

ФИЗИКА НАШИХ ДНЕЙ

ЭЛЕКТРОНЫ В МЕТАЛЛАХ *)

(Введение в теорию поверхностей Ферми)

Дж. Займан

Часть IV. СВОЙСТВА РЕАЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

1. О ТОМ, ЧТО БЫЛО РАНЬШЕ

Мы начали изложение теории электронов с рассмотрения газа свободных электронов, для которого поверхностью Ферми является сфера. Затем мы учили наличие кристаллической решетки. Сфера оказалась разрезанной вдоль границ зон, появились энергетические щели, поверхность Ферми разделилась на несколько листков и ее общий вид неизвестно изменился. Вместе с тем мы узнали, какой смысл имеют «дырки» в энергетических полосах, и сумели объяснить таинственное появление положительного коэффициента Холла. Надеясь на то, что мы сможем найти $\xi(k)$, применяя основные принципы, мы пытались провести сложные вычисления по расчету структуры полос. Но наши попытки оказались безуспешными; по-видимому, мы никогда не сможем рассчитать величину энергетических щелей с достаточной точностью. Наши возможности определяются нашим знанием атомного потенциала, который скрыт от нас густым туманом различных корреляций и обменных эффектов (проблема многих тел). Нашей единственной слабой надеждой было предположение о том, что эффективный потенциал фактически окажется достаточно малым и что кулоновское взаимодействие между электронами удастся учесть как экранирующий эффект. Однако при всем том наши усилия не привели к заметным успехам: нам не удалось ни предсказать, ни рассчитать, ни даже ориентировочно прикинуть числовые характеристики какого-либо конкретного металла, которые можно было бы сопоставить с экспериментальными данными.

И вот теперь мы пойдем дальше.

2. СЛОЖНЫЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ И ЗОНЫ

Хотя простая кубическая решетка очень удобна в качестве модели для иллюстрации общих принципов образования электронной структуры металлов, однако ни один реальный металл подобным образом не кристаллизуется. Как мы уже указывали в § 7 части I, всегда отдается предпочтение

*) J. M. Ziman, Electrons in Metals: A Short Guide to the Fermi Surface. Part IV, Contemporary Physics 4, 1 (1962). Перевод В. А. Угарова. Часть I см. УФН 78 (2), 291 (1962), часть II — 78 (4), 679 (1962), часть III — 79 (2), 319 (1963). Последняя часть V публикуется в следующем выпуске УФН.

более плотно упакованным структурам с восемью или даже более ближайшими соседями у каждого иона. Поэтому первой задачей практической при исследовании конкретного металла является определение его кристаллической структуры и геометрическое построение соответствующей зоны Бриллюэна.

Кристаллическую структуру определяют, конечно, с помощью дифракции рентгеновских лучей. Чтобы построить зону Бриллюэна, нам следует подумать только о том, какие группы плоскостей решетки могут вызывать брэгговские отражения. Каждая группа таких плоскостей определяется, во-первых, характеристическим направлением, задаваемым единичным вектором \mathbf{n} , направленным по нормали к плоскости, и, во-вторых, своей пространственной периодичностью d . В k -пространстве мы исходим из начала координат в направлении \mathbf{n} и откладываем в этом направлении отрезок π/d . В этой точке проводится плоскость нормалью к вектору \mathbf{n} ; это и будет возможная граница зоны. Согласно терминологии, принятой в этих вопросах, граница зоны представляет собой плоскость, нормальную к вектору в зоне и имеющую решетку $\mathbf{g} = (2\pi/d) \mathbf{n}$, делящую его пополам.

В качестве примера приведем самый распространенный тип металлической структуры — гранецентрированную кубическую решетку. У структуры этого типа кристаллические плоскости, параллельные осям x , y , z куба, отстоят друг от друга на расстоянии $a/2$; грани зоны расположены при π/a ($2, 0, 0$) и т. д.; каждая из граней соответствует одной из указанных плоскостей. Вместе с тем существуют еще и плоскости с плотной упаковкой, нормальные к диагоналям куба (рис. 35, а). Для этих плоскостей направление вектора \mathbf{n} определяется координатами $(1, 1, 1)$, а расстояние

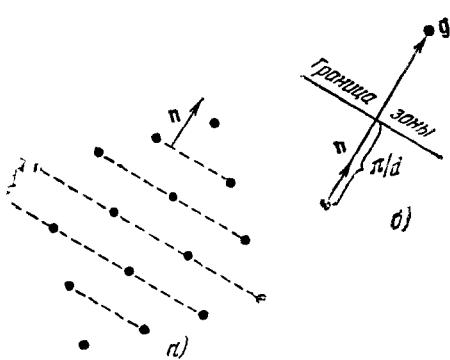


Рис. 34. а) Кристаллические плоскости, отстоящие друг от друга на расстоянии d , обуславливают возникновение б) границы зоны.

между ними равно $a/\sqrt{3}$. Следовательно, соответствующая граница зоны будет находиться на расстоянии $\sqrt{3}\pi/a$ от начала координат в k -пространстве и будет параллельна диагональной плоскости куба (рис. 35, б). Эти границы зоны срезают углы куба, образованного первой группой плоскостей — границ зоны, соответствующих кристаллическим плоскостям, параллельным осям куба. Возникает восемь групп диагональных плоскостей, соответствующих восьми углам куба, и все они взаимно пересе-

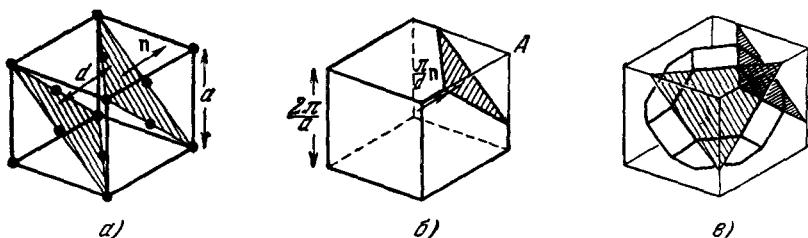


Рис. 35. а) Плоскости $(1,1,1)$ гранецентрированной кубической решетки; б) соответствующая граница зоны; в) общий вид зоны Бриллюэна.

междуд ними равно $a/\sqrt{3}$. Следовательно, соответствующая граница зоны будет находиться на расстоянии $\sqrt{3}\pi/a$ от начала координат в k -пространстве и будет параллельна диагональной плоскости куба (рис. 35, б). Эти границы зоны срезают углы куба, образованного первой группой плоскостей — границ зоны, соответствующих кристаллическим плоскостям, параллельным осям куба. Возникает восемь групп диагональных плоскостей, соответствующих восьми углам куба, и все они взаимно пересе-

кают друг друга, как это показано на рис. 35, в. Таким образом, зона Бриллюэна оказывается достаточно сложной, она представляет собой октаэдр со срезанными вершинами (т. е. четырнадцатигранник), причем восемь граней представляют собой шестиугольники, а шесть — квадраты. Те, кто имеют дело со структурой металлов, очень хорошо знакомы с этой фигурой; в 1957 г. Пиппарт показал, что эта фигура действительно очень похожа на изящный абажур.

Приведенное построение обнаруживает еще одно фундаментальное свойство зон Бриллюэна. Вектор взаимной решетки $\mathbf{g} = (\pi/a)(1, 1, 1)$ фактически приводит нас к точке A , углу куба в k -пространстве, изображенного на рис. 35, б. Граница зоны делит этот вектор пополам. Но если мы выберем центр нашей зоны в точке A , то та же самая плоскость в k -пространстве снова будет одной из ее граней — нижней, левой, задней гранью, вместо того чтобы быть верхней, правой и передней. Действительно, шестиугольные грани нашего октаэдра со срезанными вершинами, независимо от того, расположены ли его центр в O или A , в точности совпадают. Другие точные копии зоны могут быть получены при присоединении на квадратных гранях, и все эти зоны тесно примыкают друг к другу без каких-либо пустот или стерических осложнений (рис. 36). Зону гранецентрированной решетки можно представлять себе как единичную ячейку в k -пространстве, фактически как в заминую решетку нашей исходной структуры. Если присмотреться к этой решетке, то можно обнаружить, что она является объемноцентрированной кубической. А так как некоторые металлы кристаллизуются в объемноцентрированную структуру, то их зона представляет собой единичную ячейку гранецентрированной решетки в k -пространстве.

Обычно у металлов наблюдаются структуры лишь небольшого числа различных типов, и труд, затраченный на построение зон Бриллюэна для каждой из них, используется сразу для всех металлов одной структуры; поэтому необходимые подробности можно зачастую найти в соответствующих книгах. Тем не менее построение зон для ряда случаев — отнюдь не тривиальная проблема; например, это имеет место для висмута, для которого геометрическая структура значительно более сложна. Мы можем пойти дальше и совершенно общим образом рассмотреть допустимую симметрию волновых функций в различных точках внутри зоны, не задаваясь при этом конкретным видом атомного потенциала. Возьмем для примера область в центре шестиугольной грани в зоне гранецентрированной кубической решетки. Очевидно, что эта зона имеет ось симметрии третьего порядка относительно оси, проходящей через эту точку, перпендикулярно грани (рис. 37); эта симметрия является просто проявлением симметрии исходной гранецентрированной кубической решетки относительно вращений

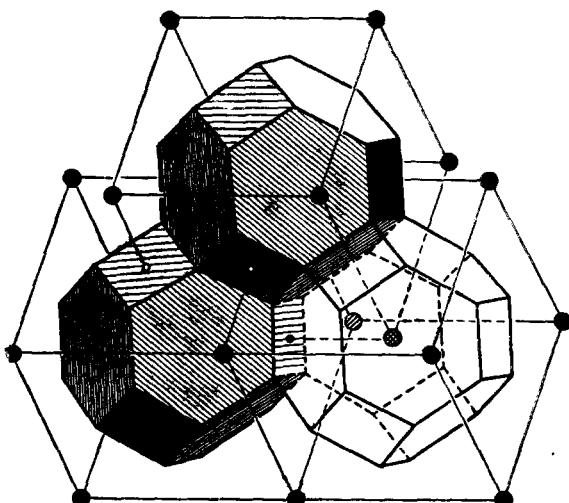


Рис. 36. Группа зон гранецентрированной кубической решетки в виде единичных ячеек объемноцентрированной кубической решетки.

вокруг диагонали куба (см. рис. 37, б). Таким образом, когда мы приступаем к построению энергетических поверхностей, искомая функция $\mathcal{E}(\mathbf{k})$ должна обладать именно этой симметрией *). Можно получить немало полезных сведений о $\psi_{\mathbf{k}}$ и $\xi(\mathbf{k})$ в таких точках, принимая во внимание только свойства симметрии решетки.

Систематизированная алгебраическая техника для исчерпывающего использования свойств симметрии такого рода опирается на теорию групп и является важнейшим орудием для теоретических исследований в этой области. Применение теории групп может указать нам форму решения даже еще до того, как мы станем рассматривать частные особенности атомных потенциалов, и позволяет выжать последние капли

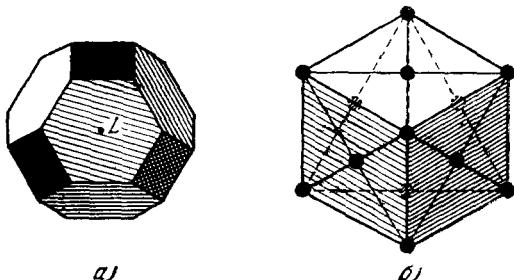


Рис. 37. а) Ось третьего порядка зоны Бриллюэна, проходящая через точку L , соответствует б) симметрии гранецентрированной кубической решетки относительно диагонали куба.

из доведенных до конца вычислений. Если мы захотим провести вычисление $\mathcal{E}(\mathbf{k})$ в произвольной точке \mathbf{k} -пространства одним из методов, описанных в ч. III, то нам придется углубиться в чрезвычайно громоздкие числовые выкладки. Если же можно ограничиться значениями $\mathcal{E}(\mathbf{k})$ лишь вдоль осей симметрии зоны (например, для линий от начала координат к центрам шестиугольных граней), то применение теории групп значительно упрощает и сокращает вычисления, чем вполне оправдывается труд, затраченный на изучение этой теории.

3. ЩЕЛОЧНЫЕ МЕТАЛЛЫ

В принципе одновалентные металлы наиболее доступны для изучения и всегда привлекали наибольшее внимание теоретиков. Что может быть проще вычисления электронной структуры лития, обладающего одним-единственным валентным электроном сверх замкнутой оболочки гелиевого типа? Однако тот факт, что расчет структуры полос различными методами даже для этого элементарного случая приводит во всех случаях к различным результатам, уже сам по себе является прямым вызовом нашему расчетному умению. Именно поэтому было бы очень полезным иметь прямые экспериментальные исследования поверхностей Ферми для различных щелочных металлов, с тем чтобы мы могли среди большого числа довольно противоречивых результатов выделить более подходящие к действительности.

К сожалению, в подавляющем большинстве случаев экспериментальная техника требует использования очень чистых, совершенных монокристаллов при очень низких температурах. Во всех случаях требуется точное определение избранного направления относительно кристаллических осей, срезая поверхность нормально к этому направлению или прикладывая вдоль этого направления магнитное поле. Только тогда можно выделить небольшую группу электронов на поверхности Ферми, например те из них, которые перемещаются параллельно поверхности образца,— и выяс-

*.) Фактически в этом случае на самих гранях зоны симметрии даже выше — ось 6-го порядка, поскольку «следующая» зона примыкает к шестиугольной грани квадратами, ограниченными шестиугольниками, и т. д. Вблизи центра этой грани контур $\mathcal{E}(\mathbf{k})$ должен быть весьма близок к окружности.

нить их свойства в явлениях переноса во всех деталях. Серия аналогичных экспериментов, проведенных при различных ориентациях кристалла, может дать достаточное количество данных для построения карты поверхности Ферми в целом. Но совершенно очевидно, что для этого в любой экспериментальной методике образец должен представлять собой монокристалл и — что не менее существенно — электроны не должны подвергаться заметному рассеянию за счет тепловых колебаний решетки или на примесях в металле. Соответствующие критерии будут указаны ниже, когда каждая методика будет излагаться подробно.

Для щелочных металлов возникают металлургические и химические проблемы, связанные с приготовлением и хранением подходящих образцов. Все эти проблемы в принципе не являются непреодолимыми, однако они не позволяли до сих пор осуществить подробное изучение электронной структуры прямыми методами. Дело заключается в том, что нам приходится прибегать к весьма окольным путям, когда мы пытаемся выяснить обычные свойства переноса (например, электропроводность) в металлах из определенной модели поверхности Ферми, а уже затем мы подгоняем эту модель так, чтобы привести ее в соответствие с результатами эксперимента.

Такой метод годится для щелочных металлов потому, что в этом случае можно предположить, что поверхность Ферми не очень отличается от сферической. Кристаллическая структура представляет собой объемно-центрированную кубическую структуру, для которой зоной Бриллюэна будет додекаэдр (двенадцатигранник). Сфера, содержащая один электрон на атом, — а это как раз сфера, составляющая половину объема зоны, — полностью лежит внутри зоны (рис. 38). Между ближайшими гранями и этой сферой имеются довольно значительные энергетические щели. Можно допустить, что поверхность Ферми более или менее сферическая, но с некоторыми локальными выпуклостями, обращенными в сторону центров двенадцати граней зоны. Размер этих выпукостей можно рассматривать как параметр, величина которого подлежит уточнению на основе наблюдаемых свойств металлов.

Чаще всего для проверки расчета структуры полос привлекают электронную теплоемкость. Это свойство рассматривалось нами в § 10 части I, где было показано, что электронная теплоемкость линейно зависит от температуры, а коэффициент пропорциональности γ — малая величина. Приведенные там аргументы относились к свободным электронам и опирались на то, что все электронные состояния либо полностью заполнены, либо полностью свободны, за исключением состояний около уровня Ферми в интервале энергий ширины kT . Для свободного электронного газа число состояний в этом интервале приблизительно равно $(kT/\varepsilon_F)n$, где n — число электронов в единице объема. В общем случае мы можем представить это число в виде $kTN(\varepsilon_F)$, где $N(\varepsilon_F)$ — плотность состояний. Тогда $N(\varepsilon)d\varepsilon$ представляет собой полное число

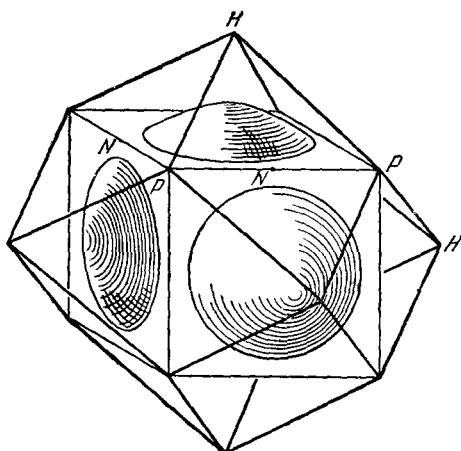


Рис. 38. Зона для объемноцентрированной кубической решетки, внутри которой видны сфера и куб с объемами, равными половине объема зоны.

электронных состояний в интервале энергий от \mathcal{E} до $\mathcal{E} + d\mathcal{E}$. Можно вполне строго показать, что электронная теплоемкость выражается формулой

$$C_{\text{эл}} = \frac{\pi^2}{3} k^2 T N(\mathcal{E}_F), \quad (1)$$

так что по ее значениям можно непосредственно определить плотность состояний на уровне Ферми. С другой стороны, $N(\mathcal{E})$ может быть подсчитана по известной функции $\mathcal{E}(\mathbf{k})$, и так как $C_{\text{эл}}$ для щелочных металлов может быть измерена с точностью до 1%, вполне уместно проводить сравнение теории с экспериментом именно по электронной теплоемкости.

Однако оказалось, что это все же не совсем удачный способ проверки расчета структуры полос. Исходя из однородного распределения плотности состояний в \mathbf{k} -пространстве и из приведенного в § 1 части III соотношения $\mathbf{v} = \text{grad}_{\mathbf{k}} \mathcal{E}(\mathbf{k})$ можно легко показать, что

$$N(\mathcal{E}_F) \sim \int \frac{dS_F}{v}, \quad (2)$$

где v — значение скорости электрона на элементе поверхности Ферми dS_F , а интегрирование ведется по всей поверхности Ферми. Большая величина $N(\mathcal{E}_F)$ может возникнуть по двум совершенно различным причинам. С одной стороны, это может произойти в силу того, что поверхность Ферми сильно деформирована. Когда на ней образуются выпуклости и она приближается к границам зоны, у скорости v появляется тенденция к резкому уменьшению, что ведет к возрастанию рассматриваемого интеграла. С другой стороны, могут проявляться значительные эффекты, связанные с тем, что мы имеем дело с проблемой многих тел; эти эффекты уменьшают скорость электронов на поверхности Ферми даже в том случае, если кристаллической решетки нет вовсе. Когда приходится интерпретировать всего-навсего одну экспериментальную определенную величину, то нет никакой возможности различить эти два эффекта. Теоретические сопоставления, которые были проведены таким образом, оказались почти полностью лишенными смысла.

4. ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА

Можно извлечь некоторые выводы из обычных явлений переноса для этих металлов. Чтобы сделать это, необходимо иметь подходящую теорию электрической проводимости металла, например учитывающую как структуру полос, так и статистику Ферми. Мы используем теорию, изложенную в § 2 части III, касающуюся динамики электронов в электрическом и магнитном полях.

Допустим сначала, что к металлу приложено электрическое поле \mathbf{E} . Оно заставляет каждую изображающую точку в \mathbf{k} -пространстве передвигаться с постоянной скоростью

$$\dot{\mathbf{k}} = \frac{e}{h} \mathbf{E}. \quad (3)$$

Предположим, что время релаксации электронов равно τ ; под временем релаксации понимается среднее время, в течение которого электрон подвергается действию электрического поля до того, как он будет рассеян. Это означает, что в среднем каждое состояние сместится на расстояние $\dot{\mathbf{k}}\tau$ из своего положения равновесия (т. е. из положения при отсутствии электрического поля). И в самом деле, поверхность Ферми, как целое,

сместится на расстояние

$$\delta \mathbf{k} = \tau \dot{\mathbf{k}} = \frac{e\tau}{\hbar} \mathbf{E} \quad (4)$$

в направлении электрического поля (рис. 39, а).

Смещение поверхности Ферми эквивалентно возникновению электрического тока. Оказываются занятыми новые состояния в области \mathbf{k} -пространства, у которых скорость v в направлении \mathbf{E} имеет большее или меньшее значение. Этот эффект можно подсчитать следующим образом. Рассмотрим элемент поверхности Ферми dS . Область, которая была занята при смещении, представляет собой цилиндр с основанием dS и образующей $\delta \mathbf{k}$; ее объем равен $dS \cdot \delta \mathbf{k}$ (это скалярное произведение может стать

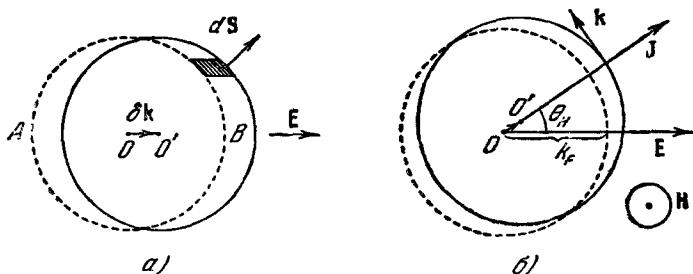


Рис. 39. Смещение ферми-поверхности а) электрическим полем, б) электрическим полем и магнитным полем, направленным нормально к странице.

отрицательным в тех областях, откуда уходят электроны). Пусть рассматривается единичный кубик металла (это может быть один кубический сантиметр или один кубический метр); можно показать *), что плотность состояний в \mathbf{k} -пространстве равна $1/4\pi^3$. Тогда $(1/4\pi^3)dS \cdot \delta \mathbf{k}$ электронов добавляется на поверхность Ферми, причем каждый из них имеет скорость v . Если мы сложим все эти электроны, то получим полную плотность электрического тока

$$\mathbf{J} = \frac{1}{4\pi^3} \int e v (dS \cdot \delta \mathbf{k}) = \frac{1}{4\pi^3} \int e v dS \cdot \left(\frac{e\tau}{\hbar} \right) \mathbf{E}, \quad (5)$$

что эквивалентно введению тензора проводимости

$$\sigma = \frac{e^2 \tau}{4\pi^3 \hbar} \int v dS. \quad (6)$$

Последняя формула представляет собой обобщение формулы (2) из § 4 части I, именно обобщение формулы

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m}. \quad (7)$$

Для электронного газа эти две формулы фактически совпадают; это легко проверить, если подставить в (6) выражение для v и выражение для площади поверхности Ферми. Но это просто счастливая случайность. В элементарных рассуждениях мы рассматриваем каждый электрон в газе отдельно и добавляем их по одному так, чтобы дойти до плотности n . В квантовомеханической трактовке реально учитываются только те электроны,

*) Это следует из аргументов § 7 части I и из двух возможных состояний спина для каждого электрона.

которые находятся на поверхности Ферми, так как практически только эти электроны могут рассеиваться. Хотя в наших рассуждениях упоминалось, что все распределение Ферми смещается как целое, однако это говорится исключительно потому, что внутри Ферми поверхности все состояния должны быть заполнены полностью; можно с таким же правом сказать, что электроны около точки A (рис. 39, *a*) переносятся электрическим полем в точку B , причем так, что внутренние слои этим процессом не затрагиваются вовсе.

К сожалению, непосредственный подсчет τ слишком сложен; поэтому наши рассуждения не совсем количественные. Тем не менее из полученных результатов можно ясно понять, как сопротивление металла зависит от формы его поверхности Ферми. Если, например, в связи с конкретными границами зоны площадь поверхности Ферми незначительна и скорости электронов на ней малы, то проводимость соответственно мала. Именно такой случай имеет место, например, в висмуте, где все полосы целиком заполнены, за исключением небольшого числа взаимно перекрывающихся, высвобождающих небольшое число электронов и небольшое число дырок.

Более подходящим явлением для изучения щелочных металлов может служить магнетосопротивление, поскольку оно точно обращается в нуль для случая сферической поверхности Ферми. Это утверждение можно легко доказать с помощью рис. 39, *b*. Как мы видели в § 2 части III, магнитное поле вызывает смещение электронов со скоростью

$$\dot{\mathbf{k}} = \frac{e}{c\hbar} [\mathbf{v}, \mathbf{H}]. \quad (8)$$

Можно оиять-таки предположить, что это соотношение в среднем справедливо за промежуток времени τ . Если уже было приложено электрическое поле, вызвавшее смещение поверхности Ферми, то магнитное поле будет стремиться вращать поверхность Ферми как целое вокруг направления \mathbf{H} с угловой скоростью $\dot{\mathbf{k}}/k_F$. В среднем выпуклости, переносящие ток, повернутся на угол

$$\theta_H = \frac{\tau \dot{\mathbf{k}}}{k_F} = \frac{e\tau}{c\hbar k_F} vH. \quad (9)$$

Таким образом, возникает угол θ_H между направлением электрического тока и направлением приложенного электрического поля; это и есть угол Холла.

Эти же самые аргументы могут быть использованы и для вычисления коэффициента Холла, который оказывается в точности таким же, каким он был получен при расчете, сделанном на основе простых кинетических соображений. Магнетосопротивление для сферы должно также обратиться в нуль, поскольку мы можем в точности скомпенсировать действие магнитного поля, стремящегося отклонить смещение от направления тока, заменив \mathbf{E} под холловским углом на \mathbf{J} . Но смещение само по себе обусловлено компонентой электрического поля \mathbf{E} в направлении \mathbf{J} , и коэффициентом пропорциональности между ними служит обычная проводимость σ . Попросту говоря, мы должны в точности скомпенсировать отклонение электронов за счет магнитного поля на поверхности Ферми приложением поперечного электрического поля.

Но все эти рассуждения проходят только при условии, что все электроны на поверхности Ферми обладают одинаковыми скоростями. Однако если поверхность Ферми деформирована, электроны вблизи границ зоны имеют меньшие скорости по сравнению с электронами, находящимися на более удаленных частях поверхности. И тогда оказывается, что одно-единственное значение поля Холла не в состоянии в точности ликвидировать различ-

ные отклонения, вызываемые магнитным полем у различных электронов, имеющих весьма разнообразные скорости. Поле Холла представляет собой определенный компромисс, так что отдельные группы электронов просто могут выпасть из электрического тока. А это означает, даже для поликристаллического образца, что сопротивление возрастает при малых полях пропорционально H^2 .

Магнетосопротивление представляет собой интерес потому, что оно дает прямые сведения о том, насколько поверхность Ферми отклоняется от сферической. Магнетосопротивление натрия очень мало, следовательно, можно предположить, что в натрии мы имеем дело с почти идеальной электронной системой. У лития магнето-сопротивление очень велико, по-видимому, у этого металла поверхность Ферми достаточно деформирована. Количественные приложения этой теории отнюдь не являются безуказанными, поскольку мы использовали довольно произвольную модель для поверхности Ферми и тем самым ввели значительное число произвольных параметров, подлежащих определению. Но тем не менее общая картина достаточно ясна.

5. ФОНОННОЕ УВЛЕЧЕНИЕ

Другим свойством, зависящим от электронной структуры и довольно легко измеримым в поликристаллических образцах, является термо-э. д. с. В § 6 и 10 части I мы указали, как можно оценить порядок величины этого эффекта, а в § 3 части III было выяснено, что знак термо-э. д. с. зависит от того, преобладают ли среди носителей тока электроны или дырки. Не возникает сомнения в том, что в щелочных металлах все носители тока являются электронами, поэтому мы можем ожидать отрицательного значения Q_L . Именно это и наблюдается у Na, K, Rb и Cs, но, как выяснилось, у Li дело обстоит совсем не так. Это является еще одним подтверждением того, что поверхность Ферми у лития сильно деформирована.

Увы, теория термо-э. д. с. достаточно сложна. Если рассмотреть вклад электронов, расположенных в интервале энергий kT около уровня Ферми, в поток тепла и электричества, то мы придем к формуле

$$Q_e = -\frac{\pi^2}{3} \frac{k^2 T}{|e|} \left(\frac{\partial \ln \sigma(\epsilon)}{\partial \epsilon} \right)_{\epsilon=\epsilon_F}, \quad (10)$$

в которой производная берется таким образом, что проводимость принимается равной той, какой она была бы, если бы уровень Ферми соответствовал энергии ϵ . Последняя величина, очевидно, зависит от времени релаксации электронов, которое в свою очередь может быть функцией их энергии. Связь между Q_e и формой поверхности Ферми довольно окольная и величина термо-э. д. с. практически оказывается мало полезной в качестве количественного признака электронной структуры.

Но щелочные металлы обнаруживают весьма специфическое поведение при низких температурах. Термо-э. д. с., вместо того чтобы убывать при приближении к нулю пропорционально T , как это должно быть согласно (10), вдруг делается неожиданно большей по величине. У натрия и калия она сохраняет отрицательный знак, но у других щелочных металлов появляются заметные положительные горбы на кривых, как это можно видеть на рис. 40. Каждая кривая является характеристической для данного металла. Этот эффект можно объяснить следующим путем.

Электроны проводимости металла рассеиваются на тепловых колебаниях кристаллической решетки. Таково происхождение той части сопротивления металлов, которая зависит от температуры и для обычных температур просто пропорциональна T . Амплитуда тепловых колебаний, а вместе

с ней и число рассеянных электронов зависит от температуры, в частности так же как в теории теплоемкости кристаллической решетки.

Но тепловые колебания кристаллической решетки это не просто независимые колебания отдельных атомов, происходящие так, как будто эти атомы изолированы от своих соседей. Чтобы правильно рассмотреть эти колебания, их нужно разложить на бегущие волны, подобно тому как это делается с обычными звуковыми волнами, хотя длины волн в этом случае значительно меньше. Эти волны квантуются по своим импульсам и энергии и обладают свойствами, аналогичными свойствам фотонов электромагнитного поля. Мы назовем их фононами. Рассеяние электрона на колебаниях решетки описывается теперь как «испускание (или поглощение) фонона электроном», в сущности так же, как это делается в теории элементарных частиц.

Пусть в металле создан поток электронов в некотором заданном направлении; тогда в этом направлении будет испускаться большое число фононов, поскольку электронам оказывается сопротивление, вызываемое тепловыми колебаниями в кристалле. В свою очередь эти фононы будут рассеиваться примесями и т. д., но вместе с тем они образуют особый ток возбуждений, текущий вместе с электронами. У фононов очень большая теплоемкость, значительно превосходящая, как правило, электронную теплоемкость, и следовательно, упомянутый поток фононов, «увлекаемый» электронами, образует весьма заметный поток тепла. Те же самые рассуждения, что и проведенные в § 6 части I, указывают на то, что этот поток тепла влечет за собой эффект Пельтье, а следовательно, может проявляться в виде термо-э. д. с. металла. Это явление может наблюдаться только при низ-

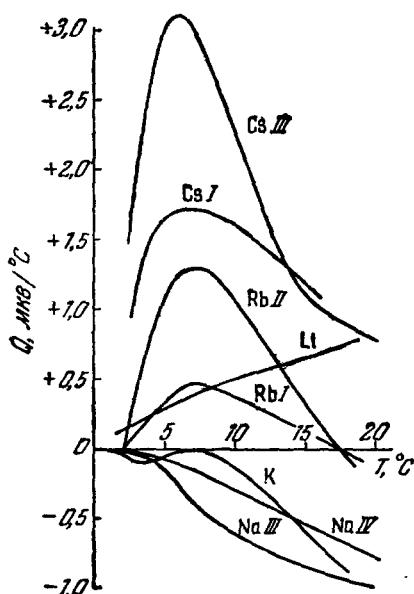


Рис. 40. Термо-э. д. с. щелочных металлов при низких температурах; различные образцы (NaIII , NaIV и т. д.) обнаруживают различие в поведении, обусловленное их неравнозначностью (по Мак-Дональду).

ких температурах, поскольку с увеличением температуры сами фононы также очень сильно рассеиваются. При совсем низких температурах теплоемкость решетки становится совсем незначительной, и эффект исчезает.

Но что можно сказать о знаке вклада «фононного увлечения»? На первый взгляд можно было бы думать, что он должен быть отрицательным, как и заряд электронов, «увлекающих» за собой фононы. Однако это не так; но объяснение этого факта требует довольно тонких рассуждений. Мы утверждаем, что в процессах, в которых электрон испускает фонон, «энергия сохраняется», т. е.

$$\mathcal{E}(\mathbf{k}) = \mathcal{E}(\mathbf{k}') + \hbar v. \quad (11)$$

Энергия электрона, переходящего из начального состояния \mathbf{k} в конечное состояние \mathbf{k}' , уменьшается на величину энергии фонона $\hbar v$. Нам хотелось бы, чтобы оставалось в силе также и правило, согласно которому «сохраняется и импульс». Но «импульс» блоховского электрона равен $\hbar \mathbf{k}$. Аналогично этому «импульс» фонона равен $\hbar \mathbf{q}$, где \mathbf{q} — волновой вектор волны

в решетке (разумеется, с частотой v). Следовательно, в процессе, описываемом соотношением (11), можно было бы ожидать, что соотношение

$$\hbar k = \hbar k' + \hbar q \quad (12)$$

окажется справедливым. Но это, однако, далеко не все. Если мы попытаемся вывести формулу, подобную формуле (12), то мы неожиданно обнаружим случая, когда процесс перехода допускается, однако при этом имеет место удивительное равенство

$$\mathbf{k} - \mathbf{k}' - \mathbf{q} = \mathbf{g}, \quad (13)$$

где \mathbf{g} — один из векторов взаимной решетки, о которой шла речь в § 2 этой части. Такие процессы называются Umklapp-процессы (короче U-процессы) — процессы переброса. Эти процессы кажутся противоречащими законам природы. Но не следует забывать о том, что $\hbar k$ вовсе не

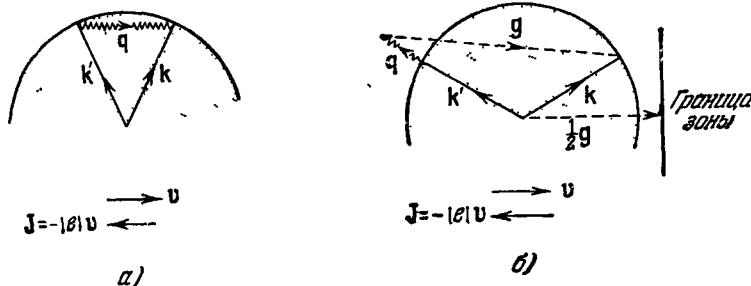


Рис. 41. Электрон, рассеянный из состояния \mathbf{k} в состояние \mathbf{k}' , испускает фонон *a*) в N-процессе, *б*) в U-процессе.

настоящий динамический импульс электрона в кристалле. Действительно, этот кристаллический импульс отнюдь не однозначен. Как это уже отмечалось в частях II и III, состояние $\psi_{\mathbf{k}}$ не является просто плоской волной $\exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})$. Это состояние содержит в себе примесь других волн, подобных $\exp\{i\mathbf{l}(\mathbf{k}-\mathbf{g})\mathbf{r}\}$. Следовательно, $\hbar(\mathbf{k}-\mathbf{g})$ в качестве кристаллического импульса этого состояния ничем не хуже $\hbar\mathbf{k}$. Но если в (12) заменить $\hbar\mathbf{k}$ этим выражением, то мы как раз и придем к выражению (13). Другой способ рассуждений по этому поводу исходит из представления о брэгговских отражениях. Процесс переброса возникает в том случае, когда электрон испытывает брэгговское отражение (его волновой вектор изменяется на \mathbf{g}) в тот самый момент, когда он испускает фонон.

Вернемся теперь снова к проблеме фононного увлечения. «Нормальный» (N) процесс электронного рассеяния изображен на рис. 41, *а*. Электрон из состояния \mathbf{k} рассеивается в состояние \mathbf{k}' и меняет на противоположный знак компоненту \mathbf{k} в направлении \mathbf{v} , скорости потока зарядов. Испускаемый фонон направлен параллельно \mathbf{v} . Этот процесс ответствен за обычную отрицательную термо-э. д. с. В U-процессе, изображенном на рис. 41, *б*, мы должны построить вектор \mathbf{g} . Но $\frac{1}{2}\mathbf{g}$ — это просто расстояние от начала координат до границы зоны, так что по своей величине вектор \mathbf{g} достаточно велик по сравнению с диаметром сферы Ферми. Отсюда вектор \mathbf{g} имеет тенденцию быть направленным в сторону, противоположную разности $\mathbf{k} - \mathbf{k}'$; таким образом, тепловой поток более или менее антипараллелен вектору \mathbf{v} и, следовательно, термо-э. д. с. оказывается положительной.

Выяснение соотношения между этими двумя эффектами — довольно деликатная проблема; результатирующий эффект зависит от нескольких факторов, в том числе и от вида спектра решетки. Но в особенности он

чувствителен к форме поверхности Ферми. Всякое выпячивание поверхности Ферми по направлению к границам зоны означает, что U-процесс осуществляется с меньшими значениями q и термо-э. д. с. становится более положительной. Кривые, приведенные на рис. 40, могут быть легко объяснены, если допустить, что у натрия поверхностью Ферми является почти идеальная сфера, у калия эта сфера лишь слегка деформирована, у рубидия она несколько более шишковата, а у цезия и лития поверхность Ферми подходит совсем вплотную к границе зоны и почти ее касается.

Этот анализ может быть подкреплен значительно более сложными расчетами поведения электропроводности и теплопроводности этих металлов в зависимости от температуры. И опять же процессы переброса играют решающую роль, но для получения надежных количественных результатов необходимо иметь достаточно подробную модель электронных волновых функций и функцию распределения частот волн в решетке.

Эти попытки выявить электронную структуру щелочных металлов, очевидно, не претендуют на высокую точность, но вместе с тем они ясно показывают, какие сведения можно перенести из косвенных данных. Приятно сознавать, что эти качественные результаты согласуются между собой, а также по крайней мере с одним прямым теоретическим расчетом структуры полос в этих металлах, использующим метод Кона и Костокера. Наш выбор натрия в качестве идеального металла со свободными электронами также получает подтверждение.

6. АНОМАЛЬНЫЙ СКИН-ЭФФЕКТ

«Благородные» металлы Cu, Ag и Au легко получить в виде очень чистых и совершенных монокристаллов. Поэтому они являются идеальными объектами для применения более рафинированной техники изучения поверхности Ферми и т. д. Хотя эти металлы являются одновалентными, их электронная структура оказывается весьма сложной, но в настоящее время она известна с большими подробностями. Первым «экспериментальным исследованием поверхности Ферми в металле» явилась классическая работа Пиппарда, изучавшего аномальный скин-эффект в меди. Его вывод, заключавшийся в том, что поверхность Ферми меди чрезвычайно деформирована и почти наверняка касается границ зоны, явился колossalным стимулом для дальнейших работ в этом направлении; вместе с тем он показал, что даже для этого простого металла модель свободных электронов является совершенно неадекватной.

В основе метода лежит следующее явление. Рассмотрим граничную поверхность куска металла, с наружной стороны которого приложено высокочастотное поле. Хорошо известно, что такое поле вызывает индукционные токи в металле, которые не позволяют этому полю проникнуть в глубь образца. Глубина проникновения — глубина скин-слоя δ — зависит от частоты приложенного высокочастотного поля ω и от электрической проводимости металла σ_0 . На основе классической электромагнитной теории можно показать, что

$$\delta_{\text{кл}} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\omega\sigma_0}} . \quad (14)$$

Представим себе, что эксперимент проводится на очень высокой частоте с чрезвычайно чистым образцом и при очень низких температурах, когда проводимость очень велика. Тогда глубина скин-слоя становится совсем незначительной, значительно меньшей, чем средняя длина свободного пробега электрона Λ . Это легко может быть подтверждено расчетом Λ по

формулам § 4 части I или § 4 этой части

$$\Lambda = \tau v = \frac{m\sigma_0 v_F}{ne^2}. \quad (15)$$

Действительно, увеличивая σ_0 , мы вместе с тем увеличиваем Λ , так что легко дойти до состояния, когда $\Lambda \sim \delta_{\text{кл}}$.

Но тогда классическая теория отказывает. Почерпнуть энергию от электрического поля могут только те электроны, которые перемещаются параллельно поверхности образца. Другие же электроны, проходящие без задержки через скин-слой, не успевают при их кратковременном заходе в слой почерпнуть достаточное количество энергии от поля, чтобы это могло оказать влияние на проводимость металла (рис. 42). Дело выглядит так, как если бы только часть δ/Λ электронов — только те, которые задерживаются в скин-слое достаточно долго, чтобы испытать соударение с атомом примеси, — была бы доступной. Это и означает, что проводимость становится равной

$$\sigma' = \frac{\delta}{\Lambda} \sigma_0. \quad (16)$$

Однако общее соотношение (14), являющееся следствием классической электродинамики, остается справедливым. Глубина скин-слоя может быть определена самосогласованным образом, так что

$$\delta = \frac{1}{\sqrt{2\pi\omega\sigma'}} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\omega\delta\sigma_0/\Lambda}}. \quad (17)$$

Разрешая это уравнение относительно «аномальной» глубины скин-слоя, получим

$$\delta_{\text{ан}} \sim \left(\frac{2\pi\omega\sigma_0}{\Lambda} \right)^{-\frac{1}{3}}. \quad (18)$$

Фактически в эксперименте определяется поверхностный импеданс; но и для него сохраняется полученный результат: в области аномального скин-эффекта поверхностный импеданс зависит не непосредственно от Λ , а лишь от отношения σ_0/Λ . Для металла со свободными электронами отношение σ_0/Λ есть величина постоянная (см. формулу (15)), зависящая от скорости электронов на поверхности Ферми, но не от механизма рассеяния. Таким образом, измерения аномального скин-эффекта отражают совершенно непосредственно электронную структуру металла. Более того, они не являются усреднением по всей поверхности Ферми. Вклад в явление дают только те электроны, скорость которых параллельна границе образца. Если поверхность Ферми деформирована, то мы получим различные эффекты для граничных поверхностей, имеющих различные ориентации по отношению к кристаллическим осям.

Более тщательный анализ обнаруживает, что измеряемая величина — поверхностное сопротивление R_x , если вектор напряженности электрического поля направлен например, по оси x , — пропорциональна величине

$$\left(\int |\Omega_y| dk_y \right)^{1/3}, \quad (19)$$

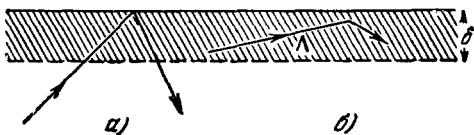


Рис. 42. а) Электрон, проходящий без задержки через скин-слой; б) электрон, движущийся почти параллельно поверхности образца, рассеивается внутри скин-слоя.

где интегрирование ведется по той области поверхности Ферми, в которой скорость электрона параллельна поверхности образца, а $|Q_y|$ — радиус кривизны сечения поверхности Ферми плоскостью, нормальной к граничной поверхности образца и параллельной оси x . Эта величина является

чисто геометрическим параметром поверхности Ферми в k -пространстве.

На рис. 43 можно увидеть, как резко меняется поверхностное сопротивление в зависимости от угла, под которым выбирается граничная поверхность кристалла меди относительно кристаллических осей. Непосредственно ясно, что медь не может иметь сферическую поверхность Ферми. Проблема «обращения» формулы, подобной формуле (19), чрезвычайно сложна, но методом проб и ошибок можно по-

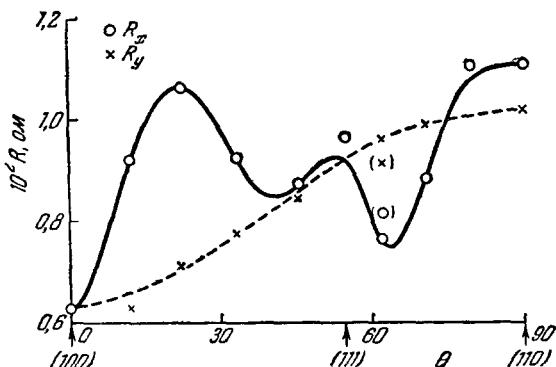


Рис. 43. Поверхностное сопротивление меди в области аномального скин-эффекта для различных ориентаций монокристалла (по Пиппарду).

строить некую поверхность, которая в известной мере удовлетворительно соответствует экспериментальным данным. Пример такой поверхности приведен на рис. 44.

Медь кристаллизуется в гранецентрированной структуре, зоны для которой были уже рассмотрены нами в § 2. Пиппарду удалось показать, что невозможно объяснить аномальный скин-эффект, если не принять, что поверхность Ферми деформирована до такой степени, что она касается границ зоны. Мы обнаруживаем, что части сферы вытягиваются в цилиндрические выступы, соприкасающиеся с гексагональными гранями зоны на довольно большой площади.

Аномальный скин-эффект к настоящему времени применен для исследования ряда металлов. Его преимуществом является то, что он выделяет самые важные участки поверхности Ферми — участки, которые дают наибольший вклад в электрическую проводимость. Вместе с тем у этого метода есть и свои недостатки: при использовании этого метода складываются эффекты, обусловленные несколькими полосами, что делает анализ поливалентных металлов достаточно затруднительным; измеряемые величины не имеют прямого отношения к геометрическим особенностям поверхности Ферми, и задача построения модели, удовлетворяющей экспериментальным

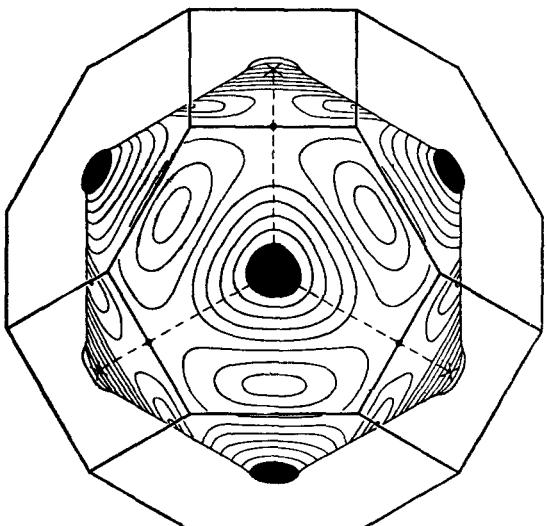


Рис. 44. Поверхность Ферми меди, соответствующая аномальному скин-эффекту (по Пиппарду).

данным, уже сама по себе достаточно сложна; и, наконец, с металургической точки зрения весьма трудно изготовить достаточно чистые, плоские поверхности для проведения экспериментов.

У благородных металлов были изучены также и другие явления переноса; они оказались в согласии с моделью Пинпарда. Было обнаружено, например, что термо-э. д. с. при высоких температурах положительна; при низких температурах появлялись также положительные горбы «фононного увлечения». Эти горбы можно привести в соответствие с поверхностью Ферми, касающейся границы зоны. Однако эти косвенные данные меркнут по сравнению с прямыми результатами, полученными с помощью специальной техники, использующей сверхсильные магнитные поля. Но об этом уже речь пойдет в заключительной части статьи.

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Brillouin, *Wave Propagation in Periodic Structures*, New York, McGraw-Hill, 1946 (см. перевод с французского издания: Л. Бриллюэн и М. Падди, *Распространение волн в периодических структурах*. М., ИЛ, 1959).
2. W. A. Harrison and M. B. Webb, Eds., *The Fermi Surface*, New York, J. Wiley, 1960; H. Jones, *Theory of Brillouin Zones*, Amsterdam, North-Holland, 1960.
3. C. Kittel, *An Introduction to Solid State Physics*, 2nd Ed., New York, J. Wiley, 1956 (см. перевод: Ч. Киттель, *Введение в физику твердого тела*. М., Физматгиз, 1963).
4. N. F. Mott and H. Jones, *Theory of the Properties of Metals and Alloys*, Oxford, Clarendon Press, 1936.
5. R. Peierls, *Quantum Theory of Solids*, Oxford, Clarendon Press, 1955 (см. перевод: Р. Пайерлс, *Квантовая теория твердых тел*. М., ИЛ, 1956).
6. A. B. Pippard, *Experimental Analysis of the Electronic Structure of Metals*, Repts. Progr. Phys. (Lnd. Phys. Soc.) 23, 176 (1960).
7. F. Seitz, *Modern Theory of Solids*, New York, McGraw-Hill, 1940 (см. перевод: Ф. Зейтц, *Современная теория твердого тела*. М., Гостехиздат, 1949).
8. T. C. Slater, *Quantum Theory of Matter*, New York, McGraw-Hill, 1951.
9. T. C. Slater, *The Electronic Structure of Solids*, Handb. d. Phys., Bd. 19, Brl., Springer, 1956.
10. G. H. Wannier, *Elements of Solids State Theory*, Cambridge Univ. Press, 1959.
11. A. H. Wilson, *Theory of Metals*, 2nd Ed., Cambridge Univ. Press, 1953 (см. русский перевод издания 1936 г.: А. Вильсон, *Квантовая теория металлов*. М.—Л., 1941).
12. J. M. Ziman, *Electrons and Phonons*, Oxford, Clarendon Press, 1960 (русский перевод этой книги: Дж. Займан, *Электроны и фононы*. М., ИЛ, 1962).

От переводчика:

В «Успехах физических наук» за последнее время были опубликованы две статьи, посвященные рассматриваемым вопросам:

1. И. М. Лифшиц и М. И. Каганов, Некоторые вопросы электронной теории металлов. Часть I. Классическая и квантовая механика электронов в металлах, УФН 69, 419 (1959).
2. И. М. Лифшиц и М. И. Каганов, Некоторые вопросы электронной теории металлов. Часть II. Статистическая механика и термодинамика электронов в металлах, УФН 78(3), 411 (1962).

Из более старой литературы на русском языке можно упомянуть:

3. Я. И. Френкель, *Введение в теорию металлов*. М., Гостехиздат, 1950.
4. Р. Пайерлс, *Электронная теория металлов*, М., ИЛ, 1947.
5. Г. Бете, А. Зоммерфельд, *Электронная теория металлов*. М., ОНТИ, 1938.

