

§ 78. Остаточное сопротивление

Кинетические свойства металлов значительно сложнее, чем у диэлектриков, уже ввиду существования в них квазичастиц различных родов — электронов проводимости и фононов.

Перенос электрического заряда осуществляется, разумеется, электронами проводимости. Перенос же тепла осуществляется как электронами, так и фононами. Фактически, однако, в достаточно чистых металлах электроны играют основную роль и в теплопроводности, прежде всего — ввиду того, что их скорость (скорость v_F на ферми-поверхности) велика по сравнению со скоростью фононов (скоростью звука). Кроме того, при низких температурах электронная теплоемкость значительно больше фононной.

Электроны проводимости испытывают столкновения различных типов — друг с другом, с фононами, с примесными атомами (и другими дефектами решетки). Частота столкновений первых двух типов убывает с уменьшением температуры. Поэтому при достаточно низких температурах определяющую роль в кинетических явлениях играет рассеяние электронов на примесях. Эту температурную область называют областью *остаточного сопротивления*. С нее мы и начнем изучение кинетики металлов.

Связь электрического тока \mathbf{j} и диссипативного потока энергии \mathbf{q}' в металле с электрическим полем \mathbf{E} и градиентом температуры записывается в виде соотношений (44, 12—13):

$$\mathbf{E} + \nabla \frac{\mu}{e} = \frac{1}{\sigma} \mathbf{j} + \alpha \nabla T, \quad (78,1)$$

$$\mathbf{q}' = \mathbf{q} - \left(\varphi - \frac{\mu}{e} \right) \mathbf{j} = \alpha T \mathbf{j} - \kappa \nabla T. \quad (78,2)$$

В таком виде они относятся к кристаллам кубической симметрии, что и будет предполагаться, для простоты, везде ниже. Для кристаллов не кубической симметрии коэффициенты σ , κ , α заменяются тензорами второго ранга. Соотношение (78,2) будет удобнее использовать, выразив в нем \mathbf{j} через \mathbf{E} из первого равенства:

$$\mathbf{q}' = \sigma \alpha T \left(\mathbf{E} + \nabla \frac{\mu}{e} \right) - (\kappa + T \sigma \alpha^2) \nabla T. \quad (78,3)$$

Все сказанное в § 74 о кинетическом уравнении для ферми-жидкости в значительной мере остается в силе и для электронной жидкости в металле. Роль импульса квазичастиц играет теперь их квазиимпульс, а ферми-поверхность имеет, вообще говоря, сложную форму, свою для каждого конкретного металла.

Кинетические коэффициенты металла вычисляются в принципе с помощью линеаризованного кинетического уравнения

$$-e\mathbf{E}\mathbf{v}\frac{\partial n_0}{\partial \varepsilon} + \mathbf{v}\frac{\partial n_0}{\partial \mathbf{r}} = I(\delta\tilde{n}),$$

где $\mathbf{v} = \partial\varepsilon/\partial\mathbf{p}$, а интеграл столкновений линеаризован по искомой малой функции $\delta\tilde{n}$, определенной согласно (74,13). Дифференцирование n_0 по \mathbf{r} можно условно производить при $\mu = \text{const}$, так как градиент μ все равно вошел бы в комбинации $e\mathbf{E} + \nabla\mu$, как должно быть согласно (78,1). Тогда

$$\frac{\partial n_0}{\partial T} = -\frac{\varepsilon - \mu}{T} \frac{\partial n_0}{\partial \varepsilon}$$

и кинетическое уравнение принимает вид

$$-\left(e\mathbf{E} + \frac{\varepsilon - \mu}{T} \nabla T\right) \mathbf{v} \frac{\partial n_0}{\partial \varepsilon} = I(\delta\tilde{n}). \quad (78,4)$$

Плотность тока и плотность диссипативного потока энергии даются интегралами

$$\mathbf{j} = -e \int \mathbf{v} \delta\tilde{n} \frac{2d^3p}{(2\pi\hbar)^3}, \quad \mathbf{q}' = \int (\varepsilon - \mu) \mathbf{v} \delta\tilde{n} \frac{2d^3p}{(2\pi\hbar)^3} \quad (78,5)$$

(вычисляя \mathbf{q}' как поток кинетической энергии $\varepsilon - \mu$, нет необходимости вычитать из него конвективный перенос потенциальной энергии φ).

Характерной особенностью рассеяния электронов проводимости на атомах примесей является его упругость. Ввиду большой массы атомов и их «привязанности» к решетке, энергию электрона при столкновении можно считать не меняющейся. Покажем, что уже одного только предположения об упругости рассеяния достаточно, чтобы связать простой формулой электро- и теплопроводность металла.

Для этого заметим, что оператор упругих столкновений не затрагивает зависимости функции $\delta\tilde{n}$ от энергии ε ; столкновения лишь перемещают частицы по изоэнергетической поверхности. Это значит, что любой множитель в $\delta\tilde{n}$, зависящий только от ε , может быть вынесен из-под знака I . В свою очередь это позволяет искать решение кинетического уравнения в виде

$$\delta\tilde{n} = \frac{\partial n_0}{\partial \varepsilon} \left(e\mathbf{E} + \frac{\varepsilon - \mu}{T} \nabla T \right) l(\mathbf{p}), \quad (78,6)$$

где $l(\rho)$ удовлетворяет уравнению

$$l(l) = -v. \quad (78,7)$$

Вычисленная по распределению (78,6) плотность тока

$$\mathbf{j} = -e \int \left\{ e(\mathbf{E}l) \mathbf{v} + \frac{e-\mu}{T} (l \nabla T) \mathbf{v} \right\} \frac{\partial n_0}{\partial \varepsilon} \frac{2d^3 p}{(2\pi\hbar)^3}. \quad (78,8)$$

Из первого члена находим тензор проводимости

$$\sigma_{\alpha\beta} = -e^2 \int v_{\alpha} l_{\beta} \frac{\partial n_0}{\partial \varepsilon} \frac{2d^3 p}{(2\pi\hbar)^3}. \quad (78,9)$$

В кристалле кубической симметрии $\sigma_{\alpha\beta} = \sigma \delta_{\alpha\beta}$, так что проводимость

$$\sigma = -\frac{e^2}{3} \int l v \frac{\partial n_0}{\partial \varepsilon} \frac{2d^3 p}{(2\pi\hbar)^3},$$

или, преобразовав интеграл согласно (74,18—20),

$$\sigma = \frac{2e^2}{3} J_F, \quad J = \int l v \frac{dS}{v(2\pi\hbar)^3}. \quad (78,10)$$

Интегрирование в J_F производится по всем листам ферми-поверхности в пределах одной элементарной ячейки обратной решетки.

Аналогичным образом, из второго члена в (78,8), сравнив его с (78,1) находим

$$\alpha\sigma = \frac{2e}{3T} \int \eta(vl) \frac{\partial n_0}{\partial \varepsilon} \frac{d^3 p}{(2\pi\hbar)^3},$$

где обозначено $\eta = \varepsilon - \mu$. Интегрирование по $d^3 p$ заменяем интегрированием по изоэнергетическим поверхностям $\eta = \text{const}$ и интегрированием по η . Введя снова обозначение J из (78,10), имеем

$$\alpha\sigma = \frac{2e}{3T} \int J \eta \frac{\partial n_0}{\partial \eta} d\eta. \quad (78,11)$$

Функция

$$\frac{\partial n_0}{\partial \varepsilon} = -\frac{1}{T(e^{\eta/T} + 1)(e^{-\eta/T} + 1)}$$

экспоненциально убывает при $\eta \rightarrow \pm \infty$; поэтому интегрирование по η можно распространить от $-\infty$ до ∞ . Интеграл определяется в основном областью $|\eta| \sim T$; величина же $J(\eta)$ существенно меняется лишь на интервале $\eta \sim \mu \gg T$. Поэтому достаточно положить

$$J \approx J_F + \eta \frac{dJ}{d\varepsilon_F}.$$

При подстановке в (78,11) интеграл от первого члена обращается в нуль ввиду нечетности подинтегрального выражения по η , а второй член дает

$$\alpha\sigma = \frac{2e}{3T} \frac{dJ}{d\varepsilon_F} 2 \int_0^{\infty} \eta^2 \frac{\partial n_0}{\partial \eta} d\eta = -\frac{8e}{3T} \frac{dJ}{d\varepsilon_F} \int_0^{\infty} \eta n_0 d\eta.$$

Интеграл

$$\int_0^{\infty} \frac{\eta d\eta}{e^{\eta/T} + 1} = \frac{\pi^2}{12} T^2;$$

использовав также (78,10), получим

$$\alpha = -\frac{\pi^2 T}{3e} \frac{d \ln J}{d\varepsilon_F}. \quad (78,12)$$

По порядку величины $|\alpha| \sim T/e\varepsilon_F$.

Положим теперь $E=0$ и вычислим поток энергии. Снова используя кубическую симметрию, находим

$$\mathbf{q}' = \frac{2\nabla T}{3T} \int_{-\infty}^{\infty} J \eta^2 \frac{\partial n_0}{\partial \eta} d\eta.$$

Здесь достаточно положить $J = J_F$, после чего получим

$$\mathbf{q}' = -\frac{2\pi^2}{9} T J_F \nabla T.$$

Сравнив это выражение с (78,3) и (78,10) мы видим, что

$$\kappa + T\sigma\alpha^2 = \frac{\pi^2\sigma T}{3e^2}.$$

Указанная выше оценка α показывает, что член $T\sigma\alpha^2$ в левой стороне равенства мал по сравнению с его правой стороной в отношении $(T/e\varepsilon_F)^2$. Пренебрегая им, находим окончательно следующее соотношение между тепло- и электропроводностью:

$$\kappa = \frac{\pi^2 T}{3e^2} \sigma \quad (78,13)$$

— закон Видемана—Франца¹⁾.

Снова подчеркнем, что в выводе этого соотношения использована лишь упругость рассеяния электронов проводимости. Просле-

¹⁾ Формула вида (78,13) была получена качественно Друде (P. Drude, 1900), впервые сформулировавшим представление об электронах проводимости, участвующих в тепловом равновесии металла. Количественный вывод в классической статистике был дан Лоренцем (H. A. Lorentz, 1905), а в статистике Ферми — Зоммерфельдом (A. Sommerfeld, 1928).

див за выводом, легко также заметить, что предположение кубической симметрии лишь упрощало запись формул. В общем случае произвольной симметрии кристалла такая же связь (78,13) имеет место между тензорами $\kappa_{\alpha\beta}$ и $\sigma_{\alpha\beta}$.

Для определения температурной зависимости каждого из коэффициентов κ и σ в отдельности надо выписать интеграл столкновений. Для столкновений с примесными атомами он имеет вид, вполне аналогичный интегралу (70,3) для рассеяния фононов на примесях:

$$St n = N_{\text{пр}} \int \omega(\mathbf{p}, \mathbf{p}') [n'(1-n) - n(1-n')] \delta(\epsilon - \epsilon') \frac{2d^3 p'}{(2\pi\hbar)^3}. \quad (78,14)$$

Множители $1-n$ или $1-n'$ учитывают принцип Паули — переход может произойти лишь в незанятые состояния; множители же n' или n учитывают, что рассеяние может иметь место лишь из занятого состояния. Как и в (70,3), в интеграле (78,14) подразумевается, что примесные атомы расположены хаотически, а среднее расстояние между ними много больше амплитуды рассеяния; тогда различные атомы рассеивают независимо. В интеграле (78,14) уже использовано равенство $\omega(\mathbf{p}, \mathbf{p}') = \omega(\mathbf{p}', \mathbf{p})$. К рассеянию электронов проводимости на примесных атомах борновское приближение, вообще говоря, неприменимо. Написанное равенство можно обосновать соображениями, использованными при выводе принципа детального равновесия в форме (2,8). При этом, однако, подразумевается, что положения, занимаемые атомами примеси в решетке металла, обладают симметрией, допускающей инверсию.

Линеаризация интеграла столкновений сводится к замене разности $n'(1-n) - n(1-n') = n' - n$ на $\delta n' - \delta n$. Уравнение (78,7) принимает тогда вид

$$N_{\text{пр}} \int \omega(\mathbf{p}, \mathbf{p}') (n' - n) \delta(\epsilon - \epsilon') \frac{2d^3 p'}{(2\pi\hbar)^3} = -v. \quad (78,15)$$

Это уравнение не содержит температуры. Поэтому не будет зависеть от температуры и его решение $\mathbf{g}(\mathbf{p})$, а согласно (78,10) и проводимость σ . Таким образом, при достаточно низких температурах, когда рассеяние на примесях является основным механизмом электрического сопротивления, сопротивление стремится к постоянному (остаточному) значению. Соответственно в этой области теплопроводность κ пропорциональна T^1 .

¹⁾ В этих рассуждениях подразумевается, что уравнение (78,15) не содержит быстро меняющихся вблизи $\epsilon = \epsilon_F$ величин, что позволяет заменить в (78,9) I на I_F . Это действительно так для рассеяния на обычных примесях, но не на парамагнитных атомах.

Для грубой количественной оценки остаточного сопротивления можно воспользоваться элементарной формулой (43,7), положив в ней (для электронов в металле) $\rho \sim \rho_F$:

$$\sigma \sim e^2 N l / \rho_F, \quad (78,16)$$

где N — плотность электронов. При рассеянии на примесях длина свободного пробега $l \sim 1/N_{\text{пр}}\sigma_t$, где σ_t — транспортное сечение рассеяния. Поэтому остаточное сопротивление $\rho_{\text{ост}} = 1/\sigma$,

$$\rho_{\text{ост}} \sim \frac{N_{\text{пр}}\sigma_t\rho_F}{e^2 N}. \quad (78,17)$$

К сказанному в этом параграфе надо сделать еще следующее замечание. Общее условие применимости кинетического уравнения для ферми-жидкости требует, чтобы квантовая неопределенность энергии электрона была мала по сравнению с шириной ($\sim T$) зоны тепловой размытости распределения Ферми. Указанная неопределенность $\sim \hbar/\tau$, где $\tau \sim l/v_F$ — время свободного пробега. Для рассеяния на примесях $l \sim 1/N_{\text{пр}}\sigma_t$, неопределенность \hbar/τ не зависит от температуры и тем самым размывает ферми-границу даже при $T = 0$. На первый взгляд отсюда следует, что все проведенное выше рассмотрение ограничено очень жестким условием

$$T \gg \hbar v_F \sigma_t N_{\text{пр}}, \quad (78,18)$$

зависящим от концентрации примесей. В действительности, однако, такое ограничение отсутствует (*Л. Д. Ландау, 1934*).

Дело в том, что ввиду закрепленности положений примесных атомов и упругости рассеяния электронов на них, вся задача о вычислении электрического тока может быть сформулирована в принципе как квантовомеханическая задача о движении электрона в некотором заданном сложном, но потенциальном внешнем поле. Для состояний электрона, определенных как стационарные состояния в этом поле, энергия не имеет неопределенности; при $T = 0$ электроны будут заполнять область состояний, ограниченную резкой ферми-поверхностью — но не в импульсном пространстве, а в пространстве квантовых чисел движения в этом поле. В такой постановке задачи условия типа (78,18) вообще не возникают.

§ 79. Электрон-фононное взаимодействие

В достаточно чистых металлах основным механизмом установления равновесия в широком диапазоне температур является взаимодействие электронов проводимости с фононами.

Условие возможности испускания (или поглощения) фонона электроном требует, чтобы скорость электрона превосходила ско-