решение можно искать в такой же форме, считая его линейным по v_x и v_y , т. е.

$$g = (v_x c_1 + v_y c_2) \frac{\partial f^0}{\partial v}. \quad (11.6.6)$$

Величины c_1 и c_2 зависят, конечно, от v_z и z . Будем теперь считать, как это часто делается в двумерных задачах, что c_1 и c_2 представляют собой соответственно вещественную и мнимую части комплексной величины $c = c_1 - ic_2$, удовлетворяющей уравнению

$$v_z \frac{\partial c}{\partial z} + c \left(\frac{1}{\tau} + i \frac{eH}{mc} \right) = \frac{eE}{mv}. \quad (11.6.7)$$

Здесь E есть комплексное электрическое поле $E_x - iE_y$. Уравнение (11.6.7) совпадает по форме с (11.2.8) и может быть решено тем же способом, но уже через комплексные переменные. Часто формально можно ввести функцию σ/σ_0 , представленную интегралом вида (11.5.3), но обладающую как вещественной, так и мнимой частями. Действительно, проводимость σ , входящая в соотношение

$$J = \sigma E \quad (11.6.8)$$

и связывающая комплексное поле E с комплексным током $J = J_x - iJ_y$, теперь должна быть комплексной. Обычная проводимость σ_c определяется как коэффициент пропорциональности между током и составляющей электрического поля вдоль тока; соответственно она дается вещественной частью σ , т. е.

$$\frac{\sigma_c}{\sigma_0} = \operatorname{Re} \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right). \quad (11.6.9)$$

Мнимая часть в выражении для электропроводности описывает эффект Холла, о котором будет идти речь в следующей главе.

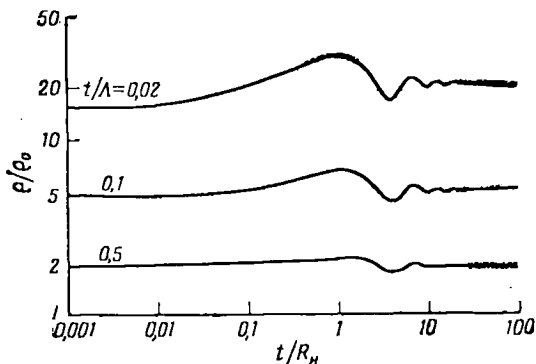
Окончательный результат довольно интересен. Вместо Λ_0 надлежит подставить комплексную длину свободного пробега Λ_H , равную

$$\frac{1}{\Lambda_H} = \frac{1}{\Lambda_0} + \frac{i}{R_H}, \quad (11.6.10)$$

где R_H — ларморовский радиус, фигурировавший в формуле (11.6.1). Полагая в формуле (11.5.6) $t = r \cos \chi$, получаем для комплексной электропроводности

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \int_0^\infty \left\{ 1 - \frac{\Lambda_H}{r} (1 - e^{-r/\Lambda_0} e^{-ir/R_H}) \right\} \frac{3}{2} \left(1 - \frac{t^2}{r^2} \right) \frac{t}{r^2} dr. \quad (11.6.11)$$

Таким образом, магнитное поле как бы эквивалентно еще одному механизму рассеяния, но довольно странного типа. Число электронов, летящих от поверхности и уже удалившихся от нее на расстояние r , не просто убывает как e^{-r/Λ_0} — их траектории еще закручиваются магнитным полем. Если, однако, электроны прошли путь, точно кратный целому числу длин $2\pi R_H$, т. е. если они совершили целое число витков спирали, то число электронов, прилетевших от стенки, будет таким же,



Фиг. 152. Изменение сопротивления тонкой металлической пленки в магнитном поле, направленном перпендикулярно к поверхности (теоретические кривые) (Зондгеймер [622]).

как и в отсутствие магнитного поля. В противном случае их вклад в проводимость изменится, причем вещественная часть последней будет периодически зависеть от r . Осцилляции подынтегрального выражения приводят к осцилляциям самого интеграла, что и видно на фиг. 152, взятой из работы Зондгеймера. Теория была экспериментально подтверждена в работе Бабискина и Зибенмана [19], в которой магнитное поле направлялось перпендикулярно к оси тонкой натриевой проволоочки.

В работе Мак-Дональда и Сарджинсона [426] была развита приближенная теория для случая магнитного поля, лежащего в плоскости пленки и перпендикулярного к току. Однако из-за большой величины объемного магнетосопротивления проверить эту теорию на опыте пока не удалось.

§ 7. Аномальный скин-эффект

В предыдущих параграфах мы рассматривали системы, у которых характерные размеры токонесущих областей не превышали длины свободного пробега просто из-за наличия физических границ образца. По-

добные же отклонения от микроскопической теории возникают и в тех случаях, когда электрическое поле, возбуждающее ток, оказывается «запертым» в некотором узком слое, даже если среда в целом бесконечна. Из классической электродинамики хорошо известно, что переменное электрическое поле не может слишком далеко проникать в глубь хорошего проводника, а сосредотачивается в узком слое, называемом *скин-слоем*. Легко убедиться, что толщина последнего может оказаться меньше длины свободного пробега электрона, и в этом случае следует ожидать заметных отклонений от обычной теории. Это и есть так называемый *аномальный скин-эффект* (Лондон [406]), составляющий наиболее сложный и вместе с тем наиболее интересный объект применения развитых выше методов.

Прежде всего рассмотрим нормальный скин-эффект. Поверхность, на которую падает электромагнитное излучение, для простоты будем считать плоской. Ось z направим по нормали к поверхности внутрь вещества. Напряженность электрического поля на поверхности обозначим через $E(0)e^{i\omega t}$, пусть она направлена по оси x . Результирующий ток $J(z)e^{i\omega t}$, текущий вдоль поверхности образца в направлении оси x , оказывается различным на разной глубине z . Согласно известному закону классической электродинамики, этот ток порождает магнитное поле $H(z)e^{i\omega t}$, направленное по оси y :

$$4\pi J(z) = (\nabla \times \mathbf{H})_x = -\frac{\partial H(z)}{\partial z}. \quad (11.7.1)$$

Осциллирующее магнитное поле в свою очередь индуцирует электродвижущую силу, которая изменяет первоначальное значение электрического поля в соответствии с уравнением

$$\nabla \times \mathbf{E} = \dot{\mathbf{H}}, \text{ т. е. } \frac{\partial E(z)}{\partial z} = -i\omega H(z). \quad (11.7.2)$$

Последнее позволяет определить электрическое поле на любом расстоянии от поверхности. С помощью этих двух уравнений (в пренебрежении током смещения) мы получим

$$\frac{\partial^2 E(z)}{\partial z^2} = 4\pi i\omega J(z). \quad (11.7.3)$$

Этот результат не зависит от конкретного выбора модели. В обычной теории его следует дополнить законом Ома

$$\mathbf{J} = \sigma_0 \mathbf{E}. \quad (11.7.4)$$

Подставляя соотношение (11.7.4) в правую часть (11.7.3), мы приходим к простому дифференциальному уравнению для E ; решение его имеет вид

$$E(z) = E(0)e^{-kz}, \quad (11.7.5)$$

где

$$k = \sqrt{4\pi i\omega\sigma} = (1+i)\sqrt{2\pi\omega\sigma_0} = \frac{1+i}{\delta_{cl}}. \quad (11.7.6)$$

Длина δ_{cl} характеризует быстроту затухания электрического поля по мере его проникновения в металл и носит название *классической глубины скин-слоя*.

Однако обычно на опыте измеряют не длину δ_{cl} , а величину, характеризующую влияние поверхности металла на падающую электромагнитную волну. Так, например, обстоит дело, если поверхность образует

часть полого резонатора. В этом случае наиболее важной характеристикой является *поверхностное сопротивление* R . Последнее, по определению, представляет собой вещественную часть *поверхностного импеданса* Z и выражается с помощью формулы

$$R = \operatorname{Re}(Z) = \operatorname{Re} \left[-4\pi i \omega \left\{ \frac{E(z)}{\partial E / \partial z} \right\}_{z=0} \right] = \sqrt{2\pi\omega/\sigma_0}. \quad (11.7.7)$$

Поверхностное сопротивление R определяется по добротности Q полого резонатора. На опыте измеряется именно величина Q .

Слабый пункт изложенного рассуждения заключается в использовании формулы (11.7.4); последняя оправдана только для электрических полей, медленно меняющихся в пространстве. Чтобы поставить задачу более корректно, вернемся к кинетическому уравнению, которое по-прежнему запишем в форме (11.2.8). Теперь, однако, напряженность электрического поля E уже нельзя считать постоянной в пространстве и времени (влиянием переменного магнитного поля на траектории электронов, очевидно, можно пренебречь). Итак, имеем

$$v_z \frac{\partial g}{\partial z} + \frac{g}{\tau} = ev_x \frac{\partial f_k^0}{\partial \mathcal{E}_k} E(z). \quad (11.7.8)$$

Пользуясь этим уравнением, мы неявно предполагаем, что функция распределения электронов всегда следует во времени за изменением электрического поля, не проявляя тенденции к запаздыванию. Последняя, однако, могла бы появиться в силу конечности времени установления статистического равновесия в системе электронов. Чтобы учесть это обстоятельство, достаточно предположить, что функция $g(\mathbf{v}, z)$ зависит от времени как $e^{i\omega t}$ с соответствующим фазовым множителем. Тогда в левую часть кинетического уравнения, описывающего стационарный баланс для функции распределения, надо было бы включить еще член $i\omega g$. При выполнении неравенства $\omega\tau \ll 1$ (которое справедливо всегда, исключая опыты в инфракрасной области) дополнительный член мал и его надо отбросить. На протяжении всей книги мы постоянно придерживались этого правила — не рассматривать релаксационные эффекты и интересоваться только стационарными состояниями.

Уравнение (11.7.8) имеет решение, представляющее собой простое обобщение формулы (11.2.9),

$$g(\mathbf{v}, z) = \frac{ev_x}{v_z} \frac{\partial f_k^0}{\partial \mathcal{E}_k} e^{-z'/v_z} \left\{ \int_0^z E(z') e^{z'/v_z} dz' + G(\mathbf{v}) \right\}. \quad (11.7.9)$$

Здесь $G(\mathbf{v})$ есть произвольная функция, определенная из граничных условий. Ее можно было и не выписывать явно, подбирая должным образом нижний предел интеграла по z' . Соответственно решение представилось бы в виде суммы членов типа

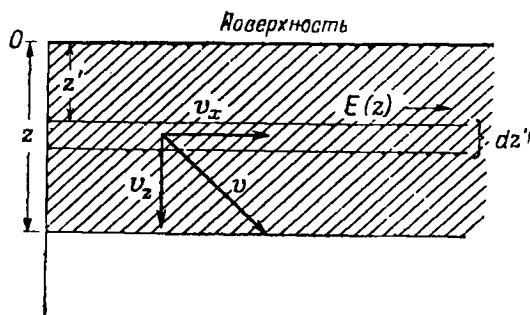
$$g(\mathbf{v}, z) = \frac{ev_x}{|v_z|} \frac{\partial f_k^0}{\partial \mathcal{E}_k} \int E(z') e^{-|z'-z|/|v_z|\tau} dz'; \quad (11.7.10)$$

пределы здесь определяются знаком v_z и граничными условиями.

Кинетическая интерпретация этого решения очевидна. Электроны с компонентами скорости v_x , v_y в слое на глубине z' поглощают или отдают энергию электрического поля со скоростью $eE(z')v_x$ и, следовательно, их импульс изменяется на эту величину, умноженную на $\partial f_k^0 / \partial \mathcal{E}_k$. Электро-

ны находятся в указанном слое в течение времени $dz'/|v_z|$; переходя затем в другой слой на глубине z , они приобретают энергию, которую можно выразить в виде интеграла по z . По пути, однако, часть электронов теряется из-за рассеяния. Скорость этого процесса определяется временем релаксации τ и временем $|z' - z|/|v_z|$, которое необходимо им для пролета. Средний вклад в функцию распределения в слое z как раз дается интегралом (11.7.10).

Эта картина (фиг. 153) позволяет сразу найти пределы интегрирования.



Фиг. 153. Геометрическое построение, иллюстрирующее решение кинетического уравнения.

При $p = 0$ (абсолютно шероховатая поверхность) все электронные траектории начинаются в точке $z = 0$, и если компонента скорости v_z положительна, как это бывает у электронов, летящих *вниз*, то интеграл берется в пределах от 0 до z . Если же электроны летят по направлению *к поверхности*, т. е. компоненты v_z отрицательны, то они приходят из глубины образца, и, следовательно, интеграл надо брать от $z' = +\infty$ до $z' = z$.

Для абсолютно зеркальной поверхности ($p = 1$) можно использовать представление о зеркально отображенном пространстве, т. е. считать, что электроны, летящие вниз, прилетели из такой же полуограниченной среды, расположенной над реальной поверхностью. Соответствующий интеграл следует брать в пределах от $-\infty$ до z . Для общего случая ($0 < p < 1$) точное решение найти не удалось; можно, однако, полагать, что функция $g(v, z)$ представляется в виде линейной комбинации решений, соответствующих случаям $p = 0$ и $p = 1$ с коэффициентами $1 - p$ и p .

Последний шаг в математической формулировке задачи состоит в вычислении плотности тока $J(z)$ на глубине z . Для этого выполним интегрирование по скоростям, следуя схеме расчета в (11.5.6) и (11.6.11). Получаем

$$J(z) = \int e v_x g(v, z) dk = \\ = \frac{3e_0}{4\Lambda} \left\{ p \int_{-\infty}^{\infty} k \left(\frac{z-z'}{\Lambda} \right) E(z') dz' + (1-p) \int_0^{\infty} k \left(\frac{z-z'}{\Lambda} \right) E(z') dz' \right\}, \quad (11.7.11)$$

где

$$k(u) \equiv \int_1^{\infty} \left(\frac{1}{s} - \frac{1}{s^3} \right) e^{-s|u|} ds. \quad (11.7.12)$$

В силу соотношения (11.7.3), справедливого для любой связи тока с напряженностью поля, плотность тока $J(z)$ пропорциональна второй производной $\partial^2 E(z)/\partial z^2$. Исключая из этих двух уравнений величину $J(z)$, мы приходим к интегродифференциальному уравнению, которое и дает распределение электрического поля в металле, $E(z)$. Для дальнейшего удобно выразить все расстояния в единицах длины свободного пробега Λ , характеризующей объемные свойства вещества. Итак, положим, что $z = \xi\Lambda$, $z' = \xi'\Lambda$ и $E(z) = E(\xi)$. Будучи записано в безразмерных переменных, наше уравнение принимает вид

$$\frac{d^2 E}{d\xi^2} = i\alpha \left\{ p \int_{-\infty}^{\infty} k(\xi - \xi') E(\xi') d\xi' + (1-p) \int_0^{\infty} k(\xi - \xi') E(\xi') d\xi' \right\}, \quad (11.7.13)$$

где

$$\alpha = 3\pi\omega\Lambda^2\sigma_0 = \frac{3}{2} \frac{\Lambda^2}{\delta_{cl}^2}. \quad (11.7.14)$$

Как видно из формулы (11.7.7), для вычисления поверхностного импеданса достаточно знать значения напряженности поля и ее производной только на поверхности образца, т. е. надо найти только отношение $E(0)/E'(0)$. Обычный результат получается из (11.7.13) в предположении, что функция $E(\xi')$ почти постоянна на расстоянии порядка длины свободного пробега, т. е. на том самом расстоянии, на котором ядро $k(\xi - \xi')$ заметно отлично от нуля. В противном случае для решения этого уравнения необходимо использовать довольно сложные математические приемы (Рейтер и Зондгеймер [551], Дингль [136]). В результате для поверхностного импеданса получается

$$Z = 8i\omega\Lambda \int_0^{\infty} \{t^2 + i\alpha\mathcal{K}(t)\}^{-1} dt \quad \text{для } p = 1, \quad (11.7.15)$$

$$Z = \frac{4\pi^2 i\omega\Lambda}{\int_0^{\infty} \ln \left\{ 1 + \frac{i\alpha\mathcal{K}(t)}{t^2} \right\} dt} \quad \text{для } p = 0,$$

где

$$\mathcal{K}(t) \equiv \frac{2}{t^3} \{(1+t^2) \arctg t - t\}. \quad (11.7.16)$$

Аналитический расчет для случая, когда p не равно ни нулю, ни единице, т. е. когда поверхность не является ни абсолютно зеркальной, ни абсолютно шероховатой, никому еще провести не удалось. Однако, проделав численные расчеты, можно убедиться, что разница между обоими выражениями в (11.7.15) не так уж велика. Условия на поверхности играют второстепенную роль по сравнению с главным эффектом быстрого затухания электромагнитной волны, проникающей внутрь металла.

Предельный случай аномального скин-эффекта реализуется при больших значениях параметра α , т. е. когда длина свободного пробега заметно превышает толщину скин-слоя. Для поверхностного импеданса в этом случае мы имеем следующие выражения:

$$Z_{\infty} = \frac{8}{9} \left(\frac{V\bar{3}\pi\omega^2\Lambda}{\sigma_0} \right)^{1/2} (1 + V\bar{3}i) \quad \text{для } p = 1, \quad (11.7.17)$$

$$Z_{\infty} = \left(\frac{V\bar{3}\pi\omega^2\Lambda}{\sigma_0} \right)^{1/2} (1 + V\bar{3}i) \quad \text{для } p = 0.$$

Они отличаются друг от друга лишь множителем $8/9$. Поскольку электропроводность σ_0 пропорциональна Λ , поверхностное сопротивление в этом случае не зависит от длины свободного пробега электронов и пропорционально $\omega^{3/2}$. Из формул (11.7.17) следует, что поверхностное сопротивление зависит от отношения σ_0/Λ . Последнее, если довериться теории, изложенной в гл. IX, дается формулой (7.2.6), т. е.

$$\frac{\sigma_0}{\Lambda} = \frac{e^2}{12\pi^3\hbar} \mathfrak{S}. \quad (11.7.18)$$

Иначе говоря, это отношение определяет площадь поверхности Ферми $\mathfrak{S}$. Таким образом, аномальный скин-эффект дает нам интересный и мощный метод прямого исследования электронной структуры металлов.

Опыты по аномальному скин-эффекту (Пиппард [520], Чэмберс [103]) находятся в очень хорошем согласии с теорией. При этом, как и в опытах с пленками и проволоками, наиболее вероятным оказывается значение $p = 0$, отвечающее диффузному рассеянию. Можно было бы думать, что, поскольку эффект определяется главным образом электронами, движущимися почти параллельно поверхности, перпендикулярные составляющие их волновых векторов будут малы, и потому поверхность для них будет казаться более ровной. Это может быть и верно, но путем таких же рассуждений можно убедиться, что в таких условиях даже рассеяние на малый угол заметно изменит функцию распределения. Оба фактора взаимно компенсируются, и поверхность эффективно вновь оказывается шероховатой.

Довольно интересно исследовать фактическое распределение поля по глубине при аномальном скин-эффекте. Рейтер и Зондгеймер показали, что при больших значениях α и для достаточно больших z

$$E(z) \sim \frac{1}{z^2} e^{-z/\Lambda}. \quad (11.7.19)$$

Это совершенно не похоже на нормальный скин-эффект, когда напряженность поля убывает экспоненциально с комплексным показателем. В данном случае скин-слоем получается более узким и с более четко очерченными границами, а более слабое поле проникает на глубину порядка длины свободного пробега. Этот «хвост» связан с тем, что электроны с большими нормальными компонентами скорости ускоряются полем в скин-слое и проникают на глубину Λ . Однако переносимое ими поле уже слишком слабо, чтобы заметным образом воздействовать на другие электроны, находящиеся на этой глубине.

Полученные результаты можно использовать для оправдания физической интерпретации формулы (11.7.17), впервые предложенной Пиппардом [520]. Очевидно, электрическое поле воздействует в основном на электроны, движущиеся вдоль поверхности. Пусть δ' есть «эффективная» толщина скин-слоя (в настоящий момент мы ее не конкретизируем). Можно предположить, что основной вклад в сопротивление вносят не все электроны, а только часть их, пропорциональная δ'/Λ . Действительно, именно эти электроны, оставаясь внутри скин-слоя, могут пройти расстояние порядка длины свободного пробега и растратить энергию, приобретенную ими от поля. Вводя множитель $3/2\beta$, позволяющий учесть геометрию поверхности образца, получаем для эффективной электропроводности слоя (вместо σ_0):

$$\sigma' = \frac{3}{2} \beta \frac{\delta'}{\Lambda} \sigma_0. \quad (11.7.20)$$

Рассматриваемые электроны образуют просто классическую систему, для которой толщина скин-слоя δ' дается формулой (11.7.6) с заменой σ_0 на σ' . Из этих двух уравнений немедленно получаем, что

$$\delta' = \left(\frac{\Lambda}{3\pi\omega\beta\sigma_0} \right)^{1/2}, \quad (11.7.21)$$

и на основании (11.7.7) имеем

$$R_\infty = \sqrt{\frac{2\pi\omega}{\sigma'}} = \left(\frac{4\pi^2\omega^2\delta'}{\sigma'} \right)^{1/2} = \left(\frac{8\pi^2}{3\beta} \right)^{1/2} \left(\frac{\omega^2\Lambda}{\sigma_0} \right)^{1/2}. \quad (11.7.22)$$

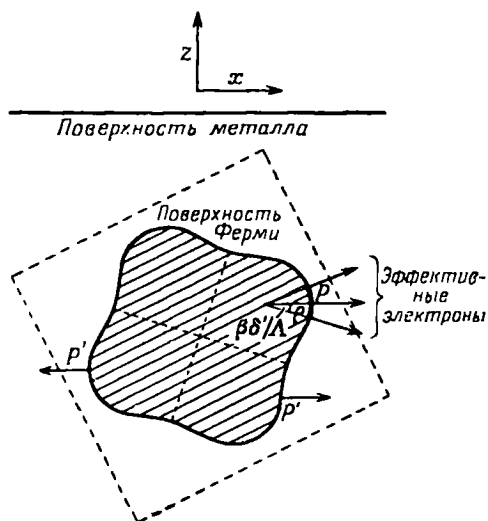
Если правильно подобрать значение β , это выражение будет полностью совпадать с (11.7.17).

Свое предположение Пиппард назвал гипотезой об *эффективном слое*. (ineffectiveness concept). Хотя эта гипотеза и является только феноменологической, ее можно использовать для обобщения строгой теории на слу-

чай произвольных поверхностей Ферми. Рассуждения Пиппарда [521, 522] кратко состоят в следующем (фиг. 154).

Рассмотрим плоскую границу металла, нормаль Oz к которой составляет произвольный угол с главными осями монокристалла. Выберем ось x так, чтобы ось симметрии второго порядка лежала в плоскости xz . Тогда из свойств симметрии поверхности Ферми следует, что электрическое поле, параллельное оси x , вызовет ток, направленный обязательно по полю.

У электронов на поверхности Ферми векторы скорости направлены по нормали к последней; поэтому гипотезу об эффективном слое можно сформулировать следующим образом: надо рассматривать лишь те элек-



Фиг. 154. Гипотеза об эффективном слое в случае поверхности Ферми произвольной формы.

троны, векторы скорости которых образуют с поверхностью металла угол, меньший $\pm \beta\delta'/\Lambda$. Рассмотрим пояс на поверхности Ферми, заключенный между двумя плоскостями, параллельными плоскости xz и проходящими через точки k_y и $k_y + dk_y$. На этом пояске всегда найдется точка P , нормаль v в которой параллельна плоскости xz . Вблизи этой точки имеется некоторая область с площадью $d\mathcal{S}'$, в пределах которой скорость электрона удовлетворяет указанному условию.

В общем случае вектор v не лежит в плоскости xz , а образует в плоскости xz угол θ с осью x . Пусть ρ есть радиус кривизны поверхности Ферми в точке P , измеренный в плоскости, проходящей через нормаль v и вертикальную ось Oz . Тогда «эффективными» будут все электроны, для которых концы волновых векторов лежат на дуге длиной $2\beta\delta'\rho/\Lambda$. Поскольку толщина пояска равна dk_y , соответствующий вклад в «эффективную» часть поверхности Ферми равен

$$d\mathcal{S}' = \frac{2\beta\delta'|\rho|}{\Lambda} \frac{dk_y}{\cos\theta}. \quad (11.7.23)$$

Согласно формуле (7.2.5), элементу поверхности Ферми dS' , образующему угол θ с осью x , отвечает следующий вклад в электропроводность в направлении оси x :

$$d\sigma'_x = \frac{e^2}{4\pi^2\hbar} \Lambda \cos^2 \theta d\mathfrak{S}' = \frac{e^2\beta\delta'}{2\pi^2\hbar} |\rho| \cos \theta dk_y. \quad (11.7.24)$$

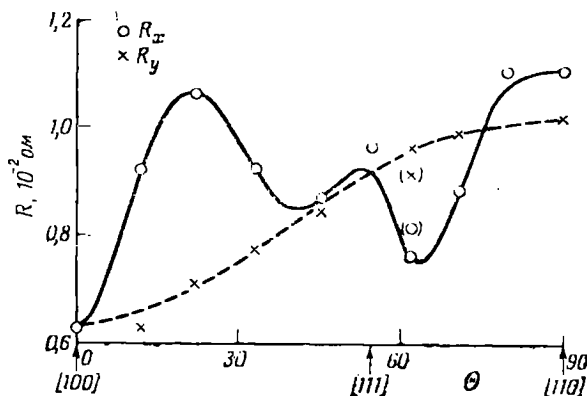
Здесь Λ — длина свободного пробега. Величина $|\mathbf{q}|\cos\theta$ есть как раз радиус кривизны $|\mathbf{r}_\mathbf{q}|$ пояса, вырезанного параллельно плоскости xz . Интегрируя по y , мы получаем полную «эффективную» электропроводность в этом направлении; подставляя ее в формулу (11.7.22), имеем

$$R_x = \left\{ \frac{8\pi^5 \omega^2 \hbar}{3e^2} \int |p_y| dk_y \right\}^{1/2}. \quad (11.7.25)$$

Это и есть поверхностное сопротивление в направлении оси x , т. е. в случае, когда электрический вектор падающей электромагнитной волны направлен вдоль оси x . При произвольной ориентации этого вектора в плоскости xy мы должны были бы положить в силу линейности всех уравнений

$$R = R_x \cos^2 \varphi + R_y \sin^2 \varphi, \quad (11.7.26)$$

где φ — угол, образуемый электрическим вектором с осью Ox , а величина R_y определяется аналогично R_x . (Такие рассуждения необходимо привлечь, чтобы избежать осложнений, возникающих из-за того, что величина σ' становится тензором, если поле не лежит вдоль одной из осей симметрии).



Фиг. 155. Изменение компонент поверхностного сопротивления монокристалла меди в зависимости от угла между кристаллографическими осями и поверхностью (Пиппард [524]).

Вывод формулы для поверхностного сопротивления, предложенный Пиппардом, завершается предположением о том, что для абсолютно шероховатой поверхности кристалла ($p = 0$) для β следует принять значение $8\pi/3\sqrt{3}$ — то самое, которое было необходимо выбрать, дабы обеспечить совпадение формул (11.7.17) и (11.7.22). Таким образом, утверждается, что геометрический фактор в случае произвольной формы поверхности Ферми будет таким же, как и для сферы. Правильность этого предположения была доказана Зондгеймером [624] для случая сфероидальных поверхностей и в более общей форме — Кагановым и Азбелем [314] и Азбелем и Канером [17].

Видно, что поверхностный импеданс зависит от геометрических свойств поверхности Ферми, а именно от гауссовой кривизны, усредненной по пояску, лежащему на поверхности Ферми, для которого нормали параллельны заданной плоскости. И действительно, поверхностный импеданс очень чувствителен к самым малым отклонениям формы поверхности от сферической. Это проявляется в зависимости величин R_x и R_y от угла среза. Очевидно, при интерпретации результатов Фосета [162], в которых величина R_x для монокристаллов Sn менялась вдвое по мере изменения ориентации, не возникает никаких принципиальных трудностей. Все же на основании его данных еще не удалось полностью восстановить форму поверхности Ферми.

Этот метод, в его наиболее изнурительной форме, был использован Пиппардом [524] для изучения поверхности Ферми у меди. Измерив R_x и R_y для различных ориентаций монокристаллических образцов, он попытался подобрать такую форму поверхности Ферми, чтобы вычисленные значения R_x и R_y совпали с измеренными. К сожалению, математическая форма выражения (11.7.24) не благоприятствует простому решению обратной задачи, но методом проб и ошибок оказалось возможным добиться очень хорошего согласия (фиг. 155). Соответствующая поверхность изображена фиг. 44 и, как уже отмечалось выше, она обладает неожиданным свойством, а именно — касается границы зоны Бриллюэна.

ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

§ 1. Элементарная теория

Кинетические свойства твердого тела могут существенно изменяться при положении магнитного поля. Значение *галльваномагнитных* и *термомагнитных* эффектов состоит в том, что они проливают яркий свет на электронную структуру твердых тел. Введение дополнительного вектора поля снимает вырождение, например, с тензора электропроводности в системах, обладающих кубической симметрией. Кроме того, сила, действующая на электрон, движущийся с фермиевской скоростью в магнитном поле в несколько килогаусс, много больше силы, вызываемой максимальным достижимым в твердом теле электрическим полем; поэтому она составляет наиболее мощный инструмент для проникновения в электронную систему. Тема настолько обширна, что не может быть полностью охвачена в одной главе такой книги, как эта. За деталями, особенно относящимися к экспериментальной технике и результатам, отсылаем читателя к обзорной статье Джэна [285], где имеется библиография, содержащая около 400 названий.

В § 9 гл. II было показано, что влияние магнитного поля на движение электронов в кристаллической решетке заключается в возникновении силы Лоренца. Это справедливо по крайней мере в предельном случае слабых полей. На языке функции распределения мы, как и в случае (7.3.3), должны включить в кинетическое уравнение член

$$j_k]_{\text{магн.}} = -\frac{e}{c\hbar} (\mathbf{v} \times \mathbf{H}) \cdot \frac{\partial f_k}{\partial \mathbf{k}}. \quad (12.1.1)$$

Мы оставляем здесь открытым вопрос, можно ли в сильных полях, где волновой вектор $\mathbf{k}$ уже не является даже «достаточно хорошим» квантовым числом, подсчитывать электронные состояния и степень их заполнения, пользуясь этим параметром.

Хотя выражение (12.1.1), как и аналогичная ему формула для случая электрического поля, выведено из предположения о «дрейфе», в кинетическом уравнении этот член играет совершенно иную роль. Нельзя просто заменить здесь f_k равновесной функцией распределения f_k^0 и перенести полученное выражение в ту часть уравнения, где стоят обычные члены, связанные с электрическим полем и описывающие постоянный дрейф, уравнивающий процессы рассеяния. Действительно, заменяя f_k на f_k^0 , получаем

$$\frac{e}{c} (\mathbf{v} \times \mathbf{H}) \cdot \frac{\partial f_k^0}{\partial \mathbf{k}} = \frac{e}{c} (\mathbf{v} \times \mathbf{H}) \cdot \frac{\partial \mathcal{E}_k}{\partial \mathbf{k}} \frac{\partial f_k^0}{\partial \mathcal{E}_k} = \frac{e}{c} (\mathbf{v} \times \mathbf{H}) \cdot \hbar \mathbf{v} \frac{\partial f_k^0}{\partial \mathcal{E}_k} \equiv 0. \quad (12.1.2)$$

Для равновесной функции распределения результирующий эффект магнитного поля исчезает. Все векторы скорости вращаются вокруг направления поля без изменения энергии и так, что число носителей, покидающих какой-либо элемент $\mathbf{k}$ -пространства, равно числу носителей, попадающих в него.

Влияние поля описывается членами следующего порядка в разложении функции $f_{\mathbf{k}}$. Положим в соответствии с (11.2.3)

$$f_{\mathbf{k}} = f_{\mathbf{k}}^0 + g(\mathbf{k}). \quad (12.1.3)$$

Тогда кинетическое уравнение примет вид

$$-e\mathbf{E} \cdot \mathbf{v} \frac{\partial f_{\mathbf{k}}^0}{\partial \mathcal{E}_{\mathbf{k}}} = -f_{\mathbf{k}}|_{\text{столкн.}} + \frac{e}{c\hbar} (\mathbf{v} \times \mathbf{H}) \cdot \frac{\partial g}{\partial \mathbf{k}}, \quad (12.1.4)$$

причем магнитный член находится в той же части равенства, что и интеграл столкновений. Магнитное поле изменяет направление движения электронов в потоке (т. е. меняет неравновесную часть функции распределения) и, следовательно, представляет собой разновидность механизма рассеяния. Однако это рассеяние асимметрично, так как оно отклоняет носители одного знака всегда в одну сторону и собирает их в плоскости, перпендикулярной к $\mathbf{H}$. В этом процессе нет потери энергии; магнитное поле выступает всецело как «*deus ex machina*», изменяя состояние твердого тела «по своему произволу», но само оно при этом не изменяется.

Для более подробного исследования уравнения (12.1.4) воспользуемся приближением времени релаксации, полагая

$$f_{\mathbf{k}}|_{\text{столкн.}} = -\frac{1}{\tau} g(\mathbf{v}). \quad (12.1.5)$$

На это предположение, обосновано оно или нет, опираются почти все работы, посвященные магнитным эффектам.

Заметим в связи с этим, что в интересующих нас явлениях особенно важна групповая скорость электрона $\mathbf{v}$, а не его волновой вектор $\mathbf{k}$. Последний играет теперь просто роль символа, по которому удобно суммировать или интегрировать. Таким образом, отклонение от равновесия удобнее рассматривать в зависимости от $\mathbf{v}$. Из уравнения (12.1.4) получим

$$-e\mathbf{E} \cdot \mathbf{v} \frac{\partial f_{\mathbf{k}}^0}{\partial \mathcal{E}} = \left\{ \frac{1}{\tau} + \frac{e}{c} (\mathbf{v} \times \mathbf{H}) \cdot \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial \mathbf{k}} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} \right\} g(\mathbf{v}). \quad (12.1.6)$$

Это равенство содержит выражение

$$\mathbf{M}^{-1} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial \mathbf{k}} \equiv \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \mathcal{E}_{\mathbf{k}}}{\partial \mathbf{k} \partial \mathbf{k}}. \quad (12.1.7)$$

Мы уже встречали такую же тензорную величину (2.9.21) и называли ее *тензором обратной эффективной массы* носителя. Ею определяется истинное инерциальное поведение носителей тока при воздействии сил на них; желая пользоваться простыми кинематическими соображениями относительно движения «частиц» в случаях, когда эффективная масса отрицательна, необходимо воспользоваться представлением о «дырках» в распределении электронов.

Кроме того, сейчас мы специализируем нашу модель и предположим, что изоэнергетическая поверхность в $\mathbf{k}$ -пространстве обладает сферической симметрией, так что выражение (12.1.7) есть просто скалярная обратная эффективная масса $1/m^*$, умноженная на единичный тензор. Мы не предполагаем при этом, что масса m^* постоянна. Она может быть различной для разных изоэнергетических поверхностей или для одних и тех же поверхностей в различных зонах. Однако уравнение для функции

распределения

$$-\mathbf{v} \cdot e\mathbf{E} \frac{\partial f^0}{\partial g} = \frac{g}{\tau} + \frac{e}{m^*c} \mathbf{v} \cdot (\mathbf{H} \times \frac{\partial g}{\partial \mathbf{v}}) \quad (12.1.8)$$

можно решать отдельно для каждой изоэнергетической поверхности в каждой зоне.

Уравнение (12.1.8) имеет простое решение. Будем искать его в виде

$$g = \mathbf{v} \cdot \mathbf{A}, \quad (12.1.9)$$

где $\mathbf{A}$ — неизвестный вектор, подлежащий определению. Легко видеть, что, согласно (12.1.8), вектор $\mathbf{A}$ не зависит от направления $\mathbf{v}$ на изоэнергетической поверхности. Используя векторы $\mathbf{E}$, $\mathbf{H}$ и $(\mathbf{H} \times \mathbf{E})$ в качестве базисных для представления $\mathbf{A}$, получаем

$$g(\mathbf{v}) = -\tau e \frac{\partial f^0}{\partial g} \mathbf{v} \cdot \frac{\mathbf{E} + \left(\frac{e\tau}{m^*c}\right)^2 \mathbf{H}\mathbf{H} \cdot \mathbf{E} + \left(\frac{e\tau}{m^*c}\right) \mathbf{H} \times \mathbf{E}}{1 + \left(\frac{e\tau}{m^*c}\right)^2 H^2}. \quad (12.1.10)$$

Это выражение характеризует отклонение от равновесия для носителей со скоростью $\mathbf{v}$. Чтобы вычислить кинетические коэффициенты, осталось лишь произвести интегрирование по всем состояниям носителей в выражении для плотности тока

$$\mathbf{J} = \int e \mathbf{v}_k g(\mathbf{v}_k) d\mathbf{k}. \quad (12.1.11)$$

Очевидно, последние два равенства определяют соотношение между электрическим полем $\mathbf{E}$ и током $\mathbf{J}$, которое по-прежнему линейно, но носит теперь тензорный характер, причем тензор электропроводности имеет компоненты вдоль $\mathbf{H}$ и антисимметричную часть в плоскости, перпендикулярной к $\mathbf{E}$ и $\mathbf{H}$. Рассмотрим вытекающие отсюда эффекты.

§2. Эффект Холла

Ток, протекающий под действием электрического поля $\mathbf{E}$, состоит из носителей, средняя скорость которых параллельна $\mathbf{E}$. Несомненно, что при наложении магнитного поля $\mathbf{H}$ перпендикулярно к этому направлению его влияние на движение носителей будет максимальным. Они будут отклоняться в направлении вектора $\mathbf{v} \times \mathbf{H}$ и, следовательно, скапливаться с одной стороны образца. Это может продолжаться до тех пор, пока не возникнет пространственный заряд, полностью уравновешивающий «магнитное» отклонение. Соответствующее поперечное электрическое поле E_H и определяет эффект Холла. С помощью E_H можно определить постоянную Холла R согласно соотношению

$$E_H = R J H, \quad (12.2.1)$$

где J — ток, протекающий в направлении, перпендикулярном к полю $\mathbf{H}$, а E_H измеряется в направлении, перпендикулярном как $\mathbf{H}$, так и $\mathbf{J}$.

Из сказанного ясно, что постоянная Холла зависит от знака заряда носителей: читатель может удостовериться в этом, нарисовав диаграмму, показывающую заряды противоположного знака, движущиеся вдоль стержня в противоположных направлениях, но отклоняемые магнитным полем в одну и ту же сторону. Чтобы сбалансировать это отклонение, поле E_H должно быть направлено в противоположную сторону из-за разного знака носителей. Таким образом, изучение эффекта Холла дает возможность

определить знак заряда носителей тока, что особенно важно для физики полупроводников.

Элементарную формулу для постоянной R можно получить из этой модели. Представим себе, как и в кинетической формулировке § 1 гл. VII, что носители, плотность которых есть n , а заряд e , движутся с дрейфовой скоростью $\delta \mathbf{v}$. Сила Лоренца должна точно уравновеситься электрическим полем $\mathbf{E}_H$, так что

$$e\mathbf{E}_H + \frac{e}{c} \delta \mathbf{v} \times \mathbf{H} = 0. \quad (12.2.2)$$

Но полный ток есть

$$\mathbf{J} = ne\delta \mathbf{v}, \quad (12.2.3)$$

откуда

$$\mathbf{E}_H = \frac{1}{nec} \mathbf{H} \times \mathbf{J} \quad (12.2.4)$$

и, следовательно,

$$R = \frac{1}{nec}. \quad (12.2.5)$$

Непосредственно видно, что холловское поле $\mathbf{E}_H$ перпендикулярно как к магнитному полю, так и к электрическому току и что R зависит от знака e .

Более строгий вывод аналогичной формулы можно получить, исходя из равенств (12.1.10) и (12.1.11). Считая $\mathbf{E}$ и $\mathbf{H}$ взаимно перпендикулярными, получаем

$$\mathbf{J} = \sigma_E \mathbf{E} + \sigma_H \mathbf{H} \times \mathbf{E}, \quad (12.2.6)$$

где коэффициенты σ_E и σ_H определяются соотношениями

$$\sigma_E = -\frac{1}{3} \int \frac{v^2 e^2 \tau (\partial f^0 / \partial \mathcal{E}) dk}{1 + (e\tau H / m^* c)^2} \quad (12.2.7)$$

и

$$\sigma_H = -\frac{1}{3} \int \frac{v^2 e^2 \tau (\partial f^0 / \partial \mathcal{E}) (e\tau / m^* c) dk}{1 + (e\tau H / m^* c)^2}. \quad (12.2.8)$$

Мы видим, что ток связан с электрическим полем с помощью тензора, недиагональная часть которого антисимметрична и пропорциональна $\mathbf{H}$.

Это обстоятельство наводит на мысль о том, что простейшей теоретической характеристикой эффекта Холла является отношение двух компонент тензора проводимости. Эта величина определяет тангенс угла Холла, на который электрический ток отклоняется магнитным полем. В простейшем случае, когда правые части равенств (12.2.7) и (12.2.8) отличаются только этим множителем, мы имеем

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{H\sigma_H}{\sigma_E} = \frac{e\tau H}{m^* c}. \quad (12.2.9)$$

Однако в конфигурации, изображенной на фиг. 156, легче измерять поперечное электрическое поле как функцию тока. Действительно, для нахождения постоянной Холла необходимо обратить тензорное соотношение (12.2.6), откуда получим

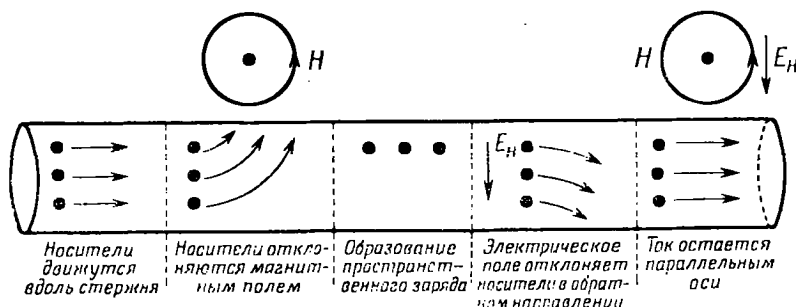
$$R = \frac{\sigma_H}{\sigma_E^2 + H^2 \sigma_H^2}. \quad (12.2.10)$$

Следует, однако, отметить, что поперечное поле чувствительно к форме образца, и поэтому измерять его надо с должной осторожностью (см. Джэн [285]).

Легко видеть, что в простейшей модели свободных электронов постоянная Холла, согласно (12.2.7) и (12.2.8), есть

$$R = \frac{e\tau}{m^*cs}. \quad (12.2.11)$$

Если сопоставить это выражение с простой формулой (7.1.9) для проводимости и предположить, что массы m и m^* совпадают, то мы придем



Ф и г. 156. Эффект Холла.

к выражению (12.2.5). При более тщательном рассмотрении с помощью формулы (7.2.6) получается более сложное выражение

$$R = \frac{12\pi^3\hbar}{e m^* \mathcal{E} v_F}. \quad (12.2.12)$$

Отсюда видно, что «плотность электронов» n , фигурирующая в формуле (12.2.5), есть фактически сложная функция условий на поверхности Ферми. Так, величина v_F зависит от полной производной $\mathcal{E}$ по k , обратная эффективная масса $1/m^*$ пропорциональна второй производной, а $\mathcal{E}$ есть площадь поверхности Ферми. Знак R определяется теперь знаком второй производной, который уже был нами истолкован как критерий применимости представлений об электронах или дырках¹⁾.

Значения постоянной Холла для различных металлов были даны разными авторами, но не всегда совпадали. В табл. 27 приведены приближенные, но, видимо, разумные значения. В ней содержатся постоянные Холла R , поделенные на атомный объем $1/N$ и измеренные в единицах $1/es$, так что R оказывается просто пропорциональной $1/n_a$ — обратному числу электронов на атом.

Для щелочных металлов имеет место довольно хорошее соответствие с простой теорией. В то же время для благородных металлов выражение (12.2.12), без сомнения, можно истолковать так, чтобы оно давало характерные для них малые значения R . Далее, результаты для магния, кальция, алюминия и галлия вновь более или менее согласуются с моделью свободных электронов; интересно заметить, что, согласно табл. 23, площадь поверхности Ферми у этих металлов так же близка к таковой для свободного электронного газа.

Для остальных металлов характерно различие знаков и разнообразие величин. Это обстоятельство связано со сложностью зонной структуры

¹⁾ Точную формулу для постоянной Холла в металле можно найти в работе [399]. — Прим. ред.

Таблица 27

Постоянная Холла для металлов, отнесенная к единице атомного объема,

 $RN|e|c$ Знак «-» или «+» показывает знак заряда носителей (для электронов — ve , для дырок — ve)

Li —1,3	Be +5	Al —0,4	Sn —0,025	As +35
Na —0,9	Mg —0,7	Ga —0,5	Pb +0,05	Sb +65
K —0,9	Ca —0,7	In —0,04		Bi —5000
Rb —1,0	Sr	Tl +0,11		
Cs —1,1	Ba			
		Ti —0,2	Zr	Hf
Cu —0,8	Zn +0,4 → 1	V +0,9	Nb	Ta +0,9
Ag —0,8	Cd +0,5	Cr +5	Mo +1,3	W +1,2
Au —0,7	Hg —0,6	Mn —1,2	Ma	Re +3,5
		Fe +14	Ru +2,5	Os
		Co +4	Rh +0,6	Ir +0,35
		Ni —4	Pd —0,75	Pt —0,2

и формы поверхности Ферми и не может быть просто интерпретировано. Иногда для объяснения привлекают *двухзонную модель* (Зондгеймер и Вильсон [627]). Как уже указывалось, выражение (12.1.10) дает просто аддитивный вклад каждой зоны в полный ток (12.2.6). Пренебрегая на время высшими степенями H , находим

$$R = \frac{e}{c} \frac{\tau_1 \sigma_1 / m_1^* + \tau_2 \sigma_2 / m_2^*}{(\sigma_1 + \sigma_2)^2}, \quad (12.2.13)$$

где σ_1 и σ_2 — вклады в проводимость от двух различных зон, а τ_1 , τ_2 , m_1^* , m_2^* — соответствующие времена релаксации и эффективные массы. Тогда постоянная Холла будет определяться соотношением между отрицательным вкладом электронов ($m^* > 0$) и положительным вкладом дырок ($m^* < 0$). В цинке и кадмии преобладают дырки; в олове и свинце оба типа носителей дают примерно одинаковые вклады; для переходных элементов, помещенных в нижней части табл. 27, имеет место рост постоянной Холла, когда число дырок в d -зоне уменьшается и существенную роль начинают играть почти свободные s -электроны. Наконец, в полуметаллах (мышьяк, сурьма и висмут) значения R велики, так как эффективное число носителей в малых «карманах» вблизи границ зон очень мало. Следует заметить, что постоянная Холла, подобно термо-э.д.с., чувствительна к форме поверхности Ферми. Она характеризует аналогичные (но не те же самые) свойства.

В ферромагнитных веществах электроны проводимости подвергаются воздействию магнитного поля, связанного с магнитными доменами, даже тогда, когда полная намагниченность металла равна нулю. Включение магнитного поля изменяет направление намагниченности доменов и приводит к особому *ферромагнитному эффекту Холла*. Экспериментально найдено, что

$$E_H = (R_0 H + R_1 M) J, \quad (12.2.14)$$

где R_0 — «обыкновенная постоянная Холла», M — намагниченность образца, а R_1 — так называемая «необыкновенная постоянная Холла». Она значительно больше R_0 и сильно зависит от температуры — во многих случаях она оказывается пропорциональной квадрату сопротивления металла. Вопрос о причине этого эффекта является пока спорным. Карплус

и Латтинджер [317] предложили теорию, основанную на учете спин-орбитального взаимодействия; Смит [610] критиковал их выводы; однако сам предложил вариант теории, основанный на тех же предположениях. Джэн [285] дает весьма полный обзор экспериментальных работ.

Предположим, что проводимости σ_1 и σ_2 в формуле (12.2.13) относятся соответственно к электронам и дыркам и что время релаксации для обоих типов носителей не зависит от энергии. Тогда, принимая во внимание равенства (10.1.7) и (10.2.10), можно выразить постоянную Холла через подвижности электронов и дырок

$$R = \frac{1}{ec} \frac{n_e \mu_e^2 - n_h \mu_h^2}{(n_e \mu_e + n_h \mu_h)^2}. \quad (12.2.15)$$

Эта формула особенно важна для исследования полупроводников. Непосредственно видно, что знак R зависит не только от знака основных носителей, но и от их относительных подвижностей. Если же те или иные носители действительно преобладают, то мы опять приходим к равенству (12.2.5). Это позволяет по измерению эффекта Холла находить число носителей тока n . В совокупности с прямыми измерениями проводимости отсюда можно найти подвижность, а именно

$$\mu = |\sigma R c|. \quad (12.2.16)$$

Величина, полученная таким путем, называется *холловской подвижностью*.

В литературе формулы (12.2.15) и (12.2.16) приводятся часто с множителем $3/8$. Это отличие связано со специальным выбором нашей модели, в которой принималось, что длина свободного пробега носителей Λ не зависит от энергии. Как мы видели в гл. X, время релаксации $\tau(\mathcal{E})$ оказывается пропорциональным $\mathcal{E}^{1/2}$ для рассеяния на примеси и $\mathcal{E}^{-1/2}$ — для рассеяния на акустических фононах. Если принять для времени релаксации степенной закон $\tau(\mathcal{E}) \sim \mathcal{E}^\alpha$, то легко видеть, что в выражениях (12.2.16) и (12.2.5) следует, включить множитель

$$\frac{3}{2} \frac{\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) \Gamma\left(2\alpha + \frac{5}{2}\right)}{\left[\Gamma\left(\alpha + \frac{5}{2}\right)\right]^2}. \quad (12.2.17)$$

Эта поправка обычно несущественна по сравнению с другими неточностями вычислений.

§ 3. Магнетосопротивление

Наличие магнитного поля существенно меняет электрическое сопротивление металла. Это явление интенсивно изучалось, и сейчас уже известен ход *магнетосопротивления* большинства металлов в различных условиях. Тем не менее наше понимание этого эффекта как с качественной, так и с количественной стороны весьма несовершенно. Перечислим сначала в общих чертах, что же нам известно.

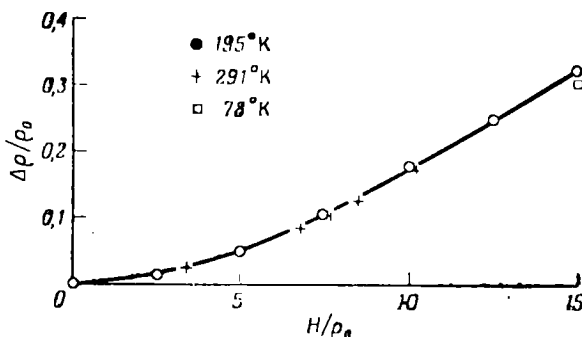
Прежде всего влияние магнитного поля почти всегда приводит к *увеличению сопротивления*. Несколько специальных случаев отрицательного магнетосопротивления связано, вероятно, с совершенно особым механизмом, например с изменением магнитной поляризации спинов у примесей переходных металлов (см. § 3 гл. IX). Можно упомянуть также магнетосопротивление ферромагнитных металлов и сплавов в свете теории Мотта

[463], учитывающей роль s - d -рассеяния (см. § 8 гл. IX). Здесь явление осложняется наличием доменной структуры ферромагнетика. В силу ферромагнитной анизотропии нельзя просто предположить, что намагниченность каждого домена параллельна полной намагниченности твердого тела (Смит [611]).

Однако для нормального магнетосопротивления оказывается справедливым одно основное правило. Для данного металла изменение сопротивления $\Delta\rho$ в магнитном поле H можно представить в виде

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = F\left(\frac{H}{\rho_0}\right), \quad (12.3.1)$$

где ρ_0 — сопротивление в нулевом поле, а F — функция, определяемая только геометрией опыта и природой металла. Это иллюстрируется фиг. 157. Результаты измерений, проведенных при самых разных температурах, когда значения ρ_0 были совершенно различными, укладываются на одну и ту же кривую.



Фиг. 157. Магнетосопротивление Mg при различных температурах — иллюстрация правила Колера (Колер [348]).

Эту закономерность обнаружил Колер [348]. Теоретическая интерпретация ее очень проста. Следует лишь допустить существование некоторого времени релаксации. Тогда кинетическое уравнение в магнитном поле имеет вид (12.1.6). Символически можно переписать это в виде

$$g(\mathbf{v}) = \left\{ 1 + (H\tau) \frac{e}{c} (\mathbf{v} \times \hat{\mathbf{H}}) \cdot \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial \mathbf{k}} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} \right\}^{-1} \cdot \left\{ -\tau e \mathbf{E} \cdot \mathbf{v} \frac{\partial f_0}{\partial \mathbf{g}} \right\} \equiv (1 + \Omega)^{-1} g_0(\mathbf{v}). \quad (12.3.2)$$

Отсюда следует, что функция $g(\mathbf{v})$ получается из функции распределения

$$g_0(\mathbf{v}) \equiv -\tau e \mathbf{E} \cdot \mathbf{v} \frac{\partial f_0}{\partial \mathbf{g}} \quad (12.3.3)$$

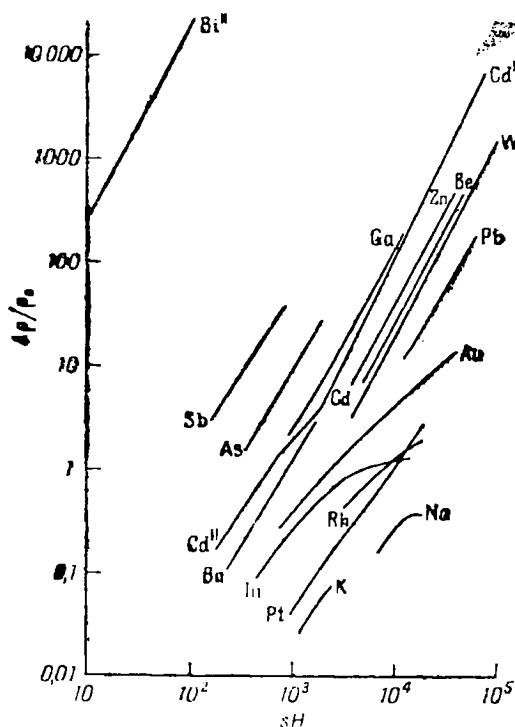
действием некоторого оператора, причем напряженность магнитного поля входит в него только в комбинации $(H\tau)$. Таким образом, разность между $g_0(\mathbf{v})$ и $g(\mathbf{v})$ пропорциональна $g_0(\mathbf{v})$ и коэффициент пропорциональности зависит только от $H\tau$. Так как для данного металла время τ обратно пропорционально ρ_0 , легко усмотреть, что $\Delta\rho$ должно быть пропорционально ρ_0 с коэффициентом, зависящим только от H/ρ_0 .

Из правила Колера видно, что магнетосопротивление удобно измерять при низких температурах, когда сопротивление ρ_0 мало, а влияние поля

наиболее велико. Однако для сравнения одного металла с другим удобно иметь общий стандарт сопротивления. На *приведенной диаграмме Колера* (Юсти [309]) относительное изменение сопротивления строится как функция величины

$$sH \equiv \frac{\rho_0}{\rho(T_0)} H, \quad (12.3.4)$$

где $\rho(T_0)$ — решеточная компонента сопротивления, измеренная при некоторой стандартной температуре T_0 — комнатной или дебаевской (фиг. 158). Эта диаграмма не имеет абсолютного значения: величина τ при температуре Дебая не обязательно одна и та же для всех металлов, что легко усмотреть из выражений (7.2.6) и (9.7.7).



Фиг. 158. Приведенная диаграмма Колера (Колер [353]).

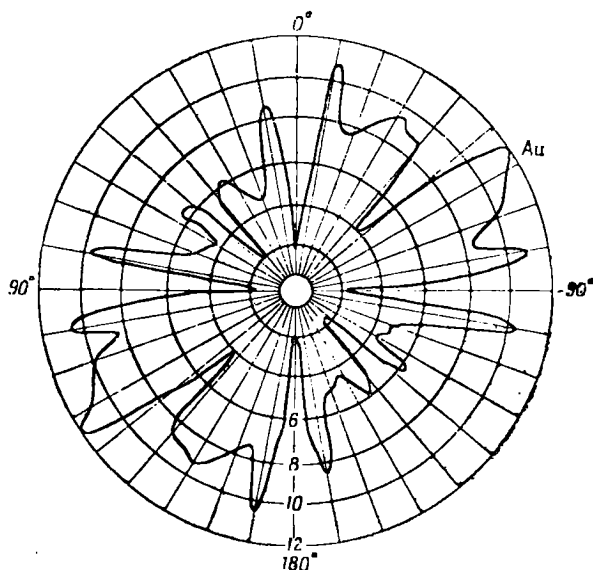
Тем не менее некоторые особенности эта диаграмма позволяет выяснить. Величина эффекта может изменяться от металла к металлу на много порядков от простейших одновалентных металлов натрия и калия, где эффект очень мал, до полуметаллов (мышьяк, сурьма и висмут), где магнетосопротивление $\Delta\rho$ очень велико. Вообще говоря, магнетосопротивление пропорционально H^2 , но при высоких полях наклон меняется. Это будет рассмотрено в § 7 настоящей главы¹⁾.

Заметим, что магнетосопротивление не является скалярной величиной; оно зависит от относительной ориентации магнитного поля и тока. В экспериментах с поликристаллическими образцами обычно рассматривают магнетосопротивление только при двух конфигурациях: *поперечной*,

¹⁾ По-видимому, универсальной зависимости такого типа нет, и металлы разных типов ведут себя по-разному (см. работу [399]).— *Прим. ред.*

когда векторы $\mathbf{H}$ и $\mathbf{J}$ перпендикулярны, и *продольной*, когда магнитное поле параллельно току в проводнике. Оказывается, что оба эти эффекта для металлов (где был изучен продольный эффект) одного порядка, хотя поперечный эффект обычно больше продольного (Капица [316]).

Экспериментальные результаты для монокристаллов часто оказываются чрезвычайно сложными. Приведем, например, хорошо известную диаграмму Юсти и Шеффера [312], показывающую изменение проводимости монокристаллического стержня золота в поперечном магнитном поле, вращаемом вокруг оси стержня (фиг. 159). Отсутствие кубической симметрии обусловлено, вероятно, просто неточной параллельностью тока



Ф и г. 159. Магнетосопротивление монокристалла золота, вращаемого вокруг магнитного поля (Юсти и Шефферс [312]).

и кубической оси кристалла, однако остальные особенности кривой требуют большего внимания. Вид такой кривой зависит от напряженности магнитного поля; соответственно простой закон, согласно которому $\Delta\rho$ пропорционально H^2 , не может быть справедливым для всех ориентаций.

Следует подчеркнуть, что эти явления вообще не удастся объяснить в рамках простой модели электронной структуры. Обращаясь к формуле (12.2.6), легко получить выражение для макроскопической проводимости $\sigma_{\perp}$, когда магнитное поле перпендикулярно току. Эта величина дается отношением тока к электродвижущей силе, фактически измеренной вдоль оси тока без учета холловской компоненты, т. е.

$$\sigma_{\perp} = \frac{J_z}{\mathbf{J} \cdot \mathbf{E}} = \frac{\sigma_E^2 + H^2 \sigma_H^2}{\sigma_E} \quad (12.3.5)$$

Сопоставляя это с формулами (12.2.7) и (12.2.8), видим, что для одной зоны $\sigma_{\perp}$ точно совпадает с проводимостью в отсутствие магнитного поля. Таким образом, в случае свободных электронов поперечное магнетосопротивление исчезает. Дело в том, что на схеме фиг. 156 поперечное холловское поле как раз компенсирует отклонение носителей, вызываемое маг-

нитным полем, так что траектория каждого носителя будет такой же, как и в отсутствие полей $\mathbf{H}$ и $\mathbf{E}_H$.

Тот же нулевой результат получается и для продольного магнетосопротивления. Вернемся к формуле (12.1.10) и положим поля $\mathbf{E}$ и $\mathbf{H}$ параллельными друг другу. Легко видеть, что члены, пропорциональные H^2 в числителе и знаменателе, точно сокращаются. *В системе электронов со сферически симметричной поверхностью Ферми продольное магнетосопротивление равно нулю.* Электроны движутся вдоль магнитных силовых линий под действием электрического поля так, как если бы магнитного поля не существовало вовсе.

Ясно, что следует обратиться к более сложной теории. Легко показать, например, что поперечный эффект не обязан исчезать, если мы имеем дело с двухзонной системой, как в случае (12.2.13). Дополнительный член в числителе формулы (12.3.5) более не компенсируется изменением σ_E , связанным с магнитным полем. Таким образом,

$$\sigma_{\perp} = \frac{\left(\frac{\sigma_1}{1 + \beta_1^2 H^2} + \frac{\sigma_2}{1 + \beta_2^2 H^2} \right)^2 + \left(\frac{\beta_1 H \sigma_1}{1 + \beta_1^2 H^2} + \frac{\beta_1 H \sigma_2}{1 + \beta_2^2 H^2} \right)^2}{\left(\frac{\sigma_1}{1 + \beta_1^2 H^2} + \frac{\sigma_2}{1 + \beta_2^2 H^2} \right)} =$$

$$= \sigma_1 + \sigma_2 - \frac{\sigma_1 \sigma_2 (\beta_1 - \beta_2)^2 H^2}{\sigma_1 (1 + \beta_2^2 H^2) + \sigma_2 (1 + \beta_1^2 H^2)}. \quad (12.3.6)$$

Здесь для краткости введены обозначения

$$\beta_1 = \frac{e\tau_1}{m_1^* c} = \frac{1}{H} \operatorname{tg} \varphi_1 \text{ и т. д. [ср. (12.2.9)],} \quad (12.3.7)$$

а σ_1 и σ_2 суть проводимости, соответствующие двум зонам. Отсюда

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = \frac{\sigma_1 \sigma_2 (\beta_1 - \beta_2)^2 H^2}{(\sigma_1 + \sigma_2)^2 + H^2 (\beta_1 \sigma_2 + \beta_2 \sigma_1)^2}, \quad (12.3.8)$$

и, следовательно, для слабых полей $\Delta\rho/\rho_0$ квадратично зависит от H .

Этот эффект не исчезает, если только β_1 не равно β_2 , т. е. если эффективные массы в разных зонах различны. Если мы имеем совокупность электронов и дырок, то β_1 и β_2 будут иметь противоположные знаки (различные знаки следует приписать либо эффективным массам, либо зарядам, но, конечно, не тем и другим одновременно!) и эффект будет соответственно больше. Действительно, это легко понять. При наличии двух типов носителей холловское поле принимает некоторое «компромиссное» значение и потому не может точно удерживать носители от отклонения в магнитном поле. В результате они отклоняются и ток уменьшается. Этот эффект можно получить даже тогда, когда все носители принадлежат к одному и тому же типу, но тангенс угла Холла βH зависит от энергии и потому может быть различным для различных носителей. Это может быть связано, например, с зависимостью τ от энергии. Однако в металлах «зона размытия» по энергии столь мала, что получающееся магнетосопротивление оказывается порядка kT/ζ ; в то же время для полупроводников теперь предпочитают другое объяснение (см. § 5 настоящей главы).

Двухзонная модель в какой-то мере позволяет понять, почему возникает поперечное магнетосопротивление в металлах, в которых можно ожидать существенного вклада в проводимость как от электронов, так и от дырок. Сомнительно, однако, нужно ли, следуя Арияме [15], пытаться оценивать параметры зон β_1 и β_2 , исходя из значений постоянной Хол-

ла и магнетосопротивления для двухвалентных металлов. Эта модель совершенно не в состоянии объяснить продольный эффект или любую из сильных анизотропий, наблюдаемых в монокристаллах. В любой реалистической теории представляется существенным учитывать тот известный факт, что изознергетические поверхности и поверхности Ферми ни в коей мере не сферичны — даже в простейших металлах. К этому вопросу мы вернемся в § 5 настоящей главы.

§ 4. Термоманнитные явления

Магнитное поле изменяет не только электропроводность металлов. Поскольку теплопроводность также связана с потоком электронов, должны иметь место и *термоманнитные эффекты* вследствие искривления траекторий электронов в магнитном поле. Эти эффекты действительно наблюдаются, и можно построить соответствующую теорию. Если мы не рассматриваем эту тему подробно, то не потому, что она не была исследована экспериментально и теоретически, а потому, что она потенциально столь обширна и содержит столь много различных эффектов, независимо изменяющихся с электрическими полями, термическими градиентами, магнитными полями и кристаллографическими осями, что в настоящее время невозможно построить исчерпывающую картину.

Во-первых, необходимо классифицировать различные «эффекты». Они определяются по запутанным рецептам, из которых типичным является следующий: «Для наблюдения *эффекта Эттингсгаузена* берут кусок металла, через который проходит электрический ток, скажем, J_x , и прикладывают магнитное поле H_z под прямым углом к току. Измеряют температурный градиент $\partial T / \partial y$ в направлении, перпендикулярном к направлению тока и поля. Коэффициент Эттингсгаузена определяется как отношение

$$P^t = \frac{\partial T / \partial y}{H_z J_x}. \quad (12.4.1)$$

Необходимо быть уверенными в том, что нет ни температурного градиента вдоль проволоки (т. е. $\partial T / \partial x = 0$), ни теплового или электрического тока вдоль оси y ($J_y = U_y = 0$).

В табл. 28 (Фиши [167]) этот и подобные рецепты даны для всех эффектов, которым присвоены определенные названия (для полноты в табл. 28 включены и обычные кинетические коэффициенты). В некоторых случаях приходится различать *изотермические эффекты*, при которых поперечный температурный градиент остается равным нулю, и *адиабатические эффекты*, при которых отсутствует поперечный тепловой поток. В табл. 28 указаны также различные символы, употребляемые для этих величин разными авторами.

Сейчас мы выясним вопрос о том, какие соотношения существуют между всеми этими эффектами (между прочим, не обязательно линейными по H). Все, что нам вообще известно, это то, что электрический (J) и тепловой (U) токи должны линейно зависеть от электрических (E) и тепловых (∇T) «сил», так как мы не рассматриваем какие-либо отклонения от закона Ома в его обобщенной форме. Таким образом, как и в § 5 гл. VII, можно с уверенностью утверждать, что

$$\begin{aligned} J &= L_{EE}(H) \cdot E + L_{ET}(H) \cdot \nabla T, \\ U &= L_{TE}(H) \cdot E + L_{TT}(H) \cdot \nabla T. \end{aligned} \quad (12.4.2)$$

Здесь символы $L_{EE}(H)$ и т. д. представляют собой декартовы тензоры, зависящие от вектора напряженности магнитного поля. Эти тензоры не

Различные электрические и тепловые эффекты в магнитном поле, направленном вдоль оси z

Классификация дана по Фиши [167]; наряду с его обозначениями приведены обозначения Вильсона [672]. Некоторые эффекты могут наблюдаться как при адиабатических, так и при изотермических условиях. Коэффициенты выражены через компоненты тензоров [см. (12.4.7)] и все зависят от напряженности магнитного поля H .

Название эффекта	Обозначения		Определение	Условия	Компоненты тензоров в изотропном случае
	Фиши	Вильсон			
Холл	$\begin{Bmatrix} R_i^I \\ R_a^I \end{Bmatrix}$	RH	$\frac{E_y}{J_x}$	$J_y = \nabla T_x = \nabla T_y = 0$ $J_y = \nabla T_x = U_y = 0$	$-p_{xy}$ $-\frac{Q_{xx}\Pi_{xy}}{\kappa_{xx}}$
Эттингсгаузен	P^I	$A_E H$	$\frac{\nabla T_y}{J_x}$	$J_y = \nabla T_x = U_y = 0$	$-\frac{\Pi_{xy}}{\kappa_{xx}}$
Поперечное магнетосопротивление	$\begin{Bmatrix} R_i^I \\ R_a^I \end{Bmatrix}$	$\rho_0 (1 + B_{\perp}^2)$	$\frac{E_x}{J_x}$	$J_y = \nabla T_x = \nabla T_y = 0$ $J_y = \nabla T_x = U_y = 0$	p_{xx} $p_{xx} - \frac{Q_{xy}\Pi_{xy}}{\kappa_{xx}}$
Нернст	$\begin{Bmatrix} P_i^I \\ P_a^I \end{Bmatrix}$	—	$\frac{\nabla T_x}{J_x}$	$\begin{cases} J_y = U_x = \nabla T_y = 0 \\ J_y = U_x = U_y = 0 \end{cases}$	$\frac{\Pi_{xx}}{\kappa_{xx}}$ $\frac{\Pi_{xx}\kappa_{xx} + \Pi_{xy}\kappa_{xy}}{\kappa_{xx}^2 + \kappa_{xy}^2}$
Продольное магнетосопротивление	R^{IB}	$\rho_0 (1 + B_{\parallel}^2)$	$\frac{E_z}{J_z}$	$\nabla T_z = 0$	p_{zz}
Продольное магнетосопротивление	P^{IB}	—	$\frac{\nabla T_z}{J_z}$	$U_z = 0$	$\frac{\Pi_{zz}}{\kappa_{zz}}$
Риги-Ледюк	S^I	$B_{RL}H = A_{RL}\kappa H$	$\frac{\nabla T_y}{\nabla T_x}$	$J_x = J_y = U_y = 0$	$\frac{\kappa_{xy}}{\kappa_{xx}}$
Нернст	$\begin{Bmatrix} Q_i^I \\ Q_a^I \end{Bmatrix}$	—	$\frac{E_y}{\nabla T_x}$	$\begin{cases} J_x = J_y = \nabla T_y = 0 \\ J_x = J_y = U_y = 0 \end{cases}$	$-\frac{Q_{xy}}{\kappa_{xx}}$ $-\frac{Q_{xy} + \frac{\kappa_{xy}Q_{xx}}{\kappa_{xx}}}{\kappa_{xx}}$
Поперечная теплопроводность	$\begin{Bmatrix} \lambda_i \\ \lambda_a \end{Bmatrix}$	κ	$-\frac{U_x}{\nabla T_x}$	$\begin{cases} J_x = J_y = \nabla T_y = 0 \\ J_x = J_y = U_y = 0 \end{cases}$	$\frac{\kappa_{xx}}{\kappa_{xx} + \frac{\kappa_{xy}^2}{\kappa_{xx}}}$
Эттингсгаузен—Нернст	$\begin{Bmatrix} Q_i^I \\ Q_a^I \end{Bmatrix}$	$B_{EN}H = A_{EN}\kappa H$	$\frac{E_x}{\nabla T_x}$	$\begin{cases} J_x = J_y = \nabla T_y = 0 \\ J_x = J_y = U_y = 0 \end{cases}$	$\frac{Q_{xx}}{Q_{xx} + \frac{Q_{xy}^2}{\kappa_{xx}}}$
Продольная теплопроводность	λ^{IB}	κ	$-\frac{U_z}{\nabla T_z}$	$J_z = 0$	κ_{zz}
Зеебек	Q^{IB}	$\mathcal{E}$	$\frac{E_z}{\nabla T_z}$	$J_z = 0$	Q_{zz}
Цельтзе	—	Π	$\frac{U_z}{J_z}$	$\nabla T_z = 0$	Π_{zz}

обязаны обладать симметрией кристалла, так как магнитное поле выделяет новое особое направление. Действительно, в формуле (12.2.6), определяющей явный вид коэффициента $L_{EE}(\mathbf{H})$, содержатся недиагональные элементы $\sigma_{N \times E}(\mathbf{H} \times \mathbf{E})$.

Мы знаем, что в отсутствие магнитного поля не все составляющие L_{EE} и т. д. независимы. Они должны удовлетворять соотношениям Онзагера (7.6.4), согласно которым величина $L_{EE}(0)$ и $L_{TT}(0)$ симметричны, в то время как

$$L_{TE}(0) = -T\tilde{L}_{ET}(0). \quad (12.4.3)$$

(Тильда « $\sim$ » означает «транспонированные компоненты декартова тензора»). Соотношение Кельвина (7.6.10) между скалярными кинетическими коэффициентами представляет собой частный случай (12.4.3).

Магнитное поле, однако, оказывает специфическое влияние. По причинам, которые будут обсуждаться в § 7 настоящей главы, соотношения Онзагера надо записать в виде

$$L_{ij}(\mathbf{H}) = L_{ji}(-\mathbf{H}), \quad (12.4.4)$$

т. е. матрица обобщенных кинетических коэффициентов L_{ij} (определенных, конечно, так, чтобы скорость генерации энтропии изображалась квадратичной формой относительно термодинамических сил) более не симметрична; транспонированные матричные элементы равны нетранспонированным, только если обратить магнитное поле. Нondiagonalная часть матричных элементов, которая зависит от магнитного поля, должна быть нечетной функцией магнитного поля $\mathbf{H}$. В нашем частном случае это дает:

$$\begin{aligned} L_{EE}(\mathbf{H}) &= \tilde{L}_{EE}(-\mathbf{H}), \\ L_{TE}(\mathbf{H}) &= -T\tilde{L}_{ET}(-\mathbf{H}), \\ L_{TT}(\mathbf{H}) &= \tilde{L}_{TT}(-\mathbf{H}). \end{aligned} \quad (12.4.5)$$

Легко проверить, что соотношения (12.4.5) справедливы и для выражения (12.2.6), так как недиагональные элементы, определяющие эффект Холла, представляют собой элементы векторного произведения, которые меняют знак как при транспонировании, так и при обращении магнитного поля. Диагональные элементы, такие, как магнетосопротивление (12.3.8), зависят обязательно от H^2 и, таким образом, не меняют знака.

Даже если учитывать эти соотношения, приходится рассматривать большое количество коэффициентов. Четыре тензора третьего ранга, если учесть соотношения (12.4.5), имеют все же 21 независимую компоненту из 36. Кроме того, каждый «коэффициент» зависит от величины и направления магнитного поля, а нам известно только, является ли он четной или нечетной функцией $\mathbf{H}$. Общее определение эффектов в соответствии с элементами тензоров в (12.4.2) бесполезно. Практически эксперименты проводят на поликристаллических изотропных образцах, когда феноменологическое рассмотрение существенно упрощает дело. Если направить магнитное поле вдоль оси z , то система будет обладать цилиндрической симметрией относительно этой оси. Тензоры в формуле (12.4.2) имеют в этом случае только 9 независимых компонент: xx -, xy - и zz -компоненты тензоров L_{EE} , L_{ET} и L_{TE} . Все 18 «эффектов» из табл. 28 можно выразить через эти 9 величин.

Кроме того, экспериментально проще изолировать систему электрически ($J = 0$) и поддерживать ее границы при постоянной температуре ($\nabla T = 0$), чем нейтрализовать все случайные электрические поля ($E = 0$) или прекратить все тепловые потоки ($U = 0$). Таким образом, жела-

тельно решить уравнения (12.4.2) относительно величин $\mathbf{E}$ и $\mathbf{U}$, выразив их как функции контролируемых переменных J и ∇T ,

$$\begin{aligned}\mathbf{E} &= \rho(\mathbf{H}) \cdot \mathbf{J} + \mathbf{Q}(\mathbf{H}) \cdot \nabla T, \\ \mathbf{U} &= \Pi(\mathbf{H}) \cdot \mathbf{J} - \kappa(\mathbf{H}) \cdot \nabla T.\end{aligned}\quad (12.4.6)$$

Тензоры ρ , $\mathbf{Q}$, Π , κ легко выразить через первоначальные тензоры L_{EE} и т. д., а именно:

$$\begin{aligned}\rho &= L_{EE}^{-1}, \\ \kappa &= - (L_{TT} - L_{TE} L_{EE}^{-1} L_{ET}), \\ \mathbf{Q} &= - L_{EE}^{-1} L_{ET}, \\ \Pi &= L_{TE} L_{EE}^{-1}.\end{aligned}\quad (12.4.7)$$

Выписывать эти соотношения полностью утомительно, так как здесь потребуются выражения для компонент обратных тензоров, однако ясно видно, что коэффициенты будут удовлетворять тем же условиям симметрии и соотношениям Онзагера, что и исходные тензоры L_{EE} и т. д. В частности, тензоры $\mathbf{Q}$ и Π не независимы, а подчиняются соотношению

$$\Pi(\mathbf{H}) = + T \tilde{\mathbf{Q}}(-\mathbf{H}). \quad (12.4.8)$$

В табл. 28 эффекты описываются 9 независимыми компонентами тензоров ρ , $\mathbf{Q}$, Π , κ . Можно вывести соотношения, которые должны существовать между различными наблюдаемыми величинами вследствие только соотношений Онзагера и предполагаемой изотропности материала. Некоторые из них (*соотношения Хойрлингера*) связывают изотермические и адиабатические коэффициенты и не очень важны; *соотношение Бриджмена* между теплопроводностью в поперечном поле κ , коэффициентом Эттингсгаузена P^i и коэффициентом Нернста Q_i^t

$$\kappa P^i = T Q_i^t \quad (12.4.9)$$

представляет собой простое следствие равенства (12.4.8).

Все эти соотношения обусловлены только макроскопическими условиями симметрии и принципом Онзагера. В микротехории надо было бы ввести модель процессов рассеяния и решить кинетическое уравнение. Тогда для различных коэффициентов могли бы получиться еще дополнительные соотношения — по крайней мере в пределах математической модели или аппроксимаций, с помощью которых они вычисляются.

При наличии температурного градиента левая часть кинетического уравнения, как видно из (9.9.2) — (9.9.4), имеет вид

$$-e\mathbf{E} \cdot \mathbf{v} \frac{\partial f^0}{\partial \mathcal{E}} - \nabla T \cdot \mathbf{v} \frac{\partial f^0}{\partial T} = \left\{ -e\mathbf{E}' + \frac{\mathcal{E} - \xi}{T} \nabla T \right\} \cdot \mathbf{v} \frac{\partial f^0}{\partial \mathcal{E}}. \quad (12.4.10)$$

Здесь, как и раньше, $\mathbf{E}'$ есть эффективная напряженность поля, включающая и термодинамическую силу, связанную с химическим потенциалом электронов. Именно эта величина измеряется на опыте; поэтому штрих в выражении (12.4.10) можно опустить.

Значение уравнения (12.4.10) состоит в том, что тепловой член, подобно электрическому, представляет собой вектор, величина и направление которого на любой изоэнергетической поверхности заданы. Пусть рассея-

ние не сопровождается переходами между этими поверхностями. Тогда, согласно § 4 гл. VII, кинетическое уравнение (которое в данном случае представляет собой либо алгебраическое уравнение, либо интегральное уравнение по угловым переменным) имеет отдельные решения для каждой поверхности. Вследствие (12.1.2) эти решения не смешиваются и при наличии магнитного поля.

Пусть далее мы нашли решение для простейшего случая, когда имеется одно лишь электрическое поле в изотермических условиях. Это может быть, например, символическое решение (12.3.2), которое в комбинации с (12.1.11) можно записать в виде

$$\mathbf{J} = \int e \mathbf{v} (1 + \Omega)^{-1} \left\{ -\tau e \mathbf{E} \cdot \mathbf{v} \frac{\partial f^0}{\partial \mathcal{E}} \right\} d\mathbf{k}. \quad (12.4.11)$$

Добавив в эту систему температурный градиент, мы получим

$$\mathbf{J} = \int e \mathbf{v} (1 + \Omega)^{-1} \left\{ \tau \mathbf{v} \cdot \left(-e \mathbf{E} + \frac{\mathcal{E} - \xi}{T} \nabla T \right) \frac{\partial f^0}{\partial \mathcal{E}} \right\} d\mathbf{k}. \quad (12.4.12)$$

Точно так же тепловой поток, вычисленный согласно формуле (9.9.5), есть

$$\mathbf{U} = \int \mathbf{v} (\mathcal{E} - \xi) (1 + \Omega)^{-1} \left\{ \tau \mathbf{v} \cdot \left(-e \mathbf{E} + \frac{\mathcal{E} - \xi}{T} \nabla T \right) \frac{\partial f^0}{\partial \mathcal{E}} \right\} d\mathbf{k}. \quad (12.4.13)$$

Два уравнения (12.4.12) и (12.4.13) эквивалентны (12.4.2); векторы $\mathbf{E}$ и ∇T умножаются здесь на тензорные величины, которые определяются как некоторые интегралы от функции распределения. Основным, однако, является то, что оператор $(1 + \Omega)^{-1}$, который определяет все влияние магнитного поля, действует только на $\tau \mathbf{v}$ и не действует на функции типа $(\mathcal{E} - \xi)$ и $\partial f^0 / \partial \mathcal{E}$, постоянные на изоэнергетических поверхностях. Это ясно видно из формулы (12.1.2). Соответственно можно выполнять интегрирование по энергии независимо от других действий и использовать псевдо-дельтаобразные свойства функции $\partial f^0 / \partial \mathcal{E}$ так же, как и в случае (9.9.9). Коротче говоря,

$$\mathbf{L}_{TE} = \frac{\pi^2}{3} \frac{k^2 T^2}{e} \left[\frac{\partial}{\partial \mathcal{E}} \mathbf{L}_{EE} \right]_{\mathcal{E}=\xi} = -T \mathbf{L}_{ET} \quad (12.4.14.)$$

и

$$\mathbf{L}_{TT} = -\mathcal{Q}_0 T \mathbf{L}_{EE},$$

где $\mathcal{Q}_0$ — нормальное число Лоренца, $1/3 \pi^2 k^2 / e^2$. Первое из этих равенств есть, конечно, обобщение соотношения (9.11.1) между термо-э. д. с. и производной от проводимости по энергии Ферми. Выражение (12.4.14) представляет собой обобщение закона Видемана — Франца. Всюду, где число Лоренца принимает нормальное значение (т. е. всюду, где рассеяние электронов действительно упругое), мы можем считать справедливыми два последних соотношения. Другими словами, термомангнитные коэффициенты можно в принципе вывести на основании одной только правильной теории гальваномагнитных эффектов. Этот результат принадлежит Колеру [349]. Следствия для двухзонной модели были исследованы Зондгеймером [619] и Чэмберсом [104].

Когда рассеяние электронов неупругое, как в случае «вертикальных» переходов вследствие рождения или аннигиляции фонона, вся теория становится значительно более сложной. Интегральное уравнение можно решить тогда только с помощью приближенных методов (см. § 7 настоящей главы). Зондгеймер и Вильсон [627] изучали эту проблему в низко-

температурном приближении, когда решеточное рассеяние дает лишь малую поправку к рассеянию на остаточных примесях. Названные авторы предложили интерполяционную формулу, которая сводится к следующему выражению для относительного изменения теплового сопротивления (W_0 — значение в нулевом поле):

$$\frac{\Delta W}{W_0} = F\left(\frac{H}{k_B T W_0}\right). \quad (12.4.15)$$

Для того или иного конкретного металла (или той или иной конкретной модели) F есть та же функция, что и в выражении (12.3.1), описывающем правило Колера для изменения электросопротивления. Другими словами, «время релаксации» при этих условиях должно быть обратно пропорционально выражению $\mathcal{Q}_0 T W_0$, которое не равно ρ_0 , если не справедлив закон Видемана—Франца. Эффективное время релаксации для теплопроводности гораздо меньше, чем для электропроводности, так как здесь влияние «вертикальных» переходов сильнее, чем в случае электрического тока, когда играют роль только «горизонтальные» переходы. Этот весьма правдоподобный результат был более точно получен Колером [354].

Следует упомянуть об одном важном применении термомагнитного эффекта. Так как электронная часть теплопроводности уменьшается в магнитном поле, с помощью сильного поля можно исключить κ_e , оставляя решеточную теплопроводность неизменной. Это — удобный путь изучения решеточной теплопроводности в металлах. При этом правило (12.4.15) позволяет однозначно выделить электронный вклад.

§ 5. Метод Джонса и Зинера

Крайне существенно найти решение задачи о магнетосопротивлении для несферических изоэнергетических поверхностей. Это относительно просто в случае малых магнитных полей. Джонс и Зинер [305] предложили следующий метод. Если можно ввести время релаксации, то кинетическое уравнение можно записать в следующей форме:

$$(1 + \Omega) g(\mathbf{v}) = -\tau \mathbf{E} \cdot \mathbf{v} \frac{\partial f^0}{\partial \mathcal{E}}. \quad (12.5.1)$$

Здесь введен дифференциальный оператор

$$\Omega = \frac{e\tau}{\hbar} [\mathbf{v} \times \mathbf{H}] \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}}. \quad (12.5.2)$$

В (12.3.2) мы постулировали существование обратного оператора $(1 + \Omega)^{-1}$, который сразу дает решение уравнения (12.5.1). Если оператор Ω мал по сравнению с единицей¹⁾ (т. е. при малых магнитных полях), то мы можем разложить $(1 + \Omega)^{-1}$ в ряд по степеням Ω :

$$\begin{aligned} g(\mathbf{v}) &= (1 + \Omega)^{-1} \left\{ -\tau \mathbf{E} \cdot \mathbf{v} \frac{\partial f^0}{\partial \mathcal{E}} \right\} = \\ &= (1 - \Omega + \Omega^2 - \Omega^3 + \dots) \left\{ -\tau \mathbf{E} \cdot \mathbf{v} \frac{\partial f^0}{\partial \mathcal{E}} \right\}. \end{aligned} \quad (12.5.3)$$

Это разложение эквивалентно построению последовательных приближений

¹⁾ Строго говоря, с единицей следует сравнивать норму оператора $\|\Omega\|$. — *Прим. перев.*

по степеням H . Общий член ряда имеет вид

$$(-\Omega)^n g_0(\mathbf{v}) = \left\{ -\frac{\tau e}{c\hbar} [\mathbf{v} \times \mathbf{H}] \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} \right\} \times \\ \times \left\{ -\frac{\tau e}{c\hbar} [\mathbf{v} \times \mathbf{H}] \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} \right\} \dots \left\{ -\tau e \mathbf{E} \cdot \mathbf{v} \frac{\partial f_0}{\partial \mathcal{E}} \right\}. \quad (12.5.4)$$

Так как оператор Ω не действует на функции от $\mathcal{E}$, как и в (12.1.2), и так как для начала можно предположить, что τ — постоянная величина, не зависящая от направления $\mathbf{v}$, то формулу (12.5.3) можно несколько упростить.

Для нахождения кинетических коэффициентов мы должны, как и в случае (12.4.10), вычислить ток, что сводится просто к интегрированию по очереди каждого члена этого ряда. Ограничимся членами порядка H^2 ; тогда легко получить следующую общую формулу (по повторяющимся индексам декартовых тензоров производится суммирование):

$$J_\alpha = \sigma_{\alpha\beta} E_\beta + \sigma_{\alpha\beta\gamma}^{(1)} E_\beta H_\gamma + \sigma_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(2)} E_\beta H_\gamma H_\delta. \quad (12.5.5)$$

Здесь $\sigma_{\alpha\beta}$ — обычный тензор электропроводности в отсутствие магнитного поля, и

$$\sigma_{\alpha\beta\gamma}^{(1)} = \epsilon_{\gamma\delta\sigma} \int \frac{e^3 \tau^2}{c} \frac{\partial f_0}{\partial \mathcal{E}} v_\alpha v_\sigma M_{\delta\delta}^{-1} d\mathbf{k}, \quad (12.5.6)$$

$$\sigma_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(2)} = \epsilon_{\rho\gamma\gamma'} \epsilon_{\mu\delta\sigma} \int \frac{e^4 \tau^3}{c^2} \frac{\partial f_0}{\partial \mathcal{E}} v_\alpha v_\rho \{ M_{\sigma\beta}^{-1} M_{\mu\nu}^{-1} + v_\mu \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}_\beta} (M_{\sigma\nu}^{-1}) \} d\mathbf{k}. \quad (12.5.7)$$

Величины $\epsilon_{\gamma\delta\sigma}$ и т. д. суть компоненты обычного полностью антисимметричного тензора, вошедшего из-за присутствия векторного произведения в формуле (12.5.4). Символ $M_{\alpha\beta}^{-1}$ означает тензор обратной эффективной массы (12.1.7). Ясно, что члены более высокого порядка будут много сложнее и потребуют знания высших производных тензора эффективной массы на поверхности Ферми.

Компактность обозначений скрывает громоздкость этих выражений для общего случая. Предположим, однако, как это обычно и бывает, что кристалл обладает кубической симметрией. Тогда выражение (12.5.5) существенно упростится. Кубические оси будут тогда главными осями тензоров $\sigma^{(1)}$ и $\sigma^{(2)}$ и образуют естественную систему координат x, y, z . Наиболее общий возможный вид выражения (12.5.5) будет

$$\mathbf{J} = \sigma_0 \mathbf{E} + \sigma_H [\mathbf{H} \times \mathbf{E}] + \sigma_1^{(2)} H^2 \mathbf{E} + \sigma_2^{(2)} H^2 \mathbf{T} \cdot \mathbf{E} + \sigma_3^{(2)} \mathbf{H} (\mathbf{H} \cdot \mathbf{E}), \quad (12.5.8)$$

где $\sigma_H, \sigma_1^{(2)}, \sigma_2^{(2)}, \sigma_3^{(2)}$ — скалярные величины, а тензор $\mathbf{T}$ имеет диагональные компоненты $H_x^2/H^2, H_y^2/H^2, H_z^2/H^2$ — квадраты направляющих косинусов магнитного поля. Эта формула была выведена Зейтцем (1950 г.) с помощью макроскопических соображений симметрии. (Величина $\mathbf{H}$, будучи псевдовектором, в линейной форме может появляться только под знаком векторного произведения и т. п.) Квадратичные члены представляют собой, очевидно, добавки к таковым в (12.2.6); вообще говоря, это — только первые члены бесконечного ряда Тейлора.

С помощью равенств (12.5.5) — (12.5.7) можно получить интегральные представления для различных постоянных, фигурирующих в формуле (12.5.8). Например, коэффициент, определяющий эффект Холла, есть

$$\sigma_H = - \int \frac{e^3 \tau^2}{c} \frac{\partial f_0}{\partial \mathcal{E}} \{ v_x^2 M_{yy}^{-1} - v_x v_y M_{yx}^{-1} \} d\mathbf{k}. \quad (12.5.9)$$

Это выражение обобщает формулу (12.2.7). Оно показывает, что фигурирующая в интеграле «эффективная масса» поперечна относительно направления x , в котором измеряется компонента тока; кроме того, имеется поправка, связанная с недиагональными элементами тензора M^{-1} . Мы не будем выписывать здесь формул для других коэффициентов, однако их легко получить из (12.5.7).

Как уже указывалось ранее, формулу (12.5.9) можно преобразовать к виду, удобному для сравнения с опытом. Непосредственно контролировать направление электрического поля затруднительно, тогда как электрический ток можно направить вдоль оси проволоки, установив магнитное поле под некоторым углом относительно тока. Поэтому необходимо обратить матрицы, связывающие $\mathbf{J}$ и $\mathbf{E}$ в выражении (12.5.8). В квадратичном приближении имеем

$$\mathbf{E} = \rho_0 \mathbf{J} + \rho_H [\mathbf{H} \times \mathbf{J}] + \rho_1^{(2)} H^2 \mathbf{J} + \rho_2^{(2)} H^2 \mathbf{T} \cdot \mathbf{J} + \rho_3^{(2)} \mathbf{H} (\mathbf{H} \cdot \mathbf{J}), \quad (12.5.10)$$

где $\rho_0 = 1/\sigma_0$ — сопротивление в нулевом магнитном поле, и

$$\begin{aligned} \rho_H &= -\rho_0^2 \sigma_H, \\ \rho_1^{(2)} &= -\rho_0^2 \{\sigma_1^{(2)} + \rho_0 \sigma_H^2\}, \\ \rho_2^{(2)} &= -\rho_0^2 \sigma_2^{(2)}, \\ \rho_3^{(2)} &= -\rho_0^2 \{\sigma_3^{(2)} - \rho_0 \sigma_H^2\}. \end{aligned} \quad (12.5.11)$$

Вид выражения (12.5.10), как и (12.5.8), навязывается условиями симметрии (Пирсон и Сул [500]).

В низшем порядке по H постоянная Холла есть $-\rho_H$, причем она оказывается изотропной. Однако явления магнетосопротивления более сложны. Так,

$$\frac{\Delta \rho}{\rho_0} = \frac{H^2}{\rho_0} \left\{ \rho_1^{(2)} + \rho_2^{(2)} \sum_{\alpha} j_{\alpha}^2 h_{\alpha}^2 + \rho_3^{(2)} \left(\sum_{\alpha} j_{\alpha} h_{\alpha} \right)^2 \right\}, \quad (12.5.12)$$

где j_{α} и h_{α} — направляющие косинусы электрического тока и магнитного поля относительно кристаллографических осей. Правая часть (12.5.12) зависит не только от относительной ориентации тока и магнитного поля, но и от ориентации каждого из векторов относительно кубических осей, ибо от расположения последних зависит вид тензора $\mathbf{T}$. Например, «продольное магнетосопротивление» может изменяться от $H^2 (\rho_1^{(2)} + \rho_2^{(2)} + \rho_3^{(2)}) / \rho_0$ в направлении [100] до $H^2 (\rho_1^{(2)} + \frac{1}{3} \rho_2^{(2)} + \rho_3^{(2)}) / \rho_0$ в направлении [111].

Чтобы проверить теорию, следует прежде всего показать, что феноменологические параметры $\rho_1^{(2)}$, $\rho_2^{(2)}$, $\rho_3^{(2)}$, которые могут быть найдены из формулы (12.5.12), описывают магнетосопротивление при всех ориентациях. При этом для эксперимента необходим монокристалл, и магнитное поле не должно быть слишком большим, так как должна быть законной принята выше аппроксимация, в которой отброшены слагаемые, содержащие H в степени выше второй. Это положение подтверждается опытом с полупроводниками (см. ниже), а также экспериментами Олсона и Родригеса [487], выполненными на меди. Результаты, полученные Юсти и Крамером [311] для монокристалла натрия, также приближенно соответствуют формуле такого типа.

Чтобы вычислить параметры из микротeorии, согласно формулам (12.5.6) и (12.5.7), надо прежде всего задать вид поверхности Ферми.

Напрашивается попытка изобразить ее равенством (Джонс и Зинер [305], Дэвис [125])

$$K = \alpha_0 (\mathcal{E}_k) + \alpha_1 (\mathcal{E}_k) Y_4^c(\theta, \varphi). \quad (12.5.13)$$

Здесь k — волновой вектор с полярными углами θ, φ ; $\mathcal{E}_k$ — соответствующая энергия; $Y_4^c(\theta, \varphi)$ — кубическая гармоника четвертого порядка. При этом все интегралы оказываются квадратичными функциями двух параметров: анизотропии k

$$A = \frac{\alpha_1}{\alpha_0} \quad (12.5.14)$$

и анизотропии градиента (или фермиевской скорости)

$$A' = \frac{d\alpha_1/d\mathcal{E}}{d\alpha_0/d\mathcal{E}} \quad (12.5.15)$$

на поверхности Ферми. В принципе надо суметь оценить эти величины из опытных данных по магнетосопротивлению.

При осуществлении этой программы встречаются практические трудности. Пока что лучшие экспериментальные данные получены все еще для поликристаллических образцов. Возникает вопрос, как производить усреднение по множеству мелких доменов, каждый из которых различным образом ориентирован по отношению к полю и току. Так как материал теперь в основном изотропен, можно ожидать, что

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = B_t H^2 \sin^2(\mathbf{J}, \mathbf{H}) + B_l H^2 \cos^2(\mathbf{J}, \mathbf{H}), \quad (12.5.16)$$

где B_t и B_l суть обычные коэффициенты поперечного и продольного магнетосопротивления. Оказывается, что в низшем порядке по H^2 имеют место соотношения

$$\begin{aligned} B_t &= \rho_1^{(2)} + \frac{32}{105} \rho_2^{(2)}, \\ B_l &= \rho_1^{(2)} + \frac{3}{5} \rho_2^{(2)} + \rho_3^{(2)} \end{aligned} \quad (12.5.17)$$

независимо от того, усредняем ли мы тензор электропроводности или тензор сопротивления. Теперь уже нетрудно понять, почему значения продольного и поперечного магнетосопротивления одного порядка; оба они определяются коэффициентами анизотропии A и A' . К сожалению, результаты Дэвиса применимы лишь к частному случаю, когда вектор $\mathbf{J}$ лежит в направлении $[100]$; когда это имеет место, $\Delta\rho$ оказывается малым в продольном поле. Чтобы выразить A и A' через B_t и B_l , нам понадобится вычислить еще один более сложный интеграл. С полной определенностью (Гарсиа-Молинер [196]) можно сказать лишь, что результаты, полученные из расчета зонной структуры (см. табл. 2), не позволяют объяснить магнетосопротивление в литии, но, с другой стороны, в натрии поверхность Ферми, по-видимому, не очень сильно отличается от сферической. Олсон и Родригес проделали подобные вычисления для меди, используя более специальную модель, и пришли к выводу, что поверхность Ферми должна быть очень анизотропной; вероятно, она должна касаться границы зоны в направлении $[111]$, как это предполагал Пиппард.

Метод Джонса и Зинера можно распространить на случай, когда, как говорят, время релаксации также анизотропно. Иначе говоря, можно

предположить, что скорость изменения функции f_k имеет вид

$$\dot{f}_k = - \frac{(f_k - f_k^0)}{\tau(k)}, \quad (12.5.18)$$

где $\tau(k)$ зависит как от энергии, так и от направления вектора k . Решение кинетического уравнения в этом случае легко найти. В § 4 гл. VII мы видели, как можно определить $\tau(k)$ по решению соответствующего интегрального уравнения, когда закон рассеяния изотропен. Тогда можно отнести магнетосопротивление за счет анизотропии τ , а не за счет анизотропии поверхности Ферми. Единственная трудность при этом заключается в том, чтобы найти модель, в которой время релаксации сильно зависело бы от направления. В связи с этим можно думать о влиянии дислокаций и об электрон-фоонных процессах переброса, которые особенно существенны для электронов, близких к границе зоны Бриллюэна (см. фиг. 117). Если эти эффекты существенны, то они обязательно приведут к отклонениям от правила Колера, ибо при изменении температуры меняется соотношение между U - и N -процессами.

В последнее время все большее внимание стало привлекать приложение этой теории к исследованию свойств полупроводников, монокристаллы которых стали уже обычным предметом торговли. Экспериментальные данные о магнетосопротивлении для германия и кремния могут быть очень точно описаны формулой типа (12.5.12), если рассматривать коэффициенты в ней как подгоночные параметры.

Пойдем дальше. В соответствии с моделью зоны со многими минимумами (см. § 12 гл. II и § 7 гл. X) поверхности постоянной энергии для электронов вблизи дна зоны проводимости приближенно представляют собой эллипсоиды, симметрично расположенные вдоль различных кристаллографических направлений. В этом приближении интегралы (12.5.6) и (12.5.7) немедленно вычисляются при условии, что мы сделаем некоторые разумные предположения относительно поведения τ как функции от $\mathcal{E}$.

Рассмотрим сначала i -й эллипсоид, главные оси которого направлены вдоль координатных осей, т. е. эллипсоид, определяемый формулой

$$\mathcal{E}_k = \frac{\hbar^2 (\delta k_1)^2}{2m_1^*} + \frac{\hbar^2 (\delta k_2)^2}{2m_2^*} + \frac{\hbar^2 (\delta k_3)^2}{2m_3^*}, \quad (12.5.19)$$

причем начало координат помещено в центр рассматриваемого эллипсоида. Согласно (12.5.6), мы имеем в обозначениях § 2 и 7 гл. X

$$\begin{aligned} \sigma_{123}^{(1)} &= - \frac{e^3}{c} \int \tau^2 \frac{\partial f_k^0}{\partial \mathcal{E}_k} v_1^2 \frac{1}{m_2^*} d\mathbf{k} = - \frac{2e^3}{cm_1^* m_2^*} \int \tau^2 \frac{1}{2} m_1^* v_1^2 \frac{\partial f_k^0}{\partial \mathcal{E}_k} dK = \\ &= \frac{2}{3} \frac{e^3 n_i}{cm_1^* m_2^*} \frac{1}{kT} [\mathcal{E} \tau^2(\mathcal{E})]. \end{aligned} \quad (12.5.20)$$

Мы использовали здесь прием, указанный в (10.7.4).

Тензор $\sigma_{\alpha\beta\gamma\delta}^2$ также содержит всего несколько ненулевых компонент, которые можно оценить подобным же образом. Имеется два типа отличных от нуля компонент его:

$$\begin{aligned} \sigma_{1122} &= - \frac{2}{3} \frac{e^4}{c^2} \frac{n_i}{m_1^{*2} m_3^*} \frac{1}{kT} [\mathcal{E} \tau^3(\mathcal{E})], \\ \sigma_{1221} &= \frac{2}{3} \frac{e^4}{c^2} \frac{n_i}{m_1^* m_2^* m_3^*} \frac{1}{kT} [\mathcal{E} \tau^3(\mathcal{E})]. \end{aligned} \quad (12.5.21)$$

Обращаясь к кристаллам кубической симметрии, мы должны просуммировать вклады от нескольких эллипсоидов, расположенных вдоль кристаллографических направлений в соответствии с симметрией кристалла. Можно предположить, например, что имеется 6 эллипсоидов, расположенных вдоль кубических осей, со всеми возможными перестановками масс m_1^* , m_2^* , m_3^* . Используя соотношения (10.2.8) и (10.7.6) для σ_0 , легко получить для постоянной Холла выражение

$$R = \frac{1}{\text{нес}} \frac{3}{2} \frac{kT [\mathcal{E}\tau^3(\mathcal{E})]}{[\mathcal{E}\tau(\mathcal{E})]^2} \frac{\Sigma (1/m_1^* m_2^*)}{(\Sigma 1/m_1^*)^2}. \quad (12.5.22)$$

Пусть $\tau(\mathcal{E})$ пропорционально $\mathcal{E}^\alpha$, а массы m_1^* , m_2^* , m_3^* принимают значения $m_{\parallel}$, $m_{\perp}$, $m_{\perp}$. Тогда выражение (12.5.22) с помощью (10.2.6) можно преобразовать к виду

$$R = \frac{1}{\text{нес}} \frac{3/2 \Gamma(3/2) \Gamma(2\alpha + 5/2)}{[\Gamma(\alpha + 5/2)]^2} \frac{3(1 + 2m_{\perp}/m_{\parallel})}{(2 + m_{\perp}/m_{\parallel})^2}. \quad (12.5.23)$$

Здесь, очевидно, с точностью до множителя (12.2.17) получилось простое выражение (12.2.5), однако могут еще быть заметные поправки, если отношение эффективных масс велико. Подобная же формула имеет место и для германия, где главные оси эллипсоидов направлены вдоль диагоналей куба.

Коэффициенты магнетосопротивления довольно сложны, так как представляют собой специальные комбинации величин σ_{1122} и σ_{1221} и постоянной Холла. Результат, однако, упрощается после усреднения; в случае кубической симметрии его можно представить формулой

$$\sigma_i^{(2)} = \sigma_0 \left(\frac{e}{m_I c} \right)^2 \frac{[\mathcal{E}\tau^3(\mathcal{E})]}{[\mathcal{E}\tau(\mathcal{E})]} a_i, \quad (12.5.24)$$

где m_I — «инерциальная эффективная масса» (10.7.6), а a_i — число, зависящее от отношения масс

$$r = \frac{m_{\perp}}{m_{\parallel}}, \quad (12.5.25)$$

от геометрии и от конкретной природы рассматриваемого коэффициента. Значения a_i для двух различных направлений даны в табл. 29.

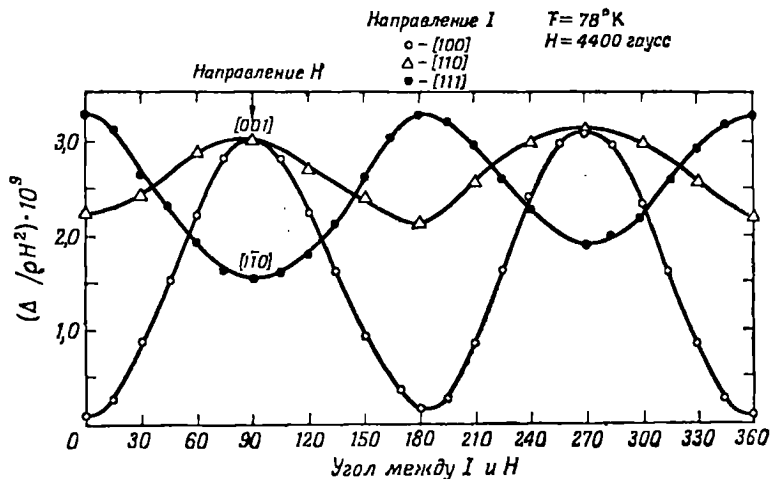
Таблица 29

Множители a_i , входящие в формулу для магнетосопротивления полупроводника с несколькими минимумами энергии [формула (12.5.24)]

Эллипсоиды	В направлении [100]	В направлении [111]
a_1	$-9(1+r+r^2)/(r+2)^3$	$-3(2r+1)/(r+2)^2$
a_2	$9(r-1)^2/(r+2)^3$	$-3(r-1)^2/(r+2)^3$
a_3	$27r/(r+2)^3$	$3(2r+1)/(r+2)^2$

Излагаемая здесь теория была предложена впервые Мейбумом и Абелем [442]. Экспериментальные данные для n -Ge и n -Si (фиг. 160) хорошо укладываются в нее и согласуются со значениями эффективных

масс, полученными из опытов по диамагнитному резонансу. Для материала p -типа, однако, больше подходит двухзонная модель, предусматривающая наличие двух почти сферических поверхностей, расщепленных и слегка деформированных из-за спин-орбитального взаимодействия,



Ф и г. 160. Магнетосопротивление монокристалла кремния n -типа как функция угла между магнитным полем и током при постоянном токе (Пирсон и Херринг [498]).

§ 6. Вариационный принцип при наличии магнитного поля

На протяжении всей книги мы неоднократно и с удобством пользовались вариационным методом приближенного решения кинетического уравнения, если последнее было слишком сложным для точного аналитического решения. Особенно это относится к случаю, когда имеет место неупругое рассеяние электронов и нельзя однозначно определить время релаксации. Обобщим теперь эту методику на случай, когда система находится в магнитном поле.

Сразу же появляется характерная трудность. Мы привыкли к квази-термодинамической формулировке вариационного принципа (см. § 9 гл. VII), когда изучается скорость генерации энтропии в результате столкновений и уменьшение ее под действием электрического и теплового полей. Мы знаем, например [ср. (7.8.5)], что величина

$$\dot{S} = -\frac{1}{T} \int \Phi_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}} d\mathbf{k} \quad (12.6.1)$$

может быть истолкована как скорость генерации энтропии в некотором процессе, приводящем к изменению функции распределения со скоростью $\dot{f}_{\mathbf{k}}$, причем эта функция отклоняется от равновесной на величину $\Phi_{\mathbf{k}}$. Сколько энтропии возникает под действием магнитного поля? Подставляя (12.1.1) в (12.6.1), получаем

$$\begin{aligned} \dot{S}_{\text{магн.}} &= -\frac{1}{T} \int \Phi_{\mathbf{k}} \frac{e}{c\hbar} [\mathbf{v} \times \mathbf{H}] \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} \left(f_{\mathbf{k}}^0 - \Phi_{\mathbf{k}} \frac{\partial f_{\mathbf{k}}^0}{\partial \mathcal{E}_{\mathbf{k}}} \right) d\mathbf{k} = \\ &= \frac{e}{2c\hbar} \int \nabla_{\mathbf{k}} \cdot \left\{ \frac{\partial f_{\mathbf{k}}^0}{\partial \mathcal{E}_{\mathbf{k}}} [\mathbf{v} \times \mathbf{H}] \Phi_{\mathbf{k}}^2 \right\} d\mathbf{k}. \end{aligned} \quad (12.6.2)$$

Эта величина равна нулю, так как ее можно преобразовать к интегралу по поверхности, на которой энергия столь велика, что функция $\partial f_k^0 / \partial \mathcal{E}_k$ наверняка исчезает. Здесь мы использовали равенство (12.1.2) и аналогичное ему соотношение

$$\nabla_k \cdot [\mathbf{v}_k \times \mathbf{H}] = \frac{1}{\hbar} \mathbf{H} \cdot \{\nabla_k \times (\nabla_k \mathcal{E}_k)\} \equiv 0. \quad (12.6.3)$$

Итак, чтобы применить здесь общий вариационный принцип, его надо несколько модифицировать. Магнитные члены в кинетическом уравнении просто выпадают при интегрировании, определяющем скорость генерации энтропии, и мы приходим к необходимости искать решение задачи, в которой не фигурирует магнитное поле! Дело в том, что магнитное поле вращает одновременно траектории всех электронов, не разупорядочивая их движение друг относительно друга.

Легко видеть, в чем заключается ошибка. При выводе кинетического уравнения из вариационного принципа требовалось, чтобы оператор рассеяния был самосопряженным, т. е. в обозначениях § 7 гл. VII

$$\langle \Phi, P\Psi \rangle = \langle \Psi, P\Phi \rangle. \quad (12.6.4)$$

Это сразу вытекало из предположения о микроскопической обратимости или из его следствия — принципа детального равновесия, согласно которому

$$\mathcal{P}_k^k = \mathcal{P}_k^k. \quad (12.6.5)$$

Вероятность перехода системы из состояния $\mathbf{k}$ в состояние $\mathbf{k}'$ совпадает с вероятностью перехода в обратном направлении. Все хаотические распределения центров рассеяния обладают этим свойством.

Однако оператор магнитного рассеяния

$$M(\mathbf{H}) = -\frac{e}{c\hbar} \frac{\partial f_k^0}{\partial \mathcal{E}_k} [\mathbf{v}_k \times \mathbf{H}] \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} \quad (12.6.6)$$

не самосопряжен. Действительно, поступая так же, как при выводе равенства (12.6.2), легко показать, что этот оператор антисимметричен, т. е.

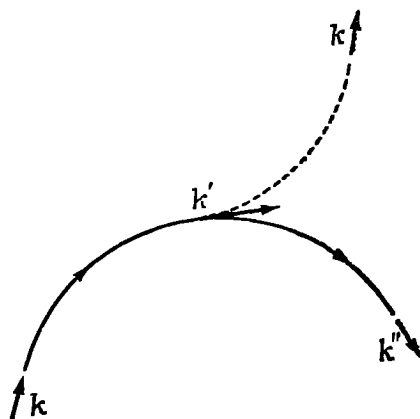
$$\langle \Phi, M(\mathbf{H}) \Psi \rangle = -\langle \Psi, M(\mathbf{H}) \Phi \rangle = \langle \Psi, M(-\mathbf{H}) \Phi \rangle. \quad (12.6.7)$$

Дело в том, что если электрон рассеян из состояния $\mathbf{k}$ в $\mathbf{k}'$ в магнитном поле, то совсем не обязательно, чтобы за то же время при последующем движении он был рассеян в первоначальное состояние. Чтобы добиться этого, надо изменить направление магнитного поля, как это ясно видно из формулы (12.6.7) (фиг. 161).

Тем же свойством обладает и сила Кориолиса и любая другая сила, линейно зависящая от скорости частицы. Такое же положение может иметь место, если вероятность рассеяния зависит от координат. Так, электрон, расположенный вблизи границы образца, может переходить из состояния, характеризующегося квазиимпульсом $\hbar \mathbf{k}$, в состояние с квазиимпульсом $\hbar \mathbf{k}'$, рассеиваясь на поверхности в соответствии с правилом (11.2.2). Однако электрон с квазиимпульсом $\hbar \mathbf{k}'$ движется от поверхности и потому не может отразиться от нее. Можно показать, что в обычной формулировке член $\nabla f_k(\mathbf{r})$ в формуле (11.2.1) не дает вклада в генерацию энтропии.

Выход из этого затруднения был указан в статье Гарсиа-Молинера и Симонса [198]. Надо ввести функцию распределения Φ_k^* , в определен-

ном смысле сопряженную искомой функции распределения Φ_k . При наличии магнитного поля это можно сделать следующим образом: Φ_k^* равна Φ_k , соответствующей обращенному магнитному полю. Пусть для определенности Φ_k есть решение некоторого гипотетического кинетического уравнения в магнитном поле H . Тогда Φ_k^* есть решение того же уравнения в поле $-H$. Для случая рассеяния на границе Φ_k^* есть просто Φ_{-k} .



Ф и г. 161.

Это позволяет определить выражения типа $\langle \Phi^*, P\Psi \rangle$ и $\langle \Phi^*, M(H)\Psi \rangle$. Легко показать, что оба эти выражения симметричны относительно перестановки Φ и Ψ при условии, что символ комплексного сопряжения $*$ остается на том же месте в скобке. Таким образом, наша система обладает так называемой эрмитовской симметрией, необходимой для доказательства того, что вариация Φ (а значит, и вариация сопряженной ей величины Φ^*) в выражении

$$\langle \Phi^*, X \rangle = \langle \Phi^*, P\Phi \rangle + \langle \Phi^*, M(H)\Phi \rangle \quad (12.6.8)$$

дает нуль, если Φ удовлетворяет операторному соотношению

$$X = P\Phi + M(H)\Phi. \quad (12.6.9)$$

Это есть не что иное, как кинетическое уравнение с магнитными членами. Выражение (12.6.8) представляет собой соответствующий функционал, родственный выражению (7.7.17). Аналогичный результат можно получить и для членов, соответствующих рассеянию на поверхности.

Этот обобщенный вариационный метод не столь мощен, как принцип, рассмотренный в § 7 гл. VII. Нельзя больше утверждать, что варьируемый функционал минимален или максимален, — мы знаем лишь, что он стационарен. Дело в том, что функционал (12.6.8) уже не является обязательно положительно определенным только в силу положительности вероятности рассеяния. Полезные утверждения типа (7.10.3) относительно знака поправки к любому приближенному решению, которое нам удастся построить, здесь уже несправедливы.

Имеется также трудность с выяснением «физического» смысла варьируемого функционала. Если все же верить формуле (7.8.4), то он уже не является мерой скорости генерации энтропии в системе. Однако если система достигла стационарного состояния и функция Φ действительно

удовлетворяет соотношению (12.6.9), то обе части равенства (12.6.8) сводятся к стандартной формуле

$$\dot{S} = \langle \Phi, P\Phi \rangle = \langle \Phi, X \rangle, \quad (12.6.10)$$

в которой нет явного вклада от магнитных членов. Пока еще не ясно, является ли соотношение (12.6.8) осмысленным обобщением понятия энтропии на системы, релаксирующие в магнитном поле.

Практическое применение этого принципа весьма просто. Как и в случае (7.7.21), Φ и Φ^* надо разложить в ряды по стандартным пробным функциям

$$\begin{aligned} \Phi_{\mathbf{k}} &= \sum_i \eta_i \varphi_i(\mathbf{k}), \\ \Phi_{\mathbf{k}}^* &= \sum_i \eta_i^* \varphi_i(\mathbf{k}), \end{aligned} \quad (12.6.11)$$

причем коэффициенты η_i и η_i^* подлежат определению. После подстановки этих выражений в функционал (12.6.8) и варьирования по η_i получается система линейных уравнений, аналогичная (7.7.24),

$$X_i = \sum_j P_{ij} \eta_j + \sum_j M_{ij}(\mathbf{H}) \eta_j^*, \quad (12.6.12)$$

Магнитные члены образуют матрицу с элементами

$$M_{ij}(\mathbf{H}) \equiv \langle \varphi_i, M(\mathbf{H}) \varphi_j \rangle \equiv - \int \varphi_i(\mathbf{k}) \frac{e}{c\hbar} \frac{\partial f_{\mathbf{k}}^0}{\partial \mathbf{k}} [\mathbf{v}_{\mathbf{k}} \times \mathbf{H}] \cdot \frac{\partial \varphi_j(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} d\mathbf{k}. \quad (12.6.13)$$

Из соотношения (12.6.7) явствует, что они обладают следующим свойством:

$$M_{ij}(\mathbf{H}) = M_{ji}(-\mathbf{H}). \quad (12.6.14)$$

Кинетические коэффициенты можно вычислить теперь, решая уравнения (12.6.12) для η_j и подставляя функцию распределения (12.6.11) в выражения для потоков. Последние легко найти по аналогии с (7.9.8) или (9.12.8); коэффициенты в формуле (12.4.2) записываются в виде

$$L_{EE} = \sum_{ij} J_i \{P + M(\mathbf{H})\}_{ij}^{-1} J_j \quad (12.6.15)$$

в предположении, что матрицу, обратную $P_{ij} + M_{ij}(\mathbf{H})$, можно вычислить практически.

Этот метод приводит к одному общему результату. Из соотношения (12.6.14) совершенно ясно, что тензор проводимости (12.6.15) удовлетворяет соотношениям Онзагера (12.4.5). В предположении, что наши функции образуют полную систему, мы можем доказать эти соотношения при весьма общих условиях. Полезно знать также, что любое приближенное решение, построенное из конечного числа пробных функций, автоматически удовлетворяет тем же соотношениям, так что мы никогда не придем к каким-либо противоречиям с термодинамикой.

Заметим, что Колер [354] применил систему уравнений, эквивалентную (12.6.12), для доказательства того, что соотношения (12.3.1) и (12.4.15) остаются справедливыми и в случае рассеяния электронов на колебаниях решетки, когда закон Видемана—Франца несправедлив. Вывод Колера

основывается на вариационных соображениях, применимых, однако, лишь к частному случаю сферической поверхности Ферми. Зеегер [575] предложил другой вариационный метод решения кинетического уравнения в магнитном поле путем последовательных приближений.

Дальнейшее приложение этого метода встречает значительные трудности. Гарсиа-Молинер [195] изучал кубические металлы с поверхностью Ферми типа (12.5.13) и пришел к результатам, находящимся в хорошем соответствии с точным решением Дэвиса, применявшего метод Джонса — Зинера. Здесь вариационный метод не ограничивается специальным условием малости магнитного поля; в пределах точности выбора пробных функций магнитное поле может быть сколь угодно большим. В следующем параграфе мы рассмотрим основные вопросы, связанные с гальваномагнитными эффектами в очень сильных полях.

§ 7. Эффекты в сильных полях

До сих пор мы считали магнитное поле достаточно слабым: предполагалось, что его можно рассматривать просто как возмущение, вызывающее переходы электронов между различными состояниями, что и надлежало учитывать в кинетическом уравнении. Можно, однако, приложить столь сильное магнитное поле, что электрон, прежде чем рассеяться, успеет сделать несколько полных оборотов относительно оси поля. Представление в обычном $\mathbf{k}$ -пространстве оказывается тогда несколько искусственным. Более естественно рассматривать магнитное поле как сильное, принимая во внимание его влияние на кинематику электронов, и лишь затем изучать процессы рассеяния в такой системе. Экспериментальные данные о гальваномагнитных эффектах в металлах в сильных полях не имеют пока полного объяснения, однако мы дадим теорию этих эффектов в той форме, в которой она существует в настоящее время.

Мы должны, *за неимением лучшего*, принять закон Лоренца для силы. В § 9 гл. II кратко обсуждалась справедливость этого закона; по-видимому, необходимости модифицировать его не возникает до тех пор, пока циклотронная частота ω_H не станет близкой к $\mathcal{E}_G/\hbar$, где $\mathcal{E}_G$ — ширина запрещенной зоны, или до тех пор, пока радиус циклотронной орбиты не станет сравнимым с постоянной решетки или с длиной волны электрона на поверхности Ферми. Эти условия эквивалентны неравенству

$$\hbar\omega_H \ll \mathcal{E}_F, \quad (12.7.1)$$

где $\mathcal{E}_F$ — энергия Ферми или расстояние до края ближайшей зоны. Даже если это неравенство не удовлетворяется, мы не знаем, как усовершенствовать выражение для силы Лоренца.

Все электроны движутся так, что энергия и компонента квазиимпульса вдоль магнитного поля являются инвариантами. Изображающая точка в $\mathbf{k}$ -пространстве движется по траектории, представляющей собой линию пересечения двух поверхностей

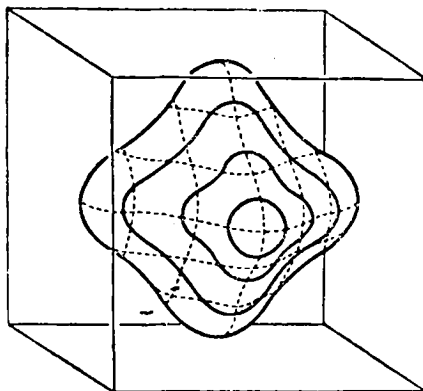
$$\mathcal{E}_{\mathbf{k}} = \mathcal{E}, \quad k_z = \text{const}, \quad (12.7.2)$$

если ось z направить вдоль вектора $\mathbf{H}$. Движение по этой траектории описывается уравнением Лоренца,

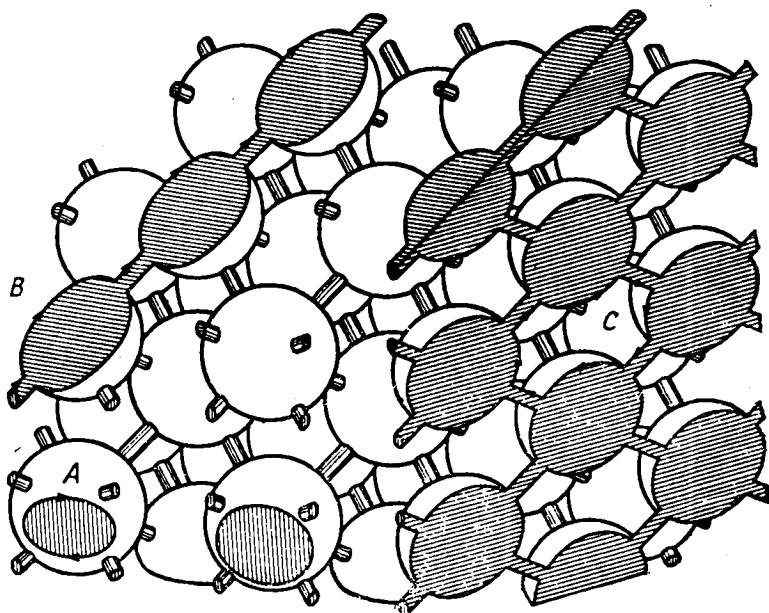
$$\dot{\mathbf{k}} = \frac{e}{c\hbar} [\mathbf{v} \times \mathbf{H}] = \frac{eH}{c\hbar} v_{\perp}, \quad (12.7.3)$$

где $v_{\perp}$ — компонента скорости, перпендикулярная магнитному полю.

Для изображения траекторий необходима схема повторяющихся зон. Конечно, для сферической (или топологически эквивалентной ей) поверхности Ферми движение будет происходить по *замкнутой* кривой



Ф и г. 162. Замкнутые траектории на односвязной поверхности Ферми.



Ф и г. 163. Схема поверхности Ферми для меди. Видны закрытые (А, С) и открытые (В) траектории.

(фиг. 162), так что траектория электрона в реальном пространстве будет представлять собой замкнутую кривую (спираль или искаженную гиациклоиду в зависимости от точных условий).

Однако возможны и более сложные поверхности. Их линия пересечения с плоскостью k_z может и не быть замкнутой кривой. Это видно из фиг. 163, на которой изображена поверхность Ферми для меди (по Пиппарду). Видно, что некоторые сечения, параллельные одному из направлений [111], — *открытые*, так что траектории представляют собой бесконечные волнистые линии. Если плоскость сечения не лежит в некото-

ром специальном направлении, то траектория может быть замкнутой, но *расположенной* в нескольких повторяющихся зонах.

Для замкнутой траектории можно определить период колебаний. В соответствии с уравнением (12.7.3) это есть просто

$$\frac{2\pi}{\omega_H} = \frac{c\hbar}{eH} \oint \frac{dk}{v_{\perp}}, \quad (12.7.4)$$

где dk — элемент пути в k -пространстве и интеграл берется вдоль траектории. Вспоминая формулу для циклотронной частоты свободной частицы и пользуясь выражением (12.7.4), можно определить эффективную массу m_H^* так, чтобы выполнялось соотношение

$$\omega_H = \frac{eH}{m_H^* c}. \quad (12.7.5)$$

Поскольку скорость v есть $\nabla_k \mathcal{E}_k / \hbar$, из формулы (12.7.4) можно получить соотношение

$$m_H^* = \frac{\hbar^2}{2\pi} \frac{d\mathcal{A}(k_z)}{d\mathcal{E}}, \quad (12.7.6)$$

где $\mathcal{A}(k_z)$ — площадь сечения, ограниченного линией пересечения поверхности $\mathcal{E}_k = \mathcal{E}$ с плоскостью $k_z = \text{const}$. Величину m_H^* можно назвать *циклотронной массой*; она, вообще говоря, отличается от любой из «эффективных масс», введенных ранее, например с помощью формулы (12.1.7).

Будем теперь рассматривать функцию распределения электронов, выбирая в качестве аргументов величины $\mathcal{E}$, k_z и новую *циклическую переменную* φ , определяющую положение изображающей точки при ее движении по траектории (12.7.2) (начало отсчета φ произвольно). В безразмерных единицах

$$\varphi = \omega_H \frac{c\hbar}{eH} \int \frac{dk}{v_{\perp}}. \quad (12.7.7)$$

Важным свойством этой переменной является то, что она подчиняется простому уравнению движения

$$\dot{\varphi} = \omega_H, \quad (12.7.8)$$

которое легко доказать, исходя из соотношений (12.7.3) и (12.7.7).

Для траекторий, не замкнутых в k -пространстве, не существует столь же простого определения величины ω_H . Если представить себе удлиненную траекторию, которая становится все длиннее и длиннее, по мере того как плоскость k_z приближается к положению, в котором траектория превращается в открытую, то станет ясно, что величина ω_H (а вместе с ней и φ) стремится к нулю. С другой стороны, траектория электрона может все-таки обладать свойствами периодичности (например, при переходе из зоны в зону), которые можно охарактеризовать некоторой резонансной частотой.

Кинетическое уравнение для функции распределения $f(\varphi, k_z, \mathcal{E})$ можно написать и в новых переменных, однако действие магнитного поля проявляется только в изменении величины φ .

Таким образом, принимая во внимание электрическое поле и процессы рассеяния, мы имеем

$$-\dot{\varphi} \frac{\partial f}{\partial \varphi} - eE \cdot v \frac{\partial f}{\partial \mathcal{E}} = -f|_{\text{столкн.}} \quad (12.7.9)$$

Для всех практических целей интеграл столкновений можно рассматривать феноменологически, вводя время релаксации. Определяя, согласно (12.1.3), функцию g , характеризующую отклонение распределения от равновесного, получаем из (12.7.9)

$$\omega_H \frac{\partial g}{\partial \varphi} + eE \cdot v \frac{\partial f_0}{\partial \mathcal{E}} = -\frac{g}{\tau}. \quad (12.7.10)$$

Это дифференциальное уравнение имеет очевидное формальное решение

$$g(\varphi, k_z, \mathcal{E}) = -\frac{e}{\omega_H} \frac{\partial f_0}{\partial \mathcal{E}} E \cdot \int_0^\varphi v(\varphi', k_z, \mathcal{E}) e^{(\varphi - \varphi')/\omega_H \tau} d\varphi'. \quad (12.7.11)$$

Интегрируя эту функцию распределения по всем электронам, получаем выражение для электрического тока j , следовательно, для тензора проводимости

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{-e^2}{\omega_H} \int \left\{ \int_0^\infty v_\alpha(\varphi) e^{-\varphi'/\omega_H \tau} v_\beta(\varphi + \varphi') d\varphi' \right\} \frac{\partial f_0}{\partial \mathcal{E}} dk. \quad (12.7.12)$$

Сюда входит так называемый *интеграл по трубке* (Шокли [585]). Формула (12.7.12) допускает кинетическую интерпретацию (Чэмберс [105]) типа (11.2.9), (11.6.3) или (11.7.10).

В пределе слабого магнитного поля, когда $\omega_H \rightarrow 0$, мы получаем отсюда обычную формулу для проводимости. Внутренний интеграл определяется тогда экспоненциальным множителем $\exp(-\varphi'/\omega_H \tau)$; физически это означает, что время релаксации много меньше циклотронного периода, и фазовая точка под влиянием магнитного поля проходит очень малое расстояние по поверхности Ферми, прежде чем электрон рассеивается. Множитель $v_\alpha(\varphi) v_\beta(\varphi + \varphi')$ можно вынести за знак интеграла по трубке, который дает теперь просто $\omega_H \tau$; оставшийся интеграл по k можно превратить в интеграл по энергии, подобно тому как это сделано в случае (7.1.9) или (7.2.5). Чтобы получить формулы § 5 настоящей главы, надо исследовать зависимость $v_\beta(\varphi + \varphi')$ от φ' и отбросить члены высшего порядка в разложении по степеням $\omega_H \tau$. Мы предоставляем это читателю в качестве упражнения!

Нас интересует здесь, что получается в сильных магнитных полях, когда параметр $\omega_H \tau$ велик. Функция $v_\alpha(\varphi)$, стоящая под интегралом по φ' (12.7.12), — периодическая, с периодом, равным 2π . Суммируя вклады от последовательных периодов, получаем

$$\begin{aligned} \sigma_{\alpha\beta} &= \int \frac{-e^2}{\omega_H} \frac{1}{1 - \exp(-2\pi/\omega_H \tau)} \int_0^{2\pi} v_\alpha(\varphi) e^{-\varphi'/\omega_H \tau} v_\beta(\varphi + \varphi') d\varphi' \frac{\partial f_0}{\partial \mathcal{E}} dk \sim \\ &\sim -\frac{e^2 \tau}{2\pi} \int v_\alpha(\varphi) \frac{\partial f_0}{\partial \mathcal{E}} \int_0^{2\pi} \left\{ 1 - \frac{\varphi'}{\omega_H \tau} + \frac{1}{2} \left(\frac{\varphi'}{\omega_H \tau} \right)^2 - \dots \right\} v_\beta(\varphi + \varphi') d\varphi' dk. \end{aligned} \quad (12.7.13)$$

Для каждой из компонент $\sigma_{\alpha\beta}$ мы оставили только низшие исчезающие члены разложения. Это дает асимптотическое поведение тензора проводимости в сильных полях.

Метод вычисления интеграла (12.7.13) состоит в следующем. Как видно из формулы (12.7.7) и свойств траектории в k_x -пространстве,

$$\int v_x(\varphi) d\varphi = \int v_\perp \cos \theta \frac{\hbar dk}{m_H^* v_\perp} = -\frac{\hbar}{m_H^*} \int dk_y, \quad (12.7.14)$$

где интеграл берется вдоль траектории. Это есть не что иное, как проекция траектории на ось y ; для закрытой (замкнутой) траектории она автоматически обращается в нуль. Для открытой траектории, на которой изображающая точка за один цикл перемещается на вектор обратной решетки $\mathbf{g}$, мы получаем

$$\int v_x(\varphi) d\varphi = -\frac{\hbar g_y}{m_H}; \quad (12.7.15)$$

аналогичное выражение имеет место и для y -компоненты. Интеграл от $v_z(\varphi)$, однако, вообще говоря, не обращается в нуль. Движение электрона вдоль магнитного поля обычно более или менее постоянно, и соответствующий интеграл обращается в нуль только для некоторых специальных сечений поверхности Ферми.

Обращение величины (12.7.14) в нуль означает, что для определения компонент σ , связанных с осями x и y , нужно вычислять члены более высокого порядка в разложении (12.7.13). Из них наиболее важной является та компонента, которая определяет эффект Холла. Перейдем к переменным k_z , φ и $\mathcal{E}$, так что элемент объема в пространстве есть

$$dk_z dk_{\parallel} dk_{\perp} = dk_z \frac{m_H^* v_{\perp}}{\hbar} d\varphi \frac{d\mathcal{E}}{\hbar v_{\perp}}. \quad (12.7.16)$$

Тогда эта компонента имеет вид

$$\sigma_{xy} \sim \frac{e^2 \tau}{8\pi^4} \iiint \frac{1}{\omega_H \tau} \frac{\partial f_0}{\partial \mathcal{E}} \frac{m_H^*}{\hbar^2} v_x(\varphi) \left\{ \int_0^{2\pi} \varphi' v_y(\varphi + \varphi') d\varphi' \right\} d\varphi dk_z d\mathcal{E}. \quad (12.7.17)$$

Внутренний интеграл можно вычислить тем же способом, что и (12.7.14). Интегрируя по частям, получаем

$$\int_0^{2\pi} \varphi' v_y(\varphi + \varphi') d\varphi' = \frac{2\pi \hbar}{m_H} k_x(\varphi) - \frac{\hbar}{m_H} \int_0^{2\pi} k_x(\varphi + \varphi') d\varphi'. \quad (12.7.18)$$

При интегрировании как по φ , так и по φ' второй член обращается в нуль в силу условия центральной симметрии. Используя соотношения (12.7.5) и (12.7.14), получаем окончательно

$$\sigma_{xy} \sim -\frac{ec}{H} \frac{1}{4\pi^3} \iint k_x dk_y dk_z. \quad (12.7.19)$$

Интеграл здесь равен просто объему в $\mathbf{k}$ -пространстве. Действительно, это есть объем, заключенный внутри поверхности Ферми и соответствующий всем состояниям с энергией $\mathcal{E}_k < \zeta$; с точностью до множителя $1/4\pi^3$ он равен концентрации электронов n_e . Может случиться, что часть поверхности Ферми ограничивает не заполненные состояния, а пустые, с энергией $\mathcal{E}_k > \zeta$. Тогда можно показать, что они будут давать в интеграл (12.7.19) вклад противоположного знака, пропорциональный n_h — концентрации дырок. В общем случае мы имеем

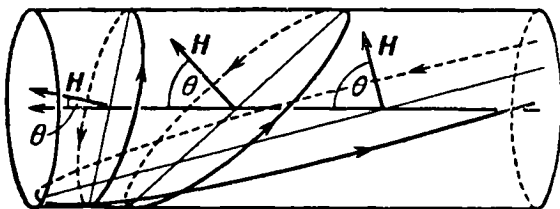
$$\sigma_{xy} \sim -\frac{ec}{H} (n_e - n_h), \quad (12.7.20)$$

т. е. компонента σ_{xy} пропорциональна разности между числом электронов и дырок, охватываемых различными частями поверхности Ферми.

Это соотношение было получено Колером [354] из простой двухзонной модели, однако приведенное нами доказательство более общее (Лифшиц, Азбель и Баганов [399]). Оно справедливо только, если поперечность или

Во-первых, мы можем иметь дело с двумя зонами (дырочной и электронной) с простыми замкнутыми поверхностями Ферми. Это может иметь место в двухвалентных металлах (см. фиг. 35). Пустые «карманы» во внутренних углах зоны имеют форму ряда сфер или сфероидов и будут перекрываться с другим рядом в следующей зоне в совсем другом месте. Однако если $n_e = n_h$, то, как видно из выражения (12.7.20), величина σ_{xy} исчезает в первом порядке по H . Таким образом, все компоненты тензора проводимости, за исключением σ_{zz} , в сильных полях стремятся к нулю, как $1/H^2$, т. е. магнетосопротивление и постоянная Холла увеличиваются квадратично. В случае конечной температуры эти соображения нуждаются в некоторой модификации, но это может быть существенно лишь в чудовищно сильных полях.

Во-вторых, могут быть открытые траектории. В этом случае оказываются несправедливыми все соотношения (12.7.14)–(12.7.22). Пусть, например, поле перпендикулярно к одной из диагоналей куба (см. фиг. 163); направление этой диагонали мы примем за ось x . Тогда компонента σ_{yy} не обращается в нуль в низших порядках по γ , а стремится к насыщению в сильных полях. В том же предельном случае ρ_{xx} увеличивается как H^2 . Постоянная Холла остается по-прежнему линейной по полю, однако она уже не выражается простой формулой типа (12.7.24).



Ф и г. 164. Закрытые и «вытянутые» траектории на цилиндре.

Из всех возможных экспериментов наиболее интересны, очевидно, опыты с монокристаллами. Так, меняя ориентацию кристалла и измеряя различные компоненты тензора сопротивления, можно обнаружить открытые траектории по сильному увеличению поперечного магнетосопротивления при некоторых определенных ориентациях поля. Такое систематическое исследование еще не проведено, однако оно снабдило бы нас ценной информацией о форме поверхности Ферми для любого данного металла.

В изложенной выше теории (предложенной Лифшицем, Азбелем и Кагановым [399]) предполагается, что для любой фиксированной ориентации кристалла магнетосопротивление в сильных полях либо стремится к насыщению, либо увеличивается как H^2 . Хотя эти два типа поведения и были обнаружены, значительно более типичной является линейная зависимость $\Delta\rho/\rho_0$ от H (Капица [316], Чэмберс [107]). Как это можно объяснить? Было высказано предположение (Займан [690], что такая зависимость характерна для поликристаллических образцов. Дело в том, что различие между «открытыми» и «закрытыми» траекториями имеет точный смысл лишь с математической точки зрения. Рассмотрим случай (фиг. 164), когда плоскость, перпендикулярная к магнитному полю, пересекает цилиндрическую поверхность Ферми под очень малым углом относительно оси цилиндра. Траектория в этом случае очень вытянута. Величина ω_H , представляющая собой частоту полного цикла, будет тогда очень малой. Фактически этот цикл может

быть столь длительным, что он не успеет завершиться за время между столкновениями, т. е. если

$$\omega_H \tau < 1, \quad (12.7.25)$$

то траектория будет как бы открытой и будет вносить конечный вклад в проводимость в некотором направлении.

В поликристаллическом образце всегда найдутся кристаллиты, ориентированные либо в критическом, либо в близком к нему направлении. Это обеспечит пути утечки тока, так что полная проводимость не будет стремиться к нулю как $1/H^2$. Однако число малых областей, в которых справедливо неравенство (12.7.25), будет уменьшаться с увеличением поля (так как ω_H пропорционально H), так что утечка будет убывать.

Для формального доказательства этой гипотезы надо было бы развить количественную теорию проводимости ансамбля областей различной ориентации. Эта задача еще не решена и очень трудна. Однако если принять в первом приближении, что полная проводимость получается просто усреднением тензора проводимости по всем областям, то для объемных гальваномагнитных характеристик получаются некоторые очень простые формулы. При определенных упрощающих предположениях (поверхность Ферми принята за цилиндр вращения) мы имеем

$$\omega_H = \omega_H^0 \cos \theta, \quad (12.7.26)$$

где ω_H^0 — циклотронная частота в поле, параллельном оси цилиндра, а θ — угол между приложенным полем и этой осью. Усреднение приводит к интегралам типа

$$\int_0^{\pi/2} \frac{\sin \theta d\theta}{1 + (\omega_H^0 \tau \cos \theta)^2} = \frac{1}{\omega_H^0 \tau} \arctg(\omega_H^0 \tau). \quad (12.7.27)$$

При высоких полях это выражение пропорционально $1/(\omega_H^0 \tau)$, а не $1/(\omega_H^0 \tau)^2$, как можно было бы подумать, перейдя к пределу до интегрирования. Эта модель обладает свойствами, которые качественно и почти количественно подобны свойствам, обнаруженным Чэмберсом [107] у благородных металлов.

§ 8. Квантование электронных орбит

В предыдущих параграфах величина ω_H выступала как некоторая характеристическая частота. Величина $\hbar\omega_H$ имеет размерность энергии. Переменная ϕ по внешнему виду подобна одной из «угловых переменных» старой квантовой теории. Можно ожидать, что момент количества движения и энергия будут квантоваться, т. е. величина $\hbar\omega_H$ соответствует расстоянию между уровнями гармонического осциллятора, описывающего движение электрона в магнитном поле.

Появление таких дискретных уровней есть постулат, который формально был доказан, по-видимому, только для случая свободных электронов. Если это утверждение и трудно доказать, то, во всяком случае, легко поверить, что это имеет место и тогда, когда динамические свойства электронов изменяются при их взаимодействии с неподвижной кристаллической решеткой. Наличие магнитного поля разрушает блоховскую схему классификации электронных состояний, так как $\mathbf{k}$ не является больше «хорошим» квантовым числом. Ясно, как ввести другую классификацию —

в ней появляется квантовое число p — целое, такое, что энергия состояния есть

$$\mathcal{E} = (p + \alpha) \hbar \omega_H, \quad (12.8.1)$$

где α — число, меньшее единицы, например $1/2$. Состояние с данным p будет, конечно, очень сильно вырождено, так как другим хорошим квантовым числом будет k_z .

До тех пор пока частота ω_H мала, следствия этого расслоения электронных состояний несущественны. Если, однако,

$$\Delta \mathcal{E} = \hbar \omega_H > kT, \quad (12.8.2)$$

так что расстояние между уровнями больше толщины теплового слоя, то мы можем ожидать появления различных новых эффектов при изменении магнитного поля. По мере изменения H «лестница» уровней движется относительно уровня Ферми; можно ожидать, что кинетические свойства зависят от точного положения «ступеньки», ближайшей к поверхности Ферми. Например, проводимость может подавляться, если вблизи точки, в которую должен был бы попасть уровень Ферми, нет разрешенного уровня.

В приближении эффективной массы качественно легко видеть, что мы будем встречаться с подобными явлениями каждый раз, когда число p кратно величине

$$\frac{\mathcal{E}_F}{\hbar \omega_H} = \frac{\mathcal{E}_F m_H^* c}{\hbar e H}. \quad (12.8.3)$$

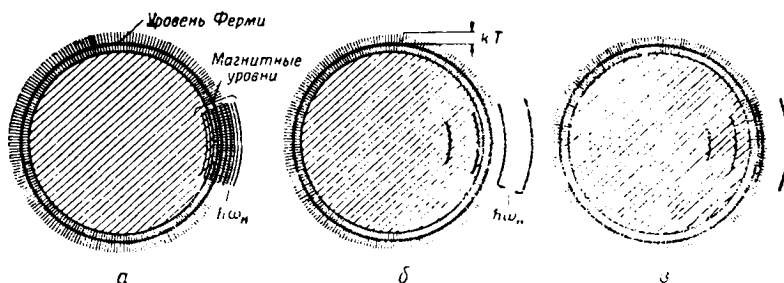
Можно ожидать, что проводимость (или сопротивление) будет осциллировать с увеличением поля, если только этот эффект не будет «смазываться» под влиянием температуры. Эти осцилляции будут регулярно зависеть от $1/H$ с периодом, равным

$$\Delta \left(\frac{1}{H} \right) = \frac{e \hbar}{\mathcal{E}_F m_H^* c}. \quad (12.8.4)$$

Это — так называемый *эффект Шубникова—де Гааза* [588], наблюдавшийся в ряде металлов и полуметаллов (Лазарев, Нахимович и Парфенова [388], Боровик [82]); более поздние ссылки см. в обзоре Джэна [285]. Этот эффект не следует смешивать с эффектом формы, описанным в § 6 гл. XI, который также приводит к осцилляциям сопротивления в сильных магнитных полях.

Вышеприведенные соображения применимы в равной мере и к эффекту де Гааза—ван Альфена, который заключается в осцилляциях диамагнитной восприимчивости электронов проводимости. Теории обоих эффектов весьма сходны друг с другом и столь сложны, что требуют специального рассмотрения в другом месте. Для рассмотрения явлений переноса здесь надо использовать метод матрицы плотности и квантовое уравнение движения ее в магнитном поле (Лифшиц [397, 398], Лифшиц и Косевич [400, 401], Аргирес и Адамс [14], Аргирес [13]). Даже тогда справедливость правила квантования (12.8.1) можно подтвердить лишь путем сравнения выводов теории с экспериментом.

Практически можно экспериментировать только с веществами, у которых эффективная масса m_H^* достаточно мала, иначе для достижения необходимого расщепления уровней потребовалось бы невероятно большое магнитное поле. Это означает, что обычно можно исследовать только малые «карманы» электронов или дырок, близкие к границам зоны Бриллюэна. Далее, фиг. 165 может ввести в заблуждение, если поверхность

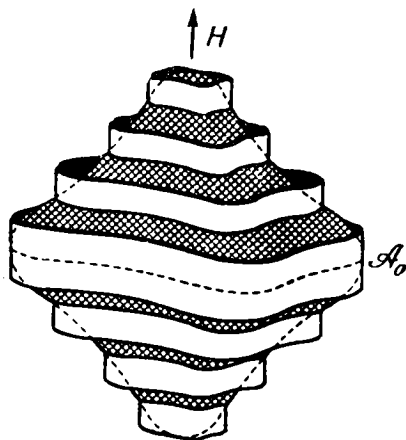


Ф и г. 165. Роль квантования.

- а) $\hbar\omega_H \ll kT$; б) $\hbar\omega_H > kT$, уровень Ферми лежит между разрешенными уровнями;
 в) $\hbar\omega_H > kT$, уровень Ферми близок к разрешенному.

Ферми несферична так как в этом случае частота ω_H может быть различной для разных поперечных сечений. Следует нарисовать другую диаграмму (фиг. 166), на которой волновые векторы для одного и того же значения p , но разных значений k_z , непрерывно изменяясь, образуют трубку. Сравнение выражений (12.7.4), (12.7.6) и (12.8.1) показывает, что каждая такая трубка должна иметь постоянное сечение в плоскости, перпендикулярной к вектору $\mathbf{H}$, равное

$$\mathcal{A} = \frac{2\pi(p + \alpha)eH}{\hbar c}. \quad (12.8.5)$$



Ф и г. 166. Трубки постоянного магнитного квантового числа.

Поверхность каждой трубки, так сказать, притягивает к себе все состояния, которые были бы равномерно разбросаны в отсутствие внешнего поля. По мере увеличения поля трубки расширяются. Точки, где разрешенные уровни как раз совпадают (скажем) с уровнем Ферми, движутся через поверхность. Число их остается постоянным, и ничего особенного не может произойти, исключая случай, когда сечение достигает максимума или минимума. При этом трубка может отделиться от поверхности, что приведет к неожиданному скачку проводимости

или диамагнитной восприимчивости. Другими словами, период осцилляции равен

$$\Delta\left(\frac{1}{H}\right) = \frac{2\pi e}{\hbar c \mathcal{A}_0}, \quad (12.8.6)$$

где $\mathcal{A}_0$ — площадь экстремального сечения, нормального к $\mathbf{H}$. Это соответствует условию (12.8.4), справедливому для случая системы свободных электронов.

Более жесткие условия возникают, если $\hbar\omega_H \sim \mathcal{E}_F$, так что все электроны находятся на самом нижнем магнитном уровне. Согласно Ципейке [640], это приводит к магнетосопротивлению, пропорциональному H , но только в огромных полях, порядка 10^8 гаусс.

ЛИТЕРАТУРА

1. A bel è s B., Meiboom S., Phys. Rev., **101**, 544 (1956).
2. A bel è s F., Compt. Rend., **237**, 796 (1953).
3. A b r a h a m s E., Phys. Rev., **95**, 839 (1954).
4. A d a m s E. N., Phys. Rev., **85**, 41 (1952).
5. A d a m s E. N., Journ. Chem. Phys., **21**, 2013 (1953).
6. A d a m s E. N., Phys. Rev., **96**, 803 (1954).
7. A d a m s E. N., Phys. Rev., **98**, 947, 1130 (1955).
8. A d a m s E. N., A r g y r e s P. N., Phys. Rev., **102**, 605 (1956).
9. А х н е з е р А., П о м е р а н ч у к И., Journ. of Phys. (СССР), **8**, 216 (1944).
10. A l l c o c k G. R., Adv. Phys., **5**, 412 (1956).
11. A n d r e w E. R., Proc. Phys. Soc., **A62**, 77 (1949).
12. A p p l e y a r d E. T. S., L o v e l l A. C. B., Proc. Roy. Soc., **A158**, 718 (1937).
13. A r g y r e s P. N., Journ. Phys. Chem. Solids, **4**, 19 (1958).
14. A r g y r e s P. N., A d a m s E. N., Phys. Rev., **104**, 900 (1956).
15. A r i y a m a K., Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. (Tokyo), **34**, 344 (1938).
16. А з б е л ь М. Я., ДАН СССР, **99**, 519 (1954).
17. А з б е л ь М. Я., К а н е р Е. А., ЖЭТФ, **29**, 876 (1955).
18. B a b e r W. G., Proc. Roy. Soc., **A158**, 383 (1937).
19. B a b i s k i n J., S i e b e n m a n n P. G., Phys. Rev., **107**, 1249 (1957).
20. B a i l y n M., Phys. Rev., **112**, 158 (1958).
21. B a r d e e n J., Phys. Rev., **52**, 688 (1937).
22. B a r d e e n J., Journ. Chem. Phys., **6**, 367 (1938).
23. B a r d e e n J., P i n e s D., Phys. Rev., **99**, 1140 (1955).
24. B a r d e e n J., S h o c k l e y W., Phys. Rev., **80**, 72 (1950).
25. B a r n e s R. B., B r a t t a i n R. R., S e i t z F., Phys. Rev., **48**, 582 (1935).
26. B a r r o n T. H. K., Phil. Mag., **46**, 20 (1955).
27. B a r r o n T. H. K., D o m b C., Proc. Roy. Soc., **A227**, 447 (1955).
28. B a t c h e l d e r F. W., R a e u c h l e R. F., Phys. Rev., **105**, 59 (1957).
29. B a u e r E., Phys. Rev., **92**, 58 (1953).
30. B e l l D. G., H e n s m a n R., J e n k i n s D. P., P i n c h e r l e L., Proc. Phys. Soc., **A67**, 562 (1954).
31. B e l l D. G., H u m D. M., P i n c h e r l e L., S c i a m a D. W., W o o d w a r d P. M., Proc. Roy. Soc., **A217**, 71 (1953).
32. B e n e d e k G. B., P a u l W., B r o o k s H., Phys. Rev., **100**, 1129 (1955).
33. B e r g e n l i d U., H i l l R. W., W e b b F. J., W i l k s J., Phil. Mag., **45**, 851 (1954).
34. B e r m a n R., Phys. Rev., **76**, 315 (1949).
35. B e r m a n R., Phil. Mag., **42**, 642 (1951).
36. B e r m a n R., Proc. Phys. Soc., **A65**, 1029 (1952).
37. B e r m a n R., Zs. Phys. Chem. (Neue Folge), **16**, 10 (1958).
38. B e r m a n R., F o s t e r E. L., R o s e n b e r g H. M., Rep. Conf. Defects in Cryst. Solids (Phys. Soc. London), 1955, p. 321.
39. B e r m a n R., F o s t e r E. L., Z i m a n J. M., Proc. Roy. Soc., **A231**, 130 (1955).

40. Berman R., Foster E. L., Ziman J. M., Proc. Roy. Soc., A237, 344 (1956).
41. Berman R., MacDonald D. K. C., Proc. Roy. Soc., A211, 122 (1952).
42. Berman R., Nettley P. T., Spencer A. N., Stevenson R. W. H., Sheard F. W., Ziman J. M., Proc. Roy. Soc., (1959).
43. Berman R., Simon F. E., Klemens P. G., Fry T. M., Nature, 166, 864 (1950).
44. Berman R., Simon F. E., Ziman J. M., Proc. Roy. Soc., A220, 171 (1953).
45. Berman S., Callaway J., Woods R. D., Phys. Rev., 101, 1467 (1956).
46. Bhagavantam S., Suryanarayana D., Nature, 160, 750 (1947).
47. Bhagavantam S., Suryanarayana D., Acta Cryst., 2, 21 (1949).
48. Bhatia A. B., Phys. Rev., 95, 914 (1954).
49. Bhatia A. B., Phys. Rev., 97, 363 (1955).
50. Bhatia A. B., Horton G. K., Phys. Rev., 98, 1715 (1955).
51. Bijl D., Physica, 14, 684 (1949).
52. Bijl D., Pullan H., Phil. Mag., 45, 290 (1954).
53. Bijl D., Pullan H., Physica, 21, 285 (1955).
54. Birch F., Journ. Appl. Phys., 8, 129 (1937).
55. Birch F., Phys. Rev., 71, 809 (194).
56. Blackman M., Zs. f. Phys., 86, 421 (1933).
57. Blackman M., Proc. Roy. Soc., A148, 365, 384; A149, 117 (1935).
58. Blackman M., Phil. Mag., 19, 989 (1935).
59. Blackman M., Phil. Trans. A236, 103 (1936).
60. Blackman M., Proc. Roy. Soc., A159, 416 (1937); Proc. Cambr. Phil. Soc., 33, 94 (1937).
61. Blackman M., Proc. Phys. Soc., A64, 681 (1951).
62. Blackman M., Handbuch der Physik, Bd. 7/1, 1955, S. 325.
63. Blatt F. J., Phys. Rev., 99, 1708; 100, 666; 103, 1905 (1955).
64. Blatt F. J., Solid State Physics, 4, 199 (1957).
65. Blatt F. J., Phys. Rev., 108, 285 (1957).
66. Blatt F. J., Journ. Phys. Chem. Solids, 1, 262 (1957).
67. Blewitt T. H., Coltman R. R., Redman J. K., Phys. Rev., 93, 891 (1954).
68. Blewitt T. H., Coltman R. R., Redman J. K., Rep. Conf. Defects in Cryst. Solids (Phys. Soc. London), 1955, p. 369.
69. Bloch F., Zs. f. Phys., 52, 555 (1928).
70. Bloch F., Zs. f. Phys., 59, 208 (1930).
71. Boas W., Mackenzie J. K., Progr. Metal. Phys., 2, 90 (1950).
72. Bohm D., Pines D., Phys. Rev., 82, 625 (1951).
73. Bohm D., Pines D., Phys. Rev., 85, 338 (1952).
74. Bohm D., Pines D., Phys. Rev., 92, 609 (1953).
75. Bömmel H. E., Phys. Rev., 96, 220 (1954).
76. Born M., Proc. Cambr. Phil. Soc., 39, 101 (1943).
77. Born M., Blackman M., Zs. f. Phys., 82, 551 (1933).
78. Born M., Huang K., Dynamical Theory of Crystal Lattices, Oxford, 1954.
(См. перевод: Борн Макс и Хуань Кунь, Динамическая теория кристаллических решеток, ИЛ, 1958.)
79. Born M., Kármán T., Phys. Zs., 13, 297 (1912).
80. Born M., Kármán T., Phys. Zs., 14, 15 (1913).
81. Born M., Oppenheimer J. R., Ann. d. Phys., (4) 84, 457 (1927).
82. Боровик С., ДАН СССР, 69, 767 (1949).
83. Bowers W. A., Rosenstock H. B., Journ. Chem. Phys., 18, 1056 (1950).
84. Bramley E. N., Proc. Roy. Soc., A225, 515 (1954).
85. Breckenridge R. G., Hosler W. R., Phys. Rev., 91, 793 (1953).

86. Brennan R. O., Journ. Chem. Phys., 20, 40 (1952).
87. Bridgman P. W., The Physics of High Pressure, London, 1952.
88. Brillouin L., Parodi M., Propagation des ondes dans les milieux périodiques, Paris, 1956, p. 126. (См. перевод: Бриллюэн Л. и Пароди М., Распространение волн в периодических структурах, ИЛ, 1959.)
89. Brockhouse B. N., Stewart A. T., Phys. Rev., 100, 756 (1955).
90. Brockhouse B. N., Stewart A. T., Rev. Mod. Phys., 30, 236 (1958).
91. Brooks H., Phys. Rev., 91, 1027 (1953).
92. Brooks H., Adv. Electr., 7, 85 (1955).
93. Broom T., Proc. Phys. Soc., B65, 871 (1952).
94. Broom T., Adv. Phys., 3, 26 (1954).
95. Brown F. C., Phys. Rev., 97, 355 (1955).
96. Busch G., Schneider M., Physica, 20, 1084 (1954).
97. Callaway J., Phys. Rev., 97, 933 (1955).
98. Callaway J., Phys. Rev., 99, 500 (1955).
99. Callaway J., Phys. Rev., 103, 1219 (1956).
100. Carruthers J. A., Geballe T. H., Rosenberg H. M., Ziman J. M., Proc. Roy. Soc., A238, 502 (1957).
101. Casimir H. B. G., Physica, 5, 495 (1938).
102. Chambers R. G., Proc. Roy. Soc., A202, 378 (1950).
103. Chambers R. G., Proc. Roy. Soc., A215, 481 (1952).
104. Chambers R. G., Proc. Phys. Soc., A65, 903 (1952).
105. Chambers R. G., Proc. Phys. Soc., A65, 458 (1952).
106. Chambers R. G., Canad. Journ. Phys., 34, 1395 (1956).
107. Chambers R. G., Proc. Roy. Soc., A238, 344 (1956).
108. Chester G. V., Houghton A., Proc. Phys. Soc., 73, 609 (1959).
109. Chodorow M. I., Manning M. F., Phys. Rev., 52, 731 (1937).
110. Cohen M. H., Barrett C. S., Phys. Rev., 95, 1094 (1954).
111. Cohen M. H., Heine V., Adv. Phys., 7, 395 (1958).
112. Cole H., Journ. Appl. Phys., 24, 482 (1953).
113. Cole H., Warren B. E., Journ. Appl. Phys., 23, 335 (1952).
114. Coles B. R., Proc. Phys. Soc., B65, 221 (1951).
115. Conwell E., Proc. IRE, 40, 1327 (1952).
116. Conwell E., Weisskopf V., Phys. Rev., 77, 388 (1950).
117. Conybeare J. G. G., Proc. Phys. Soc., 49, 29 (1937).
118. Cottrell A. H., Dislocations and Plastic Flow in Crystals, Oxford, 1953. (См. перевод: Коттрелл А., Дислокации и пластическое течение в кристаллах, Металлургиядат, 1958.)
119. Coulson C. A., Nature, 159, 265 (1947).
120. Coulson C. A., Taylor R., Proc. Phys. Soc., A65, 815 (1952).
121. Crittenden E. C., Hoffman R. W., Journ. Phys. Rad., 17, 220 (1956).
122. Curien H., Acta Cryst., 5, 393 (1952).
123. Daniels W. B., Smith C. S., Phys. Rev., 111, 713 (1958).
124. Dank M., Callen H. B., Phys. Rev., 86, 622 (1952).
125. Davis L., Phys. Rev., 56, 93 (1939).
126. Debye P., Ann. d. Phys., 39, 789 (1912).
127. Debye P., Vorträge über die kinetische Theorie der Materie und der Electrization, Berlin, 1914.
128. Debye P., Hückel E., Phys. Zs., 24, 185 (1923).
129. Debye P. P., Conwell E. M., Phys. Rev., 93, 693 (1954).
130. De Sorbo W., Tyler W. W., Journ. Chem. Phys., 21, 1660 (1953).
131. Девяткова Е. Д., Стилбаха Л. С., ЖТФ, 22, 968 (1952).
132. Dexter D. L., Phys. Rev., 87, 768 (1952).
133. Dexter D. L., Phys. Rev., 85, 936; 86, 770 (1952).
134. Dexter R. N., Lax B., Phys. Rev., 100, 1216 (1955).

135. Dingle R. B., Proc. Roy. Soc., A201, 545 (1950).
136. Dingle R. B., Physica, 19, 311 (1953).
137. Domb C., Salter L., Phil. Mag., 43, 1083 (1952).
138. Donovan B., Nature, 168, 836 (1951).
139. Donovan B., Phil. Mag., 43, 868 (1952).
140. Druyvesteyn M. J., Manintveld J. A., Nature, 168, 868 (1951).
141. Dugdale J. S., MacDonald D.K.C., Phys. Rev., 89, 832 (1953).
142. Dugdale J. S., MacDonald D.K.C., Phys. Rev., 98, 1751 (1955).
143. Dumke W. P., Phys. Rev., 101, 531 (1956).
144. Динаев Я. А., Маслаковец Я. П., ЖЭТФ, 17, 901 (194).
145. Durand M., Phys. Rev., 50, 449 (1936).
146. Dyson F. J., Phys. Rev., 92, 1331 (1953).
147. Einstein A., Ann. d. Phys., (4) 22, 180, 800 (1907).
148. Elliott R. J., Phys. Rev., 96, 266 (1954).
149. Elliott R. J., Phys. Rev., 94, 564 (1954).
150. Engelhard E., Ann. d. Phys., (5) 17, 501 (1933).
151. Engiman R., Sondheimer E. H., Proc. Phys. Soc., B69, 449 (1956).
152. Enz C., Helv. Phys. Acta, 27, 199 (1954); Physica, 20, 983 (1954).
153. Erginsoy C., Phys. Rev., 79, 1013 (1950).
154. Eshelby J. D., Proc. Roy. Soc., A197, 396 (1949).
155. Estermann I., Zimmermann J. E., Journ. Appl. Phys., 23, 578 (1952).
156. Eucken A., Ann. d. Phys., (4) 34, 185 (1911); Phys. Zs., 12, 1005 (1911).
157. Eucken A., Kuhn G., Zs. Phys. Chem., 134, 193 (1928).
158. Eucken A., Schröder E., Ann. d. Phys., (5) 36, 609 (1939).
159. Ewing D. H., Seitz F., Phys. Rev., 50, 760 (1936).
160. de Faget de Casteljau P., Friedel J., Journ. Phys. Rad., 17, 27 (1956).
161. Fan H. Y., Solid State Physics, 1, 283 (1955).
162. Fawcett E., Proc. Roy. Soc., A232, 519 (1955).
163. Фейнберг Е. Л., Phys. Zs. d. USSR, 8, 416 (1936).
164. Fejer J. A., Proc. Roy. Soc., A220, 455 (1953).
165. Fermi E., Zs. f. Phys., 48, 73 (1928).
166. Feuer P., Phys. Rev., 88, 92 (1952).
167. Fieschi R., Nuovo Cimento, Suppl., [10] 1, 1; 2, 1168 (1955).
168. Fine P. C., Phys. Rev., 56, 355 (1939).
169. Fletcher G. C., Proc. Phys. Soc., A65, 192 (1952).
170. Fletcher G. C., Wohlfarth E. P., Phil. Mag., 42, 106 (1951).
171. Foldy L. L., Phys. Rev., 60, 64 (1941).
172. Försterling K., Zs. f. Phys., 3, 9 (1920); Ann. d. Phys., (4) 61, 549 (1920).
173. Försterling K., Zs. f. Phys., 8, 251 (1922).
174. Frederikse H.P.R., Phys. Rev., 92, 248 (1953).
175. Frenkel J., Wave Mechanics Elementary Theory, 1st ed., Oxford, 1932, p. 265.
176. Friedel J., Phil. Mag., 43, 153 (1952).
177. Friedel J., Journ. Phys. Rad., 14, 561 (1953).
178. Friedel J., Adv. Phys., 3, 446 (1954).
179. Friedel J., Ann. d. Phys., 9, 158 (1954).
180. Friedel J., Canad. Journ. Phys., 34, 1190 (1956).
181. Fröhlich H., Theory of Dielectrics, Oxford, 1949. (См. перевод: Ф р ё л и х Г., Теория диэлектриков, ИЛ, 1960.)
182. Fröhlich H., Adv. Phys., 3, 325 (1954).
183. Fröhlich H., Heitler W., Proc. Roy. Soc., A155, 640 (1936).
184. Fröhlich H., Kittel C., Physica, 20, 1086 (1954).
185. Fröhlich H., Mott N. F., Proc. Roy. Soc., A171, 496 (1939).
186. Fröhlich H., Pelzer H., Proc. Phys. Soc., A68, 525 (1955).
187. Fuchs K., Proc. Roy. Soc., A151, 585 (1935).

188. Fuchs K., Proc. Roy. Soc., A153, 622; 157, 444 (1936).
189. Fuchs K., Proc. Cambr. Phil. Soc., 34, 100 (1938).
190. Fumi F. G., Phys. Rev., 83, 12 4 (1951).
191. Fumi F. G., Phys. Rev., 86, 561 (1952).
192. Fürth R., Proc. Roy. Soc., A183, 87 (1944).
193. Ganzhorn K., Zs. Naturforsch., 7a, 291 (1952).
194. Ganzhorn K., Zs. Naturforsch., 8a, 330 (1953).
195. García-Moliner F., Proc. Roy. Soc., A249, 73 (1958).
196. García-Moliner F., Proc. Phys. Soc., 72, 996 (1958).
197. García-Moliner F., Phil. Mag., 3, 20 (1958).
198. García-Moliner F., Simons S., Proc. Cambr. Phil. Soc., 53, 848 (1957).
199. Garfunkel M. P., Dunnington F. G., Serin B., Phys. Rev., 79, 211 (A) (1950).
200. Garrett C. G. B., Phil. Mag., 41, 621 (1950).
201. Geballe T. H., Hull G. W., Conf. de Phys. des basses Temps. (Paris), No. 86, 1955.
202. Gerritsen A. N., Physica, 19, 61 (1953).
203. Gerritsen A. N., Handbuch der Physik, Bd. 19, 1956, S. 137.
204. Gerritsen A. N., Linde J. O., Physica, 18, 877 (1952).
205. Gerritsen A. N., van der Star P., Physica, 9, 503 (1942).
206. Giaque W. F., Stout J. W., Journ. Am. Chem. Soc., 60, 388 (1938).
207. Giaque W. F., Stout J. W., Clark C. W., Phys. Rev., 51, 1108 (1937).
208. Gibson J. B., Keller J. M., Phys. Rev., 105, 476 (1957).
209. Gold A. V., Phil. Trans., A251, 85 (1958).
210. Gombás P., Zs. f. Phys., 111, 195 (1938).
211. Gombás P., Zs. f. Phys., 113, 150 (1939).
212. Goodman B., Phys. Rev., 110, 888 (1958).
213. Gorin E., Phys. Zs. d. USSR, 9, 328 (1936).
214. Gorter C. J., Physica, 5, 483 (1938).
215. Gorter C. J., van den Berg G. J., de Nobel J., Canad. Journ. Phys., 34, 1281 (1956).
216. Gow M. M., Proc. Cambr. Phil. Soc., 40, 151 (1944).
217. Greene J. B., Manning M. F., Phys. Rev., 63, 203 (1943).
218. de Groot S. R., Thermodynamics of Irreversible Processes, Amsterdam, 1951. (См. перевод: Де Гроот, Термодинамика необратимых процессов, М., 1956.)
219. Grüneisen E., Ann. d. Phys., (4) 39, 25 (1912).
220. Grüneisen E., Handbuch der Physik, Bd. 10, 1926, S. 21.
221. Grüneisen E., Ann. d. Phys., (5) 16, 530 (1933).
222. Grüneisen E., Ann. d. Phys., (5) 40, 543 (1941).
223. Grüneisen E., Rausch K., Weiss K., Ann. d. Phys., (6) 7, 1 (1950).
224. Grüneisen E., Reddemann H., Ann. d. Phys., (5) 20, 843 (1934).
225. Gunnerson E. M., Phil. Trans., A249, 299 (195).
226. Гуревич Л., Journ. of Phys. (CCCP), 9, 4 (1945).
227. Гуревич Л., Journ. of Phys. (CCCP), 10, 67 (1946).
228. Gurney R. W., Phys. Rev., 88, 465 (1952).
229. de Haas W. J., Biermasz T., Physica, 5, 47 (1938).
230. de Haas W. J., de Boer J. H., Physica, 1, 609 (1934).
231. de Haas W. J., de Boer J. H., van den Berg G. J., Physica, 1, 1115 (1934).
232. de Haas W. J., Gerritsen A. N., Capel W. H., Physica, 3, 1143 (1936).
233. Hall G. G., Phil. Mag., 43, 338 (1952).
234. Hall G. G., Phys. Rev., 90, 31. (1953).

235. Hall G. G., Proc. Phys. Soc., A66, 1162 (1953).
236. Ham F. S., Solid State Physics, 1, 127 (1955).
237. Hanna I. I., Sondheimer E. H., Proc. Roy. Soc., A239, 247 (1957).
238. Harrison W. A., Phys. Rev., 104, 1281 (1956).
239. Haynes J. R., Shockley W., Phys. Rev., 82, 935 (1951).
240. Hearmon R. F. S., Acta Cryst., 6, 331 (1953).
241. Hearmon R. F. S., Adv. Phys., 5, 323 (1956).
242. Heine V., Proc. Phys. Soc., A69, 513 (1956).
243. Heine V., Proc. Roy. Soc., A240, 340, 354, 363 (1957).
244. Herman F., Phys. Rev., 88, 1210 (1952).
245. Herman F., Physica, 20, 801 (1954); Phys. Rev., 93, 1214 (1954).
246. Herman F., Rev. Mod. Phys., 30, 102 (1958).
247. Herman F., Callaway J., Phys. Rev., 89, 518 (1953).
248. Herpin A., Ann. de Phys., 7, 91 (1952).
249. Herring C., Phys. Rev., 57, 1169 (1940).
250. Herring C., Phys. Rev., 82, 282 (1951).
251. Herring C., Structure and Properties of Solid Surfaces, Chicago, 1953, p. 117.
252. Herring C., Phys. Rev., 95, 954 (1954).
253. Herring C., Phys. Rev., 96, 1163 (1954).
254. Herring C., Bell. Syst. Techn. Journ., 34, 237 (1955).
255. Herring C., Hill A. G., Phys. Rev., 58, 132 (1940).
256. Herring C., Vogt E., Phys. Rev., 101, 944 (1956).
257. Hewish A., Proc. Roy. Soc., A209, 81 (1951).
258. Hobson J. P., Nierenburg W. A., Phys. Rev., 89, 662 (1953).
259. Holmes D. K., Phys. Rev., 87, 782 (1952).
260. Honnefelder K., Zs. Phys. Chem., B21, 53 (1933).
261. Hopf L., Lechner G., Verh. d. Deutsch. Phys. Ges., 16, 643 (1914).
262. Houston W. V., Phys. Rev., 34, 279 (1929).
263. Houston W. V., Rev. Mod. Phys., 20, 161 (1948).
264. Houston W. V., Phys. Rev., 88, 1321 (1952).
265. Howarth D. J., Proc. Roy. Soc., A220, 513 (1953).
266. Howarth D. J., Phys. Rev., 99, 469 (1955).
267. Howarth D. J., Jones H., Proc. Phys. Soc., A65, 355 (1952).
268. Howarth D. J., Sondheimer E. H., Proc. Roy. Soc., A219, 53 (1953).
269. Hsieh Y. C., Journ. Chem. Phys., 22, 306 (1954).
270. Huang K., Proc. Phys. Soc., 60, 161 (1948).
271. Hubbard J., Proc. Phys. Soc., A67, 1058 (1954).
272. Hubbard J., Proc. Phys. Soc., A68, 441 (1955).
273. Hughes D. S., Kelly J. L., Phys. Rev., 92, 1145 (1954).
274. Hulm J. K., Proc. Roy. Soc., A204, 98 (1950).
275. Hulm J. K., Proc. Phys. Soc., B64, 207 (1951).
276. Hund F., Zs. techn. Phys., 16, 494 (1935); Phys. Zs., 36, 888 (1935).
277. Hunter S. C., Nabarro F. R. N., Proc. Roy. Soc., A220, 542 (1953).
278. Hylleraas E. A., Zs. f. Phys., 63, 771 (1930).
279. Иоффе А. Ф., ДАН СССР, 87, 369 (1952).
280. Иоффе А. Ф., Canad. Journ. Phys., 34, 1342 (1956).
281. Iona M., Phys. Rev., 60, 822 (1941).
282. Jacobsen E. H., Phys. Rev., 97, 654 (1955).
283. Jahn H. A., Acta Cryst., 2, 30 (1949).
284. Jahnke E., Emde F., Tables of Functions, 4th ed, New York, 1945, p. 269.
(См. перевод: Янке Е. и Эмде Ф., Таблицы функций, М.— Л., 1948.)
285. Jan J. P., Solid State Physics, 5, 1 (1957).
286. Jenkins D. P., Physica, 20, 967 (1954).
287. Jenkins D. P., Pincherle L., Phil. Mag., 45, 93 (1954).
288. Johansson C. H., Linde J. O., Ann. d. Phys., (5) 25, 1 (1936).

289. Johnson V. A., Progr. in Semiconductors, 1, 65 (1956).
290. Johnson V. A., Lark-Horovitz K., Phys. Rev., 82, 977 (1951).
291. Johnson V. A., Lark-Horovitz K., Phys. Rev., 92, 226 (1953).
292. Johnston D. F., Proc. Roy. Soc., A227, 349 (1955).
293. Johnston D. F., Proc. Roy. Soc., A237, 48 (1956).
294. Jones F. W., Sykes C., Proc. Roy. Soc., A166, 376 (1938).
295. Jones H., Proc. Roy. Soc., A155, 653 (1936).
296. Jones H., Proc. Phys. Soc., 49, 250 (193).
297. Jones H., Phil. Mag., 41, 663 (1950).
298. Jones H., Phys. Rev., 81, 149 (1951).
299. Jones H., Phys. Rev., 94, 1072 (1954).
300. Jones H., Proc. Phys. Soc., A68, 1191 (1955).
301. Jones H., Handbuch der Physik, Bd. 19, 1956, S. 227.
302. Jones H., Mott N. F., Proc. Roy. Soc., A162, 49 (1937).
303. Jones H., Mott N. F., Skinner H. B. W., Phys. Rev., 45, 379 (1934).
304. Jones H., Zener C., Proc. Roy. Soc., A144, 101 (1934).
305. Jones H., Zener C., Proc. Roy. Soc., A145, 268 (1934).
306. Jongenburger P., Phys. Rev., 90, 710 (1953).
307. Jongenburger P., Nature, 175, 545 (1955).
308. Joynson R. E., Phys. Rev., 94, 851 (1954).
309. Justi E., Phys. Zs., 41, 486, 563 (1940).
310. Justi E., Kohler M., Lautz G., Zs. Naturforsch., 6a, 456 (1951).
311. Justi E., Kramer J., Phys. Zs., 41, 105 (1940).
312. Justi E., Scheffers H., Metallwirtsch., 17, 1359 (1938).
313. Каранов М. И., Азбель М. Я., ЖЭТФ, 27, 762 (1954).
314. Каранов М. И., Азбель М. Я., ДАН СССР, 102, 49 (1955).
315. Kambe K., Phys. Rev., 99, 419 (1955).
316. Капица П. Л., Proc. Roy. Soc., A123, 292 (1929).
317. Karplus R., Luttinger J. M., Phys. Rev., 95, 1154 (1954).
318. Karweil J., Schaeffer K., Ann. d. Phys., (5) 36, 567 (1939).
319. Keesom W. H., Physica, 11, 339 (1944).
320. Keesom P. H., Pearlman N., Handbuch der Physik, Bd. 14, 1956, S. 282. (См. перевод в сборнике «Физика низких температур», ИЛ, 1959.)
321. Kellermann E. W., Phil. Trans, A238, 513 (1940).
322. Kellermann E. W., Proc. Roy. Soc., A178, 17 (1941).
323. Kelly F. M., Canad. Journ. Phys., 32, 81 (1954).
324. Kelly F. M., MacDonald D. K. C., Canad. Journ. Phys., 31, 147 (1953).
325. Kelvin, Proc. Roy. Soc. Edin., 3, 255 (1854).
326. Kemp W. R. G., Klemens P. G., Sreedhar A. K., White G. K., Proc. Phys. Soc., A67, 728 (1954).
327. Kemp W. R. G., Klemens P. G., Sreedhar A. K., White G. K., Proc. Roy. Soc., A233, 41 (1956).
328. Халатников И. М., ЖЭТФ, 20, 243 (1950).
329. Kimball G. E., Journ. Chem. Phys., 3, 560 (1935).
330. Kittel C., Phys. Rev., 75, 972 (1949).
331. Kittel C., Physica, 20, 829 (1954).
332. Kittel C., Acta Metal., 3, 295 (1955).
333. Kittel C., Mitchell A. H., Phys. Rev., 96, 1488 (1954). (См. перевод в сборнике «Проблемы физики полупроводников», ИЛ, 1957.)
334. Klemens P. G., Proc. Roy. Soc., A208, 108 (1951).
335. Klemens P. G., Phys. Rev., 86, 1055 (1952).
336. Klemens P. G., Aust. Journ. Phys., 6, 405 (1953).
337. Klemens P. G., Aust. Journ. Phys., 7, 57 (1954).
338. Klemens P. G., Aust. Journ. Phys., 7, 64 (1954).
339. Klemens P. G., Proc. Phys. Soc., A68, 1113 (1955).

340. K l e m e n s P. G., Handbuch der Physik, Bd. 14, 1956, S. 198. (См. перевод в сборнике «Физика низких температур», ИЛ, 1959.)
341. K l e m e n s P. G., Canad. Journ. Phys., 34, 1212 (1956).
342. K l e m e n s P. G., Proc. Phys. Soc., A70, 833 (1957).
343. K l e m e n s P. G., Solid State Physics, 7, 1 (1958).
344. K n u d s e n M., Ann. d. Phys., (4) 28, 75 (1909).
345. K o e h l e r J. S., Phys. Rev., 60, 397 (1941).
346. K o e h l e r J. S. Phys. Rev., 75, 106 (1949).
347. K o e n i g s b e r g E., Phys. Rev., 91, 8 (1953).
348. K o h l e r M., Ann. d. Phys., (5) 32, 211 (1938).
349. K o h l e r M., Ann. d. Phys., (5) 40, 601 (1941).
350. K o b l e r M., Zs. f. Phys., 124, 772 (1948).
351. K o b l e r M., Zs. f. Phys., 125, 679 (1949).
352. K o h l e r M., Zs. f. Phys., 126, 495 (1949).
353. K o h l e r M., Naturwiss., 36, 186 (1949).
354. K o h l e r M., Ann. d. Phys., (6) 5, 181; 6, 18 (1949).
355. K o h n W., Phys. Rev., 87, 42 (1952).
356. K o h n W., L u t t i n g e r J. M., Phys. Rev., 108, 590 (1957).
357. K o h n W., L u t t i n g e r J. M., Phys. Rev., 109, 1892 (1958).
358. K o h n W., R o s t o k e r N., Phys. Rev., 94, 1111 (1954).
359. K o k J. A., Physika, 1, 1103 (1934).
360. K o m a t s u K., Journ. Phys. Soc. Japan, 10, 346 (1955).
361. K o m a t s u K., N a g a m i y a T., Journ. Phys. Soc. Japan, 6, 438 (1951).
362. K o r r i n g a J., Physica, 13, 392 (1947).
363. K o r r i n g a J., Canad. Journ. Phys., 34, 1290 (1956).
364. K o r r i n g a J., G e r r i t s e n A. N., Physica, 19, 457 (1953).
365. K o s t e r G. F., Phys. Rev., 89, 67 (1953).
366. K o s t e r G. F., Phys. Rev., 98, 901 (1955).
367. K r i s h n a n K. S., R o y S. K., Proc. Roy. Soc., A207, 447 (1951).
368. K r i s h n a n K. S., R o y S. K., Proc. Roy. Soc., A210, 481 (1952).
369. K r o l l W., Zs. f. Phys., 80, 50; 81, 425 (1933).
370. K r u m h a n s l J., B r o o k s H., Journ. Chem. Phys., 21, 1663 (1953).
371. K r u t t e r H. M., Phys. Rev., 48, 664 (1935).
372. K u b o R., Journ. Phys. Soc. Japan, 12, 570 (1957).
373. K u c z y n s k i G. C., Phys. Rev., 94, 61 (1954).
374. K u h n T. S., V a n V l e e k J. H., Phys. Rev., 79, 382, 515 (1950).
375. K u r t i N., R o l l i n B. V., S i m o n F. E., Physica, 3, 266 (1936).
376. v o n d e r L a g e F., B e t h e H., Phys. Rev., 71, 612 (1947).
377. Ландау Л. Д., Халатников И. М., ЖЭТФ, 19, 637, 709 (1949).
378. Ландау Л. Д., Румер Г., Phys. Zs. d. USSR, 11, 18 (1937).
379. L a n d a u e r R., Phys. Rev., 82, 520 (1951).
380. L a n d o l t - B ö r n s t e i n, Physikalisch-Chemische Tabellen, 5th ed., Berlin, 192, S. 207.
381. L a n d s h o f f R., Zs. f. Phys., 102, 201 (1936).
382. d e L a u n a y J., Journ. Chem. Phys., 21, 1975 (1953).
383. d e L a u n a y J., Journ. Chem. Phys., 22, 166 (1954).
384. d e L a u n a y J., Solid State Physics, 2, 219 (1956).
385. L a w s o n A. W., Progr. Metal Phys., 6, 1 (1956).
386. L a x B., Rev. Mod. Phys., 30, 122 (1958).
387. L a x B., B u t t o n K. J., Z e i g e r H. J., R o t h L. M., Phys. Rev. 102, 15 (1956).
388. Лазарев П. П., Накимович, Парфенова, ЖЭТФ, 9, 1169 (1939).
389. L a z a r u s D., Phys. Rev., 76, 545 (1949).
390. L e i b f r i e d G., Handbuch der Physik, Bd. 7/1, 1955, S. 104.

391. Leibfried G., Brenig W., Zs. f. Phys., 134, 451 (1953).
392. Leibfried G., Schlömann E., Nachr. Gött. Akad., 2a, 71 (1954).
393. Leigh R. S., Phil. Mag., 42, 139, 876 (1951).
394. Leighton R. B., Rev. Mod. Phys., 20, 165 (1948).
395. Lewis H. W., Solid State Physics, 7, 353 (1958).
396. Ли́фшиц И. М., Nuovo Cimento, 3, 16 (1956).
397. Ли́фшиц И. М., ЖЭТФ, 30, 814 (1956).
398. Ли́фшиц И. М., Я., Journ. Phys. Chem. Solids, 4, 11 (1958).
399. Ли́фшиц И. М., Азбель М. Я., Каганов М. И., ЖЭТФ, 31, 63 (1956).
400. Ли́фшиц И. М., Косевич А. М., ЖЭТФ, 29, 30 (1955).
401. Ли́фшиц И. М., Косевич А. М., Journ. Phys. Chem. Solids, 4, 1 (1958).
402. Linde J. O., Ann. d. Phys., (5), 10, 52 (1931).
403. Linde J. O., Ann. d. Phys., (5) 15, 219 (1932).
404. Lindemann F., Phys. Zs., 11, 609 (1910).
405. Lomer W. M., Proc. Roy. Soc., A227, 330 (1955).
406. London H., Proc. Roy. Soc., A176, 522 (1940).
407. Love A. E. H., The Mathematical Theory of Elasticity, 4th ed., Cambridge, 1927.
408. Lovell A. C. B., Proc. Roy. Soc., A157, 311 (1936).
409. Low F. E., Pines D., Phys. Rev., 98, 414 (1955).
410. Löwdin P. O., Adv. Phys., 5, 1 (1956).
411. Löwdin P. O., Journ. Chem. Phys., 19, 1570, (1951).
412. Lumsden J., Thermodynamics of Alloys, London, 1939.
413. Luttinger J. M., Phys. Rev., 84, 814 (1951).
414. Luttinger J. M., Kohn W., Phys. Rev., 97, 869 (1955). (См. перевод в сборнике «Проблемы физики полупроводников», ИЛ, 1957.)
415. Lyddane R. H., Herzfeld K. F., Phys. Rev., 54, 846 (1938).
416. MacDonald D. K. C., Nature, 163, 637 (1949).
417. MacDonald D. K. C., Proc. Phys. Soc., A63, 290 (1950).
418. MacDonald D. K. C., Phys. Rev., 88, 148 (1952).
419. MacDonald D. K. C., Physica, 20, 996 (1954).
420. MacDonald D. K. C., Handbuch der Physik, Bd. 14, 1956, S. 137. (См. перевод в сборнике «Физика низких температур», ИЛ, 1959.)
421. MacDonald D. K. C., Mendelsohn K., Proc. Roy. Soc., A202, 103, 523 (1950).
422. MacDonald D.K.C., Pearson W. B., Proc. Roy. Soc., A219, 373 (1953).
423. MacDonald D.K.C., Pearson W.B., Phil. Mag., 45, 491 (1954).
424. MacDonald D.K.C., Pearson W.B., Acta Metal., 3, 392, 403 (1955).
425. MacDonald D.K.C., Pearson W.B., Templeton I. M., Proc. Roy. Soc., A248, 107 (1958); Phil. Mag., 3, 91 (1958).
426. MacDonald D.K.C., Sarginson K., Proc. Roy. Soc., A203, 223 (1950).
427. MacDonald D.K.C., Templeton I. M., Phil. Mag., 42, 432 (1951).
428. MacDougall J., Stoner E. C., Phil. Trans., A237, 67 (1938).
429. Mackenzie J. K., Sondheimer E. H., Phys. Rev., 77, 264 (1950).
430. Mackinnon L., Phys. Rev., 98, 1181 (1955).
431. Makinson R. E. B., Proc. Cambr. Phil. Soc., 34, 474 (1938).
432. Maninveld J. A. Nature, 169, 623 (1952).
433. Manning M. F., Phys. Rev., 63, 190 (1943).
434. Manning M. F., Chodorow M. I., Phys. Rev., 56, 787 (1939).
435. Manning M. F., Krutter H. M., Phys. Rev., 51, 761 (1937).
436. Mansfield R., Proc. Phys. Soc., B69, 76 (1956).
437. Mason W. P., Phys. Rev., 97, 557 (1955).
438. Massey H.S.W., Moisewitch B.L., Phys. Rev., 78, 180 (1950).
439. Matthiessen A., Rep. Brit. Ass., 32, 144 (1862).
440. Matyas Z., Phil. Mag., 39, 429 (1948).
441. Matyas Z., Czech. Journ. Phys., 1, 3 (1952).

442. Meiboom S., Ab el è s B., Phys. Rev., 93, 1121; 95, 31 (1954).
443. Meissner W., Handbuch der Exp. Physik, Bd. 11, 1935, S. 338.
444. Meissner W., Voigt B., Ann. d. Phys., (5) 7, 761, 892 (1930).
445. Meixner J., Ann. d. Phys. (5), 38, 609 (1940).
446. Mendelssohn K., Canad. Journ. Phys., 34, 1315 (1956).
447. Middleton A. E., Scanlon W. W., Phys. Rev., 92, 219 (1953).
448. Millman J., Phys. Rev., 47, 286 (1935).
449. Montroll E. W., Journ. Chem. Phys., 10, 218 (1942).
450. Montroll E. W., Journ. Chem. Phys., 11, 481 (1943).
451. Montroll E. W., Journ. Chem. Phys., 15, 575 (1947).
452. Montroll E. W., Peaslee D. C., Journ. Chem. Phys., 12, 98 (1944).
453. Morin F. J., Phys. Rev., 93, 62 (1954).
454. Morin F. J., Maita J. P. Phys. Rev., 96, 28 (1954).
455. Morin F. J., Maita J. P., Phys. Rev., 94, 1525 (1954).
456. Morita A., Sci. Rep. Tôhoku Univ., 33, 92 (1949).
457. Morita A., Sci. Rep. Tôhoku Univ., 33, 144 (1949).
458. Morita A., Horie C., Sci. Rep. Tôhoku Univ., 36, 259 (1952).
459. Morse P. M., Feshbach H., Methods of Theoretical Physics, New York, 1953. (См. перевод: Морс Ф. М. и Фешбах Г., Методы теоретической физики, ИЛ, т. I, 1958; т. II, 1960.)
460. Morse R. W., Phys. Rev., 97, 1716 (1955).
461. Mott N. F., Proc. Phys. Soc., 46, 680 (1934).
462. Mott N. F., Proc. Phys. Soc., 47, 571 (1935).
463. Mott N. F., Proc. Roy. Soc., A153, 699 (1936).
464. Mott N. F., Proc. Cambr. Phil. Soc., 32, 281 (1936).
465. Mott N. F., Proc. Phys. Soc., A62, 416 (1949).
466. Mott N. F., Gurney R. W., Trans. Farad. Soc., 35, 364 (1939).
467. Mott N. F., Jones H., The Theory of the Properties of Metals and Alloys, Oxford, 1936.
468. Mott N. F., Stevens K.W.H., Phil. Mag., 2, 1364 (1957). (См. перевод в сборнике «Проблемы современной физики», ИЛ, вып. 1, 1959.)
469. Mueller R. K., Physica, 20, 1053 (1954).
470. Mullaney J. F., Phys. Rev.; 66, 326 (1944).
471. Murnaghan F. D., Finite Deformation of an Elastic Solid, New York—London, 1951.
472. Muto T., Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. (Tokyo), 30, 99 (1936).
473. Muto T., Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. (Tokyo), 31, 153 (1937).
474. Muto T., Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. (Tokyo), 34, 377 (1938).
475. Muto T., Takagi Y., Solid State Physics, 1, 193 (1955).
476. Naborro F.R.N., Proc. Roy. Soc., A209, 278 (1951).
477. Nagamiya T., Komatsu K., Journ. Chem. Phys., 22, 1457 (1954).
478. Nakajima S., Proc. Int. Conf. Theor. Phys. Tokyo, 1954, p. 916.
479. Nakamura T., Progr. Theor. Phys., 5, 213 (1950).
480. Нахимович Н. М., Journ. of Phys. (CCCP), 5, 141 (1941).
481. Newell G. F., Journ. Chem. Phys., 21, 1877 (1953).
482. Newell G. F., Journ. Chem. Phys., 23, 2431 (1955).
483. Norbury A. L., Trans. Farad. Soc., 16, 570 (1921).
484. Nordheim L., Ann. d. Phys., (5) 9, 607 (1931).
485. Olmer P., Acta Cryst., 1, 57 (1948).
486. Olsen J. L., Rosenberg H. M., Adv. Phys., 2, 28 (1953).
487. Olson R., Rodriguez S., Phys. Rev., 108, 1212 (1957).
488. Overhauser A. W., Phys. Rev., 89, 689 (1953).
489. Overhauser A. W., Gorman R. L., Phys. Rev., 102, 676 (1956).
490. Parmenter R. H., Phys. Rev., 86, 552 (1952).
491. Parmenter R. H., Phys. Rev., 99, 1767 (1955).

492. Parmenter R. H., Phys. Rev., 97 587 (1955).
493. Parzen G., Phys. Rev., 89, 237 (1953).
494. Paul W., Brooks H., Phys. Rev., 94, 1128 (1954).
495. Paul W., Pearson G. L., Phys. Rev., 98, 1755 (1955).
496. Pauli W., Verh. d. Deutsch. Phys. Ges., (3), 6, 10 (1925).
497. Pearson G. L., Bardeen J., Phys. Rev., 75, 865 (1949).
498. Pearson G. L., Herring C., Physica, 20, 975 (1954).
499. Pearson G. L., Read W. T., Morin F. J., Phys. Rev., 93, 666 (1954).
500. Pearson G. L., Suhl H., Phys. Rev., 83, 768 (1951).
501. Pearson W. B., Phil. Mag., 45, 1087 (1954).
502. Pearson W. B., Phil. Mag., 46, 911, 920 (1955).
503. Pearson W. B., Phys. Rev., 97, 666 (1955).
504. Pearson W. B., Canad. Journ. Phys., 34, 1294 (1956).
505. Pearson W. B., Phil. Mag., 4, 622 (1959).
506. Pearson W. B., Rimek D. M., Templeton I. M., Phil. Mag., 4, 612 (19 9).
507. Peierls R., Ann. d. Phys., (5) 3, 1055 (1929).
508. Peierls R., Ann. d. Phys., (5) 4, 121 (1930).
509. Peierls R., Ann. d. Phys., (5) 12, 154 (1932).
510. Peierls R., Helv. Phys. Acta, Suppl., 7, 24 (1934).
511. Peierls R., Zs. f. Phys., 88, 786 (1934).
512. Peierls R., Quantum Theory of Solids, Oxford, 1955. (См. перевод: Пайерлс Р., Квантовая теория твердых тел, ИЛ, 1956.)
513. Пекар С., Journ. of Phys. (СССР), 10, 431 (1946).
514. Peterson E. L., Nordheim L. W., Phys. Rev., 51, 355 (1937).
515. Petritz R. L., Scanlon W. W., Phys. Rev., 97, 1620 (1955).
516. Pincherle L., Physica, 20, 965 (1954).
517. Pines D., Phys. Rev., 92, 626 (1954).
518. Pines D., Solid State Physics, 1, 367 (1955).
519. Pines D., Canad. Journ. Phys., 34, 1379 (1956).
520. Pippard A. B., Proc. Roy. Soc., A191, 370, 385 (1947).
521. Pippard A. B., Adv. Electr., 6, 1 (1954).
522. Pippard A. B., Proc. Roy. Soc., A224, 273 (1954).
523. Pippard A. B., Phil. Mag., 46, 1104 (1955).
524. Pippard A. B., Phil. Trans., A250, 325 (1957).
525. Pippard A. B., Journ. Phys. Chem. Solids, 3, 175 (1957).
526. Померанчук И., Journ. of Phys. (СССР), 4, 259 (1941).
527. Померанчук И., Phys. Rev., 60, 820 (1941).
528. Померанчук И., Journ. of Phys. (СССР), 4, 357 (1941).
529. Померанчук И., Journ. of Phys. (СССР), 6, 237 (1942).
530. Померанчук И., Journ. of Phys. (СССР), 7, 197 (1943).
531. Potter H. H., Proc. Phys. Soc., 49, 671 (1937).
532. Price P. J., Phil. Mag., 46, 1252 (1955).
533. Prince M. B., Phys. Rev., 92, 681 (1953).
534. Prince M. B., Phys. Rev., 93, 1204 (1954).
535. Pyle I. C., Proc. Cambr. Phil. Soc., 53, 508 (1957).
536. Quimby S. L., Phys. Rev., 95, 916 (1954).
537. Quimby S. L., Sutton P. M., Phys. Rev., 91, 1122 (1953).
538. Radcliffe J. M., Proc. Phys. Soc., A68, 675 (1955).
539. Raimes S., Phil. Mag., 43, 32 (1952).
540. Raimes S., Proc. Phys. Soc., A67, 52 (1954).
541. Ratcliffe J. A., Rep. Progr. Phys., 19, 188 (1956).
542. Rausch K., Ann. d. Phys., (6) 1, 190 (1947).
543. Rayleigh, Theory of Sound, Vol. II, 2nd ed., London, 1896. [См. перевод: Стретт Дж. В. (лорд Рэлей), Теория звука, т. I и II, М., 1955.]

544. Raynor G. V., Rep. Progr. Phys., 15, 1 3 (1952).
545. Read W. T., Jr., Phil. Mag., 45, 775 (1954).
546. Read W. T., Phil. Mag., 46, 111 (1955); Rep. Conf. Defects in Cryst. Solids (Phys. Soc. London), 1955, p. 143.
547. Reddemann H., Ann. d. Phys., (5) 20, 441 (1934).
548. Redfield A. G., Phys. Rev., 91, 753 (1953).
549. Reitz J. R., Solid State Physics, 1, 1 (1955).
550. Reitz J. R., Phys. Rev., 105, 1233 (1957).
551. Reuter G.E.H., Sondheimer E.H., Proc. Roy. Soc., A195, 336 (1948).
552. Rhodes P., Proc. Roy. Soc., A204, 396 (1950).
553. Rosenberg H. M., Phil. Mag., 45, 73 (1954).
554. Rosenberg H. M., Phil. Trans. Roy. Soc., A247, 441 (1955).
555. Rosenberg H. M., Phil. Mag., 1, 738 (1956).
556. Rosenstock H. B., Journ. Chem. Phys., 21, 2064 (1953).
557. Rosenstock H. B., Phys. Rev., 97, 290 (1955).
558. Rosenstock H. B., Newell G. F., Journ. Chem. Phys., 21, 1607 (1953).
559. Rosenstock H. B., Rosenstock H. M., Journ. Chem. Phys., 21, 1608 (1953).
560. Saffren M. M., Slater J. C., Phys. Rev., 92, 1126 (1953).
561. Salkovitz E. I., Schindler A. I., Phys. Rev., 91, 234 (1953).
562. Salkovitz E. I., Schindler A. I., Phys. Rev., 98, 543 (1955).
563. Salkovitz E. I., Kammer E. W., Phys. Rev., 105, 887; 107, 1549 (1957).
564. Salter L., Phil. Mag., 45, 360 (1954).
565. Sampson J. B., Seitz F., Phys. Rev., 58, 633 (1940).
566. Sayre E. V., Beaver J. J., Journ. Chem. Phys., 18, 584 (1950).
567. Schiff B., Proc. Phys. Soc., A67, 2 (1954).
568. Schindler A. I., Salkovitz E. I., Phys. Rev., 91, 1320 (1953).
569. Schmid L. A., Phys. Rev., 92, 1373 (1953).
570. Schmitt R. W., Phys. Rev., 96, 1446 (1954).
571. Schmitt R. W., Phys. Rev., 103, 83 (1956).
572. Schmitt R. W., Fiske M. D., Phys. Rev., 96, 1445 (1954).
573. Schmitt R. W., Jacobs I. S., Canad. Journ. Phys., 34, 1285 (1956).
574. Seeger A., Canad. Journ. Phys., 34, 1219 (1956).
575. Seeger A., Canad. Journ. Phys., 34, 1278 (1956).
576. Seitz F., Phys. Rev., 47, 400 (1935).
577. Seitz F., Modern Theory of Solids, New York, 1940. (См. перевод: Зейтц Ф., Современная теория твердого тела, М.—Л., 1949.)
578. Seitz F., Phys. Rev., 73, 549 (1948).
579. Шалыт С., Journ. of Phys. (CCCP), 8, 315 (1944).
580. Sheard F. W., Phil. Mag., 3, 1381 (1958).
581. Shockley W., Phys. Rev., 50, 54 (1936).
582. Shockley W., Phys. Rev., 51, 129 (1937).
583. Shockley W., Phys. Rev., 52, 866 (1937).
584. Shockley W., Electrons and Holes in Semiconductors, New York, 1950. (См. перевод: Шокли В., Теория электронных полупроводников, ИЛ, 1953.)
585. Shockley W., Phys. Rev., 79, 191 (1950).
586. Shoenberg D., Phil. Trans., A245, 1 (1952).
587. Shoenberg D., Progr. in Low Temp. Phys., 2, 226 (1957).
588. Шубников В., De Haas W., Leid. Comm., 207, 210 (1930); Proc. Amst. Acad. Sci., 33, 418 (1930).
589. Shull C. G., Wollan E. O., Solid State Physics, 2, 137 (1956).
590. Silvermann R. A., Phys. Rev., 85, 22 (1952).
591. Silvermann R. A., Kohn W., Phys. Rev., 80, 912 (1950).
592. Silvermann R. A., Kohn W., Phys. Rev., 82, 283 (1951).
593. Simons S., Proc. Cambr. Phil. Soc., 53, 702 (1957).

594. Skinner H. W. B., Phil. Trans., A 239, 95 (1940).
595. Slack G. A., Phys. Rev., 105, 829 (1957).
596. Slack G. A., Phys. Rev., 105, 833 (1957).
597. Sladek R. J., Phys. Rev., 97, 902 (1955).
598. Slater J. C., Phys. Rev., 45, 94 (1934).
599. Slater J. C., Phys. Rev., 49, 53 (1936).
600. Slater J. C., Phys. Rev., 51, 846 (1937).
601. Slater J. C., Journ. Appl. Phys., 8, 385 (1937).
602. Slater J. C., Introduction to Chemical Physics, New York, 1939.
603. Slater J. C., Phys. Rev., 57, 44 (1940).
604. Slater J. C., Phys. Rev., 76, 1592 (1949).
605. Slater J. C., Phys. Rev., 92, 603 (1953).
606. Slater J. C., Handbuch der Physik, Bd. 19, 1956, S. 1.
607. Slater J. C., Koster G. F., Phys. Rev., 94, 1498 (1954).
608. Slater J. C., Krutter H. M., Phys. Rev., 47, 559 (1935).
609. Слонимский Г. Л., ЖЭТФ, 7, 145 (1937).
610. Smit J., Physica, 21, 877 (1955).
611. Smit J., Thesis, Rijksuniversiteit of Leiden, Netherlands, 1956.
612. Smith A. W., Phys. Rev., 95, 1095 (1954).
613. Smith C. S., Phys. Rev., 94, 42 (1954).
614. Smith H.M.J., Phil. Trans., A241, 105 (1948).
615. Smoluchowski M., Ann. d. Phys., (4) 33, 1559 (1910).
616. Sommerfeld A., Zs. f. Phys., 47, 1 (1928).
617. Sommerfeld A., Bethe H., Handbuch der Physik, Bd. 24/2, 1934. (См. перевод: Зоммерфельд А., Бете Г., Электронная теория металлов, М.—Л., 1938.)
618. Sondheimer E. H., Proc. Cambr. Phil. Soc., 43, 571 (1947).
619. Sondheimer E. H., Proc. Roy. Soc., A193, 484 (1948).
620. Sondheimer E. H., Proc. Roy. Soc., A203, 75 (1950).
621. Sondheimer E. H., Phys. Rev., 80, 401 (1950).
622. Sondheimer E. H., Adv. Phys., 1, 1 (1952).
623. Sondheimer E. H., Proc. Phys. Soc., A65, 561 (1952).
624. Sondheimer E. H., Proc. Roy. Soc., A224, 260 (1954).
625. Sondheimer E. H., Proc. Roy. Soc., A234, 391 (1956).
626. Sondheimer E. H., Journ. Phys. Rad., 17, 201 (1956).
627. Sondheimer E. H., Wilson A. H., Proc. Roy. Soc., A190, 435 (1947).
628. Sosin A., Koehler J. S., Phys. Rev., 101, 972 (1956).
629. Spitzer L., Härm R., Phys. Rev., 89, 977 (1953).
630. Stehle H., Seeger A., Zs. f. Phys., 146, 217, 242 (1956).
631. Stephens R.W.B., Phil. Mag., 14, 897 (1932).
632. Sternheimer R., Phys. Rev., 78, 235 (1950).
633. Taylor W. E., Odell N. H., Fan H. Y., Phys. Rev., 88, 867 (1952).
634. ter Haar D., Elements of Statistical Mechanics, New York, 1954.
635. Thomas J. G., Mendoza E., Phil. Mag., 43, 900 (1952).
636. Thomas L. H., Proc. Cambr. Phil. Soc., 23, 542 (1927).
637. Tibbs S. R., Proc. Cambr. Phil. Soc., 34, 89 (1938).
638. Tibbs S. R., Trans. Farad. Soc., 35, 1471 (1939).
639. Tinkham M., Phys. Rev., 101, 902 (1956).
640. Titeica S., Ann. d. Phys., (5) 22, 129 (1935).
641. Trefftz E., Zs. angew. Math. Mech., 34, 303 (1954).
642. Trlifaj M., Czech. Journ. Phys., 1, 110 (1952).
643. Van Hove L., Phys. Rev., 89, 1189 (1953).
644. Van Hove L., Physica, 21, 51 (1955).
645. Van Hove L., Physica, 23, 441 (1957).
646. Van Vleck J. H., Phys. Rev., 59, 730 (1941).

647. Van Wieringen J. S., Proc. Phys. Soc., A67, 206 (1954).
648. Von Simson C., Naturwiss., 38, 559 (1951).
649. Вонсовский С. В., Journ. phys. et rad., 20, 264 (1959).
650. Wainwright T., Parzen G., Phys. Rev., 92, 1129 (1953).
651. Walker C. B., Phys. Rev., 103, 547 (1956).
652. Wallace P. R., Phys. Rev., 71, 622 (1947).
653. Wannier G. H., Phys. Rev., 52, 191 (1937).
654. Wannier G. H., Phys. Rev., 100, 1227 (1955).
655. Watson G. N., A Treatise on the Theory of Bessel Functions, Cambridge, 1922.
656. Webb F. J., Wilks J., Phil. Mag., 44, 664 (1953).
657. Webb F. J., Wilkinson K. R., Wilks J., Proc. Roy. Soc., A214, 546 (1952).
658. Whelan M. J., Hirsch P. B., Horne R. W., Bollman W., Proc. Roy. Soc., A240, 524 (1957).
659. White G. K., Canad. Journ. Phys., 34, 1328 (1956).
660. White G. K., Woods S. B., Canad. Journ. Phys., 33, 58 (1955).
661. White G. K., Woods S. B., Phil. Mag., 1, 846 (1956).
662. Whitworth R. W., Proc. Roy. Soc., A246, 390 (1958).
663. Wiedemann G., Franz R., Ann. d. Phys., 89, 497 (1853).
664. Wigner E. P., Phys. Rev., 46, 1002 (1934).
665. Wigner E. P., Trans. Farad. Soc., 34, 678 (1938).
666. Wigner E. P., Seitz F., Phys. Rev., 43, 804 (1933).
667. Wigner E. P., Seitz F., Phys. Rev., 46, 509 (1934).
668. Wilkinson K. R., Wilks J., Proc. Phys. Soc., A64, 89 (1951).
669. Wilson A. H., Proc. Roy. Soc., A133, 458 (1931).
670. Wilson A. H., Proc. Cambr. Phil. Soc., 33, 371 (1937).
671. Wilson A. H., Proc. Roy. Soc., A167, 580 (1938).
672. Wilson A. H., The Theory of Metals, 2nd ed., Cambridge, 1953. (См. перевод 1-го изд.: Вильсон А., Квантовая теория металлов, М., 1941.)
673. Wohlfarth E. P., Proc. Leeds Phil. Soc., 5, 89 (1949).
674. Wolff P. A., Phys. Rev., 92, 18 (1953).
675. Woodruff T. O., Phys. Rev., 98, 1741 (1955).
676. Woodruff T. O., Solid State Physics, 4, 367 (1957).
677. Woods S. B., Canad. Journ. Phys., 34, 223 (1956).
678. Yamaka E., Sugita T., Phys. Rev., 90, 992 (1953).
679. Yoshimori A., Kitano Y., Journ. Phys., Soc. Japan, 11, 352 (1956).
680. Yosida K., Phys. Rev., 107, 396 (1957).
681. Zachariasen W. H., Journ. Amer. Chem. Soc., 54, 3841 (1932).
682. Zehler V., Ann. d. Phys., (6) 13, 229 (1953).
683. Zener C., Proc. Roy. Soc., A145, 523 (1934).
684. Zener C., Phys. Rev., 53, 90 (1938).
685. Zener C., Elasticity and Anelasticity of Metals, Chicago, 1948. (См. перевод в сборнике «Упругость и неупругость металлов», ИЛ, 1954.)
686. Ziman J. M., Proc. Roy. Soc., A226, 436 (1954).
687. Ziman J. M., Proc. Cambr. Phil. Soc., 51, 707 (1955).
688. Ziman J. M., Canad. Journ. Phys., 34, 1256 (1956).
689. Ziman J. M., Phil. Mag., 1, 191; 2, 292 (1956).
690. Ziman J. M., Phil. Mag., 3, 1117 (1958).
691. Ziman J. M., Phil. Mag., 4, 371 (1959).
692. Ziman J. M., Proc. Roy. Soc., A252, 63 (1959).

ЛИТЕРАТУРА, ДОБАВЛЕННАЯ РЕДАКТОРОМ ПЕРЕВОДА

К гл. I

- 1*. Тамм И. Е., Zs. f. Phys., 60, 345 (1930).
- 2*. Толпыго К. Б., ФТТ, 3, 943 (1961).
- 3*. Гросс Е. Ф., Павинский П. П., Стеханов А. И., Проблемы физической оптики (сборник статей, посвященный памяти С. И. Вавилова), М.— Л., 1951.
- 4*. Лифшиц И. М., ЖЭТФ, 26, 551 (1954).

К гл. II

- 1*. Келдыш Л. В., ЖЭТФ, 33, вып. 4 (1957).
- 2*. Luttinger J. M., Phys. Rev., 118 (1961).
- 3*. Бонч-Бруевич В. Л., Ученые записки Львовского Гос. Университета, 33, 1 (6), 1955.

К гл. IV

- 1*. Бонч-Бруевич В. Л., ФММ, 4, вып. 3, 546 (1957); 6, 590 (1958).
- 2*. Sawada K., Bruesckner K. A., Fukuda N., Phys. Rev., 108, 507 (1957).

К гл. V

- 1*. Бонч-Бруевич В. Л., ДАН СССР, 124, 1233 (1959).
- 2*. Дейген М. Ф., Пекар С. И., ЖЭТФ, 34, 685 (1958).
- 3*. Ансельм А. И., Ланг И. Г., ФТТ, 1, 685 (1959).
- 4*. Пекар С. И., Исследования по электронной теории ионных кристаллов, М., 1952.
- 5*. Боголюбов Н. Н., Укр. мат. журнал, 2, 3 (1952).
- 6*. Тябликов С. В., ЖЭТФ, 21, 377 (1951); 23, 381 (1952).
- 7*. Ландау Л. Д., Пекар С. И., ЖЭТФ, 18, 419 (1948).
- 8*. Edwards, Phil. Mag., 3, № 33, 1020 (1958). (См. перевод в сборнике «Вопросы квантовой теории необратимых процессов», ИЛ, 1962.)
- 9*. Толпыго К. Б., Урицкий З. И., ЖЭТФ, 30, 929 (1956).

К гл. VI

- 1*. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М., Механика сплошных сред, 2-е изд., М., 1953.
- 2*. Бонч-Бруевич В. Л., ФТТ, 3, 47 (1961).
- 3*. Бонч-Бруевич В. Л., Гласко В. Б., ФТТ, 3, 36 (1961).
- 4*. Рид, Дислокации в кристаллах, Гос. Научно-Технич. изд. литературы по черной и цветной металлургии, М. (1957).

К гл. VII

- 1*. К и б о R., Journ. Phys. Soc. Jap., 12, 570 (1957). (См. перевод в сборнике «Вопросы квантовой теории необратимых процессов», ИЛ, 1961.)
- 2*. З у б а р е в Д. Н., УФН, 71, 0 (1960).
- 3*. Т я б л и к о в С. В., ФТТ, 2, 361 (1960).
- 4*. Б о н ч - Б р у е в и ч В. Л., ЖЭТФ, 36, 941 (1959).
- 5*. Л а н д а у Л. Д., Л и ф ш и ц Е. М., Статистическая физика, М., 1951.

К гл. X

- 1*. Б о н ч - Б р у е в и ч В. Л., ЖЭТФ, 32, 1092 (1957).
- 2*. Г у л я е в Ю. В., ФТТ, 1, 422 (1959).
- 3*. S c l a g N., Phys. Rev., 104, 1548 (1956).
- 4*. П е к а р С. И., Исследования по электронной теории ионных кристаллов, М., 1952.
- 5*. Т я б л и к о в С. В., Ученые записки Львовского Гос. Университета, Физ. сб., вып. 2 (7), 30 (1959).
- 6*. Г у р е в и ч Л. Э., Основы физической кинетики, М.—Л. (1940).

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие редактора перевода	5
Предисловие автора	9
 Г л а в а I. ФОНОНЫ (<i>Перевод Э. Б. Соколовой</i>)	13
§ 1. Твердое тело как газ возбуждений	13
§ 2. Кристаллическая решетка	14
§ 3. Динамика линейной цепочки	17
§ 4. Динамика трехмерной решетки	26
§ 5. Обратная решетка	31
§ 6. Нормальные координаты в трехмерном случае	35
§ 7. Общие свойства колебаний решетки	39
§ 8. Расчет и экспериментальное исследование закона дисперсии для волн решетки	45
§ 9. Теплоемкость решетки и спектр частот	50
§ 10. Колебания упругого континуума	55
§ 11. Теория Дебая и подобные ей аппроксимации	57
 Г л а в а II. ЭЛЕКТРОНЫ (<i>Перевод Ю. В. Гуляева</i>)	66
§ 1. Модель свободных электронов	66
§ 2. Влияние периодической решетки	69
§ 3. Зоны Бриллюэна	72
§ 4. Структура зон и поверхность Ферми	76
§ 5. Кулоновское взаимодействие	82
§ 6. Метод сильной связи	84
§ 7. Метод ячеек	87
§ 8. Метод плоских волн	89
§ 9. Динамические свойства электронов	92
§ 10. Статистика Ферми — Дирака	100
§ 11. Экспериментальное изучение поверхности Ферми	104
§ 12. Электронная структура элементов	108
 Г л а в а III. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕЖДУ ФОНОНАМИ (<i>Перевод Ю. А. Фирсова</i>)	125
§ 1. Общая теория вероятностей переходов	125
§ 2. Анггармонические силы в решетке	127
§ 3. Роль правил отбора	130
§ 4. Взаимодействие с оптическими колебаниями	139
§ 5. Четырехфононные процессы	141
§ 6. Исследование анггармонизма в рамках теории упругости	143
§ 7. Тепловое расширение	148
§ 8. Поглощение звука в твердом теле	151

Глава IV. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕЖДУ ЭЛЕКТРОНАМИ (<i>Перевод Ю. В. Гуляева</i>)	153
§ 1. Экранирование	153
§ 2. Плазменные колебания	155
§ 3. Коллективные координаты	156
§ 4. Короткодействующие силы	159
§ 5. Экранирование в реальных твердых телах	162
§ 6. Рассеяние электронов на электронах	163
§ 7. Рассеяние связанными электронами	165
 Глава V. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭЛЕКТРОНОВ С ФОНОНАМИ (<i>Перевод Э. Б. Соколовой</i>)	167
§ 1. Адиабатическое приближение	167
§ 2. Члены взаимодействия	170
§ 3. Матричный элемент для рассеяния электронов фононами	172
§ 4. Приближение жестких ионов	174
§ 5. Деформируемые ионы	178
§ 6. Потенциал деформации	180
§ 7. Самосогласованные вычисления Бардина	186
§ 8. Взаимодействие электронов с решеткой в металлах	190
§ 9. Потенциал деформации в полупроводниках	192
§ 10. Взаимодействие носителей с оптическими колебаниями	194
§ 11. Взаимодействие с поляризационными колебаниями	195
§ 12. Пределы применимости адиабатического приближения	199
 Глава VI. РАССЕЯНИЕ ДЕФЕКТАМИ РЕШЕТКИ (<i>Перевод Ю. В. Гуляева</i>)	206
§ 1. Типы дефектов	206
§ 2. Рассеяние фононов точечными дефектами	206
§ 3. Рассеяние электронов точечными дефектами	208
§ 4. Рассеяние фононов дислокациями	213
§ 5. Рассеяние электронов дислокациями	218
§ 6. Дефекты упаковки атомов и двойниковые границы	222
§ 7. Границы зерен	227
§ 8. Разупорядоченные сплавы	229
§ 9. Аморфные структуры	230
 Глава VII. ФОРМАЛЬНАЯ ТЕОРИЯ ЯВЛЕНИЙ ПЕРЕНОСА (<i>Перевод Э. Б. Соколовой</i>)	238
§ 1. Кинетический метод	238
§ 2. Функции распределения	241
§ 3. Кинетическое уравнение	244
§ 4. Элементарное решение	247
§ 5. Макроскопические кинетические коэффициенты	249
§ 6. Соотношения Кельвина — Онзагера	252
§ 7. Вариационный принцип	254
§ 8. Термодинамическая формулировка вариационного принципа	259
§ 9. Приложения общего вариационного принципа	261
§ 10. Правило Маттиссена	263

Глава VIII. ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ РЕШЕТКИ (<i>Перевод В. Л. Гуревича</i>)	265
§ 1. Теплопроводность изоляторов	265
§ 2. Вычисление вклада процессов переброса в теплосопро- тивление	268
§ 3. Проблема длинных продольных волн.	273
§ 4. Экспериментальное изучение теплосопротивления, обус- ловленного процессами переброса	276
§ 5. Теория теплосопротивления, связанного со структурными дефектами решетки	280
§ 6. Изотопы и другие точечные дефекты	283
§ 7. Неидеальные кристаллы и стекла	289
§ 8. Прочие механизмы теплопроводности в диэлектриках . .	290
§ 9. Теплопроводность решетки в металлах.	291
§ 10. Решеточная теплопроводность в полуметаллах и полу- проводниках	297
Глава IX. ЭЛЕКТРОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ МЕТАЛЛОВ (<i>Перевод В. Л. Гуревича</i>)	303
§ 1. Кинетические свойства металлов	303
§ 2. Остаточное сопротивление в сплавах	305
§ 3. Минимум сопротивления	311
§ 4. Остаточное сопротивление, созданное структурными дефек- тами решетки	316
§ 5. Сопротивление, связанное с рассеянием на фононах (ре- шеточное сопротивление). Теория Блоха	322
§ 6. Температурная зависимость решеточного сопротивления: поправки к формуле Блоха	329
§ 7. Величина решеточного сопротивления	333
§ 8. Электросопротивление переходных металлов	338
§ 9. Теплопроводность; закон Видемана — Франца	344
§ 10. Теплопроводность. Решеточное рассеяние	346
§ 11. Термоэлектродвижущая сила	356
§ 12. Термоэлектродвижущая сила при низких температурах	361
§ 13. Увлечение электронов фононами	365
§ 14. Электрон-электронное рассеяние	369
§ 15. Высокие температуры и давления	374
Глава X. ПОДВИЖНОСТЬ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ (<i>Перевод Э. В. Соколовой</i>)	376
§ 1. Предмет исследования	376
§ 2. Сферические поверхности постоянной энергии	378
§ 3. Рассеяние на примесях и дефектах решетки	382
§ 4. Решеточное рассеяние	385
§ 5. Рассеяние оптическими колебаниями; ионные кристаллы	387
§ 6. Рассеяние оптическими колебаниями; ковалентные по- лупроводники	392
§ 7. Модель с несколькими минимумами	394
§ 8. Пьезосопротивление	397
§ 9. Эффект увлечения	400

Глава XI. РОЛЬ ПОВЕРХНОСТИ. ЗАВИСИМОСТЬ КИНЕТИЧЕСКИХ КОЭФФИЦИЕНТОВ ОТ РАЗМЕРОВ ОБРАЗЦА (<i>Перевод Ю. А. Фирсова</i>)		404
§ 1. Ограничение длины свободного пробега		404
§ 2. Общая теория		405
§ 3. Зеркальная и шероховатая поверхности		408
§ 4. Рассеяние фононов на границах		412
§ 5. Электропроводность тонких проволок и пленок		417
§ 6. Влияние магнитного поля на электропроводность тонких пленок и проволок		420
§ 7. Аномальный скин-эффект		424
 Глава XII. ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА В МАГНИТНОМ ПОЛЕ (<i>Перевод Э. Б. Соколовой</i>)		433
§ 1. Элементарная теория		433
§ 2. Эффект Холла		435
§ 3. Магнетосопротивление		439
§ 4. Термомагнитные явления		444
§ 5. Метод Джонса и Зинера		449
§ 6. Вариационный принцип при наличии магнитного поля		455
§ 7. Эффекты в сильных полях		459
§ 8. Квантование электронных орбит		466
Литература		469
Литература, добавленная редактором перевода		483

Д. ж. Займан

ЭЛЕКТРОНЫ И ФОНОНЫ

Редактор Е. И. МАЙКОВА

Переплет художника И. И. Каледина
Технический редактор Н. А. Иовлева
Корректор А. Ф. Рыбальченко

Сдано в производство 16/VI 1962 г. Подписано к печати 17/X 1962 г.
Бумага 70×108¹/₁₆=15,3 бум. л. 41,8 печ. л. Уч.-изд. л. 37
Изд. № 2/0857. Цена 2 р. 79 к. Зак. 913

ИЗДАТЕЛЬСТВО ИНОСТРАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Москва, 1-й Рижский пер., 2

2-я типография Издательства АН СССР Москва, Шубинский пер. 10