

**Закон Видемана—Франца.** Как уже обсуждалось в гл. 6, для металлов выполняется закон Видемана—Франца

$$\frac{\kappa}{\sigma T} = L,$$

где  $L$  — число Лоренца.

**Гальвано-магнитные эффекты.** Если металл, по которому течет электрический ток, поместить в магнитное поле, то в нем возникают различные эффекты, получившие название гальвано-магнитных. К ним относятся, например, эффекты Холла и магнитосопротивления.

**Сверхпроводимость.** Удельное сопротивление многих металлов при понижении температуры и достижении ею некоторого критического значения  $T_{кр}$  резко обращается в нуль. Это явление, получившее название сверхпроводимости, наблюдается примерно у половины металлических элементов и в большом числе металлических сплавов.

## 8.2. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ МЕТАЛЛОВ

Многие из упомянутых выше свойств металлов, в том числе их высокую электропроводность, закон Ома, закон Видемана—Франца и ряд других объясняла классическая теория свободных электронов Друде. И хотя эта теория, как отмечалось в гл. 6, 7, была полностью неспособна объяснить температурное поведение теплоемкости металлов, явление сверхпроводимости, сам факт существования диэлектриков и полупроводников, а также многие другие свойства, она до сих пор часто используется для различных оценок. Полезно напомнить основные положения теории Друде, чтобы лучше понять ее недостатки и как эти недостатки устраняются в зонной теории твердых тел.

К основным предположениям теории Друде относятся:

1) считается, что каждый атом отдает в «общее пользование» не менее одного электрона. В промежутках между столкновениями электроны не взаимодействуют с положительно заряженными атомными остатками, расположенными в узлах решетки (приближение свободных электронов). Не учитывается взаимодействие электронов между собой (приближение независимых электронов);

2) считается, что в интервале между столкновениями при отсутствии внешних электромагнитных полей каждый электрон движется по прямолинейной траектории с постоянной скоростью. Под действием внешних полей электрон движется в соответствии с законами Ньютона (при этом влияние внутреннего поля, создаваемого ионами и другими электронами, не учитывается);

3) время от времени электроны испытывают столкновения.

Друде считал, что при соударении с ионами электроны отскакивают от них как от твердых шаров. Предполагалось также, что соударения электронов с электронами в металле отсутствуют. Ниже мы увидим, что такая механическая модель электронно-ионных столкновений далека от действительности. К счастью, для многих задач это не имеет особого значения. Важно, что существует какой-то механизм рассеяния;

4) электроны испытывают столкновения за единицу времени с вероятностью, равной  $\frac{1}{\tau}$ . Величина  $\tau$  представляет собой *время свободного пробега* или *время релаксации*. За это время электрон проходит расстояние, равное его *средней длине свободного пробега*  $\lambda$ ;

5) предполагается, что скорость электрона после столкновения не связана с его скоростью до столкновения и направлена случайным образом.

Основываясь на этих предположениях и рассматривая поведение газа свободных электронов в электрическом поле  $\vec{E}$ , мы получили в гл. 6 (§ 6) выражение для средней скорости электронов в направлении поля  $\vec{E}$  (скорости дрейфа)

$$\langle v \rangle = \frac{e \vec{E}}{m} \tau$$

и выражение для плотности тока

$$j = n e \langle v \rangle = \frac{n e^2 \tau}{m} \vec{E},$$

представляющее собой закон Ома. Отсюда электропроводность металла

$$\sigma = \frac{n e^2 \tau}{m}. \quad (8.2)$$

Если использовать введенное в гл. 6 понятие подвижности электронов

$$\mu = \frac{\langle v \rangle}{E} = \frac{e \tau}{m}, \quad (8.3)$$

то электропроводность можно выразить соотношением

$$\sigma = e n \mu. \quad (8.4)$$

Пользуясь формулой (8.2) и экспериментальными данными, приведенными в табл. 8.1, оценим время релаксации. При температурах, близких к комнатной, оказывается, что  $\tau$  имеет порядок  $10^{-14} \div 10^{-15}$  с. Чтобы понять, являются ли такие значения разумными, полезно вычислить среднюю длину свободного пробега  $\lambda = v_0 \tau$ , где  $v_0$  — средняя скорость электронов. Поскольку электронный газ в теории Друде считался классическим, было

естественным считать, что каждый электрон обладает кинетической энергией, соответствующей трем классическим степеням свободы поступательного движения, т. е.

$$\frac{m v_0^2}{2} = \frac{3}{2} k T.$$

Отсюда следует, что при комнатной температуре  $v_0$  имеет порядок  $10^7$  см/с и, следовательно, длина свободного пробега  $\lambda$  для различных металлов составляет от 1 до 10 А. Видим, что эта величина, представляющая собой расстояние, проходимое электроном от столкновения до столкновения, сравнима с межатомным расстоянием. Это вполне согласовывалось с предположением Друде о том, что электроны сталкиваются с тяжелыми ионами.

Однако мы видели при обсуждении теплоемкости металлов (гл. 6), что приведенная выше оценка энергии электронов неверна. Электронный газ — это квантовый объект, и для оценки энергии и скорости электрона следует использовать теорию Зоммерфельда.

Поскольку изменять свою энергию в электрическом поле  $\vec{E}$  могут не все электроны, а лишь те, которые расположены вблизи уровня Ферми, их скорость есть скорость Ферми  $v_F$ , определяемая соотношением (6.116)

$$v_F = \left( \frac{\hbar}{m} \right) (3 \pi^2 n)^{1/3}.$$

Для одновалентного металла  $v_F \approx 10^8$  см/с. Это значит, что длина свободного пробега при комнатной температуре может достигать сотен ангстрем, т. е. составлять сотни межатомных расстояний.

Выше мы обращали внимание, что электропроводность металлов сильно возрастает с понижением температуры. Так, например, в чистых кристаллах меди проводимость при температуре жидкого гелия (4 К) примерно в  $10^5$  раз больше, чем при комнатной температуре. Это приводит к времени релаксации  $\tau \sim 10^{-9}$  с. Поскольку  $v_F$  от температуры не зависит, получаем для температуры жидкого азота  $\lambda \approx 10^8$  см/с  $\times 10^{-9}$  с = 0,1 см. Более того, у ряда очень чистых кристаллов при низких температурах наблюдаются длины свободного пробега в несколько сантиметров. Это означает, что электроны могут проходить многие тысячи межатомных расстояний без столкновений с ионами, что в корне противоречит представлениям Друде.

Таким образом, возникают два вопроса: почему предсказываемые в теории Друде соударения электронов с атомными остатками не происходят? Какие процессы в действительности ответственны за рассеяние электронов и определяют длину свободного пробега?

Ответы на эти вопросы дает зонная теория твердых тел. Напомним, что в зонной теории отказываются от приближения свободных электронов, учитывая их взаимодействие с периодическим полем кристаллической решетки. Таким образом, электрон перестает быть «свободным» и становится «блоховским». Функция Блоха (7.22)

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = U_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i \vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\mathbf{r}}}$$

для электронов, у которых волновой вектор  $\vec{\mathbf{k}}$  вещественен (что соответствует разрешенным зонам), представляет собой бегущую волну, модулированную с периодом решетки. Это означает, что волна Блоха распространяется по идеальному кристаллу без затухания. При этом средняя плотность заряда  $-e|\psi|^2$  имеет одно и то же значение в каждой элементарной ячейке. «Зонный» электрон движется по идеально периодичному кристаллу сколь угодно долго; волновая функция не затухает. Следовательно, в идеальном кристалле электроны, находящиеся в зоне проводимости, обладают бесконечной длиной свободного пробега. Таким образом, квантовая механика в состоянии ответить на первый вопрос. Заметим, что в физике хорошо известно свободное распространение волн во всяких периодических структурах.

Нарушения идеальной периодичности в кристалле приводят к тому, что функция Блоха при любом таком нарушении уже не удовлетворяет уравнению Шредингера и электрон испытывает рассеяние, приводящее к изменению направления движения. Длина свободного пробега становится конечной, что ведет к конечному значению проводимости или удельного сопротивления металла. Нарушения периодичности могут быть обусловлены примесями, дефектами, поверхностью кристалла, а также тепловыми колебаниями атомов (фононами).

Основным механизмом рассеяния электронов в области высоких температур является *рассеяние на фононах*. В металлах электронный газ является вырожденным. Следовательно, вклад в проводимость вносят не все электроны, а только те, которые располагаются у поверхности Ферми. Для них в качестве времени релаксации нужно взять величину

$$\tau = \frac{\lambda}{v_F}, \quad (8.5)$$

где  $v_F$  — скорость Ферми. Если рассеяние электронов осуществляется фононами, то очевидно, что длина свободного пробега электронов  $\lambda$  должна быть обратно пропорциональна концентрации фононов. В свою очередь, как мы видели при обсуждении свойств фононного газа в гл. 5 и 6, при высоких темпера-

турах ( $T \gg \theta_D$ ) концентрация фононов растет с температурой линейно (формула (6.85)).

$$\langle n(\vec{k}, s) \rangle \approx \frac{\kappa_B T}{\hbar \omega(\vec{k}, s)}.$$

Таким образом, для высоких температур

$$\lambda = \frac{1}{\langle n(\vec{k}, s) \rangle} \sim \frac{1}{T}. \quad (8.6)$$

Поскольку  $v_F$  от температуры не зависит, получаем, что время релаксации при высоких температурах обратно пропорционально температуре. Это позволяет нам понять температурную зависимость удельного сопротивления металлов, изображенную на рис. 8.1. Ясно, что температурная зависимость

удельного сопротивления  $\rho = \frac{1}{en\mu}$  определяется зависимость-

ми от температуры концентрации электронов и их подвижности. Так как подвижность электронов прямо пропорциональна времени релаксации (8.3), то для вырожденного электронного газа

$$\mu \sim \tau \sim \frac{1}{T}. \quad (8.7)$$

Концентрация  $n$  вырожденного электронного газа от температуры практически не зависит. Поэтому в области высоких температур удельное сопротивление металла растет с температурой линейно только из-за изменения подвижности.

При понижении температуры фононный газ становится все более разреженным (6.88) и роль рассеяния электронов на фононах уменьшается. Здесь начинает доминировать *рассеяние на примесях и дефектах*. Как правило, примеси и дефекты заряжены. Рис. 8.2 поясняет механизм такого рассеяния. Ионы

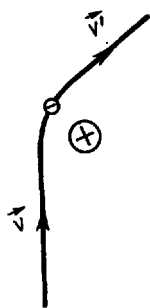


Рис. 8.2. Механизм рассеяния электронов на ионах примеси

примеси отклоняют электроны, движущиеся вблизи них, и тем самым уменьшают скорость их в первоначальном направлении. Очевидно, что если скорость электрона возрастает с увеличением температуры, что имеет место для невырожденного электронного газа, то влияние примеси уменьшается, т. е. уменьшается рассеяние. Ясно также, что чем больше концентрация примеси, тем больше рассеяние.

Впервые задача о рассеянии заряженных частиц заряженными центрами была решена Э. Резерфордом. Аналогичный расчет в применении к нашему

случаю показывает, что подвижность электронов, обусловленная рассеянием на ионизованных примесях, для вырожденного электронного газа не зависит от температуры:

$$\mu \sim v_F^3 = \text{const}, \quad (8.8)$$

т. к.  $v_F$  не меняется с температурой.

Этот результат объясняет, почему при низких температурах удельное сопротивление металла не изменяется с температурой.

До сих пор мы не учитывали взаимодействие электронов с электронами, т. е. пользовались приближением независимых электронов. Это приближение Друде оказалось неожиданно удачным. Отсутствие электрон-электронного взаимодействия является следствием принципа Паули. Ниже мы увидим, что при обсуждении ряда свойств твердых тел, таких, например, как магнитное упорядочение, сверхпроводимость, от этого приближения приходится отказаться.

Обратим внимание еще на одно упрощение, принятое в теории Друде и часто используемое до сих пор, — введение времени релаксации. Как мы уже неоднократно отмечали, предполагалось, что за единичное время любой электрон испытывает столкновение с вероятностью, равной  $\frac{1}{\tau}$ , т. е. считалось, что

результат столкновения не зависит от состояния электронов в момент рассеяния. Такое упрощение является чрезмерным. Частота столкновений электрона сильно зависит, например, от распределения других электронов, т. к. в силу принципа Паули электроны после столкновений могут переходить только на свободные уровни. Кроме того, как мы только что обсуждали, в твердом теле существуют различные механизмы рассеяния. Поэтому в ряде случаев от приближения времени релаксации отказываются. Вместо введения времени релаксации предполагают существование некоторой вероятности того, что за единичное время электрон из зоны с номером  $n$  и волновым вектором  $\vec{k}$  в результате столкновения перейдет в зону с волновым вектором  $\vec{k}_1$ . Эту вероятность находят с помощью соответствующих микроскопических расчетов. Такой подход, однако, очень сильно осложняет рассмотрение.

Детальный анализ показывает, что если процессы столкновения являются упругими и если рассеяние приводит к случайному распределению носителей заряда по скоростям, т. е. осуществляется равновероятное рассеяние частиц по всем направлениям, то описание процессов рассеяния можно вести, пользуясь понятием времени релаксации.

### 8.3. СОБСТВЕННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Рассмотрим полупроводник, не содержащий примесей и дефектов. Не будем также учитывать влияние поверхностных со-