

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

Физ 101



ТЕОРИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ

Л. Нордгейм

IV. МОДЕЛЬНАЯ ТЕОРИЯ *

§ 1. Модель кристалла в волновой механике

До сих пор мы проводили почти все расчеты в нулевом приближении, предполагая, что электроны в металле совершенно свободны. Для получения основных результатов достаточно было учесть только принцип Паули и квантование, связанное с ограниченностью объема металла. Взаимодействие с ионами металла учитывалось суммарно, путем введения скачка потенциала на границе и определенной вероятности квантовых переходов. Взаимодействие же между электронами не учитывалось вовсе (точнее — только в принципе Паули). Задача настоящей главы состоит в дальнейшем уточнении теории. Для этого, с одной стороны, необходимо исследовать, в какой степени и в каких случаях сделанные предположения будут соответствовать действительности. Во-вторых, необходимо уточнить вопрос о вероятности перехода; это должно в частности объяснить зависимость проводимости от температуры. Для разбора всех этих вопросов необходимо использовать методы квантовой механики. Так как расчеты здесь оказываются иногда очень сложными, мы будем в отдельных местах ограничиваться только изложением и разъяснением результатов **.

Для построения теории необходимо положить в основу определенную модель кристалла в целом. При этом целесообразно сначала исходить из особых предельных случаев как нулевого приближения. Для выбора таковых представляются следующие возможности:

1. Сначала рассматриваются изолированные атомы, находящиеся на большом расстоянии друг от друга и при этом в неионизованном состоянии. Затем ядра мысленно приводятся на их места в кри-

* См. „Успехи физических наук“, 15, 570, 675, 779 1935. пер. С. Г. Калашникова.

** Приводим поэтому уже здесь важнейшую литературу. Фундаментальные работы, касающиеся основ теории, принадлежат Блоху¹ и Паперлсу²; см. та же работу Нордгейма³. Очень подробное обзорное изложение дано Бриллюэном⁴. Эти работы в дальнейшем цитируются I. с. Качественный обзор без расчетов дан Блохом⁵ и Нордгеймом⁶.

сталлической решетке и возникающее при этом взаимодействие между соседними атомами рассматривается как малое возмущение. Таким образом можно учесть и кулоновское взаимодействие и обменные силы. Эта модель использована Гейзенбергом в теории ферромагнетизма. Очевидно, что это приближение будет недостаточно в том случае, когда атомные сферы перекрывают друг друга; для хороших проводников (например щелочных металлов) с их большим атомным объемом последнее как раз и должно иметь место.

На рис. 1 схематически дано распределение потенциала для случая двух ионов (С-ионизационный потенциал). Если бы взаимодействия не было (сплошные кривые), то каждый из оптических электронов принадлежал бы только своему атому. Истинный ход потенциала при учете взаимодействия определится суперпозицией этих кривых (пунктирная линия), отчего потенциальный барьер между ионами будет понижен. Если это понижение будет того же порядка, что и ионизационный потенциал изолированного атома, то нельзя уже, очевидно, при построении модели исходить из нейтрального атома. Такой случай скорее всего можно ожидать, опять-таки, для хороших проводников, для которых ионизационный потенциал особенно мал.

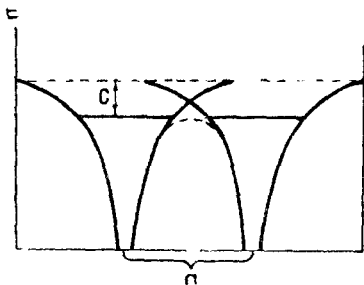


Рис. 1. Наложение потенциальных кривых для двух ионов

таллической проводимости, и поэтому было бы чрезвычайно важно произвести исследование пригодности этой модели, в особенности для сверхпроводников. Можно ожидать, что для сверхпроводников будет играть важную роль взаимодействие между электронами (обменные эффекты), которое до сих пор могло быть учтено только в гейзенберговской модели. Кроме того, следует учесть и то обстоятельство, что сверхпроводники к классу обычных хороших проводников ни в коем случае не могут быть причислены.

II. Вторая возможность состоит в следующем. Можно рассматривать кристалл с самого начала как цельную систему. Тогда любой электрон металла следует рассматривать как находящийся в результирующем поле всех ионов и всех электронов. Это поле должно иметь в среднем ту же периодичность, что и у самого кристалла, т. е. должно быть трижды периодически в пространстве. Далее, отдельный атом можно, как известно, описать с достаточным приближением при помощи „самосогласованного“ поля Гартри (по крайней мере в случае многоэлектронных атомов), т. е. такого поля, которое давало бы уровни энергии всех электронов **.

* Попытки в этом направлении были сделаны Блохом ⁷.

** При помощи такого поля мы учтем (по крайней мере в среднем) действие всех электронов и положительных ядер на какой-либо один электрон.

Введя такое поле, мы можем рассматривать отдельные электроны как независимые (точно так же, как в одноэлектронной проблеме) и учитывать только принцип Паули. Поэтому целесообразно рассматривать поле всего кристалла в целом как самосогласованное. Можно думать, что метод Гартри, приведший к хорошим результатам в применении к отдельным атомам, дает и здесь достаточно хорошее приближение. При такой трактовке взаимодействие между электронами учитывается опять только суммарно при помощи принципа Паули и самосогласованного поля; обменные силы мы здесь вовсе не учитываем. Введение такого самосогласованного поля является исходным пунктом теории Блоха. При этом оказывается, что самым существенным здесь является периодичность поля, которая должна соответствовать периодичности кристаллической структуры; знание точной формы поля особой роли не играет.

III. Последняя возможность состоит в том, чтобы в нулевом приближении рассматривать действительно свободные электроны, а взаимодействие с ионами считать малым возмущением. Развитие теории в этом направлении было дано Пайерлсом (1. с). При этом, попрежнему, обменные силы не учитываются вовсе, а взаимодействие с электронами — только в той мере, в какой это включено в принцип Паули.

Три разобранные модели охватывают переход от изолированных атомов (I) к очень плотной упаковке (III). Модель (II) занимает промежуточное положение.

Необходимо отметить, что, несмотря на кажущееся различие между этими тремя способами описания, конечные результаты не должны сильно отличаться друг от друга. Действительно между моделями (II) и (III) возможен непрерывный переход, и это уже само по себе показывает, что обе эти картины должны иметь много общих черт. Связь между (I) и (II) лучше всего уясняется путем сравнения с теорией молекул. В теории молекул можно, с одной стороны, положить в основу модель Гейтлера и Лондона, в которой исходным пунктом является изолированный атом; она в точности соответствует гейзенберговской модели кристалла, которая является распространением теории Гейтлера и Лондона на очень большое число атомов. С другой стороны, в теории молекулы можно принять в качестве отправной точки проблему двух (или многих) тел. Тогда исследование собственных функций и переходов в системе термов (Гунд) позволяет вывести определенные заключения о реальных молекулах. Оказывается, что обе картины по крайней мере в тех случаях, когда речь идет не о точных численных значениях, имеют значительно большую применимость, чем можно было бы ожидать а priori. Во многих отношениях обе картины дают не слишком различные результаты, и часто даже бывает так, что для одной и той же молекулы целесообразно применять разные модели для исследования различных явлений*.

* Квантовая механика дает основания для такой возможности различных способов описания, не тождественных с точки зрения классической механики. Состояние системы описывается определенной шредингеровской функцией. Различные картины дают полные системы функций, по которым могли бы быть разложены собственные функции. Выбор какой-либо определенной системы функций (картины) целесообразен тогда, когда собственная функция может быть хорошо представлена линейной комбинацией уже небольшого числа членов. Поэтому нет никакого противоречия в том, что при исследовании некоторых свойств оказывается предпочтительной одна система, при исследовании иных свойств — другая.

Мы не должны удивляться поэтому, когда находим такое же положение вещей и в более сложном случае твердого тела, где для исследования ферромагнетизма (и, вероятно, сверхпроводимости) оказывается необходимой модель Гейзенберга, для обычных процессов электропроводности — модель Блоха-Пайерлса-Зоммерфельда. И здесь, так же как и в теории молекулы, можно ожидать, что исследование перехода между (I) и (II) приведет к ценным результатам *. К этому вопросу мы вернемся еще в дальнейшем.

Из самых общих соображений вытекает, что модели (II) и (III) будут применимы тем лучше, чем больше проводимость металла. Для металлов с большой электропроводностью и с не зависящими от температуры магнитными свойствами (пара или диамагнетизмом) эти модели должны давать достаточно хорошее приближение.

§ 2. Электроны в периодическом поле

ОБЩИЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Будем исходить из картины II (Блох) и исследуем свойства собственной функции электрона в трижды периодическом поле потенциала $U(x, y, z)$. Последнее мы будем считать самосогласованным полем кристаллической решетки.

В дальнейшем мы ограничимся случаем кубической решетки (распространение результатов на произвольную решетку не сопряжено ни с какими принципиальными трудностями). Постоянная решетка пусть будет a . Вследствие периодичности поля

$$U(x, y, z) = U(x + n_1 a, y + n_2 a, z + n_3 a), \quad (1)$$

где n_1, n_2, n_3 — целые числа. Потенциал мы представим разложенным в тройной ряд Фурье

$$U = \sum_n U_n e^{\frac{2\pi i (rn)}{a}} = \sum_{n_1, n_2, n_3} U_{n_1 n_2 n_3} e^{\frac{2\pi i}{a} (x n_1 + y n_2 + z n_3)}. \quad (2)$$

Мы будем рассматривать конечный кристалл, соответствующий потенциальному ящику г. I, § 6, с длиной ребра

$$K = a G \left(-\frac{K}{2} < x, y, z < +\frac{K}{2} \right). \quad (3)$$

Собственные функции должны быть в этом случае циклическими, с периодом K , так что

$$\psi_k(x) = \psi_k(x + K) \text{ и т. д.} \quad (4)$$

Они определяются уравнением Шредингера

$$\Delta\psi + \kappa^2 (E - U)\psi = 0; \quad \kappa^2 = \frac{8\pi^2 m}{\hbar^2}.$$

На основании условий периодичности (1) и (4) можно сделать уже некоторые высказывания о свойствах собственной функции, не прибегая к решению уравнения Шредингера. Так как здесь мы имеем три степени свободы, то и каждая собственная функция будет зависеть от трех кван-

* Этот вопрос разобран Вильсоном ⁸ и Гундом ⁹.

товых чисел k_x, k_y, k_z (векториальное k). Выберем какую-либо определенную собственную функцию $\psi_k(x, y, z)$ и образуем из нее новую функцию $\psi_k(x+a, y, z)$. Новая функция удовлетворяет условию (4) и вследствие условия (1) также является решением уравнения Шредингера, причем она принадлежит тому же собственному значению, что и исходная. Обе эти функции могут отличаться поэтому только постоянным множителем *:

$$\psi(x+a, y, z) = \lambda \psi(x, y, z). \quad (5)$$

Отсюда получаем

$$\psi(x+na) = \lambda^n \psi(x).$$

Используя далее граничное условие (4), можем написать

$$\psi(x+Ga) = \psi(x+K) = \lambda^G \psi(x) = \psi(x),$$

откуда находим:

$$\lambda^G = 1; \text{ т. е. } \lambda = e^{\frac{2\pi i k_x}{G}}. \quad (7)$$

Здесь k_x — некоторое целое число. Мы получаем поэтому

$$e^{-\frac{2\pi i k_x}{Ga}(x+a)} \psi(x+a) = e^{-\frac{2\pi i k_x}{Ga}x} \psi(x)$$

и, следовательно,

$$u(x) = e^{-2\pi i \frac{k_x x}{K}} \psi(x)$$

должна быть периодической функцией с периодом a (зависимость от y и z остается пока произвольной). Таким образом

$$\psi(x) = u(x) e^{2\pi i \frac{k_x x}{K}}.$$

Точно таким же путем мы находим, что

$$\psi(y) = u(y) e^{2\pi i \frac{k_y y}{K}}$$

$$\psi(z) = u(z) e^{2\pi i \frac{k_z z}{K}}.$$

Отсюда заключаем, что ψ должно иметь вид

$$\psi_k(x, y, z) = u_k(r) e^{\frac{2\pi i}{K}(kr)} \equiv u_{k_x k_y k_z}(x, y, z) e^{\frac{2\pi i}{K}(k_x x + k_y y + k_z z)}, \quad (8)$$

где u_k — трижды периодическая функция с периодом a :

$$u_k(r+an) = u_k(r), \quad (9)$$

$$u_k = \sum_n u_{kn} e^{\frac{2\pi i}{a}(rn)}.$$

* В случае вырождения нужно было бы писать более общую связь

$$\psi_r(x+a) = \sum \lambda_{rs}(x) \psi_s(x), \quad (6)$$

где суммирование распространено на все собственные функции, принадлежащие одинаковым характеристическим числам. Посредством подходящей линейной комбинации [преобразование к главным осям матрицы $\lambda_{rs}(x)$] это выражение можно привести опять к виду (5) и притом для x - и y -смещений [матрица $\lambda(x, y)$] одновременно, так как соответствующие матрицы можно менять местами. Последнее следует из того обстоятельства, что результат не может зависеть от порядка последовательности смещений.

Полученный результат будет справедлив совершенно точно при любом периодическом потенциале. Для нормировки мы потребуем, как обычно,

$$\int \psi_{\mathbf{k}} \bar{\psi}_{\mathbf{k}} dV = \int_{K^3} u_{\mathbf{k}} \bar{u}_{\mathbf{k}} dV = 1, \quad (10a)$$

т. е. чтобы при интегрировании по элементарной ячейке a^3

$$\int_{a^3} u \bar{u} dV = \frac{1}{G^3}. \quad (10b)$$

Мы видим, что даже строгое выражение собственной функции для любого периодического потенциала имеет форму плоских волн, только теперь эти плоские волны модулируются периодической функцией $u_{\mathbf{k}}$, определяемой решеткой кристалла (эти функции в общем случае для разных \mathbf{k} различны). Для случая постоянного V (при наличии только постоянного члена в ряде Фурье) полученное выражение переходит в обычные плоские волны де-Брогля (ч. I, § 6), которые являются, таким образом, частным случаем (8) ($u_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{K^3}} = \text{const}$).

Рассматриваемые здесь блоховские волны обладают свойствами, весьма сходными со свойствами плоских волн свободных электронов. Во-первых, они дают определенный ток электронов, не равный нулю.

Это можно показать проще всего следующим образом. Полное выражение собственной функции с временным фактором

$$\psi_{\mathbf{k}}(t) = u_{\mathbf{k}} e^{-\frac{2\pi i}{h}(\epsilon_{\mathbf{k}} t - h \frac{\mathbf{k}\mathbf{r}}{K})}. \quad (11)$$

Построим теперь пакет из таких волн с очень близкими значениями \mathbf{k} . Поступая так же, как и в случае плоских волн, мы получим групповую скорость равной *

$$v_x = \lim_{\mathbf{k}' \rightarrow \mathbf{k}} \frac{\epsilon_{\mathbf{k}'} - \epsilon_{\mathbf{k}}}{K(k'_x - k_x)} = \frac{K}{h} \frac{\partial \epsilon_{\mathbf{k}}}{\partial k_x}, \quad (12)$$

в полном соответствии с соотношением де-Брогля, ч. I, § 6 (8) и (10).

* Подробнее см. Зоммерфельд, Волновая механика. Пусть наш пакет будет

$$\begin{aligned} \psi(x, t) &= \int_{\mathbf{k}}^{\mathbf{k} + \Delta\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}} e^{-\frac{2\pi i}{h} \left(\epsilon_{\mathbf{k}} t - \frac{h\mathbf{k}\mathbf{r}}{K} \right)} d\mathbf{k} = \\ &= u_{\mathbf{k}}^* \int_{\mathbf{k}}^{\mathbf{k} + \Delta\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}} e^{-\frac{2\pi i}{h} \left(\epsilon_{\mathbf{k}} t - \frac{h}{K} \mathbf{k}\mathbf{r} \right)} d\mathbf{k}. \end{aligned}$$

Здесь использована вторая теорема о среднем, причем $u_{\mathbf{k}}^*$ обозначает среднее значение функции $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ в интервале $\Delta\mathbf{k}$. Далее, замечаем, что функция $u_{\mathbf{k}}^*$ имеет малый период a . Поэтому существенную роль для поведения пакета в целом будет играть только второй множитель, который здесь совершенно аналогичен соответствующему выражению для плоской волны.

(Для последнего мы получаем

$$\epsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2mK^2}, \quad v_x = \frac{\hbar k_x}{mK} = \frac{p_x}{m}. \quad (12a)$$

Полученное ранее выражение (12a) оказывается, таким образом, справедливым только в предельном случае). Для тока S_x (среднего транспорта электричества) находим *

$$S_v = ev_x = \frac{eK}{\hbar} \frac{d\epsilon_k}{dk_x}. \quad (13)$$

Выражение (13) показывает, что блоховские волны, соответствующие периодическому потенциалу, дают определенный конечный ток.

Точно так же, как и в случае свободных электронов, этот ток может быть увеличен воздействием внешнего электрического поля (электрон может ускоряться). Для описания этого процесса необходимо опять воспользоваться волновым пакетом. Вычисление может быть проведено следующим образом. Пусть пакет задан в виде

$$\psi = \sum_k c_k(t) \psi_k.$$

Так как все ψ_k нормированы и ортогональны, то

$$c_k = \int \psi \bar{\psi}_k dV. \quad (14)$$

Величина

$$|c_k|^2 = f_k$$

определяет вероятность нахождения электрона в состоянии k ; при статистических расчетах эта величина определяла бы степень участия рассматриваемого электрона в заполнении ячейки k^{**} . Если теперь имеется еще электрическое поле F в направлении x , т. е. возмущающий потенциал

$$H_1 = -eFx,$$

то при помощи обычного метода теории возмущения можно получить соотношение

$$\frac{dc_k}{dt} = -\frac{2\pi i}{\hbar} \sum_l c_l \int H_1 \psi_l \psi_k dV = \frac{2\pi i}{\hbar} eF \int \psi_x \bar{\psi}_k dV. \quad (15)$$

По определению [ср. (14)]

$$\frac{\partial c_k}{\partial k_x} = \lim_{k'_x \rightarrow k_x} \int \psi \frac{\psi_{k'} - \psi_k}{k'_x - k_x} dV = \int \psi \frac{\partial \bar{\psi}_k}{\partial k_x} dV.$$

Далее, согласно (8)

$$\frac{\partial \bar{\psi}_k}{\partial k_x} = -\frac{2\pi i x}{K} \bar{\psi}_k + e^{-\frac{2-i(k_x x)}{K}} \frac{\partial \bar{u}_k}{\partial k_x}.$$

При возрастании величины объема, внутри которого заключены электроны, второй член неограниченно убывает, так как последовательные значения

* Доказательство формулы (13) путем вычисления квантовомеханического выражения плотности тока было дано Пейерлсом ¹⁰.

** См. работу Кижучи и Нордгейма. ¹¹

$u_{\mathbf{k}}$ сближаются; поэтому мы можем пренебречь вторым слагаемым по сравнению с первым, после чего на основании (15) получаем

$$\frac{\partial c_{\mathbf{k}}}{\partial k_x} = -\frac{2\pi i}{K} \int \psi_x \bar{\psi}_{\mathbf{k}} dV = -\frac{h}{eFK} \frac{dc_{\mathbf{k}}}{dt}.$$

Таким образом

$$\frac{dc_{\mathbf{k}}}{dt} = -\frac{KeF}{h} \frac{\partial c_{\mathbf{k}}}{\partial k_x}.$$

Учитывая, что для $\bar{c}_{\mathbf{k}}$ будет справедливо такое же соотношение, находим окончательно

$$\frac{\partial |c_{\mathbf{k}}|^2}{\partial t} = c_{\mathbf{k}} \dot{\bar{c}}_{\mathbf{k}} + \bar{c}_{\mathbf{k}} \dot{c}_{\mathbf{k}} = -\frac{eFK}{h} \left(c_{\mathbf{k}} \frac{\partial \bar{c}_{\mathbf{k}}}{\partial k_x} + \bar{c}_{\mathbf{k}} \frac{\partial c_{\mathbf{k}}}{\partial k_x} \right) = -\frac{eFK}{h} \frac{\partial |c_{\mathbf{k}}|^2}{\partial k_x}$$

или

$$\frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial t} = -\frac{eFK}{h} \frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial k_x}. \quad (16)$$

Полученное выражение дает изменение функции распределения, вызываемое действием внешнего поля; оно вполне аналогично соотношению *

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{eF}{m} \frac{\partial f}{\partial \bar{v}}, \quad (16a)$$

полученному нами в ч. III, § 3 (2).

Мы приходим, таким образом, к следующим, фундаментальным результатам. Электроны, находящиеся в строго периодическом поле, ведут себя во многих отношениях так же, как свободные электроны, рассмотренные в ч. I, § 6. Только их собственные функции будут модулированные волны, даваемые выражением (8); они характеризуются попрежнему векторным квантовым числом \mathbf{k} (триплет). Такие электроны создают определенный ток (13) и могут ускоряться внешним полем. Наконец, мы показали, что воздействие внешнего поля, вызывая поток электронов, изменяет тем самым и статистическое распределение в \mathbf{k} -пространстве (которое фигурирует здесь вместо прежнего пространства импульсов).

Эти совершенно общие положения позволяют уже сделать существенные выводы о механизме электропроводности. Прежде всего ясно, что идеальный металлический кристалл ** должен был бы обладать бесконечно-большой электропроводностью; электронные волны в таком кристалле не испытывали бы никакого рассеяния и проходили бы сквозь кристалл без всякого изменения интенсивности. Всякое омическое сопротивление может возникнуть с этой точки зрения только при наличии неправильностей в решетке, и, наобо-

* Таким способом может быть учтено и действие магнитного поля на волновой пакет. В этом случае получается (магнитное поле направлено вдоль z)

$$\frac{df}{dt} = \frac{eH}{c} \left(\frac{K}{h} \right)^2 \left\{ \frac{\partial s}{\partial k_x} \frac{\partial f}{\partial k_y} - \frac{\partial s}{\partial k_y} \frac{\partial f}{\partial k_x} \right\}. \quad (17)$$

Подробнее см. диссертацию Кранса ¹² и работу Пайерлса ¹³.

** Об отличии проводников от изоляторов в этом аспекте см. § 6.

рот, всякое возмущение, вызывая рассеяние электронных волн, необходимо должно создать и сопротивление. Основной причиной таких возмущений должны быть тепловые колебания кристалла. Отсюда делается понятным факт сильной температурной зависимости свободного пробега электронов.

Мы видим, что новые представления коренным образом отличаются от классической картины отражения электронов от упругих шаров. Само наличие ионов еще отнюдь не вызывает появление сопротивления, которое возникает только при нарушении правильности их пространственного расположения. Такой результат можно наглядно разъяснить при помощи аналогий с распространением света в прозрачном кристалле. В то время как каждый отдельный атом является рассеивающим центром, плоская волна может проходить сквозь кристалл без ослабления. Механизм процесса, как известно, здесь следующий. Каждый атом, действуя как рассеивающий центр, создает под действием первичной волны вторичную сферическую волну. Это вызвало бы ослабление первичной волны, вследствие перехода энергии в рассеянное излучение. Однако при правильном расположении рассеивающих центров отдельные вторичные волны интерферируют согласно принципу Гюйгенса так, что вновь дают правильно распространяющуюся волну. И только при расстройке решетки появляется диффузное рассеяние по всем направлениям (Тиндалль-эффект). Что же касается скорости распространения, то она оказывается внутри кристалла иной, нежели в вакууме. Аналогию этому в движении электронов мы находим в том, что групповая скорость электронных волн внутри кристалла будет также иной [(12) вместо (12a)].

На основании этих представлений делается понятным, каким образом электроны могут иметь большой пробег, найденный в ч. III, § 5; не имеется равно никаких оснований для того, чтобы электронные волны не могли распространяться внутри кристалла на отрезки порядка сотен атомных расстояний. Наоборот, в классической картине свободный пробег должен быть всегда того же порядка, что и постоянная решетки.

§ 3. Метод возмущения для низких термов

Для статических расчетов необходимо знать распределение собственных значений, т. е. значений энергии, соответствующих определенным волновым числам; закон распределения собственных значений непосредственно определяет величину тока [§ 2 (13)]. Решение этой задачи в общем виде сопряжено с большими трудностями, и мы поэтому попытаемся выяснить основные особенности решения путем подходящих приближений*.

* Вся теория подробно разобрана Бриллюэном¹⁴. Там же дано более точное исследование одомерного случая с указанием математической литературы. Для специальных форм потенциала задача разобрана Морзе¹⁵ и Кронигом и Пеннеем¹⁶; см. также работу Бете¹⁷.

Одномерная задача может быть решена сравнительно просто. Принимая для потенциала выражение

$$U = U_0 + U_1 \cos \frac{2\pi x}{a},$$

мы найдем, что уравнение Шредингера обращается в известное уравнение Матье. В случае произвольного периодического потенциала мы приходим к общей проблеме Хилла. Здесь для самого общего случая можно показать, что все собственные значения должны лежать внутри полос конечной ширины, причем для малых энергий эти полосы должны быть очень узкими, а для больших энергий — широкими. На рис. 2 эти зоны показаны штриховкой, причем изображен и ход периодического потенциала, которому эти зоны соответствуют. Все зоны, даже для высоких значений энергии,

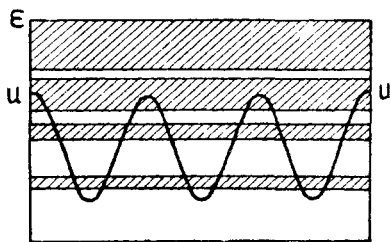


Рис. 2. Дозволенные и запрещенные области собственных значений периодического потенциала

разделены участками конечной ширины. В каждой области заключено G собственных значений

$$\left(-\frac{G}{2} < k \leq +\frac{G}{2}\right).$$

Такое распадение на конечные зоны имеет место и для трехмерного случая, только здесь оно происходит более сложным образом. Мы рассмотрим сейчас приближенные решения задачи при некоторых специальных условиях.

Решение может быть получено сравнительно легко для двух предельных случаев — очень низких и очень высоких термов. Для низких термов (Блох) в качестве исходного решения подходят собственные функции и собственные значения одной единственной потенциальной ямы. Периодическое поле всегда может быть описано при помощи потенциала вида

$$V = \sum_n F = \sum_n F(\mathbf{r} - \mathbf{a}_n); \quad (\mathbf{n} \equiv n_x, n_y, n_z), \quad (1)$$

создаваемого некоторой решеткой; $F(\mathbf{r})$ дает потенциал, создаваемый одним ионом в точке $\mathbf{p} = 0$. Если этот потенциальный член достаточно низок, то ему будет соответствовать целый ряд собственных значений. Они могут быть найдены из уравнения

$$\Delta \varphi_n + \chi^2 (\varepsilon - F_n) \varphi_n = 0,$$

причем индекс \mathbf{n} обозначает, что электрон находится как раз в \mathbf{n} -ом узле решетки. Если F убывает настолько быстро, что уже в соседнем узле решетки оно значительно уменьшается, то φ_n будет представлять уже приближенное решение задачи для полного потенциала. Это решение будет, однако, вырожденным, и притом G^3 раз; действительно, всего имеется G^3 таких потенциальных ям, причем совершенно безразлично, в которой из них находится электрон. При учете взаимодействия как малого возмущения эти термы расщепляются и дают G^3 различных состояний. Согласно общим принципам теории возмущения в этом случае собственная функция может быть найдена в первом приближении как линейная комбинация вырожденных φ_n .

Мы положим поэтому

$$\psi = \sum_n a_n \varphi_n + \varphi_1, \quad (2a)$$

$$\epsilon = \epsilon_0 + \epsilon_1, \quad (2b)$$

где φ_1 и ϵ_1 будем считать малыми первого порядка. Подстановка этих выражений в уравнение Шредингера дает

$$\Delta \varphi_1 + \kappa^2 (\epsilon_0 - U) \varphi_1 = -\kappa^2 \sum_n a_n \varphi_n (\epsilon_1 - U + F_n). \quad (3)$$

Полученное неоднородное уравнение, как известно, имеет решение только тогда, когда его правая часть ортогональна ко всем решениям однородного уравнения. Эти решения нам, правда, неизвестны; однако они будут тем меньше отличаться от самих φ_n , чем меньше накладываются друг на друга потенциалы отдельных ионов. Поэтому в рамках наших приближений мы можем для условий ортогональности использовать непосредственно φ_n . Следует отметить, что этот прием совершенно аналогичен тому, который применяется в теории молекулы по Гейтлеру и Лондону. Таким образом мы можем считать, что φ_n квазиортогональны, т. е. что справедливо соотношение

$$\int \varphi_n \bar{\varphi}_m dV = \delta_{nm}, \quad (4)$$

причем $\delta_{nm} = 1$ для $n = m$, а для $n \neq m$ настолько мало, что им можно пренебречь.

Мы требуем, следовательно, чтобы

$$\sum_n a_n \int (\epsilon_1 - U_n^*) \varphi_n \bar{\varphi}_m dV = 0 \quad (5)$$

для всех m ,

$$\left(\text{т. е. для } -\frac{G}{2} \leq m_x, m_y, m_z \leq +\frac{G}{2} \right).$$

Входящая сюда величина

$$U_n^* = U - F_n \quad (6)$$

дает потенциал решетки, из которой удален узел n .

Так как мы принимаем, что φ_n в окрестности точки n достаточно быстро убывает (экспоненциально), то интеграл от U_n только тогда будет иметь заметную величину, когда m совпадает с n или по крайней мере n является соседней точкой с m (например, $m_x = n_x \pm 1$; $m_y = n_y$; $m_z = n_z$ и т. д.); в остальных случаях мы им можем пренебречь вовсе. Мы положим, поэтому

$$\int U_n^* \varphi_n \bar{\varphi}_m dV = \begin{cases} \alpha & \text{для } n = m \\ \beta & \text{для } n \text{ и } m \text{ соседних} \\ 0 & \text{в остальных случаях} \end{cases} \quad (7)$$

Написанные „резонансные“ интегралы в точности соответствуют обменным интегралам Гейтлера и Лондона. Для сильно связанных электронов α и β всегда положительны.

При помощи (7) и условий квазиортогональности (4) мы получаем из (5) уравнения для определения a_n и ϵ_1 .

$$\begin{aligned} (\epsilon_1 - \alpha) a_{m_x m_y m_z} + \beta (a_{m_x+1, m_y m_z} + a_{m_x-1, m_y m_z} + \\ + a_{m_x m_y+1, m_z} + \dots) = 0 \\ \left(-\frac{G}{2} \leq m_x, m_y, m_z \leq +\frac{G}{2} \right). \end{aligned} \quad (8)$$

С другой стороны, условия периодичности дают, что

$$a_{m_x m_y m_z} = a_{m_x \pm G, m_y m_z} \quad (9)$$

и т. д.

Мы удовлетворим этим требованиям, если положим

$$a_{m_x m_y m_z}^{k_x k_y k_z} = e^{\frac{2\pi i}{G} (k_x m_x + k_y m_y + k_z m_z)}, \quad (10)$$

где $k(k_x k_y k_z)$ определяет тройку целых чисел. Каждому такому триплету соответствует свое особое решение, причем полное их число равно как раз G^3 . Условие (8) будет действительно удовлетворено, если параметр энергии будет иметь значение

$$\epsilon_k = \alpha - 2\beta \left(\cos \frac{2\pi k_x}{G} + \cos \frac{2\pi k_y}{G} + \cos \frac{2\pi k_z}{G} \right). \quad (11)$$

Мы находим, таким образом, искомое изменение энергии при возмущении. Соответствующая этому собственной функция нулевого приближения будет

$$\psi_k = \sum_{m_x, y, z = -\frac{G}{2}}^{\frac{G}{2}} e^{\frac{2\pi i}{G} (k_x m_x + k_y m_y + k_z m_z)} \varphi_{m_x m_y m_z}, \quad (12)$$

она получается как раз в такой форме *, как этого требовала общая теория [§ 2 (8)].

После того как определена энергия в функции волновых чисел, величина тока может быть получена из § 2 (13):

$$S_x = \frac{eK}{h} \frac{\partial \epsilon_k}{\partial k_x} = \frac{4\pi e\beta K}{hG} \sin \frac{2\pi k_x}{G} = e \frac{4\pi\alpha\beta}{h} \sin \frac{2\pi k_x}{G}. \quad (13)$$

Этим задача в рассматриваемом предельном случае вполне разрешается. Каждому собственному значению отдельной потенциальной ямы соответствует G^3 собственных значений кристалла, которые согласно (11) лежат внутри полосы шириной 12β (в одномерной проблеме 4 β). Таким образом в разбираемом случае и трехмерная проблема оказывается разрешимой без особых трудностей.

Так как для любой полосы смещение нумерации k на величину lG (l — целое число) не играет никакой роли, то мы могли бы перенумеровать и все состояния; так например, мы могли бы для собственной функции наинизшего собственного значения положить $-\frac{G}{2} < k \leq +\frac{G}{2}$, для

собственной функции следующего собственного значения считать $\frac{G}{2} < k \leq \frac{3G}{2}$ и т. д.

* При этом выполняется, конечно, и условие § 2

$$\psi_k(\mathbf{r} + n\mathbf{a}) = e^{\frac{2\pi i}{G} (n\mathbf{k})} \psi(\mathbf{r}).$$

Выражение (10) дает решение и при условии учета влияния более удаленных потенциальных ям (см. Бриллюэн 1. с.). Однако в этом случае в выражение ϵ_k входят еще добавочные члены, имеющие форму произве-

дения $\cos \frac{2\pi k_x, y, z}{G}$ и т. д. Отсюда видно, что раздельная зависимость от каждого из направлений в (11) является только первым приближением.

Мы видим, что для случая низких термов получается весьма существенное отклонение от свойств свободных электронов, для которых мы имели

$$\epsilon_k = \frac{\hbar^2 |k|^2}{2mK^2}; \quad v_x = \frac{\hbar k_x}{mK}.$$

Зависимость ϵ_k от k не обладает больше сферической симметрией. Ее мы получаем только в том случае, если $|k|$ близко к 0 или если

$$k_x, y, z \sim \pm \frac{G}{2}.$$

Когда $|k| \ll \frac{G}{2}$, мы можем разложить \sin и \cos в ряд; тогда

$$\epsilon_k = \alpha - 6\beta + \beta \frac{4\pi^2}{G^2} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2), \quad (14a)$$

$$S_x = ev_x = \frac{8\pi^2 e^2 K}{\hbar G^2} k_x = \frac{8\pi^2 e a^2 \beta}{\hbar^2} \frac{\hbar k_x}{K}. \quad (14b)$$

Электрон в таком состоянии ведет себя так же, как свободный, только ему должна быть приписана кажущаяся масса

$$m^* = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 a^2 \beta}. \quad (15)$$

Иначе: электрон в периодическом поле движется так, как если бы он, двигаясь в отсутствии поля, обладал массой m^* .

В окрестности углов куба G^3 в k -пространстве мы можем, наоборот, провести разложение в ряд по $k_x^* = \pm \left(\frac{G}{2} - k_x \right)$ и т. д. Тогда мы получаем

$$\left. \begin{aligned} \epsilon_{k^*} = \alpha + 2\beta \left(\cos \frac{2\pi k_x^*}{G} + \dots \right) &\cong \alpha + 6\beta - \\ - \frac{4\pi^2 \beta}{G^2} (k_x^{*2} + k_y^{*2} + k_z^{*2}), & \end{aligned} \right\} \quad (16a)$$

$$S_x = -\frac{eK}{\hbar} \frac{\partial \epsilon_{k^*}}{\partial k_x^*} = \frac{8\pi^2 e a^2 \beta}{\hbar^2} \frac{\hbar k_x^*}{K} = \frac{4\pi^2 e a \beta}{\hbar} - \frac{8\pi^2 e a^2 \beta}{\hbar^2} \frac{\hbar k_x}{K}. \quad (16b)$$

Электрон в таком состоянии ведет себя так, как если бы он обладал отрицательной массой m^* .

На рис. 3 показан ход изменения энергии и тока в функции волнового числа для одномерного случая (отрицательные k обозначают движение влево). Из рисунка видно, что для наивысших значений энергии внутри полосы ток обращается в нуль (в этом проявляется роль отрицательной массы). Использование приближенного выражения (14) обозначает замену \cos отрезком параболы. При этом кажущаяся масса оказывается тем большей (и, соответственно, ток — тем меньше), чем меньше взаимодействие соседних потенциальных ям, т. е. чем меньше значение резонансного интеграла β .

При переходе от одномерной проблемы к случаю нескольких измерений результаты делаются значительно сложнее. Для двух измерений еще возможна наглядная интерпретация. В этом случае мы можем откладывать компоненты волнового вектора k_x и k_y в двух взаимноперпендикулярных направлениях (мы разбираем для

простоты только случай кубической решетки), а значения энергии — перпендикулярно к плоскости $k_x - k_y$. Мы получим тогда поверхность энергии, которая будет являться аналогом кривой рис. 3. В плоскости рисунка мы получим линии постоянной энергии. Любому вектору с целочисленными компонентами k_x и k_y , проведенному в плоскости из начала, соответствует определенное

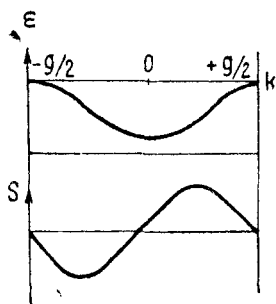


Рис. 3. Зависимость энергии и тока от волнового числа. Сильно связанные электроны (одномерная задача)

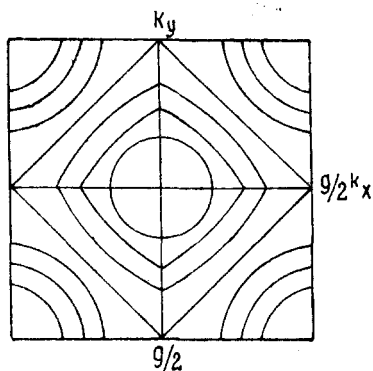


Рис. 4. Кривые постоянной энергии в функции волнового числа (двухмерная задача)

возможное стационарное состояние. При малых $|k|$ поверхности энергии будут согласно (14) параболоиды вращения

$$\epsilon_k = \text{const} + \frac{4\pi^2\beta}{G^2} (k_x^2 + k_y^2),$$

а кривые постоянной энергии — круги с центром в начале координат. Для больших энергий это будут согласно (16) круги с центром в углах квадрата G^2 ; вид линий постоянной энергии показан на рис. 4.

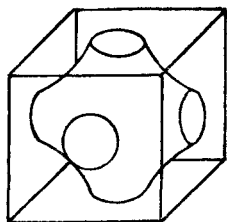


Рис. 5. Поверхность постоянной энергии в трехмерной проблеме

Геометрическую интерпретацию для трехмерной проблемы дать очень трудно. Рис. 5 является попыткой изобразить поверхность постоянной энергии для трехмерного k -пространства.

В предыдущих рассуждениях мы везде предполагали, что термы отдельной потенциальной ямы не вырождены. Это не будет соответствовать действительности, если мы будем рассматривать, например, p , d -состояния ионов и т. д. В этом случае необходимо специальное исследование*.

§ 4. Метод возмущения для высоких термов

В качестве другого предельного случая мы рассмотрим очень высокие термы, для которых уровни энергии лежат над максимальным подъемом

* Вычисления для p -термов кубической решетки проведены Вильсоном¹⁸.

потенциала. Здесь в качестве малого возмущения можно рассматривать сам периодический потенциал, а в качестве исходной функции выбрать плоскую волну

$$\psi_k^0 = \frac{1}{\sqrt{K^3}} e^{2\pi i \frac{(kr)}{K}}, \quad (1)$$

где

$$\epsilon_k^0 = \frac{\hbar^2}{2mK^2} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2); \quad v_x^0 = \frac{\hbar}{mK} k_x. \quad (2)$$

Возмущающий потенциал мы представим разложенным в ряд Фурье

$$U = \sum_n U_n e^{2\pi i \frac{(nr)}{a}}. \quad (3)$$

Мы воспользуемся сначала обычным методом теории возмущений, следуя которому можно написать

$$\epsilon_k = \epsilon_k^0 + \epsilon_k^1; \quad \epsilon_k^1 = U_{kk}, \quad (4a)$$

$$\psi_k = \psi_k^0 + \psi_k^1; \quad \psi_k^1 = \sum_{k'}' \frac{\psi_{k'}^0 U_{kk'}}{\epsilon_k - \epsilon_{k'}}. \quad (4b)$$

Символ $\sum_{k'}'$ обозначает суммирование по всем k' за исключением $k' = k$.

Входящие в выражения (4) матричные элементы U_{kk} , имеют следующее значение:

$$\left. \begin{aligned} U_{kk'} &= \int \bar{\psi}_{k'}^0 U \psi_k^0 dV = \\ &= \frac{1}{K^3} \int \sum_n U_n e^{\frac{2\pi i}{K} (nG + k - k') r} dV. \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Только те из них, для которых выполняются соотношения

$$k' - k = nG; \quad U_{kk'} = U_{k, k+nG} = U_n, \quad (6)$$

не равны нулю; в этом случае

$$\epsilon_k = \epsilon_k^0 + U_0 \quad (7)$$

и весь результат сводится только к изменению начала отсчета энергии. При этом расположение энергетических уровней оказывается совершенно ненарушенным.

Собственная функция получается равной

$$\left. \begin{aligned} \psi_k &= \psi_k^0 + \sum_n' \frac{\psi_{k+nG}^0 U_{k, k+nG}}{\epsilon_k - \epsilon_{k+nG}} = \\ &= e^{\frac{2\pi i}{K} (kr)} \frac{1}{\sqrt{K^3}} \left(1 + \sum \frac{e^{\frac{2\pi i}{a} (nr)}}{\epsilon_k - \epsilon_{k+nG}} U_n \right). \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Так как в скобках стоит периодическая функция с периодом a (ряд Фурье), мы получаем собственную функцию попрежнему в форме, указанной общими соображениями [§ 2 (9)]. Когда коэффициенты U_n малы, собственная функция также будет мало отличаться от плоской волны. —

Примененный метод теряет свою силу, когда один из знаменателей ($\epsilon_k - \epsilon_{k+nG}$) делается очень малым и наступает вырождение. Этот случай характеризуется тем, что, кроме условия (6), здесь будет выполняться добавочное соотношение

$$|k|^2 \approx |k'|^2. \quad (9)$$

Нетрудно выяснить физический смысл этого условия. Действительно, вектор k определяет волновые числа куба K^3 . Соответствующая длина брэггевской волны равна

$$\lambda = \frac{K}{\sqrt{|k|^2}} = \frac{K}{\sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2}},$$

и поэтому условие (9) обозначает равенство длин волн λ и λ' . Далее, $\frac{k}{G}$ дает число волн, укладывающихся на длине, равной постоянной решетки. Поэтому условие (6) выражает требование, чтобы в элементарном кубе a^3 разности волновых чисел были целыми числами; а это в точности совпадает с условиями интерференции Лауэ. Действительно, вводя вместо вектора k его абсолютную величину k и направляющие косинусы нормали фронта волны α, β, γ , получаем

$$\begin{aligned} k &= k', \\ k_x &= \alpha k; \quad k'_x = \alpha' k \text{ и т. д.} \\ \frac{k}{K} &= \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda'}. \end{aligned}$$

После чего (6) дает известные условия Лауэ в обычной форме

$$a(\alpha' - \alpha) = \lambda n_x \quad (10)$$

и т. д. Соотношения (10) эквивалентны условиям Брэггов для селективного отражения на $(n_x n_y n_z)$ -границы кристалла [если числа n_x, n_y, n_z не являются взаимно простыми, а могут быть представлены в форме $n_i = l m_i$, то произойдет отражение l -го порядка от грани $(m_x m_y m_z)$].

Таким образом, если электронные волны испытывают внутри кристалла селективное отражение, решение (8) теряет силу. Однако квантовая механика и здесь дает метод решения задачи. В этом случае в качестве нулевого приближения нужно выбрать линейную комбинацию обоих вырожденных решений и исключить из разложения (8) мешающий член. Мы рассмотрим этот случай подробнее. Если имеется пара близких волновых векторов k и k' , то одновременно с условием (6) можно положить еще

$$\epsilon_{k'}^0 = \epsilon_k^0 + \delta,$$

где δ — малая величина. Для определенности будем считать, что $|k'| > |k|$, так что $\delta > 0$. Кроме этого, мы будем считать, что имеется только одна * интерференционная волна k' .

Решение мы будем искать в виде

$$\psi = a_1 \psi_k^0 + a_2 \psi_{k'}^0 + \psi_1, \quad (11a)$$

$$\epsilon = \frac{1}{2} (\epsilon_k^0 + \epsilon_{k'}^0) + \epsilon_1, \quad (11b)$$

где ψ_1 и ϵ_1 — малые первого порядка [возмущающий потенциал (3) мы считаем того же порядка малости]. Так как ψ_k^0 и $\psi_{k'}^0$ удовлетворяют уравнению

$$\Delta \psi_k^0 + \epsilon_k^0 \psi_k^0 = 0,$$

* Если бы оказалось, что имеется несколько интерференционных волн (что может быть только в исключительных случаях), то нужно было бы взять линейную комбинацию всех этих волн.

то, подставляя (11) в уравнение

$$\Delta\psi + \kappa^2 (\varepsilon - U)\psi = V,$$

мы получим с точностью до малых высших порядков

$$\Delta\psi_1 + \kappa^2 \frac{\varepsilon_k + \varepsilon_{k'}}{2} \psi_1 = -\kappa^2 \left\{ a_1 \psi_k^0 (\varepsilon - \varepsilon_k^0 - U) + a_2 \psi_{k'}^0 (\varepsilon - \varepsilon_{k'}^0 - U) \right\}.$$

Для того чтобы неоднородное уравнение было разрешимо, нужно попрежнему, чтобы правая часть была ортогональна к решениям однородного уравнения. В нашем приближении последние суть просто ψ_k^0 , $\psi_{k'}^0$ и мы получаем систему уравнений

$$\left. \begin{aligned} a_1 (\varepsilon - \varepsilon_k^0) - a_2 U_{k'k} &= 0, \\ a_2 (\varepsilon - \varepsilon_{k'}^0) - a_1 U_{kk'} &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

Приравнивая детерминант нулю

$$(\varepsilon - \varepsilon_k^0)(\varepsilon - \varepsilon_{k'}^0) - |U_{kk'}|^2 = 0; \quad (U_{kk'} = \bar{U}_{k'k}),$$

находим два решения

$$\varepsilon = \frac{1}{2} (\varepsilon_k^0 + \varepsilon_{k'}^0) \pm \sqrt{\frac{1}{4} (\varepsilon_k^0 - \varepsilon_{k'}^0)^2 + |U_{kk'}|^2},$$

сравнивая которые с (11), получаем окончательно

$$\varepsilon_1 = \pm \sqrt{\frac{1}{4} (\varepsilon_k^0 + \varepsilon_{k'}^0)^2 + |U_{kk'}|^2}. \quad (13)$$

Отношение коэффициентов a_1 и a_2 получается равным

$$\left. \begin{aligned} \frac{a_1}{a_2} = \frac{\varepsilon - \varepsilon_{k'}^0}{U_{kk'}} = -\frac{1}{2} \frac{(\varepsilon_{k'}^0 - \varepsilon_k^0)}{U_{kk'}} \left(1 \mp \sqrt{1 + 4 \left| \frac{U_{kk'}}{\varepsilon_k^0 - \varepsilon_{k'}^0} \right|^2} \right) = \\ = \frac{U_{kk'}}{\varepsilon - \varepsilon_k^0}. \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

Абсолютное значение коэффициентов может быть определено из условия нормировки

$$|a_1|^2 + |a_2|^2 = 1. \quad (15)$$

Мы видим, что в этом случае получается возмущение энергии уже в первом приближении, в противоположность тому случаю, когда вырождения нет.

Для лучшего выяснения найденных результатов их целесообразно сравнить с общими выражениями § 2. Для этого мы напишем выражение для ψ в общей форме [§ 2 (9)], причем мы получим здесь две функции, так как для a_1 и a_2 получается по два значения. Мы введем соответственно двум знакам в (14) обозначения a_1^+ , a_2^+ и a_1^- , a_2^- . Тогда в нулевом приближении согласно (11), (14), (1) и (6) можно написать выражения для ψ^+ и ψ^- в следующей форме:

$$\left. \begin{aligned} \psi^\pm &= a_1^\pm \left(\psi_k^0 + \frac{a_2^\pm}{a_1^\pm} \psi_{k'}^0 \right) = \\ &= e^{\frac{2\pi i}{K} (kr)} \frac{a_1^\pm}{\sqrt{K^3}} \left(1 + \frac{a_2^\pm}{a_1^\pm} e^{\frac{2\pi i}{a} (ur)} \right), \end{aligned} \right\} \quad (16a)$$

или, с таким же правом,

$$\left. \begin{aligned} \psi^\pm &= a_2^\pm \left(\psi_{\mathbf{k}'}^0 + \frac{a_1^\pm}{a_2^\pm} \psi_{\mathbf{k}}^0 \right) = \\ &= e^{\frac{2\pi i}{K}(k'r)} \frac{a_2^\pm}{\sqrt{K^3}} \left(1 + \frac{a_1^\pm}{a_2^\pm} e^{-\frac{2\pi i}{a}(nr)} \right). \end{aligned} \right\} \quad (16b)$$

Оба выражения согласуются с общей формой § 2 (9); однако в них входят разные волновые векторы (\mathbf{k} и \mathbf{k}'), что вызывает определенную двузначность функции ψ . Мы можем уничтожить эту двузначность следующим образом. Вообразим адиабатный переход $U_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \rightarrow 0$ (коэффициент Фурье $U_n \rightarrow 0$). При этом оказывается, что одна из функций ψ переходит в $\psi_{\mathbf{k}}^0$, другая — в $\psi_{\mathbf{k}'}^0$. Действительно, как легко показать, при таком переходе

$$\left| \frac{a_1^+}{a_2^+} \right| \rightarrow \infty; \quad \left| \frac{a_1^-}{a_2^-} \right| \rightarrow \frac{1}{\infty},$$

а это и ведет как раз к указанному результату. Но тогда мы можем обозначить две полученные выше функции ψ , как $\psi_{\mathbf{k}}$ и $\psi_{\mathbf{k}'}$, а записать их уже вполне однозначно в следующей форме:

$$\left. \begin{aligned} \psi_{\mathbf{k}} &= \psi^+ = e^{\frac{2\pi i}{K}(k'r)} u_{\mathbf{k}}; \quad u_{\mathbf{k}} = \frac{a_1^+}{\sqrt{K^3}} \left(1 + \frac{a_2^+}{a_1^+} e^{\frac{2\pi i}{a}(nr)} \right) \\ \psi_{\mathbf{k}'} &= \psi^- = e^{\frac{2\pi i}{K}(k'r)} u_{\mathbf{k}'}; \quad u_{\mathbf{k}'} = \frac{a_2^-}{\sqrt{K^3}} \left(1 + \frac{a_1^-}{a_2^-} e^{-\frac{2\pi i}{a}(nr)} \right) \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

Соответствующие собственные значения будут:

$$\left. \begin{aligned} \epsilon_{\mathbf{k}} &= \frac{1}{2} \left(\epsilon_{\mathbf{k}}^0 + \epsilon_{\mathbf{k}'}^0 \right) - \sqrt{\frac{1}{4} \left(\epsilon_{\mathbf{k}}^0 - \epsilon_{\mathbf{k}'}^0 \right)^2 + |U_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}|^2} \\ \epsilon_{\mathbf{k}'} &= \frac{1}{2} \left(\epsilon_{\mathbf{k}}^0 + \epsilon_{\mathbf{k}'}^0 \right) + \sqrt{\frac{1}{4} \left(\epsilon_{\mathbf{k}}^0 - \epsilon_{\mathbf{k}'}^0 \right)^2 + |U_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}|^2} \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

Таким образом и возмущенной собственной функции могут быть однозначно сопоставлены определенные волновые векторы, причем энергия оказывается также однозначной функцией вещественных волновых чисел.

Мы можем теперь дать наглядное описание энергетической аномалии (13). Исключая \mathbf{k}' из (6) и (9), мы получаем уравнение семейства плоскостей

$$(\mathbf{k}\mathbf{n}) + n^2 \frac{G}{2} = 0; \quad (n^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (19)$$

в \mathbf{k} -пространстве. Полученные нами выражения (18) показывают, что всякий раз, когда вектор \mathbf{k}' переходит через одну из таких плоскостей, энергия [которая раньше была непрерывной функцией (2)] испытывает скачок. Учитывая, что на плоскости (19) разность $\epsilon_{\mathbf{k}}^0 - \epsilon_{\mathbf{k}'}^0$ исчезает, находим величину скачка равной

$$2 |U_n| = 2 |U_{\mathbf{k}, \mathbf{k}+\mathbf{n}G}|.$$

На каждой из этих плоскостей исчезает и производная по нормали

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial k_y},$$

а это ведет согласно § 2 (13) к тому, что исчезает соответствующая компонента тока.

Для одномерной проблемы полученные результаты допускают простое графическое изображение (оно может соответствовать и трехмерной проблеме для специального случая $k_x = k; k_y = k_z = 0$). Парабола рис. 6 дает невозмущенную энергию; жирная линия показывает действительное распределение энергии, описываемое фор-

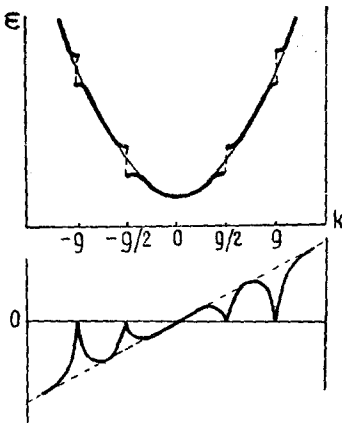


Рис. 6. Зависимость энергии и тока от волнового числа для слабо связанных электронов (одномерная задача)

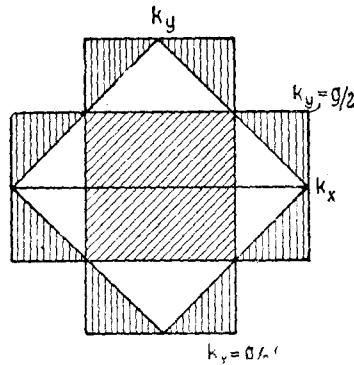


Рис. 7. Линии разрыва непрерывности энергии (двухмерная задача)

мулами (18). Места разрыва непрерывности даются (19) и лежат при

$$k = n \frac{G}{2}; \quad (n = \pm 1, \pm 2, \dots).$$

Мы видим, что кривая энергии разрывается и изгибается, и на этом примере особенно ясно можно уяснить, каким образом появляется полосатая структура в распределении энергии: согласно (18) меньшие значения энергии ϵ_k понижаются еще больше, большие ϵ_k поднимаются еще выше. В каждой точке разрыва кривая энергии имеет горизонтальную касательную; в этом месте величина тока обращается в нуль. Легко видеть, что тип распределения собственных значений получается здесь в точности таким же, как и в случае сильно связанных электронов (см. рис. 3, § 3). На рис. 7 показаны первые линии разрыва непрерывности для двухмерной проблемы, вычисленные из (19). На каждой из таких линий энергия испытывает определенный скачок.

Сформулируем кратко полученные результаты. В тех случаях, когда по классическим законам электроны могут проходить через периодические потенциальные барьеры, соответствующие им элек-

тронные волны мало изменяются. Последнее, однако, не имеет места, если длина электронной волны подобрана так, что выполняются условия Брэггов-Лауэ (6) и (9). В этом случае наступают явления, аналогичные дифракции рентгеновских лучей. Если для какой-либо из волн выполнено такое условие, то она уже не может сама по себе стационарно распространяться. Такая волна будет находиться в равновесии с отраженной [согласно (11) и (14)], в результате чего стационарное состояние будет описываться стоячей волной. В этом случае перенос электричества будет равен нулю. Последний результат следует из § 2 (13), так как $\frac{\partial \epsilon_k}{\partial k} = 0$, что впрочем очевидно и непосредственно. Условие $\frac{\partial \epsilon_k}{\partial k} = 0$ показывает, что при этом поверхность энергии имеет горизонтальную касательную, как это действительно и было нами найдено (рис. 6).

§ 5. ОБЩИЙ ОБЗОР РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СОБСТВЕННЫХ ЗНАЧЕНИЙ

Результаты, полученные при разборе предельных случаев высоких и низких термов, позволяют уже составить общее представление о полном энергетическом спектре кристалла. Поэтому в подробности более общего расчета мы входить не будем.

Общая картина распределения собственных значений получается следующей. Для самых низких термов никаких трудностей не встречается. Термы кристалла примыкают к соответствующим термам одной единственной потенциальной впадины, причем отдельные зоны оказываются далеко отстоящими друг от друга. Однако при переходе к более высоким значениям энергии ширина отдельных зон увеличивается, и, наконец, соседние зоны могут начать перекрывать друг друга. В этом случае метод, изложенный в § 3, теряет свою силу*.

Будем теперь исходить из другого предельного случая (§ 4). Здесь при каждом прохождении волнового вектора сквозь плоскость разрыва непрерывности [§ 4 (19)] имеет место скачок энергии. Рассмотрим первый куб

$$\left(-\frac{G}{2} \leq k_x, k_y, k_z \leq +\frac{G}{2} \right).$$

Боковые поверхности этого куба отнюдь не являются поверхностями постоянной энергии (рис. 4, § 3). Так например, угам куба соответствует (если пренебречь возмущением) в 3 раза бóльшая энергия, нежели точками пересечения плоскостей куба с осями.

Если разность соответствующих значений энергии меньше, чем

* Если примыкает друг к другу только небольшое количество термов (мультиплет), причем остальные термы достаточно удалены, то метод § 3, только соответственно измененный, может быть применен и здесь; в этом случае нужно только еще учесть взаимное возмущение этих термов.

скачок на боковых поверхностях, то ни одна из поверхностей энергии не будет пересекать боковых плоскостей. Все эти точки внутри куба (для них $|\mathbf{k}| < \frac{G}{2}$) соответствуют меньшим значениям энергии, нежели точки, лежащие вне куба, для которых $|\mathbf{k}| > \frac{G}{2}$.

Соответственно этому распределение собственных значений по зонам, разделенным запрещенными областями энергии, сохранится и в этом случае. Наоборот, если скачок энергии меньше указанной величины, поверхности постоянной энергии будут выходить из куба во внешнюю область, и отдельные зоны будут накладываться друг на друга. В этом случае запрещенных значений энергии не получается вовсе, а только для определенных значений энергии исключаются некоторые направления волнового вектора.

В общем случае перехода от первого случая ко второму мы найдем, что глубокие зоны будут разделены широкими областями, которые будут уменьшаться с повышением энергии; при некотором значении энергии, приблизительно равном максимальной величине подъема потенциала, наступит перекрытие отдельных зон. Эта общая картина иллюстрируется рис. 8, который дает число стационарных состояний $A(\epsilon) d\epsilon$ в энергетическом интервале $d\epsilon$ как функции энергии. Пунктирная кривая дает распределение для случая постоянного поля.

Особенно замечательно, что указанная структура распределения сохраняется и в том случае, когда значения собственных значений лежат выше максимального подъема потенциала; по классическим законам мы должны были бы ожидать здесь полной непрерывности.

Случай запрещенных состояний (определенные значения энергии при определенных направлениях) может быть реализован, если подвергнуть кристалл извне бомбардировке электронами подходящей скорости. Согласно § 4 электроны в этом случае должны отражаться от кристалла, и притом как раз по закону Брэггов. Такие селективные максимумы отражения действительно наблюдаются в опытах по электронной диффракции Дэвиссона и Джермера, Томсона, Руппа и др. Теория диффракции электронов совершенно аналогична приведенным расчетам^{15, 16, 17}. При этом оказывается возможным по измерениям разности диффракционных максимумов вывести определенные заключения о величине потенциальных коэффициентов в ряде Фурье.

Интересное доказательство существования полосатого распределения собственных значений при больших энергиях дает изучение тонкой структуры рентгеновских абсорбционных кантов в кристаллах¹⁹. Рентгеновская абсорбция, как известно, связана с вырыванием электрона резкого терма одной из внутренних электронных оболочек атома. Однако конечные состояния внутри кристалла не совпадают с непрерывными состояниями изолированного атома, а определяются высокими термами самого кристалла. Поэтому, если для какого-либо значения энергии собственные значения внутри кристалла лежат менее густо, вероятность перебрасывания электрона

в такие состояния будет также уменьшена. Возле абсорбционного канта должны возникнуть определенные минимумы интенсивности, не имеющие места в случае свободных атомов. Такую структуру канта действительно находят на опыте. Наблюдаемые закономерности (положение полос, влияние температуры) находятся в очень хорошем согласии с теорией.

Модуляция электронных волн в кристалле должна оказывать существенное влияние и на оптические эффекты. В ч. II настоящей статьи при разборе фотоэффекта уже указывалось, что свободный электрон не может участвовать в абсорбции и что для этого необходима определенная связь электрона с решеткой. Такая связь, помимо поверхностного скачка потенциала, осуществляется периодическим полем кристалла. Подставляя в выражение матричного элемента ч. II, § 5 (1) блоховские волны § 2 (8), (9), находим для пространственного множителя матричного элемента (вместо ч. II, § 5 (1a)) выражение

$$M_{kk'} \sim \int \sum_{nn'} u_{k'n} u_{kn} e^{\frac{2\pi i}{K}(k' - k + n'G - nG)}, \quad (1)$$

которое не равно нулю, если выполнено интерференционное условие

$$k' - k = nG. \quad (2)$$

Таким образом оказываются возможными определенные переходы, при которых электрон перебрасывается из одной зоны в другую*; переходы же электрона внутри одной и той же зоны оказываются запрещенными.

§ 6. Проводники и изоляторы

До сих пор мы рассматривали один единственный электрон в периодическом поле кристалла. Однако для построения теории электропроводности необходимо рассмотреть весь кристалл в целом со всеми его электронами. Здесь мы можем поступать аналогично тому, как это делается в теории периодической системы по Бору, и представлять, что электронные термы кристалла заполняются электронами в порядке их энергетической последовательности. При этом каждому терму в поступательном движении (определенные значения тройки компонент волнового вектора \mathbf{k}) будут соответствовать два электрона, так как мы имеем здесь вырождение из-за наличия спина; оба эти электрона будут иметь противоположно направленные спины. При низких температурах будут последовательно заполняться самые глубокие уровни кристалла до тех пор, пока не будут исчерпаны все электроны. Более высокие уровни будут оставаться совершенно свободными. Электроны, заполняющие уровни кристалла, суть не что иное, как электроны отдельных атомов, и поэтому естественно поставить вопрос о том, в каком

* Более подробный разбор можно найти в цитированных в ч. II, § 5 работах Тамма и Шубина, а также Кронига и Фуджикока.

соответствии находятся термы отдельного атома с термами всего кристалла. В такой постановке вопроса мы имеем полную аналогию с исследованиями Гунда, касающимися двухатомных молекул, где также устанавливается связь между термами изолированного атома и термами молекулы (которой в нашем случае соответствует весь кристалл).

Рассмотрим сначала самые внутренние атомные электроны, принадлежащие K -оболочке. Здесь мы имеем разобранный в § 3 случай низких термов, $2N$ электронов целиком заполняют самую нижнюю полосу с N различными состояниями поступательного движения. Однако такие законченные атомные оболочки не участвуют в явлениях электропроводности. Какой-либо электрон может быть ускорен только тогда, когда по соседству имеются незанятые состояния с большей энергией; в этом случае из него действительно может быть образован волновой пакет с неравномерно распределенным в пространстве зарядом (§ 2). Рассматривая теперь заполненную зону, можно видеть, что хотя отдельным термам и соответствует определенный ток, результирующий ток будет равен нулю, так как любому электрону с заданным направлением движения можно всегда найти парный, движущийся противоположно.

Совершенно такой же результат мы получим для любой другой замкнутой оболочки, во всяком случае постольку, поскольку соответствующие термы кристалла можно рассматривать как „низкие“ в смысле § 3. Каждая законченная оболочка атома будет давать заполненную зону кристалла, и поэтому в дальнейших рассуждениях мы можем законченные оболочки не учитывать вовсе.

Очевидно, что для электропроводности существенны только самые высшие электроны, которые должны были образоваться из валентных электронов изолированного атома. Отметим, что при нумерации состояний этих электронов целесообразно начинать с волнового числа, равного единице.

Если температура кристалла не равна нулю, резкая граница между занятыми и не занятыми состояниями исчезает; в этом случае будет справедливо распределение Ферми-Дирака

$$f_k = \frac{1}{e^{(\epsilon_k - \epsilon_0)/kT} + 1},$$

из которого видно, что повышение температуры вызывает разрыхление высших электронных зон.

Теперь мы в состоянии решить, будет ли кристалл с определенными свойствами проводником или изолятором. Для того чтобы кристалл обладал металлической проводимостью, очевидно, необходимо, чтобы в области расположения самых высших электронов (иначе, вблизи ϵ_0) имелись свободные места. Иначе, основное состояние кристалла со всеми его электронами должно принадлежать континууму*. Если электроны целиком заполняют соответствующую

* Строго говоря, настоящий континуум возможен только в случае бесконечно-большого кристалла. Однако расстояние между соседними термами внутри одной и той же зоны настолько мало, что практически можно говорить и здесь о континууме.

зону, причем соседняя свободная зона отделена от нее конечным значением энергии, то рассматриваемый кристалл проводить не может; мы получаем модель изолятора. Наоборот, если уровень энергии ϵ_0 попадает внутрь какой-либо зоны или началось уже взаимное перекрывание отдельных зон, наш кристалл будет металлическим проводником.

Рассмотрим более подробно простейшие случаи. Если имеется элемент с одним единственным валентным электроном, например щелочной металл, то число имеющихся электронов проводимости равно $N = G^3$ (число атомов). Однако самый внутренний куб в k -пространстве охватывает $2N$ состояний, так как здесь мы имеем попрежнему вырождение из-за наличия электронного спина. В этом случае половина мест внутри зоны окажется свободной, и кристалл будет проводником. Отсюда видно, что одновалентные элементы с атомной решеткой должны быть металлическими проводниками (у твердого водорода, являющегося изолятором, решетка не атомная, а молекулярная). В разбираемом случае одновалентных элементов энергетическая аномалия, рассмотренная в § 4, не играет существенной роли. Действительно, если периодические члены потенциала невелики, то в первом приближении поверхности постоянной энергии в k -пространстве будут шаровыми. Так как шар объема $\frac{G^3}{3}$ имеет радиус

$$r = \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \frac{G}{2},$$

поверхность постоянной энергии будет лежать целиком внутри рассматриваемого куба (ребро которого G), и здесь никаких аномалий, связанных с береговым отражением, вообще не будет. (Это не обязательно должно быть так, если учитывать возмущение в распределении собственных значений; однако во всяком случае его влияние должно быть малым).

В случае элементов с двумя валентными электронами (например щелочноземельные металлы) имеется $2N$ электронов, которые до конца заполняют зону; в этом случае вещество могло бы быть изолятором. Однако и в этом случае мы можем получить проводимость, если имеет место упомянутое выше перекрывание зон. А priori здесь нельзя сделать никаких существенных высказываний, а наоборот, на основании опытных данных приходится заключить, что для щелочноземельных металлов имеет место как раз последнее. Однако для элементов со многими валентными электронами всегда будет играть известную роль береговое отражение, и поэтому мы должны заключить, что их электропроводность будет всегда меньше, чем у одновалентных элементов (см. интересную сводку в книге Бриллюэна).

Законченная подгруппа в атоме не всегда дает заполненную зону кристалла. Точно так же нельзя сказать и обратно, что заполненная зона кристалла образована из какой-либо одной законченной подгруппы. Так например, у кристаллов с симметрией ниже, чем

кубическая, в результате сильного расщепления p -термов полем кристалла (см. примечание в конце § 3) могла бы образоваться законченная зона из каждого отдельного p -терма. Произойдет ли это в действительности или нет, зависит от конкретных количественных соотношений и заранее в общей форме предсказано быть не может. Поэтому трудно заранее определить, будет ли данный элемент давать изолирующие кристаллы или проводящие. Однако все же оказывается возможным сделать и здесь ряд качественных высказываний²⁰ и в известной степени объяснить имеющийся экспериментальный материал.

В случае атомов благородных газов или молекул без свободной валентности (законченная внешняя оболочка) основной терм свободных атомов при их сближении не расщепляется (это вытекает из теории валентности Гейтлера и Ловдиона). Такие системы могут давать только изоляторы, которые к тому же должны обладать низкой температурой плавления (так как здесь действуют только ван-дер-ваальсовы силы). Континуум высших термов кристалла нужно представлять себе возникшим из термов разрозненных атомов, из которых по крайней мере один находится в возбужденном состоянии. Для щелочноземельных металлов, которые, правда, имеют основное состояние тоже $1S$, условия меняются, так как в отдельном атоме состояния $3P$ весьма близки к основному. Поэтому уже нельзя пренебрегать такими состояниями при решении задачи на возмущение (например по § 3), если только расстояния $S-P$ не превышают значительно энергии взаимодействия. Это означает, что в непосредственной близости $2G^3$ термов кристалла, образованных s электронами изолированных атомов, будут расположены еще термы, соответствующие p -электронам (строго говоря, такое разделение производить невозможно, и здесь следовало бы взять соответствующую линейную комбинацию всех близлежащих термов). Такое положение вещей соответствует перекрытию отдельных зон, рассмотренному в § 5.

Если атомы, из которых строится решетка, таковы, что для обращения их в положительные или отрицательные ионы требуется не слишком большая энергия, то излишек энергии, освобождающийся при сближении ионов силами электростатического притяжения, может компенсировать потери на ионизацию. В этом случае мы получим ионную решетку. Если ионы имеют законченную внешнюю оболочку, то расщепления термов произойдет, и мы получим изолятор.

В этих случаях (ван-дер-ваальсовы или ионные решетки) для основного терма получится уже достаточное приближение, если его вычислять из комбинации собственных функций отдельных составных частей. Отметим, что для металлов такая локализация электронов была бы невозможной.

Таким образом можно легко объяснить, правда качественно, происхождение как металлических, так и ионных решеток, а также и легкоплавких изоляторов. Тугоплавкие изоляторы, типичным представителем которых является алмаз, требуют особого рассмотрения. Так как вопрос о тугоплавких изоляторах выходит уже из области теории металлов, мы ограничимся только изложением основных результатов.

Распадение всего многообразия термов на две отдельные области, из которых нижняя как раз оказывается целиком заполненной, имеет место для любой решетки, если только выполнено условие

$$n = r = t. \quad (1)$$

Здесь n — число валентных электронов в атоме, r — число центров в элементарной ячейке, t — число собственных функций отдельного атома (степень вырождения).

При условии выполнения соотношения (1) связь может быть выражена посредством валентных штрихов. В этом случае при образовании линейной комбинации из собственных функций атомов можно сначала образовать

подходящую комбинацию собственных функций изолированных атомов (потенциальных впадин) и только тогда уже перейти к блоховским комбинациям § 3, (12) (это составляет одну из существенных черт теории Гунда)

Для алмаза условие (1) выполняется. С имеет четыре валентных электрона, и каждый атом в решетке алмаза окружен четырьмя другими атомами (тетраэдр). Далее, валентный электрон С-атома может находиться либо на орбите $2s$ либо на одной из трех чрезвычайно близко расположенных орбит $2p$; поэтому степень вырождения исходной собственной функции электрона будет как раз $1 + 3 = 4$. То обстоятельство, что высшие члены группы С (Si, Ge и Sn) являются металлами, объясняется значительно большей разницей в s - и p -термах. Заметим, что в этом случае число t вообще трудно определить.

Хотя основной терм непроводника и лежит изолированно, высшие возбужденные состояния будут давать согласно общей схеме § 5 континуум. Если каким-либо образом электрон попадает в одно из таких незанятых состояний, то здесь он уже может двигаться свободно. Такой случай имеет место, например, при внутреннем фотоэффекте. Если возбужденный, таким образом, электрон пространственно удален от своего начального положения, то он уже не может вернуться в исходное состояние, так как все нижележащие термы заняты. Отметим, что фотоэлектрическая работа выхода электрона здесь не будет совпадать с разностью энергии двух зон, а всегда будет больше; это следует из принципа отбора § 5 (2), согласно которому в идеальном кристалле возможны переходы только между соответствующими друг другу местами двух каких-либо зон.

Оптическое поглощение в изоляторе должно наступать при определенной частоте, соответствующей первому возможному электронному переходу; при частотах, более низких, изолятор должен быть совершенно прозрачным. Наоборот, при более высоких частотах полоса поглощения должна быть непрерывной. Наличие дискретных линий у щелочногалогидных соединений должно быть приписано поэтому возбужденным термам отдельного иона, но не термам всего кристалла.

§ 7. Уточнение теории электропроводности. Аномальный эффект Холла

Сейчас мы попытаемся уточнить теорию электропроводности ч. III при помощи полученных новых результатов. Здесь в первую очередь должно быть изменено распределение собственных значений возле поверхности Ферми, так как только электроны этой области участвуют в электропроводности. Эти же электроны определяют и термические свойства металла (в частности — его теплоемкость) и величину тока [§ 2 (13)]. Далее должна быть подвергнута пересмотру величина кинетической части электронной энергии, т. е. разность между средним значением периодического потенциала (для кригической зоны) и энергией ϵ_0 распределения Ферми. Последняя величина совпадает с энергией абсолютного нуля в том смысле, как это дают измерения при помощи электронной диффракции.

Она теперь уже не будет точно совпадать с шириной заполненной области верхней зоны при $T=0$ (отсюда видно, что нельзя ожидать и полного совпадения численных значений, о которых шла речь в ч. II, § 3). Поэтому распределение собственных значений для малых энергий не будет играть особой роли, и, следовательно, не будут играть также роли и величины типа „общего количества свободных электронов“, которые не могут быть рационально определены. Однако для случая однородного поля (или слабо модулированного) число валентных электронов действительно устанавливает определенную связь между энергией абсолютного нуля и числом свободных электронов в том виде, как это излагалось в чч. I—III. В этом случае обе эти величины принципиально вполне измеримы: энергия абсолютного нуля (в указанном выше смысле)—из электронной дифракции, плотность распределения собственных значений — из величины теплоемкости, приходящейся на электроны. Однако необходимые для этого экспериментальные данные еще слишком неточны для того, чтобы действительно можно было произвести подобный расчет.

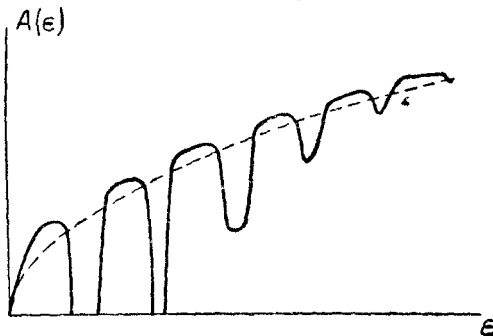


Рис. 8. Распределение собственных значений при перекрытии высших зон

Статистические расчеты для равновесных состояний не будут отличаться от разобранных в ч. I. При этом дискретный набор энергетических уровней будет определяться имеющимся периодическим полем, а самый статистический метод останется неизменным. Заполнение ячеек и здесь будет определяться распределением Ферми-Дирака [ч. III, § 3 (12)]

$$f_0 = \frac{1}{e^{(\epsilon - \epsilon_0)/kT} + 1} \tag{1}$$

Однако число состояний $A(\epsilon) d\epsilon$ на интервал энергии $d\epsilon$ теперь будет иным, отчего изменится и значение параметра ϵ_0 . Величина ϵ_0 будет попрежнему определяться из соотношения

$$N = \int A(\epsilon) f_0(\epsilon) d\epsilon. \tag{2}$$

Если распределение собственных значений имеет характер, показанный на рис. 8, § 5, то должно быть заметно и влияние электронов на теплоемкость кристалла*. Мы должны получить при этом следующий очевидный ход явлений. Если первая зона целиком

* Вопрос впервые разобран Блохом (l. c.), а затем более точно Морзе и Штейнбергом²¹. Здесь, однако, пока удалось получить только качественные результаты.

заполнена (например у изолятора), то вначале не должно быть никакого влияния электронов вовсе. Только при $kT \cong \varepsilon_2 - \varepsilon_1$ ($\varepsilon_2 - \varepsilon_1$ — разница в энергии для двух соседних зон) можно ожидать медленного нарастания теплоемкости. Если критическая зона заполнена не до конца (нормальный металл), вначале должно быть линейное нарастание в соответствии с теорией Зоммерфельда, причем быстрота нарастания может быть даже несколько большей, нежели в теории Зоммерфельда, если уровни энергии расположены теснее, чем для свободных электронов. При более высоких температурах возможно опять понижение теплоемкости, которое должно начаться с того момента, когда первая область в k -пространстве будет целиком заполнена.

При переходе к кинетической теории электропроводности сразу же возникает большая трудность, так как теперь энергия оказывается очень сложным образом зависящей от трех волновых чисел (заменяющих здесь компоненты скорости). В частности функция энергии уже не обладает сферической симметрией относительно \mathbf{k} . Вследствие этого основное уравнение ч. III, § 4 (2) для функции распределения уже не может быть решено путем подстановки типа ч. III, § 4 (6), и дальнейшие расчеты при каких-либо общих предположениях делаются весьма затруднительными. Поэтому почти во всех имеющихся в настоящее время работах делается гипотеза, что и здесь приближенно может быть использована функция сферической симметрии, так что можно положить

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \omega(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) = \omega k^2. \quad (3)$$

ω — постоянная, которую для удобства согласования с формулами теории свободных электронов мы можем положить равной [ср. § 4 (2)]

$$\omega = \frac{\hbar^2}{2m^*K^2}. \quad (4)$$

Таким образом все влияние периодического потенциала учитывают только введением „кажущейся массы“ в смысле § 3—5*.

Отметим, что возникновение сферической симметрии для микрокристаллических систем можно бы представить себе как некоторый статистический эффект.

Принимая соотношение (3), мы находим из § 2 (16) величину тока S_x равной

$$S_x = e \xi = \frac{eK}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon}{\partial k_x} = e \frac{2\omega K}{\hbar} k_x = \frac{e}{m^*} \frac{\hbar}{K} k_x. \quad (5)$$

Полагая, что электрическое поле действует вдоль оси x ($F = F_x$), получаем из § 2 (16) изменение функции распределения, вызванное внешним полем, в виде

$$\frac{\partial^{(1)} f}{\partial t} = \frac{eFK}{\hbar} \frac{\partial f_0}{\partial k_x} = \frac{eFK}{\hbar} \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial k_x} = e \frac{F \hbar k_x}{m^* K} \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} = e F \xi \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}. \quad (6a)$$

* Конечно, введение одинаковой кажущейся массы для всех электронов невозможно. Однако мы видели, что существенную роль играют только электроны малого интервала энергий, близких к ε_0 . Поэтому естественно брать значение m^* как раз для этих электронов.

Точно так же, как и в ч. III, § 3, для получения основного уравнения необходимо еще учесть влияние диффузии волновых пакетов, которое и здесь будет определяться величиной групповой скорости

$$\frac{\partial^{(3)} f}{\partial t} = \xi \frac{\partial f_0}{\partial x} = \frac{K}{h} \frac{\partial \varepsilon}{\partial k_x} \frac{\partial f_0}{\partial x} = \frac{h}{m^* K} k_x \frac{\partial f_0}{\partial x}. \quad (6b)$$

Мы видим, что все соотношения ч. III, § 3 сохраняют свою силу, только вместо действительной массы электрона m нужно ввести кажущуюся массу m^* (заметим, что все эти формулы можно было бы сохранить и без предположения (3), если только ξ заменить на $\frac{K}{h} \frac{\partial \varepsilon}{\partial k_x}$).

В выражение для вероятности перехода целесообразно ввести вместо компоненты групповой скорости ξ пропорциональное ей волновое число

$$k_x = \frac{m^* K}{h} \xi = m^* \frac{K^2}{h^2} \frac{\partial \varepsilon}{\partial k_x}. \quad (7)$$

После этого мы получаем основное уравнение [ср. ч. III, § 4 (2), (5) и (14)] в следующей форме:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^* f_0}{\partial t} = \frac{h}{m^* K} k_x \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \left(eF + kT \frac{\partial x}{\partial x} - \frac{\varepsilon}{T} \frac{\partial T}{\partial x} \right) = \frac{K}{h} \frac{\partial \varepsilon}{\partial k_x} \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \\ \left(eF + kT \frac{\partial x}{\partial x} - \frac{\varepsilon}{T} \frac{\partial T}{\partial x} \right) = b - a = - \iiint \left\{ V_{k'}^k f(1-f) - \right. \\ \left. - V_k^{k'} f'(1-f) \right\} dk'_x dk'_y dk'_z. \end{aligned} \quad (8)$$

При наличии внешнего магнитного поля в направлении z в левой части этого уравнения вошел бы еще дополнительный член

$$\frac{eH}{c} \left(\frac{K}{h} \right)^2 \left\{ \frac{\partial \varepsilon}{\partial k_x} \frac{\partial f}{\partial k_y} - \frac{\partial \varepsilon}{\partial k_y} \frac{\partial f}{\partial k_x} \right\} = \frac{eH}{m^* c} \left\{ k_x \frac{\partial f}{\partial k_y} - k_y \frac{\partial f}{\partial k_x} \right\}, \quad (9)$$

аналогичный выражению ч. III, § 7 (1). То обстоятельство, что все прежние формулы изменяются только очень незначительно, является следствием большого сходства между блоховскими волнами и обычными плоскими волнами.

При сделанных предположениях все основные следствия прежней теории окажутся справедливыми и здесь (только в формулы везде войдет новая величина m^*). Недостоверным оказывается только старое выражение для энергии абсолютного нуля [ч. III, § 5 (2) (3)]

$$\varepsilon_0 = \frac{h^2}{2m^*} \left(\frac{3n}{4\pi G} \right)^{\frac{2}{3}}, \quad (10)$$

так как теперь нельзя уже считать, что для всей зоны будет одно и то же значение m^* . Для вычисления величин K_n [ч. III, § 4 (13)] это обстоятельство несущественно, и поэтому вся прежняя теория термоэлектрических эффектов* при высоких температурах сохра-

* Формальное решение уравнения (8) при очень общих предположениях (не предполагается сферическая симметрия $\varepsilon(k)$ и не пренебрегается энергетическим обменом) дано Уэллингом²². Таким образом удалось получить самые общие формулы для термоэлектрических явлений, охватывающие и эффект Бриджмена.

няется. Точно так же полностью сохраняет свою силу закон Видемана-Франца [ч. III, § 5 (6)], в который энергия абсолютного нуля вообще не входит.

Рассмотренное здесь приближение должно быть тем лучше, чем ближе реальные электроны приближаются по своим свойствам к свободным. Для хороших проводников энергия абсолютного нуля заведомо того же порядка, что и даваемая выражением (10) в предположении, что кажущаяся масса m^* равна действительной массе. Это позволяет заключить, что найденное приближенно не является слишком плохим.

В тех случаях, когда уровень ϵ_0 лежит поблизости от аномальной области, береговое отражение и связанные с ним особенности в распределении собственных значений могут играть существенную роль. Для одновалентных металлов согласно § 6 это ожидать трудно, однако для элементов с несколькими валентными электронами, особенно если отдельные потенциальные впадины глубоки (у плохих проводников), последнее может иметь место.

Аномалии, связанные с береговым отражением, будут особенно резки, если электронная зона почти целиком занята, так что не хватает только немногих электронов для ее заполнения. В этом случае кажущаяся масса (см. § 4) может изменить свой знак*, и тогда можно говорить о „дефектной“ проводимости. Происходящие при этом явления можно легче всего уяснить, если вместо движения электронов рассмотреть перемещение свободных мест электронной зоны („дырок“). Траектории движения таких дыр под действием электромагнитного поля будут в точности такими же, как и у соответствующих им электронов. Согласно принятой нами картине мы считали электроны при их движении не зависящими друг от друга и общее движение всех электронов изображали некоторым погоком в фазовом пространстве. Рассматриваемая дыра будет участвовать в этом движении так же, как воздушный пузырь участвует в движении потока жидкости. Однако на величине тока дыра будет ссызываться так, как если бы на ее месте был положительный заряд. Мы видели выше, что результирующий ток законченной зоны равен нулю, так как каждому из ее электронов может быть сопоставлен другой электрон с про-

* У настоящего металла должно происходить перекрытие критической зоны. При этом часть электронов проводимости будет обладать отрицательной кажущейся массой, часть — положительной, и результирующий эффект в явлении Холла будет зависеть от того, каким из этих электронов принадлежит преобладающая роль. Блохинцев и Нордгейм²³ произвели недавно расчет для соответствующим образом обобщенной модели в предположении кубической (а не центральной) симметрии распределения собственных значений. При этом оказалось возможным дать точный критерий для аномального знака Холл-эффекта, а также и для аномального эффекта Томсона (в ч. III § 6 уже указалось, что и у эффекта Томсона наблюдается аномальный знак; следует отметить, однако, что условия возникновения аномального эффекта Томсона не совпадают с таковыми для Холл-эффекта). Путем такого обобщения удалось подлить также правильный порядок величины для изменения сопротивления в магнитном поле и вернуть зависимость этого эффекта от направления.

тнвоположным направлением движения. Если из такой заполненной зоны удалить один электрон, то возникает ток, образованный его некомпенсированным партнером. Так как в уравнения движения входит только отношение $\frac{e}{m}$, указанные обстоятельства приведут к отождествлению такой дырки в аномальной области (т. е. с отрицательной кажущейся массой) с электроном положительной массы и положительного заряда. Мы найдем тогда нормальную электропроводность, которая будет казаться вызванной положительными частицами. Последнее должно привести и к обращению знака в эффекте Холла. Таким образом аномальный эффект Холла, казавшийся ранее совершенно загадочным, получает в новой теории простое и непринужденное объяснение*.

Для детального расчета эффекта следует учесть, что „дырки“ подчиняются статистике Ферми-Дирака, и с ними, следовательно, можно оперировать так же, как и с настоящими электронами. Внутри рассматриваемой зоны, по предположению, будет только очень немного незанятых мест, и ст пень заполнения ячеек (дырками) будет очень мала; это позволяет использовать при расчете предельный случай Лоренца (ч. III, § 4; см. также следующий параграф).

Аномальный эффект Холла наблюдается только на небольшом количестве материалов. Если для какого-либо вещества наблюдается нормальный знак эффекта и если при этом порядок величины эффекта со падает с ч. III, § 7 (12), то можно быть уверенным, что и все предположения ч. III хорошо оправдываются для данного вещества. Однако характер зависимости сопротивления от магнитного поля (ч. III, § 7) приводит к заключению, что и здесь имеется указанная аномалия. Так как здесь дело идет об исчезновении или неисчезновении нулевого приближения (которое имеет превалирующее значение по сравнению со следующими членами), то здесь проявляются уже очень малые аномалии, которые могут быть и незаметными в других эффектах.

В связи с разбираемыми вопросами следует особенно отметить, что эксперименты типа опыта Толмэна, в которых проявляются инертные свойства электрона, будут давать действительную массу, а не кажущуюся, и поэтому всегда будут приводить к правильному значению $\frac{e}{m}$. Существенная черта таких опытов состоит в том, что проводник ускоряется. Вследствие инерции электроны отстают от движения проводника и этим самым создают определенную разность потенциалов, которая и измеряется компенсацией внешним полем. Если этот процесс рассмотреть в координатной системе, связанной с движущимся проводником, то ускорение будет эквивалентно появлению кажущейся добавочной силы mb . Компенсация внешним полем F произойдет тогда, когда будет выполнено соотношение

$$eF = mb, \quad (11)$$

совершенно независимо от того, как реагируют электроны на внешнее поле**.

* См. работу Пайерлса¹⁰. Наглядное объяснение при помощи дырок принадлежит Гейзенбергу²⁴.

** Сказанное будет справедливым во всяком случае до тех пор, пока решетку кристалла во время ускорения можно рассматривать как твердую; в условиях опытов Толмэна это всегда имеет место.

§ 8. Полупроводники

До сих пор мы рассматривали два предельных случая: изоляторы (далеко отстоящие электронные зоны, из которых одна целиком заполнена) и металлы (либо незаполненная зона, либо перекрытие отдельных зон). Рассмотрим теперь промежуточный случай, когда имеются дискретные зоны, из которых одна, нижняя, при $T=0$ заполнена, но промежуток между этой зоной и соседней чрезвычайно мал. Такой кристалл при низких температурах проводить не будет.

При более высоких температурах термическое возбуждение (величина kT) может сделаться сравнимым с энергетической разностью соседних зон; тогда часть электронов будет перебрана в вышележащую зону, что поведет к возникновению определенной электропроводности. Одновременно с этим образуются и „дырки“ в нижней зоне. Такая модель будет соответствовать полупроводнику*, сопротивление которого стремится к бесконечности при низких температурах. При достаточно высоких температурах сопротивление такого полупроводника может опять увеличиться вследствие помех, связанных с тепловой расстройкой решетки. Однако в зависимости от конкретных соотношений между параметрами системы такое возрастание сопротивления может и не наблюдаться.

Для величины электропроводности существенно число термически возбужденных электронов (число электронов в верхней зоне) или равное им число свободных мест в нижней зоне. Оно может быть попрежнему вычислено из распределения Ферми [§ 7 (1)], только параметр ϵ_0 теперь должен быть определен иначе. Для определения ϵ_0 мы, как и всегда, будем иметь соотношение § 7 (2), однако мы должны будем учесть, что здесь число собственных значений $A(\epsilon) d\epsilon$ будет не таким, как в ч. I, § 6 (11) для свободных электронов.

Естественно сделать предположение, что при температурном возбуждении удаляются электроны, главным образом, из области, непосредственно прилегающей к верхнему краю первой зоны (I). Энергетический уровень этого края обозначим через ϵ_1 (рис. 9). Для состояний этой области мы можем использовать приближение § 3 (16) и положить

$$\epsilon(l) = \epsilon_1 - \epsilon_1^* = \epsilon_1 - \beta_1 \frac{4\pi^2}{G^2} (k_x^{*2} + k_y^{*2} + k_z^{*2}); \quad (1)$$

$$(k_{x,y,z}^* = \pm 1, \pm 2, \dots; \epsilon < \epsilon_1, \epsilon_1^* > 0).$$

Каждое из этих состояний может соответствовать G_1 электро-

* Модель предложена и рассчитана Вильсоном²⁵. Однако вычисления Вильсона в некоторых местах очень сложны. Мы используем поэтому здесь более эвристический способ, который приводит в точности к тем же самым результатам и кажется нам вполне приемлемым. Все формулы Вильсона получаются из наших, если положить $G_1 = 2$, $G_2 = 6$ и

$$m_{1,2} = \frac{h^2}{8\pi^2 a^2 \beta_{1,2}}.$$

нам*. Число состояний, рассчитанное на интервал волновых чисел, поэтому будет

$$A(k_x^*, k_y^*, k_z^*) dk_x^* dk_y^* dk_z^* = G_1 dk_x^* dk_y^* dk_z^*, \quad (2a)$$

или, если его пересчитать на интервал энергии

$$A_1(\epsilon) d\epsilon = \frac{VG_1}{h^3} 2\pi(2m_1)^{\frac{3}{2}} \epsilon^{\frac{1}{2}} d\epsilon = \frac{G_1 G^{\frac{3}{2}} \epsilon^{\frac{1}{2}} d\epsilon}{4\pi^2 \beta^{\frac{3}{2}}}; \quad (\epsilon < \epsilon_1),$$

$$m_1 = \frac{h^2}{8\pi^2 a^2 \beta}. \quad (2b)$$

(Следует иметь в виду, что встречающиеся здесь и ниже величины m_1 и m_2 всегда положительны и поэтому могут отличаться по знаку от кажущейся массы m^* [§ 3 (15)].

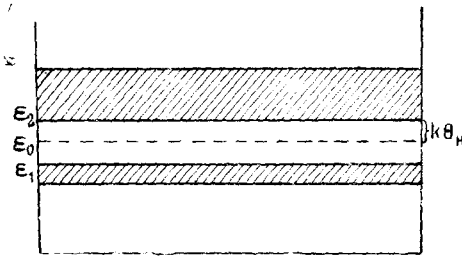


Рис. 9. Электронные зоны и энергия абсолютного нуля для полупроводников

Для верхней зоны (II) мы должны исходить при расчете только из нижнего края ϵ_2 (при этом по предположению $\epsilon_2 > \epsilon_1$). Здесь у массы будет нормальный знак, и мы можем положить

$$\epsilon(\text{II}) = \epsilon_2 + \epsilon_2^* = \epsilon_2 + \beta_2 \frac{4\pi^2}{G^2} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2), \quad (3)$$

и соответственно этому получим

$$A_{II}(\epsilon) d\epsilon = \frac{VG_2}{h^3} 2\pi(2m_2)^{\frac{3}{2}} \epsilon^{\frac{1}{2}} d\epsilon; \quad (\epsilon > \epsilon_2). \quad (4)$$

Соотношение § 7 (2) для определения ϵ_0 требует, чтобы

$$N = \int_I \frac{A_I(\epsilon) d\epsilon}{e^{(\epsilon - \epsilon_0)/kT} + 1} + \int_{II} \frac{A_{II}(\epsilon) d\epsilon}{e^{(\epsilon - \epsilon_0)/kT} + 1}. \quad (5)$$

* Так как обозначения веса G_1, G_2 снабжены индексами, то вряд ли можно опасаться смешения этих величин с числом атомов G на ребре кристалла. Обычно $G_1 = 2$ в соответствии с наличием спина у электрона. Однако вес может выражаться и большим числом, если в образовании темов кристалла участвуют не s -термы, а, например, p -термы. Вильсоном как раз рассмотрен случай, когда нижняя зона образована из s -термов ($G_1 = 2$), а верхняя — из p -термов ($G_2 = 6$).

С другой стороны, из предположения, что при $T=0$ зона I целиком заполнена, следует

$$N = \int_I A_I(\varepsilon) d\varepsilon \quad (6)$$

(т. е., что число электронов как раз равно числу вакансий зоны I). Поэтому уравнение (5) даст

$$\left. \begin{aligned} \int_I \left(1 - \frac{1}{e^{(\varepsilon - \varepsilon_0)/kT} + 1} \right) A_I(\varepsilon) d\varepsilon &= \int_I \frac{A_I(\varepsilon) d\varepsilon}{1 + e^{(\varepsilon_0 - \varepsilon)/kT}} = \\ &= \int_{II} \frac{A_{II}(\varepsilon) d\varepsilon}{e^{(\varepsilon - \varepsilon_0)/kT} + 1}. \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

После этого из (1), (2b), (3) и (4) находим уравнение для определения ε_0 в следующем виде:

$$\left. \begin{aligned} G_1(m_1) \frac{3}{2} \int_0^\infty \frac{\varepsilon_1^{* \frac{1}{2}} d\varepsilon_1^*}{1 + e^{(\varepsilon_1^* + \varepsilon_0 - \varepsilon_1)/kT}} &= \\ = G_2(m_2) \frac{3}{2} \int_0^\infty \frac{\varepsilon_2^{* \frac{1}{2}} d\varepsilon_2^*}{e^{(\varepsilon_2^* + \varepsilon_2 - \varepsilon_0)/kT} + 1} &. \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Заменяя в этом выражении неизвестный точно верхний предел на ∞ , мы не делаем большой ошибки, так как при больших ε_1^* и ε_2^* подинтегральное выражение быстро стремится к нулю. Уравнение (8) точно не может быть решено. Однако входящие в него интегралы соответствуют типам $J_{1/2}$ в ч. I, § 8 (1) и могут быть вычислены приближенно. Предполагая, что $\varepsilon_1 < \varepsilon_0 < \varepsilon_2$ (правильность этого мы сейчас подтвердим), мы найдем, что показатели будут всегда положительны, и поэтому сможем использовать для не слишком высоких температур первое приближение [ч. I, § 8 (3a)]:

$$G_1(m_1) \frac{3}{2} e^{-(\varepsilon_0 - \varepsilon_1)/kT} = G_2(m_2) \frac{3}{2} e^{-(\varepsilon_2 - \varepsilon_0)/kT}; \quad (9)$$

отсюда получаем

$$\varepsilon_0 = \frac{1}{2} (\varepsilon_1 + \varepsilon_2) - \frac{1}{2} kT \lg \frac{G_2}{G_1} \left(\frac{m_2}{m_1} \right)^{\frac{3}{2}}. \quad (10)$$

Так как выражение, стоящее под знаком \lg , порядка 1, последним членом можно вовсе пренебречь, во всяком случае покуда $kT < \varepsilon_2 - \varepsilon_1$.

Мы получаем в (10) замечательный результат: выходит, что уровень ε_0 лежит как раз в середине за р ценной области (рис. 9). Очевидно, что уровень ε_0 мы должны поэтому считать только виртуальным. Наглядное пояснение причины столь странного результата можно дать следующим образом. Если бы зона I была не

целиком заполнена, уровень ε_0 лежал бы внутри самой этой зоны. Если бы имелись электроны в зоне II даже при $T=0$, этот уровень лежал бы внутри зоны II. При переходе от одного случая к другому ε_0 должно испытать скачок, и поэтому в нашем пр. мере для ε_0 и должно было получиться промежуточное значение (совершенно аналогично тому, как это бывает при разложении в ряд Фурье разрывной функции). Весьма существенно то обстоятельство, что энергия возбуждения оказывается равной не полной разности $\varepsilon_2 - \varepsilon_1$, но только ее половине

$$\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{2} = k\theta_H, \quad (11)$$

где θ_H — характеристическая температура для данного полупроводника. Для каждой из зон функции распределения будут иметь следующий вид:

$$f_I = \frac{1}{e^{(\varepsilon - \varepsilon_0)/kT} + 1} = \frac{1}{e^{-(k\theta_H + \varepsilon_1^*)/kT} + 1}, \quad (12a)$$

$$f_{II} = \frac{1}{e^{(k\theta_H + \varepsilon_2^*)/kT} + 1}. \quad (12b)$$

Функция распределения для свободных мест (дырок) в зоне II будет

$$f_L = 1 - f_{II} = \frac{1}{e^{(k\theta_H + \varepsilon_1^*)/kT} + 1}; \quad (12c)$$

она имеет в точности ту же форму, что и f_{II} . Уравнение (8) приобретает после этого простой смысл: она просто выражает равенство числа дырок n_L в зоне I (левая часть) и числа возбужденных электронов n_{II} (правая часть).

Полное число возбужденных электронов в единице объема получается равным

$$\left. \begin{aligned} n_{II} = n_L &= \int_{II} A_{II} f_{II} dz = \\ &= \frac{G_2}{h^3} 2\pi (2m_2)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty \frac{\varepsilon_2^{*2} d\varepsilon_2^*}{e^{(k\theta_H + \varepsilon_2^*)/kT} + 1}. \end{aligned} \right\} \quad (13a)$$

Если и здесь ограничиться при вычислении интеграла только первым членом разложения [ч. I § 8 (3a)], то получается следующая зависимость числа возбужденных электронов от температуры:

$$n_{II} = n_L = \frac{G_2}{h^3} (2\pi m_2 kT)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\theta_H}{T}}; \quad (13b)$$

эта зависимость хорошо соответствует данным опыта.

Электропроводность* такого полупроводника может быть вычис-

* Количественную теорию остальных эффектов (например, парамагнетизма, теплоемкости и т. д.) можно найти в работе Вильсона.

лена следующим образом. Полная электропроводность сложится из двух частей: электропроводности зоны I и электропроводности зоны II. Для зоны I имеет место типичная дефектная проводимость. Здесь расчет можно вести, оперируя дырами в зоне I (см. примечание в конце § 7), которые будут подобны положительным электронам, с положительной энергией ε_1^* и положительной массой m_1 . Согласно (12с) степень заполнения ячеек такими дырами будет $\ll 1$, и мы будем иметь случай слабого вырождения. Мы можем непосредственно перенести сюда все формулы теории Лоренца ч. III, в которых нужно будет только приписать положительный знак заряду электрона e и заменить действительную массу m кажущейся $m_1 \mp m$. Используя для числа электронов (дыр) n_L выражение (13b), получаем искомую часть электропроводности κ_1 [ч. III, § 5 (1)] в следующем виде:

$$\left. \begin{aligned} \kappa_1 = \kappa_L = e^2 \frac{4}{3} \frac{n_L l_1}{\sqrt{2\pi m_1 kT}} = \\ = \frac{4}{3} \frac{G_2 e^2 l_1}{h^3} \left(\frac{m_2}{m_1}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{2\pi m_2 kTe} e^{-\frac{\Theta_H}{T}}, \end{aligned} \right\} \quad (14a)$$

где l_1 — длина свободного пути рассматриваемых дырок (возможной зависимостью свободного пробега от скорости здесь пренебрегается).

Для электропроводности верхней зоны II получится аналогичное выражение, только теперь для e следует взять нормальный знак. И здесь мы должны воспользоваться теорией Лоренца (а не Зоммерфельда), откуда находим

$$\kappa_{II} = e^2 \frac{4}{3} \frac{n_{II} l_{II}}{\sqrt{2\pi m_2 kT}} = \frac{4}{3} \frac{G_2 e^2 l_{II}}{h^3} \frac{1}{2\pi m_2 kTe} e^{-\frac{\Theta_H}{T}}. \quad (14b)$$

Полная электропроводность будет

$$\left. \begin{aligned} \kappa = e^2 \frac{4}{3} \frac{n_{II}}{\sqrt{2\pi kT}} \left(\frac{l_I}{m_1^{\frac{1}{2}}} + \frac{l_{II}}{m_2^{\frac{1}{2}}} \right) = \\ = \frac{4}{3} \frac{e^2 G_2}{h^3} 2\pi m_2 kT \left\{ l_I \left(\frac{m_2}{m_1}\right)^{\frac{1}{2}} + l_{II} \right\} e^{-\frac{\Theta_H}{T}}. \end{aligned} \right\} \quad (15a)$$

Самое существенное в полученном выражении — температурная зависимость. Как будет показано в следующем параграфе, для чистых металлов при не очень низких T (для $T > \Theta_D$, где Θ_D — дебаевская характеристическая температура) модельная теория приводит к пропорциональности между l и $\frac{1}{T}$. Такую же зависимость естественно ожидать и в нашем случае, так как основные выводы теории должны быть справедливы и здесь. К аналогичным результатам приводят и эмпирические данные для чистых металлов. Поэтому из (15a) выте-

кает следующая зависимость электропроводности от температуры:

$$\kappa = \kappa_0 e^{-\frac{\Theta_H}{T}}, \quad (15b)$$

где κ_0 от T уже не зависит. Рассматриваемый идеальный полупроводник должен изменять свою электропроводность по экспоненциальному закону в области температур $\Theta_D < T < \Theta_H$, и его сопротивление должно стремиться к бесконечности в низких температурах (переход к изолятору).

Для определения природы электропроводности особенно важную роль играет Холл-эффект, так как при его помощи можно отличить дефектную проводимость от нормальной. Численная величина эффекта Холла будет выражаться суммой двух слагаемых типа ч. III, § 7 (12) Л., в одном из которых, соответствующем дефектной проводимости, нужно будет выбрать положительный знак для заряда. Так как для идеального полупроводника число дырок должно быть в точности равно числу возбужденных электронов, мы приходим к важному заключению, что эффект Холла для идеального полупроводника должен исчезать.

Если $T > \Theta_H$, то предположение о малости числа возбужденных электронов будет уже несправедливо, и полученные результаты перестанут быть верными. В этом случае разрывность в распределении собственных значений не будет уже играть существенной роли, и полупроводник должен по своим свойствам приближаться к металлу; в частности при достаточно больших T вследствие возрастающего влияния тепловой расстройки решетки, его сопротивление должно увеличиваться с температурой по линейному закону. При достаточно малом значении Θ_H у такого полупроводника должен наблюдаться минимум сопротивления, лежащий приблизительно при $T \cong \Theta_H$.

Условия для того, чтобы кристалл являлся полупроводником в указанном смысле, зависят от довольно специальных численных соотношений между параметрами; в первую очередь Θ_H , определяющее ширину запрещенной области, должно иметь подходящую величину. Так как в реальных образцах почти всегда имеется ряд возмущающих влияний, то довольно трудно решить вопрос о том, подходит ли данное вещество под разобранную модель или нет. В частности для поликристаллических веществ переходное сопротивление отдельных микрокристаллитов может быть таким, что его перекрытие наступит только при высоких температурах, когда характерные свойства полупроводника могут быть утрачены. Кроме этого, особенно большую роль играют различные включения в решетку кристалла. В настоящее время вряд ли можно указать хотя бы одно чистое вещество, которое являлось бы идеальным полупроводником; обычно всегда имеются различные возмущающие факторы.

Наиболее хорошо исследованным полупроводником является Cu_2O , нашедшая широкое техническое применение в сухих выпрямителях и вентильных фотоэлементах²⁶. В этом случае электропроводность, повидимому, возникает целиком за счет примесей (вероятно²⁷ из

быточного 0), так как Si_2O проводит тем хуже, чем чище образец. Точно так же у Si_2O наблюдается и заметный Холлэффekt. Для объяснения всех этих фактов Вильсоном была предложена следующая схема.

Посторонний атом создает внутри кристалла локализованное возмущение, нарушающее периодичность решетки. В таких местах возможно появление электронных состояний, не принадлежащих к системе термов самого кристалла, которые поэтому могут располагаться и внутри запрещенной области* (рис. 10, уровень А). В этом случае переход электронов в вышележащий континуум зоны II может происходить уже с уровня А, отчего необходимая энергия возбуждения будет значительно понижена**. Число электронов, которые могут быть возбуждены в этом случае, будет значительно меньше, чем в предыдущем (число возмущающих атомов мало по сравнению с числом валентных электронов); однако это

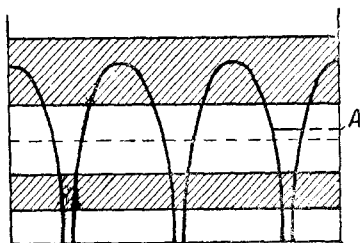


Рис. 10. Электронные зоны полупроводника при наличии возмущающего атома

обстоятельство может быть с избытком компенсировано величиной экспоненциального фактора. Величина электропроводности будет определяться теперь уже только числом электронов в зоне II. Если все возмущающие атомы одинаковы, то и возмущающие уровни будут лежать на одинаковой высоте. В этом случае электропроводность может быть вычислена просто.

Пусть энергия возмущающих уровней, содержащих при $T=0$ по одному электрону, будет ϵ_1 . Число уровней (число атомов примеси в 1 см^3) пусть будет n_0 . Пусть далее началу континуума зоны II соответствует энергия ϵ_2 . Если верхний край заполненной зоны I лежит значительно ниже ϵ_1 , то электроны этой зоны мы можем не принимать в расчет вовсе. Число электронов на интересующих нас дополнительных уровнях мы найдем согласно распределению Ферми для $T \neq 0$ равным

$$\frac{n_0}{e^{(\epsilon_1 - \epsilon_0)/kT} + 1}. \quad (16)$$

Энергию абсолютного нуля ϵ_0 мы найдем прежним способом. Вместо уравнения (8) мы получим

$$n_0 = \frac{n_0}{e^{(\epsilon_1 - \epsilon_0)/kT} + 1} + n_{II},$$

* Если уровень А попадет в одну из зон, то его влияние будет незначительным. В этом случае возмущающий атом будет вызывать только некоторое рассеяние электронных волн, создавая добавочное сопротивление кристалла (см. § 11).

** Вагнером²⁸ было высказано предположение, что электропроводность Si_2O обусловлена дырами в зоне I, которые образуются при термическом возбуждении электронов. Такая чистая дефектная проводимость теоретически вполне возможна. Однако при этом знак Холл-эффекта должен быть аномальным, чего для Si_2O не наблюдается.

которое при помощи (13а) можем написать в виде

$$\frac{n^0}{1 + e^{(\epsilon_0 - \epsilon_1)/kT}} = \frac{G_2}{h^3} 2\pi (2m_2)^{3/2} \int_0^\infty \frac{e^{-\epsilon_2^{*1/2} d\epsilon_2^*}}{e^{(\epsilon_2^* + \epsilon_2 - \epsilon_0)/kT} + 1}. \quad (17)$$

При тех же предположениях, что и раньше, т. е. пренебрегая 1 в левой части и используя разложение ч. 1, § 8 (3а), находим *

$$n_0 e^{-(\epsilon_0 - \epsilon_1)/kT} = n_{II} = \frac{G_2}{h^3} (2\pi m_2 kT)^{3/2} e^{-(\epsilon_2 - \epsilon_0)/kT}, \quad (18a)$$

откуда получаем

$$\epsilon_0 = \frac{(\epsilon_1 + \epsilon_2)}{2} - \frac{kT}{2} \lg \frac{G_2}{h^3 n_0} (2\pi m_2 kT)^{3/2}. \quad (18b)$$

Точное выражение для n_{II} будет

$$n_{II} = \left\{ \frac{n_0 G_2}{h^3} (2\pi m_2 kT)^{3/2} \right\}^{1/2} e^{-1/2(\epsilon_2 - \epsilon_1)/kT}, \quad (19)$$

где мы попрежнему в дальнейшем обозначим

$$k\theta_H = \frac{1}{2} (\epsilon_2 - \epsilon_1). \quad (20)$$

Характеристическая константа полупроводника θ_H оказывается и здесь равной полуразности энергий границы верхнего континуума и возмущающего уровня. Совершенно неожиданным оказывается соотношение (19), согласно которому число возбужденных электронов пропорционально корню квадратному из числа возмущающих атомов; тем не менее никаких сомнений формула (19) вызвать не может.

Величина электропроводности может быть найдена так же, как и раньше, только теперь нужно учитывать исключительно электроны верхнего континуума, так как жестко связанные возмущающие атомы не могут принимать участия в образовании тока. Согласно (14b) и (19) получаем:

$$\kappa = \kappa_{II} = e^2 \frac{4}{3} \frac{n_{II} l}{\sqrt{2\pi m_2 kT}} = \frac{4}{3} e^2 l \left(\frac{n_0 G_2}{h^3} \right)^{1/2} (2\pi m_2 kT)^{1/4} e^{-\frac{\theta_H}{T}}. \quad (21)$$

Мы находим результат, вполне аналогичный (15-а), только теперь вместо множителя T входит $T^{1/4}$; такое различие вследствие сильного влияния экспоненциальной функции практически не должно проявляться в эксперименте вовсе. Свободный пробег l здесь уже не будет больше пропорционален $1/T$; его можно считать скорее не зависящим от температуры вовсе, если основная часть сопротивления полупроводника будет создана самими возмущающими атомами (см. § 11).

* Пренебрежение 1 соответствует переходу к предельному случаю бoльцманновской статистики. Мы могли бы, следовательно, получить эти результаты с самого начала, пользуясь классической статистикой.

Вследствие того обстоятельства, что нижняя зона не участвует вовсе в образовании тока, мы получаем здесь определенный эффект Холла, не равный нулю. Предполагая, что электроны верхней зоны по своим свойствам приближаются к свободным (что кажется вполне оправданным), получаем для константы Холла согласно ч. III, § 7 (12) Л. следующее выражение:

$$R = \frac{3\pi}{8} \frac{1}{ecn_{II}} = \frac{3\pi}{8ec} \left\{ \frac{h^3}{n_0 G_2} (2\pi m_2 kT)^{-3/2} \right\}^{1/2} e^{-\frac{\theta_H}{T}}, \quad (22)$$

которое позволяет оценить и число возмущающих атомов n_0 . Фогт нашел для исследованных им образцов Cu_2O величину n_0 порядка 10^{17} и $k\theta_H$ около 0,3 V (следовательно, $\epsilon_2 - \epsilon_1 \cong 0,6$ V).

Такое расположение дополнительных уровней должно быть признано до некоторой степени случайным. Однако любые другие предположения об этих уровнях не внесли бы много изменений в качественные результаты. Расчет мог бы быть проведен совершенно аналогично, причем на первом месте стояло бы и здесь вычисление ϵ_0 из уравнения § 7 (2). После определения ϵ_0 все остальные величины вычисляются просто. При этом было бы нецелесообразным предполагать, что дополнительные уровни распределяются по всей запрещенной области. В этом случае они должны были бы располагаться и в непосредственном соседстве к краю зоны ϵ_2 , что повело бы к соответствующему уменьшению величины θ_H . Поскольку, однако, здесь не могут быть сделаны точные высказывания, более детальное исследование различных возможных гипотез о расположении уровней вряд ли было бы целесообразным.

Теория полупроводников находит важное применение в явлениях детектирования; однако здесь мы вынуждены ограничиться только указанием некоторой литературы.²⁸

§ 9. Причины электрического сопротивления

Предыдущие рассуждения являются формальной теорией электрических процессов в металлах. Для того чтобы действительно уяснить механизм электропроводности, необходимо разобрать вопрос о происхождении свободного пробега с точки зрения модельной теории. Мы уже неоднократно упоминали, что кристаллы с идеальной периодичностью решетки, если только они вообще принадлежат к классу проводников, должны обладать бесконечно-большой электропроводностью. Всякие отклонения от правильного строения решетки будут вызывать рассеяние электронных волн, и электроны, ускоренные действием внешнего поля, будут испытывать торможение. Поэтому всякое нарушение правильности решетки будет создавать сопротивление и наоборот: наличие сопротивления всякий раз однозначно указывает на отклонения от периодичности внутри кристалла.

Можно указать следующие причины нарушения периодичности.

I. Тепловое движение решетки. Так как тепловые колебания должны существенно зависеть от температуры, то и вызванное ими сопротивление должно обладать сильной температурной зависимостью. Эта причина должна играть преобладающую роль для чистых металлов.

II. Неправильности строения кристалла. Сюда относятся:

а) искажения решетки, вызванные неправильностями в отдельных микрокристаллитах; упругие деформации и т. п.

б) включение примесей в решетку и образование сплавов. Если имеются включения чужеродных атомов, то такие включения, во-первых, производят деформацию решетки; во-вторых, они будут вызывать вокруг себя локальные изменения в распределении потенциала даже и в тех случаях, когда они равномерно распределяются внутри решетки и образуют твердый раствор. Помехи типа II, имеющие чисто статический характер, должны давать сопротивление, почти не зависящее от температуры. Величина полного сопрогибания должна складываться из этих двух частей.

Для того чтобы количественно учесть* эффект I (которым мы только и ограничимся в настоящем параграфе), необходимо дополнить уравнения, описывающие состояние кристалла, учетом тепловых колебаний. Так как при не очень высоких температурах основную роль в рассматриваемых явлениях будут играть медленные колебания, мы можем использовать основные представления теории теплоемкости Дебая**. Согласно этой теории тепловые колебания можно рассматривать как суперпозицию независимых друг от друга упругих собственных колебаний кристалла, число которых определяется общим количеством степеней свободы и равно, следовательно, $3G^3$.

Каждое собственное колебание кристалла может быть представлено в следующем виде:

$$u_{ij}(xyzt) = a_{ij} n_{ij} e^{2\pi i \left(\frac{\mathbf{fr}}{K} - \nu t \right)}; \quad (1)$$

$$(\mathbf{fr} = x f_x + y f_y + z f_z).$$

В соответствии с циклическим характером граничных условий для электронов здесь целесообразно выбрать в качестве собственного колебания кристалла бегущую волну; \mathbf{f} — волновой вектор акустической волны. Индекс j указывает определенную поляризацию. Каждому значению волнового вектора соответствуют три волны: одна продольная и две поперечные. n_{ij} обозначает единичный вектор в направлении смещения (для продольных волн — перпендикулярный к плоскости фронта ($\mathbf{fr} = \text{const}$, для поперечных — лежащий в этой плоскости)). Наконец, a_{ij} обозначают амплитуды отдельных волн. Эти последние могут рассматриваться как квантово-механические переменные нашей системы. Энергия осцилляторов квантована, так что осциллятор \mathbf{f} может иметь только энергию

$$\epsilon_{\mathbf{f}} = (N_{\mathbf{f}} + 1/2) h \nu_{\mathbf{f}},$$

* Теория была развита Блохом (l. c.) и расширена Пайерлсом (l. c.). Характер нашего изложения соответствует работе Нордгейма (l. c.). Мысль о том, что тепловые колебания ионов ответственны за электрическое сопротивление, не нова и была высказана впервые еще в классической теории В. Винона.²⁹ Эту идею в теории Зоммерфельда использовал Хаустон.⁵⁰ Последний попытался перенести в теорию металлов основные формулы теории рассеяния рентгеновских лучей, которые заменяются в цитированных выше работах другими, последовательно выведенными из квантовой механики.

** См., например, Müller-Pouillet, В. III, 2, гл. VIII, § 3.

где N_f — целое число. В состоянии термодинамического равновесия выполняется соотношение

$$N_f = \frac{1}{e^{\frac{h\nu_f}{kT}} - 1}, \quad (2)$$

причем волновое число и частота связаны соотношением

$$\nu_f = \frac{c}{\lambda_f} = \frac{c}{k} \sqrt{f_x^2 + f_y^2 + f_z^2}. \quad (3)$$

Далее, максимальное значение ν_f совпадает с дебаевской предельной частотой ν_m , которая равна

$$h\nu_m = k\theta_D, \quad (4)$$

где θ_D — характеристическая температура металла. Если пренебречь дисперсией рассматриваемых акустических волн (учитывать которую не имеет смысла вследствие остальных пренебрежений теории), то, как известно,

$$k\theta_D = hc \left(\frac{3n}{4\pi} \right)^{1/2}, \quad (5)$$

где n — число атомов (узлов решетки) в 1 см^3 металла.

Расчет влияния тепловых колебаний на движение электронов довольно сложен, и мы ограничимся поэтому наглядным разъяснением результатов. Отдельная продольная волна создает в кристалле изменение плотности*. На образованной, таким образом, периодической структуре будет происходить брегговское отражение электронных волн. Этот процесс вполне аналогичен Комптон-эффекту, который мы можем представлять как рассеяние электронов на световых волнах**. В терминах корпускулярной теории мы могли бы описать такой процесс как соударение электронов с акустическими квантами. В результате такого соударения может измениться и состояние осциллятора. Можно легко показать, что последний при этом либо теряет либо приобретает один колебательный квант. При таких процессах должен выполняться закон сохранения энергии, т. е. должно быть

$$e_k - e_{k'} = \pm h\nu. \quad (6)$$

Кроме этого будет выполняться еще условие Бреггов***

$$k - k' + f = 0. \quad (7)$$

* Так как поперечные волны вызывают только появление напряжений, но не изменение плотности, очевидно, что в первом приближении нужно учитывать только взаимодействие продольных волн с электронами. Точный расчет вполне подтверждает этот вывод.

** См., например, работу Шредингера.³¹

*** Формула (7) будет справедлива только в том случае, если в качестве собственных функций электрона выбрать плоские волны. Если, однако, учесть модуляцию этих волн в кристалле, т. е. множитель u_k § 2, (8), то сделаются возможными и такие переходы, для которых

$$k - k' + f = lG \quad (l \equiv (l_x, l_y, l_z) = 0 \pm 1, \pm 2 \dots). \quad (7a)$$

На это обстоятельство обратил внимание Пайерлс. Переходы с $l \neq 0$ называются процессами переброса* (Umklapp-Prozess), так как условие $l \neq 0$ совместно с (6) обозначает, что направление электронов меняется почти на

Уравнение (6) и (7) при заданных начальном и конечном состояниях полностью определяют и волновой вектор и частоту упругого колебания, участвующего в данном квантовом переходе. Так как $h\nu_m = k\theta_D$ много меньше энергии абсолютного нуля электронного газа, векторы \mathbf{k} и \mathbf{k}' будут очень мало отличаться по своей величине (хотя различие в направлении может быть и значительно). Тем не менее в процессах такого типа мы всегда будем иметь определенный, хотя и очень малый энергетический обмен между электронами и решеткой.

Для вычисления вероятности таких процессов необходимо сделать определенное предположение о характере влияния тепловых колебаний на движение электронов. Очевидно, что это влияние сводится к смещению ионов упругой волной и, тем самым, к изменению поля потенциала, в котором движутся электроны. Не-возмущенный (тепловыми колебаниями) потенциал мы выражали в форме § 3 (1)

$$U = \sum_{\mathbf{n}} F_{\mathbf{n}}(\mathbf{r} - \mathbf{a}_{\mathbf{n}}). \quad (8)$$

Тепловое смещение любого иона можно определить [см. (1)] вектором

$$\mathbf{u} = \sum_{ij} \mathbf{u}_{ij}. \quad (9)$$

Поэтому возмущенный потенциал можно представить в таком виде:

$$U = \sum_{\mathbf{n}} F_{\mathbf{n}}(\mathbf{r} - \mathbf{a}_{\mathbf{n}} - \mathbf{u}_{\mathbf{n}}), \quad (10)$$

где $\mathbf{u}_{\mathbf{n}}$ определяются значением выражения (9) в месте нахождения соответствующего иона*. Так как в предыдущих расчетах мы считали (8) за незвозмущенный (тепловыми колебаниями) потенциал, то возмущающий потенциал нашей задачи представится разностью (10) и (8). Считая, что амплитуда тепловых колебаний мала по сравнению с расстоянием между

прямо противоположное. При высоких температурах процессы переброса будут проходить реже, чем и реальные (для которых $l=0$), и поэтому на них можно не обращать внимания. Однако при низких температурах они могут играть значительную роль (ср. § 10).

* Выражая потенциал соотношением (8), мы складываем его из полей, создаваемых отдельными ионами. Принимая для возмущенного потенциала выражение (10), мы делаем гипотезу, что в тепловом движении ионы смещаются как целое; изменение результирующего поля может при этом быть представлено просто как смещение полей отдельных ионов (Нордгейт). Можно было бы, однако, ввести представление о деформируемых ионах и считать, что упругими волнами вызывается некоторое непрерывное возмущение результирующего потенциала. Тогда вместо (10) мы имели бы

$$U = \sum_{\mathbf{n}} F[\mathbf{r} - \mathbf{a}_{\mathbf{n}} - \mathbf{u}(\mathbf{r})], \quad (10a)$$

где $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ — непрерывная функция (1) (Блох). А priori трудно сделать правильный выбор из этих двух гипотез; вероятно, в действительности, как это всегда бывает, имеет место промежуточный случай. Поскольку речь идет об общих выводах, выбор той или иной гипотезы не существенен, так как обе они приводят к одинаковым качественным результатам. Тем не менее автору все-таки кажется, что формулы, приводимые в тексте, должны лучше соответствовать действительности, так как главная часть поля решетки должна совпадать с чисто электростатическим полем ионов.

атомами, мы можем разложить (10) в ряд Тэйлора; тогда для энергии взаимодействия (опуская множитель e) найдем

$$U = \sum_n \{F_n(r - an - u_n) - F(r - an)\} \cong \sum_n [u_n \text{grad } F(r - an)]. \quad (11)$$

После этого все остальное легко вычисляется. Вероятности переходов будут зависеть еще от состояния осцилляторов (от числа акустических квантов, определяемого формулой (7)). Именно, вероятность W^+ процесса, при котором будет иметь место испускание акустического кванта, будет пропорциональна $N + 1$, вероятность W^- процесса поглощения — пропорциональна N . Отношение этих вероятностей будет равно

$$\frac{W^+}{W^-} = \frac{N + 1}{N} = e^{\frac{h\nu}{kT}} = e^{(s - s')/kT} \quad (12)$$

в полном соответствии с соотношением ч. III, § 3 (13). При достаточно высокой температуре ($kT > h\nu_m = k\theta_D$) это отношение будет близко к единице и $W^+ \cong W^-$. В этом случае энергетический обмен можно вовсе не учитывать, так как средняя энергия осциллятора будет значительно больше отдельного кванта, и акт поглощения или испускания не будет заметно сказываться на состоянии осциллятора. При таком условии мы опять приходим к формальной теории ч. III. Все общие выводы этой теории полностью сохраняют свою силу; в частности останется справедливым закон Видемана-Франца. Электропроводность получится пропорциональной T^{-1} в согласии с опытными данными. Отметим, что метод ч. III геряет силу, когда $T \leq \theta_D$.

Точное выражение для величины свободного пробега получается в следующем виде (см. Нордгейм 1. с.):

$$\frac{1}{l} = \frac{\pi^3}{h^3 c^6 d \epsilon^2} kT \int_0^{k\theta_D} G^6 |H|^2 x^3 dx. \quad (13)$$

Отсюда находим, пользуясь ч. III, § 5 (1), 3., величину сопротивления равной

$$\rho = \frac{3\pi^2}{K 16 e^2 h n^* c^6 d \epsilon_0^3} kT \int_0^{k\theta_D} G^6 |H|^2 x^3 dx. \quad (14)$$

Здесь c — скорость звука, d — плотность металла, ϵ_0 — энергия абсолютного нуля. θ_D обозначает, попрежнему, характеристическую дебаевскую температуру, $x = h\nu$ — энергия колебания решетки. G равно числу атомов, укладываемых на ребре кристалла. Для того чтобы получить удельное сопротивление, нужно положить $K = 1$ см. Наконец, H — матричный элемент, точное выражение которого таково:

$$H_{kk'} = F_{kk'} + \frac{Ch^2}{4\pi^2 m}, \quad (15)$$

где

$$F_{kk'} = \int_{k^3} \bar{\Psi}_{k'} F \Psi_k dV, \quad (16a)$$

$$C = \int_{a^3} \left| \frac{\partial u}{\partial x} \right|^2 dV. \quad (16b)$$

m обозначает уже действительную массу электрона. В выражение F (16a) входит полная собственная функция, соответствующая потенциалу отдельного иона; в выражение же для C (16b) — только модулирующий множитель u собственной функции. Интегрирование в (16b) распространяется на элементарную ячейку a^3 . Выражение (13) показывает, что величина свободного пробега существенно зависит от энергии электронов, именно пропорциональна e^2 .

Наиболее существенным результатом расчета является объяснение пропорциональности ρ и T . Можно было бы попытаться, однако, оценить при помощи (14), (15) и (16) и абсолютную величину сопротивления. Для этого нужно было бы сделать более детальные предположения о характере потенциального поля [для вычисления матричного элемента (15)]. Однако при современном состоянии теории такая оценка может быть произведена только очень грубо; поэтому ее результаты нельзя считать очень доказательными, хотя порядок величины сопротивления и получается правильным*.

Если выбрать для F выражение потенциала экранированного иона**

$$F = \frac{ze^2}{r} e^{-\frac{r}{b}}, \quad (17)$$

а в качестве собственных функций рассматривать плоские волны (причем m^* положить равным действительной массе электрона), то по эмпирическому значению сопротивления может быть определен радиус экранирования b ; эта величина одна только и входит в качестве неизвестного в уравнение (16). Для щелочных металлов b оказывается приблизительно равным половине расстояния между атомами в решетке. Таким образом порядок величины оказывается вполне правильным, а этим и исчерпывается все, что можно требовать от теории. Заметим, что как раз для щелочей скорее всего можно ожидать, что наше предположение о почти свободных электронах будет соответствовать действительности.

Для других хороших проводников, для Cu, Ag, Au расчет при тех же самых предположениях приводит к слишком большой величине электропроводности, приблизительно в 10 раз большей, нежели истинная. Так как основные упрощения расчета сводились к пренебрежению связями электронов внутри металла, такой результат не является неожиданным. Количественная оценка показывает, что уже очень небольшая модуляция собственных функций [в смысле § 2 (8)] достаточна, чтобы ввести множитель 10. Вполне понятно, что для щелочей такой модуляцией можно было пренебречь. Однако для других металлов ее влияние заметно проявляется в понижении электропроводности.

* Более подробный разбор вопроса см. у Нордгейма (l. c.). Прежние данные Хаустона, которые одно время казались более точными, должны быть признаны в настоящее время недостоверными.

** ze — заряд иона, причем z приблизительно равно числу валентных электронов на атом; b — радиус экранирования, при помощи которого мы учитываем экранирующее влияние размазанного заряда электронов проводимости.

§ 10. Низкие температуры

В то время как для высоких температур теория может быть развита сравнительно просто, для случая низких температур возникают чрезвычайно большие трудности. Одно из основных затруднений состоит в том, что нельзя уже считать $W^+ = W^-$ (т. е. пренебрегать энергетическим обменом). В этом случае оказывается необходимым пользоваться полным выражением ч. III, § 3 (14) для числа соударений, и интегральное уравнение для функции распределения уже невозможно свести к обыкновенному.

Точно так же закон распределения энергии упругих колебаний [§ 9 (2)] здесь перестает быть верным. Это обстоятельство было указано Пайерлсом. Действительно, применяя закон § 9 (2), мы предполагаем, что колебания решетки все время находятся в состоянии термического равновесия. Но установление равновесного состояния обуславливается двумя основными процессами. Во-первых, соударениями с электронами, которые вызывают определенные квантовые переходы в решетке и этим приводят в конце концов решетку в равновесное состояние. Во-вторых, такую же роль может играть наличие определенной связи между отдельными упругими волнами, которую мы не учитывали вовсе; такая связь может возникнуть, например, вследствие ангармоничности волн и может иметь место как в металле, так и в изоляторе, обуславливая определенное тепловое сопротивление последнего. Гипотеза Блоха, которой мы неявно пользовались в предыдущем параграфе, сводится к предположению, что такие процессы выравнивания происходят быстрее, нежели электронные процессы, или, иначе, что закон распределения энергии тепловых колебаний не изменяется существенно наличием электрического тока.

При высоких температурах эта гипотеза не вызывает особых сомнений. Более того, так как закон Видемана Франка получается только при введении этой гипотезы, то последняя может считаться и экспериментально подтвержденной. Однако Пайерлс, исходя из закономерностей, относящихся к теплопроводности изоляторов, показал, что должна существовать область температур, где энергетический обмен между тепловыми колебаниями чрезвычайно замедляется, и указанное выше условие переходит в прямо противоположное. В настоящее время невозможно сколько-нибудь точно теоретически определить величину этой температуры; однако по Пайерлсу она должна быть того же порядка, что и характеристическая температура Дебая.

Строгая теория могла бы быть построена следующим образом. Кроме уравнения для функции распределения электронных состояний [ч. III, § 3 (7)], нужно было бы ввести еще другое, определяющее соответствующий закон распределения для колебаний решетки, и исходить из системы двух связанных интегродифференциальных уравнений. При этом нужно было бы учесть, кроме процессов, разобранных в § 9, также и процессы, возникающие вследствие связи между тепловыми колебаниями. Характер про-

цессов последнего типа мог бы быть определен, по крайней мере принципиально, из данных по теплопроводности изоляторов.²² Такая теория, однако, будет безнадежно сложной и, поэтому, не сможет дать никаких конкретных результатов. В настоящее время разобраны только некоторые предельные случаи, причем уже и для них расчеты оказываются очень сложными. Мы ограничимся кратким изложением некоторых результатов.

Рассмотрим сначала следствия, вытекающие из первоначальной гипотезы автоматического выравнивания распределения. Блоху удалось получить для этого случая приближенное решение*, которое приводит к следующему выражению для электрического сопротивления:

$$\rho = \frac{3\pi^2}{K 16 e^2 h m^* c^6 d \epsilon_0^3} \frac{1}{kT} \int_0^{\theta_D} \frac{G^5/H/2 x^5 dx}{(e^{x/kT} - 1)(1 - e^{-x/kT})}. \quad (1)$$

Здесь используются те же обозначения, что и в предыдущем параграфе. Выражение (1) для высоких температур переходит в формулу § 9 (14), как это и должно было быть; для низких температур сопротивление оказывается пропорциональным T^5 . Если принять, что матричный элемент H не зависит от x (приблизительно это действительно так), то выражение (1) принимает простой вид

$$\rho = C(kT)^5 \int_0^{\theta_D/T} \frac{z^5 dz}{(e^z - 1)(1 - e^{-z})}, \quad (2)$$

где C — материальная константа. Согласно измерениям Грюнейзена²³ соотношение (2) хорошо оправдывается на опыте, который дает для чистых металлов при низких температурах как раз пропорциональность сопротивления пятой степени абсолютной температуры.

Вычисление теплопроводности и термоэлектрических эффектов оказывается значительно более сложным и до сего времени не доведено до численных результатов. Однако Пайерлсу и Бриллюэну все же удалось установить, что теплопроводность (обусловленная электронами) должна быть пропорциональна T^{-2} , что очень хорошо соответствует опытным данным. Что же касается закона Видемана-Франца, то теория показывает, что при низких температурах этот закон ни в коем случае не должен выполняться. Таким образом и с теоретической точки зрения и на основании экспериментальных данных применимость закона Видемана-Франца ограничивается только областью достаточно высоких температур $T > \theta_D$.

Результаты, к которым приводит теория Блоха, находятся в хорошем согласии с опытом. Однако Пайерлс указал, что основные представления

* См. работу Блоха (l. c.) (II), а также работу Нордгейма (l. c.) Очень подробно интегральное уравнение разобрано у Бриллюэна (l. c.). Там же показано, что выражение (2) дает приближение, годное для любых температур, в то время как сам Блох нашел его сначала только для двух предельных случаев — очень низких и очень высоких температур.

этой теории должны быть признаны более чем сомнительными. Поэтому Пайерлс исследовал другой предельный случай в предположении, что энергетическим обменом вследствие связи между тепловыми колебаниями можно вовсе пренебречь и что учету подлежат только процессы, описанные в § 9. При этом получается любопытный результат. Если ограничиться только нормальными соударениями § 9 [для которых справедливо (7) с $l=0$], то оказывается, что результирующее волновое число

$$J = \sum k + \sum f \quad (3)$$

системы (и электронов и решетки) остается все время постоянным (отметим, что для свободных электронов это обозначало бы сохранение импульса). Так как энергетическим обменом между тепловыми колебаниями пренебрегается, соотношение (3) является одним из интегралов уравнений движения, от которого определенным образом должна зависеть функция распределения *. Если мы теперь вообразим наличие электрического поля, которое ускоряет электроны и тем самым увеличивает их волновые числа, то окажется, что накапливаемая электронами энергия не может быть передана остальным частям системы (решетке). В этом случае стационарное состояние было бы вообще невозможно. Однако стационарное состояние делается опять возможным, если учесть процессы переброса. В рамках разбираемой теории Пайерлса эти процессы должны, следовательно, обязательно учитываться даже и в том случае, если их вероятность ничтожно мала по сравнению с нормальными соударениями. Расчет оказывается в этом случае очень сложным и не может быть проведен с такой общностью, как в теории Блоха. Однако Пайерлсу удалось все-таки показать, что и эта гипотеза (пренебрегающая непосредственным взаимодействием упругих колебаний) опять приводит для низких температур к пропорциональности сопротивления T^5 .

Для высоких температур предельный случай Блоха будет ближе соответствовать действительности. То обстоятельство, что обе рассмотренные гипотезы приводят для низких температур к одной и той же температурной зависимости, является чрезвычайно существенным, так как оно разъясняет, почему соотношение (2) находится в согласии с опытом. Однако мы теперь уже не можем ожидать, что формула (2) будет иметь универсальную применимость для всех металлов, как это следует из теории Блоха и как это действительно наблюдается на опыте для некоторых хороших проводников.

Может быть не лишним будет наглядно пояснить, вследствие каких причин наступает такое быстрое уменьшение сопротивления при низких температурах.

Ослабление тока происходит в результате переноса энергии от электронов к решетке кристалла. Непосредственно ясно, что процессы поглощения энергии электронами (поглощение акустического кванта) должны очень быстро уменьшаться с температурой, так как при этом быстро убывает энергия упругих волн. Энергия абсолютного нуля решетки не играет при этом никакой роли, так как она не может быть передана электронам. На первый взгляд могло бы показаться, что обратные процессы (излучение акустического кванта)

* Именно, при статистическом равновесии функция распределения будет:

$$f = f_0 + \alpha k \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon}; \quad N = N_0 + \alpha f \frac{\partial N_0}{\partial (\hbar \nu)}, \quad (4)$$

где f_0 — распределение Ферми, N_0 — распределение Дебая, α — произвольная постоянная.

не должны при этом ослабляться вовсе, так как подводимая электронам энергия (внешним полем) от температуры не зависит. Однако на самом деле и эти процессы будут чрезвычайно ослаблены вследствие влияния множителя Ферми в выражении для числа соударений (в ч. III, § 3 этот множитель не играл никакой роли, так как мы пренебрегали энергетическим обменом). Действительно, если, например, при $T=0$ никакого тока нет, электроны заполняют определенную область в фазовом пространстве с максимально возможной плотностью, определяемой принципом Паули. При наложении внешнего поля это распределение (в фазовом пространстве) начнет двигаться как целое, причем плотность распределения будет оставаться все время постоянной. Отметим, что этот результат справедлив как в классике (теорема Лиувилля), так и в квантовой механике [§ 2 (16)]. Таким образом в этом случае не окажется вовсе свободных мест, которые электроны могли бы занять после излучения акустического кванта, и, следовательно, электропроводность при $T=0$ получается бесконечно-большой. Этот результат обладает большой общностью и не зависит вовсе от каких-либо специальных гипотез*. Для получения точного вида закона (например T^5) необходим, разумеется, количественный разбор процессов перехода.

Несмотря на то, что теория дает правильный закон убывания сопротивления с температурой и приводит при $T=0$ к бесконечной электропроводности чистых металлов, она совершенно не в состоянии объяснить явление сверхпроводимости. Несмотря на различные уточнения в расчетах, при выбранных исходных положениях оказывается невозможным объяснить наличие резкого скачка электропроводности и отсутствие так называемого остаточного сопротивления (§ 11). Однако, хотя механизм сверхпроводимости в настоящее время совершенно неясен, имеются все же некоторые основания считать, что это явление обусловлено совместным действием большого числа электронов. Наличие совершенно определенной температуры скачка должно рассматриваться как некоторый массовый эффект, вызванный полной конфигурацией всех электронов. Для правильного понимания этого эффекта должно быть существенно в первую очередь взаимодействие между электронами, которым мы все время систематически пренебрегали. Поэтому и бессилие теории в настоящем вопросе не должно казаться особенно удивительным.

§ 11. Правило Матиссена. Сплавы

Теперь мы рассмотрим влияние неправильностей строения кристалла на сопротивление ** (причина II, § 9).

* Этот результат не будет справедлив, конечно, для полупроводников, так как у них [§ 8 (15)] при $T=0$ не будет вовсе электронов проводимости.

** Более точные расчеты можно найти в работе Нордгейма*.

В выражении для потенциала § 9 (8) мы можем учесть наличие неправильности строения решетки тем, что каждый из составляющих потенциалов $F(\mathbf{r} - a\mathbf{n})$ сместим на некоторый вектор Δ_n (компоненты $\delta x_n, \delta y_n, \delta z_n$). Если имеются посторонние включения, или если вещество представляет сплав, в различных узлах решетки будут находиться различные ионы, и потенциал F будет сам функцией номера узла решетки. Для учета этого обстоятельства мы припишем F индекс n . Таким образом, вместо § 9 (10) мы будем исходить из следующего выражения для возмущающего потенциала:

$$U = \sum_n \left\{ F(\mathbf{r} - a\mathbf{n} - \mathbf{u}_n - \Delta_n) - \tilde{F}(\mathbf{r} - a\mathbf{n}) \right\}, \quad (1)$$

где \tilde{F} обозначает усредненный периодический потенциал. Если смещения Δ_n малы по сравнению с постоянной решетки a , мы можем использовать разложение в ряд, и предыдущее выражение может быть представлено в виде

$$U = \sum_n \left\{ [F_n - \tilde{F}_n - \Delta_n \text{ grad } F_n] - c_n \text{ grad } F_n \right\}, \quad (2)$$

где в каждом числе суммы F является функцией аргумента $(\mathbf{r} - a\mathbf{n})$. Отличием этого выражения от формулы § 9 (11) состоит в том, что здесь появляется аддитивный член, отмеченный прямыми скобками*.

В этом случае оказывается, что энергия возмущения распадается на две части, одна из которых вовсе не зависит от амплитуды тепловых колебаний. Это показывает, что в процессах, связанных с неправильностью строения, влияние тепловых осцилляторов не сказывается. В терминах квантовой механики этот результат сводится к утверждению, что вероятности переходов, соответствующие обоим членам суммы (2), независимы друг от друга.

Наличие тепловых колебаний вызывает процессы, которые всегда сопряжены с энергетическим обменом. Наоборот, неправильности в структуре решетки ведут только к чистому рассеянию, при котором изменяется только направление движения электронов, но не энергия. Влияние таких процессов скажется в появлении дополнительного аддитивного члена в основном уравнении, который будет иметь простую форму ч. III § 3 (15); это следует из того обстоятельства, что в процессах рассеяния энергия электронов остается постоянной.

Это значит, что и для соударений разбираемого типа можно ввести по образцу ч. III, § 4 (8) определенный свободный пробег l_{II} , причем для результирующего свободного пробега получается простое соотношение

$$\frac{1}{l} = \frac{1}{l_I} + \frac{1}{l_{II}}. \quad (3)$$

Так как сопротивление проводника [ч. III, § 5 (11)] пропорционально $\frac{1}{l}$, последний результат показывает, что результирующее

* Строго говоря, второй член в выражении (2) не совпадает с § 9 (8), так как для различных n функция F_n будет разная. Однако можно показать, что влиянием этого обстоятельства на окончательные результаты можно пренебречь (см. Нордгейм 1. с. § 9). Определение усредненного потенциала \tilde{F} будет ясно из дальнейшего.

сопротивление аддитивно складывается из сопротивления, вызванного тепловыми колебаниями, и сопротивления, обусловленного неправильностями решетки. Учитывая, что пробег l_{II} не зависит от температуры, мы приходим к теоретическому обоснованию правила Матиссена, согласно которому на обычное сопротивление чистого металла всегда накладывается некоторое добавочное постоянное сопротивление, величина которого различна для разных металлов и разных образцов. Это правило будет справедливо до тех пор, пока можно ограничиться первым членом разложения в (2).

Выражение (2) зависит от распределения смещений Δ_n и от расположения посторонних включений. Поэтому для дальнейшего расчета необходимо задаться каким-либо специальным видом этого распределения. Мы сделаем естественное предположение, что распределение рассеивающих центров совершенно хаотично. Действительно, это распределение будет меняться от места к месту; однако в макроскопических измерениях с большим кристаллом мы всегда будем находить результат некоторого среднего распределения.

Это среднее значение может быть легко найдено, если отдельные колеблющиеся величины статистически независимы, т. е. если вероятность определенного значения для узла $n+1$ не зависит вовсе от соответствующего значения для узла n .

В дальнейшем мы ограничимся случаем включения посторонних атомов (например при образовании сплава) и будем учитывать в энергии возмущения только члены

$$\sum_n [F_n(\mathbf{r} - a\mathbf{n}) - \tilde{F}(\mathbf{r} - a\mathbf{n})].$$

Написанная сумма распространяется на все узлы решетки, причем каждый ее член дает отклонение истинного значения потенциала в каком-либо узле от его усредненного значения \tilde{F} . Согласно предположению о хаотичности распределения значения потенциала в различных узлах решетки независимы друг от друга, и поэтому отдельные узлы мы можем рассматривать как независимые рассеивающие центры.

При наличии одного парциального поля потенциала $F(\mathbf{r})$ вероятность рассеяния электрона (перехода от состояния \mathbf{k} к состоянию \mathbf{k}') пропорциональна квадрату матричного элемента

$$|F_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}|^2 = \left| \int F(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}} \bar{\psi}_{\mathbf{k}'} dV \right|^2. \quad (4)$$

Если обозначить матричный элемент, соответствующий $F(\mathbf{r} - a\mathbf{n})$, просто через F_n , то полная вероятность перехода может быть представлена в виде

$$W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \sim \sum_n |F_n - \tilde{F}|^2, \quad (5)$$

Теперь мы учтем, что при рассеянии плоской волны результат совершенно не зависит от того, в каком месте находится рассеивающий центр. Это значит, что функции F_n не зависят от координат, а определяются только свойствами (сортом) иона, сидящего в узле. Это обстоятельство очень упрощает суммирование (5).

Мы предположим, что наше вещество содержит l различных сортов атомов с относительными концентрациями p_1, p_2, \dots . Полное число атомов сорта s будет, следовательно, $N_s = G^3 p_s$ ($G^3 = N =$ общему числу всех атомов), причем

$$\sum_s p_s = 1. \quad (6)$$

Среднее значение какой-либо величины X будет

$$\bar{X} = \sum_s p_s X_s, \quad (7)$$

где X_s — ее значение для атомов сорта s . Обозначая соответствующий матричный элемент через F_s , мы находим вместо (5):

$$W_{kk'} \sim \sum_s N_s |F_s - \bar{F}|^2 = G^3 \sum p_s |F_s - \bar{F}|^2.$$

Учитывая определение среднего значения какой-либо величины мы можем записать последнее выражение и в таком виде:

$$\begin{aligned} W_{kk'} \sim G^3 \overline{|F_s - \bar{F}|^2} &= G^3 \left\{ \overline{|F|^2} + |\bar{F}|^2 - 2 \overline{|F|} |\bar{F}| \right\} = \\ &= G^3 \left\{ \overline{|F|^2} - |\bar{F}|^2 \right\}, \end{aligned} \quad (8)$$

т. е. в виде обычной флюктуационной формулы, которая встречается, например, в теории рэлеевского рассеяния света при флюктуациях плотности газа. Применяя, наконец, соотношения (6) и (7), находим окончательно *:

$$|W_{kk'}|_L = G^3 \frac{1}{2} \sum_{st} p_s p_t |F_s - F_t|^2, \quad (9)$$

где

$$F_s - F_t = \int (F_s - F_t) \psi_k \bar{\psi}_{k'} dV \quad (10)$$

матричный элемент, соответствующий разности потенциалов F_s и F_t для одного и того же узла решетки.

Полученные результаты допускают наглядную интерпретацию. Соотношение (9) показывает, что действие примеси будет таким, как если бы в каждом узле решетки (всего G^3) находились рассеивающие центры с рассеивающей способностью

$$\frac{1}{2} \sum_{s,t} p_s p_t |F_s - F_t|^2.$$

Мы можем отдельный рассеивающий центр охарактеризовать определенным эффективным сечением Q , которое связано простым соотношением кинетической теории газов со средней длиной свободного пути l :

$$\frac{1}{l} = G^3 Q. \quad (11)$$

Для эффективного сечения будет, очевидно, также справедливо разложение

$$Q = \frac{1}{2} \sum p_s p_t Q_{st}, \quad (12)$$

* Именно:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \sum_{s,t} p_s p_t |F_s - F_t|^2 &= \frac{1}{2} \sum p_s p_t \left\{ |F_s|^2 + |F_t|^2 - F_s \bar{F}_t - \bar{F}_s F_t \right\} = \\ &= \sum_s p_s |F_s|^2 - \sum_{s,t} p_s p_t F_s \bar{F}_t = \overline{|F|^2} - \bar{F} \bar{F}. \end{aligned}$$

где Q_{st} обозначает эффективное сечение для того случая, когда имеется один единственный атом примеси сорта t в решетке типа s или наоборот.

Для величины добавочного сопротивления, вызванного атомами примеси, находим согласно ч. III, § 5 (3) выражение

$$\begin{aligned} \rho_L &= \frac{3h^3}{16 \pi e^2 m e_0} G^3 \frac{1}{2} \sum_{s, t} p_s p_t Q_{st} = \\ &= \frac{h}{2 e^3 z^{2/3}} \left(\frac{3n}{\pi} \right)^{3/2} \frac{1}{2} \sum p_s p_t Q_{st}, \end{aligned} \quad (13)$$

в котором вместо e_0 подставлено его значение ч. III, § 5 (2) ($G^3 = n$; z — число свободных электронов на 1 атом). Квантово-механическое вычисление Q_{st} может быть проведено легко; оно приводит к формуле

$$Q_{st} = \frac{32 \pi^3 m^2}{h^4} K^6 \int |F_s - F_t|^2 (1 - \cos \theta) \sin \theta d\theta, \quad (14)$$

из которой можно было бы вычислить и абсолютную величину Q_{st} , если бы были известны матричные элементы F . Однако и без точного знания Q_{st} формула (13) позволяет сделать определенные заключения о зависимости дополнительного сопротивления от концентрации примеси и допускает опытную проверку.

Рассмотрим простейший случай смеси из двух компонентов с концентрациями $p_1 = p$ и $p_2 = 1 - p$. В этом случае находим, что дополнительное сопротивление равно

$$\rho_L = \text{const} \cdot \frac{1}{2} p (1 - p). \quad (15)$$

Оно симметрично по отношению к обоим компонентам ($p = 1$ соответствует чистой компоненте 1, $p = 0$ — чистой компоненте 2). Величина добавочного сопротивления меняется по параболическому закону с изменением концентрации примеси, причем для малых концентраций приближенно получается, как и следовало ожидать, линейный закон (рис. 11).

Выведенные формулы будут справедливы только в том случае, когда действительно имеется совершенно беспорядочное распределение атомов примеси и когда решетка кристалла в иных отношениях ничем не искажена*. Для случая твердых растворов мы имеем хорошее приближение к таким условиям. В этом смысле наилучшим примером является сплав серебра и золота. В этом случае постоянная решетки обоих металлов действительно одинакова, равно как и оба сорта атомов по своей структуре являются гомологами и легко замещаются друг другом; на это указывает, например,

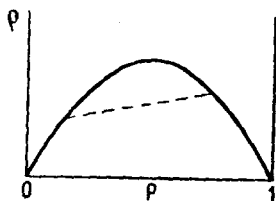


Рис. 11. Зависимость остаточного сопротивления раствора двух металлов от концентрации компонент.

* Если бы оба металла имели различную постоянную решетки или если бы их атомы имели разное число валентных электронов, то следовало бы ожидать и отклонений от формулы (15).

полная смешиваемость обоих компонентов при любых концентрациях. Точно так же вследствие равенства постоянных решеток для рассматриваемого объекта нельзя ожидать и искажения решетки. Величина дополнительного сопротивления ρ_L может быть просто определена по измерениям при низких температурах. В этом случае обычное сопротивление металлов чрезвычайно мало, так что „остаточное сопротивление“ может быть просто отождествлено с величиной ρ_L и непосредственно использовано для сравнения с теорией.

Для случая Ag—Au лучшего совпадения теории с опытом нельзя и желать. Это видно из приводимой таблицы, в которой содержатся данные* о зависимости добавочного сопротивления Ag—Au от концентрации:

p	0,01	0,025	0,316	0,629
ρ_L (экспер.)	0,35	0,86	7,3	8,2
ρ_L (теорет.)	0,35	0,88	7,6	8,2

p — отношение числа атомов серебра к общему количеству атомов. Величины ρ_L (теорет.) вычислены по значению при $p = 0,01$ с помощью (15). Небольшие расхождения между теоретическими и экспериментальными значениями целиком покрываются неизбежными ошибками, которые здесь довольно велики, так как для определения остаточного сопротивления приходится экстраполировать до $T = 0$. Кроме того, довольно трудно окончательно освободиться от влияния предварительной обработки, примесей и т. п.

Следует отметить, что для чистого Au обычное сопротивление при $T = 273^\circ \text{C}$ равно $\rho = 2,14 \cdot 10^{-6} \Omega$; при равных количествах компонент оно получается значительно меньше, нежели добавочное сопротивление. С точки зрения классической электронной теории такой эффект оказывается совершенно непонятным. Наоборот, с точки зрения наших интерференционных представлений для него получается не только правильная зависимость от p , но и верный порядок величины. Исходя из измеренных значений ρ_L , можно вычислить из (13) эффективное сечение Q_{12} . Для системы серебро-золото ($n = 5,9 \cdot 10^{22}$; $z = 1$) получается значение $1,27 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$, по порядку величины совпадающее с сечением атома. Если теперь ту же величину оценить теоретически при помощи (14) [вычисляя для простоты $F_s - F_t$ как матричный элемент потенциала § 9, (16)], то получается значение как раз порядка 10^{-16} см^2 .

В тех случаях, когда включение посторонних атомов сопровождается искажением основной решетки, параболическая кривая (15)

* Экспериментальные цифры заимствованы из статьи Грюнейзена (Handb. d. Phys. 13, гл. 1). Величина сопротивления дана в $10^{-6} \Omega$.

будет деформирована. Однако и в этом случае при малых концентрациях, когда атомы примеси находятся на больших расстояниях друг от друга, нарастание сопротивления будет идти по линейному закону.

При более высоких температурах начнет играть заметную роль обычное сопротивление. Так как последнее будет различным для отдельных компонент и так как наличие примеси существенно влияет на величину обычного температурного сопротивления, кривая зависимости сопротивления от концентрации сделается несимметричной. Форма кривой для этого случая показана на рис. 12; начальная и конечная ординаты соответствуют сопротивлению чистых металлов. Точно так же параболический закон (15) будет искажаться при различного рода предварительной обработке. Во всех этих случаях сохраняется только типичная форма кривой; ее аналитическое представление делается при этом очень трудным.

Уклонения иного рода наступают в том случае, когда смесь не является идеальной. При помощи интерференционной теории в качественном отношении и здесь легко объяснить наблюдаемые явления. Если вместо твердого раствора имеется смесь из кристаллитов чистых компонент и если к тому же размеры кристаллитов больше, чем средний пробег электронов, то результирующее сопротивление получается путем сложения парциальных сопротивлений по обычному правилу смешения. В общем случае зависимость будет следующая. При малых концентрациях атомы примеси смогут еще оставаться равномерно распределенными по основной решетке. При этих условиях нарастание сопротивления с концентрацией будет идти по параболическому закону. При некоторой концентрации начнется, однако, кристаллизация примеси, и весь образец окажется смесью кристаллитов, которые будут содержать максимально возможное количество чужеродных атомов. В этом случае параболический закон перейдет в прямолинейную зависимость для механической смеси*, как это показано на рис. 11 (пунктир). Точки пересечения прямой и параболы определяют максимальные концентрации обоих компонент, при которых еще возможно существование твердого раствора.

Характер изменения сопротивления смеси различных (по свойствам) металлов качественно может быть также легко объяснен. Для этого случая существует эмпирическое правило, согласно которому атомное повышение сопротивления тем больше, чем меньше

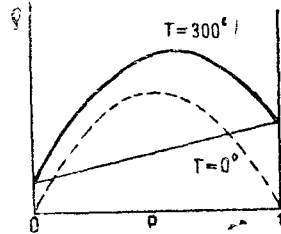


Рис. 12. Изменение кривой сопротивления при повышении температуры смеси.

* Мы не рассматриваем тех осложнений, которые возникают вследствие неравномерного распределения тока в неоднородном проводнике. Последнее обстоятельство приводит к отклонениям от прямолинейного закона.

сродство между примесью и основным металлом. Такой результат вытекает непосредственно и из интерференционной теории, так как чем больше различие в ионных потенциалах, тем больше должно быть и рассеяние и, следовательно, сопротивление. В этом же смысле будет действовать и искажение решетки. Приведем для иллюстрации некоторые данные. При подмешивании атомного процента приведенных ниже металлов наблюдается повышение удельного сопротивления:

$$\text{Ag в Cu} — 0,22 \cdot 10^{-6} \Omega$$

$$\text{Ag в Au} — 0,35 \cdot 10^{-6}$$

$$\text{Au в Cu} — 0,62 \cdot 10^{-6}$$

Как и следовало ожидать, Au в Cu дает добавочное сопротивление большее, чем Ag в Cu и Ag в Au.

Отметим в заключение еще один эффект, который может иметь место, когда компоненты смеси входят в стехиометрическом соотношении. В этом случае возможно образование химического соединения. При образовании соединения получается упорядоченное расположение атомов, и мы можем ожидать, что образец по своим электрическим свойствам опять приблизится к чистым металлам. И действительно, на опыте неоднократно наблюдалось, что при образовании таких соединений добавочное сопротивление резко падает, причем всегда одновременно с этим появляется ясно выраженная температурная зависимость сопротивления. На рис. 13 схематически показан ход сопротивления для этого случая. При

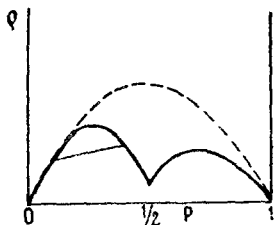


Рис. 13. Ход изменения остаточного сопротивления при образовании химического соединения.

$p = \frac{1}{2}$ имеется химическое соединение, причем для интервала значений p от 0 до $\frac{1}{2}$ предполагается еще и наличие смеси микрокристаллитов. Отметим, что величина температурного сопротивления такого соединения отнюдь не будет определяться правилом смешения, и поэтому соответствующая ему точка даже в идеальном случае не попадет на прямую смеси.

Изложенные здесь экспериментальные факты получают непринужденное объяснение в новой теории электрического сопротивления. С точки зрения классических представлений они оказываются совершенно непонятными, так как здесь мы имеем типичные интерференционные эффекты. Поэтому разобранные явления оказываются особенно хорошим подтверждением правильности новых представлений.

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Bloch, Z. Physik (1), **52**, 555, 1929.
 2. R. Peierls, Ann. d. Phys. **4**, 123; **5**, 244, 1930; *Ergebn. d. exakt. Naturwiss.* **XI**, 264, 1932.
 3. L. Nordheim, Ann. d. Phys. **9**, 607, 1931.
 4. L. Brillouin, Les Statistique Quantique (есть русский перевод).
 5. F. Bloch, Physik. Z. **32**, 881, 1931.
 6. L. Nordheim, Metallwirtschaft, **9**, 122, 135, 1932.
 7. F. Bloch, Leipziger Vortrage, 1930.
 8. A. H. Wilson, Proc. Roy. Soc. London (A) **133**, 458, 1931; **134**, 277, 1932.
 9. F. Hund, Z. Physik., **74**, 1, 1932.
 10. R. Peierls, Z. Physik, **53**, 255, 1929.
 11. S. Kikuchi u. L. Nordheim, Z. Physik, **60**, 652, 1930.
 12. R. L. Krans, Diss. Leiden, 1931.
 13. R. Peierls, Ann d. Phys. **10**, 971, 1931.
 14. L. Brillouin, Les Statistique Quantique (русск. пер.), Journ. de. Phys. **11**, 377, 1930.
 15. P. W. Morse, Phys. Rev. **35**, 1310, 1930.
 16. R. de L. Kronig a. W. G. Penney, Proc. Roy. Soc. A **130**, 499, 1931.
 17. H. Bethe, Ann. d. Phys., **87**, 55, 1928.
 18. A. H. Wilson, Proc. Roy. Soc. A. **133**, 458, 1931.
 19. R. de H. Kronig, Z. Physik, **70**, 317, 1931.
 20. F. Hund, Z. Physik, **74**, 1, 1932.
 21. E. C. G. Stueckelberg, Z. Physik **69**, 666, 1931.
 22. E. A. Uehling, Phys. Rev. **39**, 821, 1932.
 23. D. Blochinzev u. L. Nordheim, Z. Physik, **84**, 168, 1933.
 24. W. Heisenberg, Ann. d. Phys. **10**, 888, 1931.
 25. A. H. Wilson, Proc. Roy. Soc. A, **133**, 458, 1931; **134**, 277, 1932.
 26. W. Vogt, Ann. d. Phys. **7**, 183, 1930.
 27. W. Schottky u. F. Waibel, Naturwiss., **20**, 297, 1932.
 28. J. Frenkel u. A. Ioffé, Phys. Z. d. Sowjetunion **1**, 60, 1932; A. H. Wilson, Proc. Roy. Soc. London (A), **136**, 487, 1932; L. Nordheim, Z. Physik, **75**, 434, 1932.
 29. W. Wien Berl. Ber. 241, 1913.
 30. W. V. Houston, Z. Physik, **48**, 449, 1928.
 31. E. Schrödinger, Ann. d. Phys., **82**, 257, 1927.
 32. R. Peierls, Ann. d. Phys., **3**, 1055, 1929.
 33. A. Grüneisen, Leipz. Votr. 1930, S. 46.
-