

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ МЕТАЛЛОВ¹⁾*Джон Бардин, Миннеаполис*

I. ВВЕДЕНИЕ

Классическая теория электропроводности металлов была развита в основном Друде и Лоренцом. Несмотря на ряд успехов, особенно в связи с объяснением закона Видемана-Франца, эта теория приводила к существенным затруднениям. Эти затруднения были почти полностью преодолены применением квантовой механики, что было сделано Зоммерфельдом, Хаустоном, Блохом, Моттом и др. Прежде чем рассматривать современные теории, имеет смысл дать обзор наиболее важных экспериментальных данных, которые должны быть объяснены адекватной теорией проводимости, а также дать краткий обзор старых теорий проводимости, поскольку они содержат ряд правильных утверждений. Действительно, основные понятия сильно не изменились, хотя формальная сторона теории приняла совершенно иной вид.

Основная идея теории Друде и Лоренца, как и всех остальных теорий, заключается в том, что носителями тока являются электроны, которые оторвались от атомов, образующих металл, и могут более или менее свободно в нем двигаться.

Наиболее прямое опытное доказательство этого факта было получено лишь несколько лет спустя после возникновения теории. Опыты Стюарта и Толмана¹ и других впервые показали, что носителями тока являются частицы отрицательного заряда, масса которых совпадает с массой электрона. Опыт заключался в следующем: соленоид, вращающийся с большой скоростью, был связан с чувствительным баллистическим гальванометром. При внезапной остановке соленоида гальванометр регистрировал импульс тока (так как кинетическая энергия, которую приобретали электроны при вращении катушки, рассеивается благодаря сопротивлению последней). Зная скорость вращения катушки, полный заряд, переносимый импульсом тока, сопротивление и размеры соленоида, можно было найти отношение заряда к массе для частиц, переносящих ток. Стюарт и Толман нашли, что отношение $\frac{e}{m}$ имеет следующие значения:

для Cu	$1,60 \cdot 10^7$	CGSM
" Ag	$1,485 \cdot 10^7$	"
" Al	$1,54 \cdot 10^7$	"

¹⁾ J. Appl. Physics, 11, 88, 1940, перевод С. В. Вонсовского.

Эти значения довольно близки к значению $\frac{e}{m}$ для свободных электронов²: $1,77 \cdot 10^7$ CGSM. Более поздние опыты были сделаны с помощью колеблющихся цилиндров и привели к таким же результатам. Эти опыты указывают, что ток переносится электронами, двигающимися в кристаллической решетке.

II. СВОДКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

А. Проводники и изоляторы

Среди наиболее важных фактов теория проводимости должна объяснить резкое различие между проводимостью металлов и изоляторов. Сопротивление металлов порядка 10^{-5} ом·см, а изоляторов порядка 10^{12} ом·см. Классическая теория не дает удовлетворительного объяснения этому факту.

В. Температурная зависимость

При высоких температурах сопротивление чистых металлов приблизительно пропорционально абсолютной температуре. Оно быстро

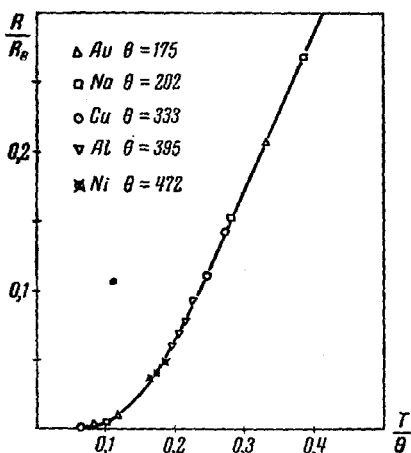
падает для более низких температур и при очень низких температурах пропорционально T^5 . С другой стороны, сопротивление изоляторов возрастает при уменьшении температуры. В этом и заключается наиболее характерное отличие металлов от неметаллов.

Грюнейзен³ показал, что сопротивление большинства металлов может быть представлено универсальной функцией температуры:

$$R = R_0 f\left(\frac{T}{\theta}\right). \quad (1)$$

Здесь θ — характеристическая температура отдельного металла, которая в общем довольно близка к дебаевской характеристической температуре для теплоемкостей. Экспериментальные точки для ряда металлов приведены на рис. 1.

Рис. 1. Температурное изменение сопротивления для различных металлов. Кривая представляет собой функцию Блоха-Грюнейзена [уравнение (28)]. Цифровые данные взяты у Мейснера (см. литературу)



На основании этого можно предполагать, что существует тесная связь между проводимостью чистых металлов и тепловым движением атомов, которое ответственно за теплоемкость. В. Вин предположил, что сопротивление пропорционально среднему квадрату амплитуды колеба-

ния ионов. В таком случае сопротивление должно быть пропорционально абсолютной температуре T при высоких температурах и T^4 — при очень низких. Теоретическая кривая рис. 1, которой пользовался Грюнейзен, основана на приближенном теоретическом выражении, данном Блохом. Оно будет рассмотрено ниже. Согласно Блоху сопротивление при очень низких температурах должно быть пропорционально не T^4 , а T^5 , что лучше согласуется с опытом. Обе теории и опыт указывают, что одним из наиболее важных факторов, определяющих сопротивление чистых металлов, является средний квадрат амплитуды колебания атомов кристалла.

С. Зависимость от давления

Сопротивление большинства металлов уменьшается с увеличением давления. На рис. 2 приводится сопротивление как функция давления для некоторых мягких металлов в области давлений вплоть до 30 000 ат. Эти кривые были недавно получены Бриджмэном⁴. Сопротивление некоторых металлов (Li, Sr, Ca) возрастает с ростом давления; другие металлы (Rb, Cs, Ba) сначала уменьшают свое сопротивление с ростом давления, и при сравнительно небольших давлениях их сопротивление достигает минимума, после которого начинает расти. Кривые для большинства аномальных металлов приведены на рис. 2; нормальным является непрерывное уменьшение сопротивления с давлением. Грюнейзен объясняет это нормальное уменьшение уменьшением теплового движения атомов, ибо при увеличении давления атомы крепче «привязываются» к своим положениям равновесия.

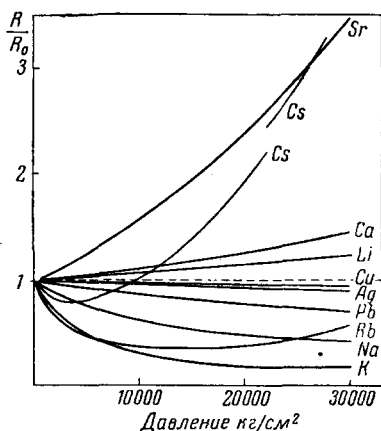


Рис. 2. Изменение сопротивления с давлением для различных металлов. Данные взяты у Бриджмэна⁴

Д. Правило Маттиссена

Всякий реальный металл содержит некоторое количество загрязнений и поэтому, когда температура, уменьшаясь, стремится к абсолютному нулю, сопротивление стремится не к нулю, а к некоторой постоянной величине, которая зависит от количества загрязнений. Чем чище металл, тем меньше остаточное сопротивление. Маттиссен указал, что сопротивление металла является суммой двух членов

$$R = R_0 + R_T. \quad (2)$$

R_0 — постоянный член (не зависящий от температуры), пропорциональный количеству загрязнений; R_T — член, зависящий от темпера-

туры, характерный для чистых металлов; он стремится к нулю, когда температура уменьшается до 0°K . Это разбиение сопротивления на две части называется правилом Маттиссена. Оно находится в приблизительном согласии с опытами по возрастанию сопротивления металлов, вызванному добавкой малых концентраций второго металла в твердом растворе. Рассеяние электронов на атомах чужого металла, вкрапленных в решетку основного металла, приводит к добавочному сопротивлению. В случае малых концентраций сопротивления, вызванные загрязнениями и тепловым движением, аддитивны.

При определении сопротивления чистого металла обычно делается поправка на остаточное сопротивление.

Е. Сопротивление сплавов

Если сплав представляет собой смесь микрочастиц отдельных чистых металлов, то сопротивление приблизительно равно среднему значению сопротивлений компонент. На рис. 3 приведены кривые для сопротивлений Pb—Sn, Pb—Cd, Zn—Cd и Zn—Sn как функции

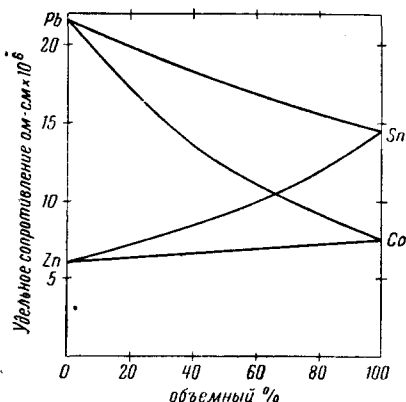


Рис. 3. Удельное сопротивление гетерогенных смесей. Данные взяты из работ, цитируемых Мейсснером

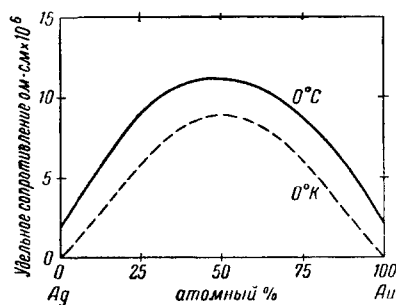


Рис. 4. Удельное сопротивление сплавов Ag—Au. Кривая для 0°K экстраполирована из результатов Клая, цитируемых Мейсснером

концентрации. Все эти металлы взаимно нерастворимы один в другом.

Напротив, если мы имеем твердый раствор, то его сопротивление гораздо больше, чем для каждой из компонент. Данные для сплава Ag—Au, который образует твердый раствор для всех концентраций, приведены на рис. 4. Сопротивление имеет максимум примерно при 50%-ной концентрации. В этом сплаве нет сверхструктуры; атомы Ag и Au распределены беспорядочно по узлам решетки.

Посмотрим теперь, что произойдет при образовании упорядоченной структуры? На рис. 5 приведены данные для системы Cu—Au, которая была подробно изучена многими исследователями. Закаленный сплав, в котором нет сверхструктуры, имеет кривую сопротивления такого же типа, как и в случае системы Ag—Au. Если сплав

отожжен, то образуется сверхструктура вблизи составов 25% Cu, 75% Au и 50% Cu, 50% Au. Атомы Cu и Au располагаются более или менее регулярно в узлах решетки. Из графика видно, что сопротивление при этом резко падает и близко по своей величине к сопротивлению чистого металла. Мы рассмотрим эту систему более подробно позже. Теперь мы хотим только подчеркнуть тот факт, что упорядочение атомов уменьшает сопротивление.

Перечисленные выше факты указывают, что сопротивление металлов обусловлено неправильностями в решетке. Эти неправильности могут быть вызваны: 1) тепловым движением атомов; 2) загрязнениями, а в случае сплавов — неупорядоченным твердым раствором. Другой причиной может явиться беспорядок, существующий в жидкости или аморфном твердом теле.

Но имеется ряд фактов, которые должна объяснить теория. Она должна дать абсолютные значения проводимостей различных чистых металлов и их зависимость от температуры и давления. Например, она должна дать ответ на вопрос: почему медь обладает низким сопротивлением, а железо сравнительно высоким?

III. СТАРЫЕ ТЕОРИИ

Старые теории Друде и Лоренца⁵ не пытались дать объяснения этих фактов во всех подробностях. Они скорее пытались объяснить механизм проводимости. Весьма полезно рассмотреть элементарную теорию Друде благодаря ее простоте, а также благодаря тому, что ее основные положения сохранились в позднейших теориях. Основная идея этой теории заключается в том, что ток переносится электронами, которые могут более или менее свободно двигаться, подвергаясь, однако, столкновениям с кристаллической решеткой. Обозначим среднее время между двумя последовательными столкновениями через 2τ (τ — время релаксации). Предположим, что средний импульс электрона исчезает при каждом столкновении. Далее, ради упрощения, предположим, что, несмотря на большое взаимодействие между электронами, они свободно движутся между столкновениями. При этом уравнение движения имеет вид

$$m \frac{dv_x}{dt} = -eF, \quad (3)$$

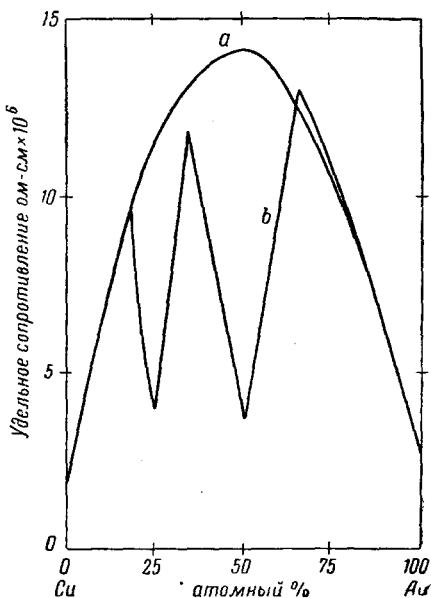


Рис. 5. Удельное сопротивление сплавов Cu — Au

a — закаленный от 650° С, *b* — отожженный при 200° С. Данные Иогансона и Ливде (Ann. Physik, 25, 1, 1936)

где $-e$ и m — заряд и масса электрона, а F — напряженность поля, действующего вдоль направления x . Средняя добавочная скорость в направлении поля поэтому равна

$$v_d = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{-eF}{m} \right) \cdot 2\tau = \frac{-eF\tau}{m}. \quad (4)$$

Если в единице объема имеется N электронов, то ток равен

$$J = -Nev_d$$

и проводимость

$$\sigma = \frac{J}{F} = \frac{Ne^2\tau}{m}. \quad (5)$$

Друде сделал допустимое упрощающее предположение, что все электроны движутся с одинаковой средней скоростью U и что эта скорость может быть получена из закона равномерного распределения энергии по степеням свободы:

$$\frac{1}{2} mU^2 = \frac{3}{2} kT, \quad (6)$$

где k — постоянная Больцмана. Средняя длина свободного пробега l определяется:

$$l = 2\tau U. \quad (7)$$

Поэтому

$$\sigma = \frac{Ne^2 l}{2mU}. \quad (8)$$

Эта формула дает приблизительно правильный порядок величины для проводимости при комнатных температурах, если N по порядку величины равно числу атомов в единице объема, а l — межатомному расстоянию. Однако, для того, чтобы получить температурную зависимость, необходимо допустить, что l очень быстро растет с уменьшением температуры. Такое специфическое поведение объяснить очень трудно. Более того, можно было бы ожидать, что с возрастанием давления уменьшается среднее расстояние между атомами, уменьшается l и, следовательно, проводимость должна падать. Как мы видели, это противоречит поведению нормальных металлов. Однако, наибольшая трудность возникла в связи с вопросом о теплоемкости. Согласно классической теории к молекулярной теплоемкости должна прибавиться величина $\frac{3R}{2}$ (z — число электронов на атом), которая является теплоемкостью электронного газа. Но теплоемкости металла обусловлены тепловым движением атомов. Всякая добавка от электронов должна быть гораздо меньше, чем R . Как, вероятно, хорошо известно большинству читателей, эта трудность была устранена Зоммерфельдом, применившим к электронам статистику Ферми-Дирака.

Более точные вычисления Лоренца, основанные на тех же физических предположениях, еще резче подчеркивают трудности теории Друде.

Большим успехом теории Друде-Лоренца является объяснение закона Видемана-Франца, согласно которому отношение теплопровод-

ности к электропроводности для металлов пропорционально абсолютной температуре. На основании тех же самых предположений, которые были использованы в теории электропроводности, Друде нашел, что теплопроводность равна

$$K = \frac{1}{2} NkU, \quad (9)$$

и поэтому

$$\frac{K}{\sigma} = 3 \frac{k^2}{e^2} T. \quad (10)$$

Константа пропорциональности содержит только универсальные физические константы и приближенно согласуется с экспериментальными значениями.

В классических теориях не было возможности вычислить абсолютное значение проводимости металлов, а также объяснить различие в проводимостях разных металлов.

IV. ЭФФЕКТ ХОЛЛА

Одним из наиболее важных явлений в историческом развитии теории металлов является эффект Холла. Этот эффект заключается в действии, которое оказывает магнитное поле, направленное перпендикулярно пластинке, по которой протекает ток. При этом поперек пластинки возникает разность потенциалов в направлении, перпендикулярном к току. Грубое объяснение заключается в том, что траектории электронов загибаются под действием электрического поля. Для того чтобы не было слагающей тока в поперечном направлении, должен возникнуть градиент потенциала. Знак градиента зависит от знака заряда, переносящего ток. Для большинства металлов этот знак соответствует электронам (отрицательный заряд), но некоторые металлы обладают аномальным знаком (Zn, Cd). Этот факт привел к созданию дуалистической теории проводимости, развитой, в основном, Холлом⁶.

Он предполагал, что ток переносится не только «свободными» электронами, но также и «связанными». Атом в металле может быть ионизован, что приводит к созданию «свободного» электрона. Ион остается при этом заряженным положительно. Связанный электрон из соседнего атома может перейти к этому иону. Таким образом, место положительно заряженного иона может перемещаться в металле (рис. 6). Ток, создаваемый таким перемещением заряда, и приводит к аномальному эффекту Холла. Позже мы увидим, что современная теория в известной мере подтверждает эту точку зрения.

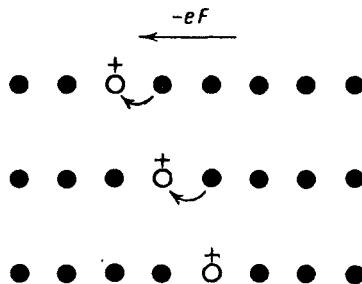


Рис. 6. Иллюстрация перемещения заряда связанного электрона согласно Холлу

V. ТЕОРИЯ ЗОММЕРФЕЛЬДА-БЛОХА

Остальная часть статьи будет посвящена, в основном, современным теориям электропроводности и их применениям к отдельным задачам. Очень кратко мы остановимся на основных понятиях общей квантовой теории металлов, которые необходимы для рассмотрения вопросов проводимости. Дальнейшие подробности читатель может найти в ряде статей Зейца и Джонсона⁷ или в монографиях, ссылки на которые указаны в конце статьи.

Согласно современным представлениям валентные электроны (т. е. электроны вне замкнутых слоев) отрываются от атомов, образующих металл, и свободно двигаются в кристаллической решетке. Эти электроны проводимости ответственны не только за металлическую связь, но также играют основную роль в различных электрических и магнитных свойствах. В нашем рассмотрении мы ограничимся только этими электронами. Ионные остовы обычно будут заменяться эффективным потенциальным полем, в котором двигаются электроны проводимости. Эта картина не слишком сильно отличается от представлений Друде и Лоренца. Что же тогда обусловило столь значительный успех в применении квантовой, а не классической механики к теории металлов? Два основных положения квантовой механики являются наиболее важными для рассматриваемой проблемы: 1) волновые свойства электронов и 2) принцип Паули.

А. Электронные волны

В направлении движения каждого электрона распространяется связанная с ним волна. Для свободных электронов (т. е. электронов, не подверженных действию внешних сил) длина волны λ дается формулой де-Броглия

$$\lambda = \frac{h}{mv}, \quad (11)$$

где h — постоянная Планка, m — масса электрона, v — его скорость. Это соотношение было проверено экспериментально Дэвиссоном и Джермером, Томсоном и др. В случае электронов, движущихся в периодическом потенциальном поле кристаллической решетки, соотношение между длиной волны и скоростью уже больше не дается (11), а описывается более сложным уравнением, которое мы дадим ниже [см. (17)]. Вместо того чтобы пользоваться длиной волны или скоростью для определения состояния электрона, более удобно использовать волновой вектор $\mathbf{k}$, направленный вдоль движения и по величине равный $\frac{2\pi}{\lambda}$. Энергия электрона $E(k)$ есть функция вектора $\mathbf{k}$. Для свободных электронов

$$E = \frac{1}{2} mv^2 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (12)$$

Как легко видеть, это равенство является следствием (11). Общее выражение для энергии электрона, движущегося в периодическом поле решетки, более сложно.

Принцип Паули в применении к данной проблеме гласит, что только два электрона могут быть в том же самом состоянии или, другими словами, иметь одинаковую длину волны и направление движения. Множитель 2 появляется из-за двух возможных ориентаций электронного спина. В бесконечном кристалле возможные длины волн распределены непрерывно, но во всяком конечном кристалле они образуют дискретный спектр значений. До тех пор, пока длина волны мала по сравнению с размерами кристалла, число состояний между двумя длинами волн λ и $\lambda + \Delta\lambda$ пропорционально объему кристалла и не зависит от его формы. Поэтому число электронов в единице объема, могущих иметь длины волн в интервале λ , $\lambda + \Delta\lambda$, не зависит от размеров или формы кристалла, если, конечно, свойства кристалла сами не зависят от размера и формы.

В. Теплоемкость электронов

Одним из следствий принципа Паули является то обстоятельство, что даже при абсолютном нуле температуры энергии различных электронов проводимости распределены в широкой полосе, ширина которой может достигать нескольких электрон-вольт.

На рис. 7 приведен график для среднего числа электронов в различных состояниях при $T = 0^\circ \text{K}$, а также при некоторой более высокой температуре T_1 . При температуре $T = 0^\circ \text{K}$ все состояния, энергия которых ниже некоторого максимального значения E_{max} , заняты; все же состояния с более высокой энергией свободны. При более высоких температурах небольшое число электронов из состояний, близких к вершине заполненной полосы, возбуждаются и переходят в состояние с более высокими энергиями. Получающееся при этом распределение имеет вид, изображенный на рис. 7. Доля возбужденных электронов по порядку величины равна отношению $\frac{kT}{E_{\text{max}}}$ и средняя энергия возбуждения этих электронов по отношению к E_{max} порядка kT . Поэтому средняя тепловая энергия, приходящаяся на электрон, порядка $\frac{(kT)^2}{E_{\text{max}}}$. Если на атом приходится по одному свободному электрону, то теплоемкость по порядку величины равна $\frac{kT}{E_{\text{max}}} R$, где R — газовая постоянная. Так как при комнатных температурах для большинства металлов $\frac{kT}{E_{\text{max}}}$ меньше, чем 0,01, то теплоемкостью

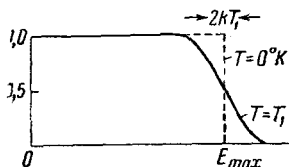


Рис. 7. Распределение функции Ферми, дающей вероятность того, что некое состояние электрона осуществится при данной температуре

электронов можно пренебречь по сравнению с теплоемкостью, обусловленной тепловыми колебаниями решетки ($\sim 3R$). Только при очень низких (жидкий He) температурах можно наблюдать электронную

теплоемкость. Зоммерфельд первый показал, что принцип Паули и статистика Ферми-Дирака снимают затруднение с теплоемкостью, которое имело место в теориях Друде и Лоренца.

С. Теория проводимости Зоммерфельда

В теории Зоммерфельда, так же как в теории Друде, предполагается, что каждый электрон движется свободно между столкновениями, при которых он ускоряется внешним полем. Полем, действующим на данный электрон со стороны ионов и остальных электронов, пренебрегают. Поэтому может быть применена формула Друде для проводимости (8). Основное различие заключается в том, что средняя длина свободного пробега

$$l = 2\tau U \quad (13)$$

будет гораздо больше, так как U — средняя скорость электрона — гораздо больше, чем она получалась из теоремы о равномерном распределении энергии по степеням свободы (кинетическая энергия равна $\frac{3}{2} kT$).

Если предположить, что на атом приходится по одному свободному электрону, то для средней длины свободного пробега при комнатных температурах получаем порядок величины в 100 межатомных расстояний, вместо одного, как это следовало по теории Друде.

Большая средняя длина свободного пробега обусловлена волновыми свойствами электронов. Если трудно представить себе, как частица может двигаться в кристаллической решетке без столкновений, то распространение волны без особых препятствий не вызывает сомнений. Здесь такая же ситуация, как в случае распространения световых волн, или, скорее, X-лучей в кристалле. Отдельные волны рассеиваются на каждом атоме, после чего интерферируют и непрерывно образуют фронт волны. Оценка средней длины свободного пробега, исходя из такого представления, была впервые дана Хаустоном.

Д. Теория Блоха

Понятие об электронах, движущихся в электростатическом поле, имеющем период кристаллической решетки, было введено Блохом. Точно так же, как в случае совершенно свободных электронов, каждому электрону можно приписать волну определенного направления распространения и длины волны. Однако, в этом случае волна уже будет неплоской, а модулированной в период решетки. Волновая функция имеет вид

$$\psi_k(x, y, z) = U_k(x, y, z) \exp[i(k_x x + k_y y + k_z z)]. \quad (14)$$

Вектор $\mathbf{k}$ с компонентами (k_x, k_y, k_z) есть вектор распространения, определенный выше. Второй множитель $\exp[i(k_x x + k_y y + k_z z)]$ представляет собой плоскую волну, а модулирующий множитель

$U_k(x, y, z)$ является периодической функцией с периодом решетки. Энергия $E(\mathbf{k})$ электрона в состоянии k зависит от вида поля, в котором движется электрон.

Е. Скорость электронов

Для того чтобы получить скорость электрона в состоянии k , надо воспользоваться выражением для групповой скорости волн. В случае волн, распространяющихся в одном измерении, это выражение будет равно

$$v = \frac{d\nu}{d\frac{1}{\lambda}}. \quad (15)$$

В нашем случае частота ν равна $\frac{E}{h}$, $k = \frac{2\pi}{\lambda}$, поэтому

$$v = \frac{2\pi}{h} \frac{dE}{dk}. \quad (16)$$

В общем случае трехмерного движения выражение, например, для x -ой компоненты скорости имеет вид

$$v_x = \frac{2\pi}{h} \frac{\partial E}{\partial k_x}. \quad (17)$$

Ток, создаваемый электроном, равен при этом

$$j_k = -ev_x = -\frac{2\pi e}{h} \frac{\partial E}{\partial k_x}. \quad (18)$$

Полный ток получается суммированием (18) для электронов по всем, занятым состояниям. Если вдоль какого-либо направления движется больше электронов, чем вдоль противоположного, то мы имеем результирующую слагающую тока вдоль этого направления. Так как рассмотренные нами состояния стационарны, то этот ток не будет уменьшаться со временем. Поэтому идеальная кристаллическая решетка не имеет сопротивления. Сопротивление вызывается неправильностями, создаваемыми тепловым движением или присутствием посторонних атомов, которые нарушают периодичность решетки. Это как раз то, что требуется опытом.

Г. Энергетические состояния

Каждое электронное состояние удобно представить точкой в трехмерном k -пространстве. Координатами точки являются слагающие (k_x, k_y, k_z) волнового вектора $\mathbf{k}$. Это k -пространство в точности совпадает с обратной решеткой, которой так часто пользуются в теории дифракции X-лучей. Точки, изображающие возможные состояния, равномерно распределены в k -пространстве. Число состояний в элементе dk_x, dk_y, dk_z равно $\frac{V}{8\pi^3} dk_x dk_y dk_z$, где V — объем кристалла.

Энергия электрона вообще не является непрерывной функцией волнового вектора. Согласно теории движения электрона в периодическом, потенциальном поле все k -пространство разбивается на области или зоны, в каждой из которых энергия является непрерывной функцией k . По поверхностям между двумя зонами энергия испытывает разрыв. Каждая зона соответствует полосе возможных энергий. Зоны могут быть отделены друг от друга участком запрещенных энергий или могут перекрываться таким образом, что наинизший уровень верхней полосы может быть ниже, чем наивысший уровень нижней.

Зоны или энергетические полосы можно сравнивать с состояниями электронов в свободном атоме. Можно представить себе, что константа решетки кристалла непрерывно возрастает, так что, в конце концов, атомы настолько удалены друг от друга, что взаимодействие между ними становится ничтожным. Энергетические полосы при этом становятся все уже и уже и, в конце концов, превращаются в дискретные уровни свободного атома. Поэтому можно говорить о s -полосе одновалентного металла, которая создается s -уровнем валентного электрона в свободном атоме. d -уровни переходных элементов расщепляются на несколько d -полос металла. В свободном атоме может быть два s -электрона. Поэтому полное число состояний в s -полосе соответствует двум электронам на атом. Точно так же полное число состояний в d -полосах соответствует десяти электронам на атом.

Г. Металлы и изоляторы

Если каждое дозволенное состояние в полосе занято электроном, то полный ток равен нулю, так как каждому электрону, движущемуся в одном направлении, можно сопоставить другой, движущийся в противоположном направлении с той же самой скоростью. Если полоса заполнена только частично, то число электронов, движущихся в одном направлении, может быть больше числа их, движущихся в противоположном направлении, что и дает результирующий ток. Первый случай характерен для изоляторов, второй — для металлов. В изоляторе полосы, содержащие электроны, полностью заняты и имеется участок запрещенных энергий, отделяющий верхние незанятые полосы от нижних заполненных. Изолятор должен иметь четное число валентных электронов на единичную ячейку. Металл содержит полосы, в которых занята только часть состояний. Двухвалентные металлы (Be, Ca и т. д.) имеют как раз столько электронов, чтобы заполнить наинизшую (s) полосу, т. е. два электрона на атом. Но так как они являются хорошими проводниками, то необходимо допустить, что более высокая полоса перекрывается с нижней, так что электроны попадают в две разные полосы, каждая из которых занята лишь частично.

Н. Ускорение электронов

Конфигурация электронов в металле может быть описана заданием распределения по занятым состояниям в k -пространстве. Если на металл действует электрическое поле, то распределение уже не является

более симметричным относительно начала координат и смещается в направлении поля, давая результирующий ток. Новое распределение является результатом статистического равновесия между переходами электронов из одних состояний в другие, вызванные ускоряющим действием поля и рассеянием электронов на неregularностях в решетке, которые приводят к появлению сопротивления.

Классическое выражение для ускорения электрона в электрическом поле F имеет вид

$$m \frac{dv}{dt} = -eF. \quad (19)$$

Если мы используем соотношение $mv = \frac{hk}{2\pi}$, имеющее силу для свободных электронов, то формула для скорости изменения вектора $\mathbf{k}$ со временем примет вид

$$\frac{dk}{dt} = -\frac{2\pi eF}{h}. \quad (20)$$

Какое действие будет оказывать периодическое поле кристаллической решетки на ускорение? Нетрудно показать, что (20) останется справедливой, даже в том случае, если формулой (19) нельзя больше пользоваться и если скорость больше не пропорциональна k .

Энергия электрона как функция k вдоль направления приложенного поля схематически изображена на рис. 8, а. Волновой вектор $\mathbf{k}$ согласно (20) линейно растет со временем, так что точка, представляющая состояние электрона, будет двигаться направо с постоянной скоростью. Мы видели [см. (18)], что скорость электрона сама пропорциональна производной $\frac{dE}{dk}$.

Скорость электрона, состояние которого представляется точкой A_1 , где кривизна положительна, растёт

со временем, ибо $\frac{dE}{dk}$ растёт с увеличением k . С другой стороны, скорость электрона, состояние которого представляется A_2 , уменьшается со временем, так как в этом участке кривой $\frac{dE}{dk}$ уменьшается.

Электрон в этом случае ведет себя как частица с отрицательной массой. Когда состояние достигает точки A_3 , скорость равна нулю. В этой точке имеется очень малая вероятность того, что электрон перейдет на следующую, более высокую полосу. Нормально электрон снова появляется в A'_3 (эта точка представляет то же состояние, что и A_3) и снова повторяет свой путь по нижней полосе.

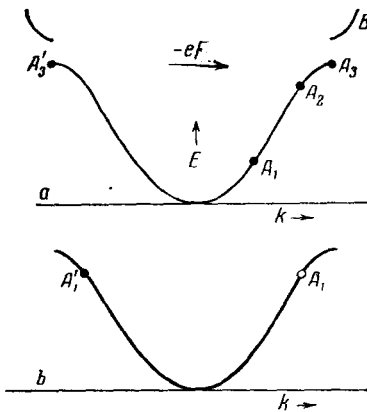


Рис. 8

а — движение электрона в полосе под влиянием приложенного электрического поля, б — движение положительной дырки в полосе

Электрон в A_3 испытывает брэгговское отражение и начинает двигаться в противоположном направлении.

Предположим теперь, что заняты все состояния, кроме одного, которое изображается точкой A_1 на рис. 8, *б*. Если бы были заняты все состояния, то результирующий ток был бы равен нулю; поэтому полный ток (на рис. 8, *б*) равен отрицательной величине тока, который переносился бы электроном в состоянии A_1 . А этот ток равен току, переносимому электроном с равной по величине, но обратной по знаку по сравнению с электроном в состоянии A_1 скоростью, т. е. току электрона в состоянии A'_1 . Под влиянием электрического поля F все распределение электронов, а поэтому и положение незанятых состояний, или «дырок», будет двигаться вправо с постоянной скоростью. Соответственно этому точка A'_1 будет двигаться влево в том направлении, в котором двигалась бы частица с положительным зарядом. Если, как показано на рисунке, точка A'_1 находится в области отрицательной кривизны, скорость и ток будут расти со временем. Поэтому «дырки» в незаполненных полосах ведут себя подобно положительно заряженным частицам с положительной массой в области отрицательной кривизны и как частицы с положительным зарядом и отрицательной массой в области положительной кривизны вблизи низа полосы. Мы увидим (отдел IV), что это обстоятельство можно использовать для объяснения аномального знака коэффициента Холла.

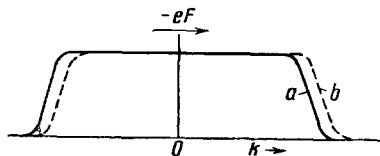


Рис. 9. Изменение распределения электронов вследствие приложенного поля

В нормальном металле все состояния с энергиями ниже некоторой максимальной величины $E_{\max}$ заняты, а состояния с энергиями выше, чем $E_{\max}$, свободны. (Мы пока пренебрегаем небольшим размазыванием рис. 7, вызванным тепловым движением.) Все эти электроны будут ускоряться в противоположном поле, так что все распределение в k -пространстве будет двигаться в направлении поля. Сначала плотность электронов изменится только в тех состояниях, которые лежат вблизи поверхности распределения Ферми, т. е. обладают энергиями, близкими к $E_{\max}$. На рис. 9 приведен график плотности занятых состояний в k -пространстве нормального металла до и после приложенного на короткое время электрического поля.

Пусть J будет ток, равный сумме токов отдельных электронов j_k [см. (18)] по всем занятым состояниям. Мы можем определить эффективное число свободных электронов в единице объема с помощью равенства⁸

$$\frac{dJ}{dt} = \frac{e^2 F N_{эфф}}{m}. \quad (21)$$

В случае исчезновения поля решетки, т. е. для свободных электронов, $N_{эфф}$ равно фактическому числу электронов N в единице объема. Вообще $N_{эфф}$ может быть как больше, так и меньше N .

Выражение для $N_{эфф}$ особенно просто, если поверхности постоянной энергии представляют собой сферы, так что E зависит только от величины, но не от направления $\mathbf{k}$. В этом случае

$$N_{эфф} = \frac{4\pi^2 m N}{h^2} \left(\frac{1}{k} \frac{dE}{dk} \right)_{E=E_{max}} \quad (22)$$

Поэтому $N_{эфф}$ велико для широкой полосы и мало для узкой. Это является мерой относительной легкости, с которой электрон может переходить в кристалле от одного атома к другому. Если зона полностью занята электронами, то $N_{эфф} = 0$, так как $\frac{dE}{dk}$ исчезает на поверхности зоны.

1. Проводимость

В металле с конечным сопротивлением распределение в пространстве будет смещаться в направлении приложенного поля до тех пор, пока не будет достигнуто равновесие, при котором эффект поля в точности компенсируется процессами столкновения. Равновесное распределение будет в точности таким, которое получилось бы, если бы электроны ускорялись в течение времени $t = \tau$ при отсутствии сопротивления. τ носит название времени релаксации (см. отдел III). Для полей обычной величины равновесное распределение будет лишь слегка отличаться от нормального распределения в нулевом поле.

Проводимость можно выразить формулой (8) Друде-Лоренца, только вместо N надо подставить $N_{эфф}$, определенное по (21),

$$\sigma = \frac{N_{эфф} e^2}{m} \tau. \quad (23)$$

Факторы, определяющие τ , будут рассмотрены ниже; сперва мы дадим объяснение аномального знака коэффициента Холла, наблюдаемого в некоторых металлах.

Ж. Коэффициент Холла

Если полоса проводимости лишь частично заполнена, так что состояния вблизи края распределения Ферми лежат в области, где кривизна $\left(\frac{d^2 E}{dk^2} \right)$ положительна, то электроны ведут себя нормально, т. е. как частицы с отрицательным зарядом и положительной массой. Знак коэффициента Холла будет таким, как это требуется для электронов. Предположим теперь, что полоса почти заполнена, так что электроны вблизи края распределения Ферми (которые существенны для проводимости) находятся в области с отрицательной кривизной. Поэтому удобнее считать, что ток создается незанятыми состояниями, или «дырками», вблизи края полосы (см. отдел V, Н). Они ведут себя, как частицы с положительным зарядом и положительной массой, и приводят к появлению коэффициента Холла аномального знака. Во многих металлах электроны занимают две незаполненные полосы.

В одной из них ток создается дырками, а в другой «обычными» электронами. Знак будет зависеть от того, какой из этих токов преобладает. Проводимость с помощью «дырок» является квантово-механическим аналогом связанных электронов, которые рассматривал Холл (отдел IV).

Величина коэффициента Холла может быть вычислена, получаемый порядок величины находится в согласии с опытом. Численное согласие получено для щелочных металлов.

VI. СОПРОТИВЛЕНИЕ ЧИСТЫХ МЕТАЛЛОВ

А. Высокие температуры

Сопротивление чистых металлов вызывается тепловым движением атомов. Время релаксации τ можно определить для столкновений, вызванных тепловым движением, только при высоких температурах. При низких температурах является существенным квантование различных частот колебания решетки. При каждом столкновении квант колебательной энергии $\hbar\gamma$ (γ — частота колебаний) либо отнимается, либо передается решетке. Таким образом, столкновения являются неупругими. Если энергия кванта мала по сравнению с kT (а это будет иметь место, если температура выше характеристической температуры Дебая для металла), то квантованием можно пренебречь и рассматривать колебания классически. Тогда оказывается, что вероятность столкновения электрона с решеткой и, следовательно, дробь $\frac{1}{\tau}$ пропорциональна среднему квадрату амплитуды движения ионов в согласии с гипотезой Вина. Средний квадрат амплитуды пропорционален абсолютной температуре и обратно пропорционален массе атома M и квадрату частоты колебания γ , т. е.

$$\overline{x^2} = \frac{kT}{4\pi^2 M \gamma^2} \quad (24)$$

Поэтому сопротивление должно быть пропорционально абсолютной температуре в согласии с опытом. Частота колебаний пропорциональна характеристической температуре θ , откуда

$$\frac{1}{\tau} \approx \overline{x^2} \approx \frac{T}{M\theta^2}. \quad (25)$$

Второй существенный множитель в $\frac{1}{\tau}$ равен плотности состояний для энергий, близких к краю распределения Ферми. Если плотность велика, то это означает, что имеется много состояний, в которые могут рассеиваться электроны, и тем больше величина $\frac{1}{\tau}$. Вероятность рассеяния прямо пропорциональна плотности. Ясно что плотность велика для узкой полосы и мала в случае широкой.

Отклонения от пропорциональности между сопротивлением и абсолютной температурой при очень высоких температурах ($\sim 1000^\circ$)

были объяснены Моттом¹⁾ изменением θ в результате теплового расширения. При расширении металла θ уменьшается, поэтому $\frac{R}{T}$ растёт при увеличении температуры. Это является нормальным поведением, однако для некоторых металлов, в частности, для металлов переходных групп, $\frac{R}{T}$ уменьшается с ростом температуры. В этой группе металлов имеется нижняя d -полоса и при высоких температурах плотность состояний заметно меняется в интервале энергий ширины kT у края распределения Ферми. Эффективная плотность уменьшается с ростом температуры T , что и приводит к уменьшению $\frac{R}{T}$, наблюдаемому для этих металлов. На рис. 10 приведены графики $\frac{R}{T}$ как функции T для различных металлов.

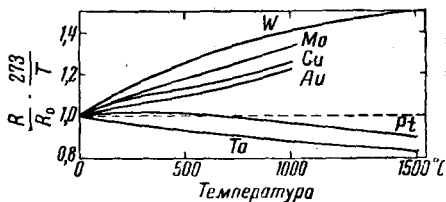


Рис. 10. Ход относительного сопротивления различных металлов, деленного на абсолютную температуру T , иллюстрирующий отклонение от пропорциональности сопротивления температуре при высоких температурах. Данные Грюнеизена и Мейснера (см. литературу)

В. Низкие температуры

Для того чтобы рассмотреть температурную зависимость сопротивления при низких температурах, необходимо более подробно исследовать столкновения электронов с колебаниями решетки²⁾. Следуя Дебаю, колебания можно рассматривать как систему независимых волн. Очень длинные волны являются обычными звуковыми волнами; более короткие волны соответствуют колебанию соседних атомов в противоположных направлениях. Каждая волна описывается вектором распространения $\mathbf{q}$. Направление $\mathbf{q}$ указывает направление распространения волны; величина $\mathbf{q}$ равна $\frac{2\pi}{\lambda}$, где λ — длина волны. Имеется три независимых колебания для каждого $\mathbf{q}$, соответствующих поперечным и продольным звуковым волнам. Если скорость волны равна c , то частота

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{cq}{2\pi} \quad (26)$$

и энергия колебательного кванта есть $h\nu = \frac{hcq}{2\pi}$.

При каждом столкновении электрона с решеткой последняя либо испускает, либо поглощает колебательный квант. Правила отбора для перехода электрона из состояния $\mathbf{k}$ в состояние $\mathbf{k}'$ имеют вид:

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{k}' &= \mathbf{k} + \mathbf{q} & (\text{испускание}), \\ \mathbf{k}' &= \mathbf{k} - \mathbf{q} & (\text{поглощение}). \end{aligned} \right\} \quad (27)$$

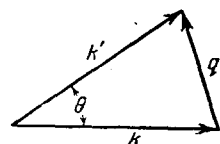
¹⁾ См. также А. А. Смирнов, ЖЭТФ, 4, 229, 1934; Sow. Phys., 5, 529, 1934. *Примеч. переводчика.*

²⁾ Или, как принято говорить, с фононами. *Примеч. переводчика.*

Эти векторные соотношения изображены графически на рис. 11. θ — угол между k и k' , на который отклоняется электрон при столкновении. В добавление к этим правилам имеется требование сохранения энергии. Поэтому при поглощении энергия электрона в конечном состоянии k' должна быть равна энергии электрона в начальном состоянии минус энергия колебательного кванта.

При низких температурах могут возбуждаться только колебания с низкими энергиями, т. е. с большими длинами волн и поэтому с малыми значениями q . Низкое значение сопротивления имеет место не только потому, что малы колебания, но также благодаря тому, что электроны отклоняются на малые углы (см. рис. 11). Квант может быть поглощен решеткой, даже если перед этим ею не было поглощено квантов. Поэтому может показаться, что металл должен иметь сопротивление при абсолютном нуле температуры. Однако, квант может быть поглощен только в том случае, когда электрон может отдать эквивалентное количество энергии. Средняя энергия возбуждения электронов вблизи края распределения Ферми имеет порядок kT . Электрон не может отдать больше, чем эта величина, потому что все нижние состояния заняты.

Рис. 11. Иллюстрация векторного соотношения при рассеянии электронной волны на волнах решетки



Вывод формулы для температурной зависимости сопротивления, данный Блохом, содержит ряд предположений и приближений: 1) теория Дебая для тепловых колебаний; 2) тепловое равновесие колебаний; 3) $E(k)$ — функция $|k|$. В добавление к этому делаются некоторые предположения относительно вида взаимодействия между электронами и колебаниями решетки. Функция, дающая распределение электронов в k -пространстве, которой пользуются при расчете проводимости, является лишь приближенным решением уравнения Больцмана. Полученная формула дает, что сопротивление пропорционально⁹

$$R \approx \left(\frac{T}{\theta}\right)^5 \int_0^{\frac{\theta}{T}} \frac{x^5 e^x dx}{(e^x - 1)^2}. \quad (28)$$

Эта формула была использована Грюнейзенем и ее график приведен на рис. 1 вместе с экспериментальными точками для ряда металлов. Совпадение слишком хорошо, особенно если принять во внимание приближенный характер теоретического вывода. В этом отношении теория в некотором смысле аналогична дебаевской теории теплоемкостей.

Формула показывает, что сопротивление при очень низких температурах должно быть пропорционально T^5 . Этот закон может быть выведен независимо и теоретически твердо обоснован. Большинство металлов как будто бы хорошо согласуется с этим законом¹⁰. Но имеются некоторые отклонения. В частности, сопротивление металлов

переходных групп при очень низких температурах ($< 10^\circ \text{K}$) как будто бы следует закону T^2 . Бабер¹¹ нашел в сопротивлении член, пропорциональный T^2 и вызванный столкновениями между электронами. Эффект никогда не бывает большим, но должен быть наиболее резко выражен в случае металлов с очень узкой полосой проводимости, такой, например, как d -полоса в металлах переходных групп.

С. Изменение сопротивления с давлением

Мы видели, что проводимость может быть выражена в форме

$$\sigma = \frac{N_{\text{эфф}} e^2}{m} \tau, \quad (23)$$

а $\frac{1}{\tau}$ пропорциональна: 1) среднему квадрату амплитуды теплового движения атомов, которая согласно теории Дебая пропорциональна $\frac{T}{M\theta^2}$, и 2) плотности электронных состояний по энергии у края распределения Ферми, которая обратно пропорциональна $\frac{dE}{dk}$.

Как упоминалось раньше, нормальное уменьшение сопротивления с ростом давления вызывается увеличением θ с давлением, которое в свою очередь связано с увеличением сил связи при сближении атомов. Относительное изменение сопротивления с давлением, вызванное изменением θ , равно

$$\frac{d \lg R}{dp} = - \frac{2d \lg \theta}{dp}. \quad (29)$$

Зависимость θ от давления можно получить из формулы Грюнейзена¹²

$$\frac{\beta V_0}{K C_v} = - \frac{d \lg \theta}{d \lg V},$$

где β — коэффициент объемного расширения, K — сжимаемость¹⁾, V_0 — объем 1 г вещества, а C_v — теплоемкость. Так как сжимаемость $K = - \frac{d \lg V}{dp}$, то

$$\frac{d \lg \theta}{dp} = \frac{\beta V_0}{C_v}. \quad (30)$$

Значения $-\frac{2d \lg \theta}{dp}$, вычисленные по (30), сравниваются в табл. 1 с наблюдаемыми значениями $\frac{d \lg R}{dp}$ для ряда металлов. Совпадение чисел, по крайней мере по порядку величины, хорошее. Однако, имеется ряд явных отклонений, как, например, для Li, Ca, Sr, для которых сопротивление возрастает с давлением. Так как θ , несомненно, возрастает с давлением, то эти аномальные значения должны быть связаны с аномальным поведением электронов. Сперва мы рассмотрим

¹⁾ Во избежание недоразумений указываем, что символ K используется также для обозначения теплопроводности.

Таблица 1

Изменение удельного сопротивления с давлением для различных металлов

Металл	$-\frac{d \lg R}{dp} \cdot 10^{12} \text{ CGSE}$	$\frac{2\beta V_0}{C_p} \cdot 10^{12} \text{ CGSE}$	Металл	$-\frac{d \lg R}{dp} \cdot 10^{12} \text{ CGSE}$	$\frac{2\beta V_0}{C_p} \cdot 10^{12} \text{ CGSE}$
Li	-4,0	21	Rb	200	120
Na	73	40	Sr	-47	
Mg	5,9	9	Mo	1,5	1,1
Al	4,8	6	Ag	4,0	4,8
K	190	91	Cs	220	157
Ca	-8,9		Ta	1,7	1,8
Fe	2,7	2,0	Pt	2,1	1,9
Co	1,1	2,0	Au	3,4	3,3
Ni	2,1	2,0	Pb	15,4	12,5
Cu	2,3	3,0			

одновалентные металлы, а затем, следуя Мотту, дадим возможное объяснение аномального поведения некоторых двухвалентных металлов.

График изменения сопротивления щелочных металлов с давлением, по наблюдениям Бриджмэна, показан на рис. 2. На

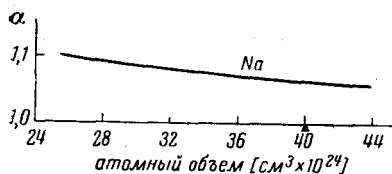
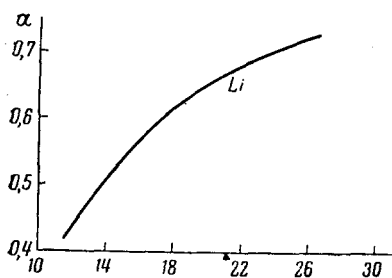


Рис. 12. Ход α [уравнение (31)] для натрия и лития как функция объема

ведет себя нормально; его сопротивление уменьшается с ростом давления. Сопротивление Li возрастает с давлением, в то время как K, Rb и Cs имеют минимум сопротивления, которое сначала убывает, а при дальнейшем увеличении давления растет.

В первом приближении электроны в одновалентном металле можно считать свободными. Тогда энергия равна

$$E = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{\hbar^2 k^2}{8\pi^2 m}$$

Лучшим приближением для E является

$$E = \frac{\alpha \hbar^2 k^2}{8\pi^2 m}, \quad (31)$$

где α — эффективное число свободных электронов на атом. Зна-

чения α , которые могут быть вычислены для Li и Na из основных положений теории¹⁴, нанесены как функция атомного объема на рис. 12. Найдено, что α в случае Li равна 0,65 и убывает с уменьшением объема. Она приблизительно равна единице для Na и слегка возрастает при уменьшении объема. Для очень грубого расчета изменения сопротивления с давлением можно предположить, что характеристическая температура θ обратно пропорциональна квадратному корню из

сжимаемости K (формула Эйнштейна). Так как τ пропорционально не только θ^2 , но также $\frac{dE}{dk}$ или α , то для сопротивления находим

$$R \approx N_{эфф}^{-2} \theta^{-2} \approx \frac{K}{\alpha^2} \quad (32)$$

или

$$\frac{R}{R_0} = \frac{\left[\frac{K}{\alpha^2} \right]_p}{\left[\frac{K}{\alpha^2} \right]_0} \quad (33)$$

Значок нуль указывает на то, что соответствующие значения взяты при нулевом давлении. Значения $\frac{R}{R_0}$ для натрия, вычисленные по (33), сравниваются с опытными данными на рис. 13. Согласие получается вполне хорошее.

Такие же вычисления могут быть сделаны для лития. Уменьшение α с давлением должно приводить к росту сопротивления. Франк¹³ приписывает наблюдаемое увеличение сопротивления уменьшению $N_{эфф}$. Однако, уменьшение α , показанное на рис. 12, недостаточно для того, чтобы скомпенсировать возрастание θ . Поэтому по (33) мы имеем в результате уменьшение сопротивления, что находится в противоречии с опытом. Однако, факторы, приведенные в (32), не являются единственными определяющими сопротивление. Необходимо учесть еще член, представляющий взаимодействие между электронами и колебаниями решетки. Неопубликованные вычисления И. Вайнера на основе теории автора¹⁴ указывают, что этот член оказывает небольшое влияние на зависимость сопротивления от давления в случае натрия. Он действует в направлении увеличения сопротивления при высоких давлениях в случае лития. Однако, этот эффект не очень велик, и поэтому расчет дает все же небольшое уменьшение сопротивления с ростом давления. Имеются некоторые данные, что электроны проводимости лития лежат в двух перекрывающихся полосах, и это необходимо принять во внимание для того, чтобы получить полное согласие между теорией и опытом.

Моттом¹⁵ был произведен расчет проводимости двухвалентных металлов с учетом бриллюэновских зон. Великолепный качественный обзор его общего метода дан в введении ко второй из указанных

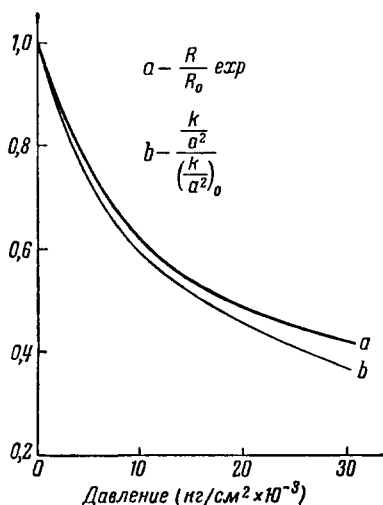


Рис. 13. Сравнение экспериментальных и теоретических значений относительного изменения сопротивления натрия с давлением

статей¹⁶. Если имеются две пересекающиеся полосы энергий, которые мы обозначим через a и b , то проводимость равна

$$\sigma = \frac{Ne^2}{m} (\alpha\tau_a + \beta\tau_b). \quad (34)$$

Здесь τ_a и τ_b — времена релаксации электронов в полосах a и b , а α и β — соответствующие эффективные числа свободных электронов на атом. Мотт показал, что

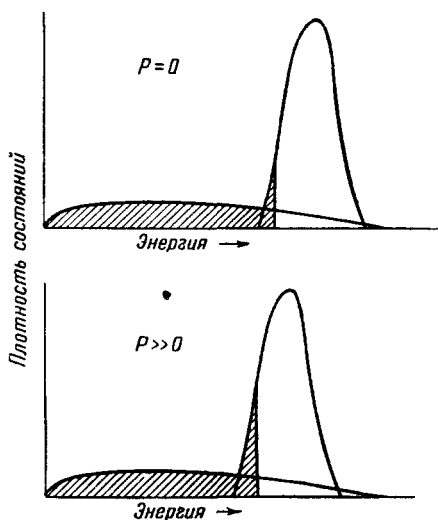


Рис. 14. Занятые электронные состояния в двух перекрывающихся полосах. Вверху — нулевое давление, внизу — при давлении, отличном от нуля (схема)

τ_a и τ_b одного и того же порядка величины, но α и β могут быть весьма различны. Если в полосе a плотность состояний мала, а в полосе b велика, то α гораздо больше, чем β , и большая часть тока переносится электронами полосы a . В этом случае сопротивление, главным образом, вызывается переходами электронов из полосы a в полосу b , а времена релаксаций τ_a и τ_b будут обратно пропорциональны плотности состояний у края распределения Ферми в полосе b . Если с ростом давления перекрывание полос возрастает, так что плотность состояний у края Ферми увеличивается, то сопротивление будет расти, так как τ_a и τ_b будут уменьшаться. Это проявится, если либо a , либо b

имеет более низкую энергию. Схематическая диаграмма двух таких перекрывающихся полос изображена на рис. 14.

Маннинг и Круттер¹⁷ произвели приближенные вычисления энергетических полос Ca . Они нашли, что плотная d -полоса лежит выше и перекрывается с нормальной s -полосой (которая содержит приблизительно два электрона на атом). Они обнаружили также, что перекрытие возрастает с давлением, так что сопротивление должно увеличиваться в качественном согласии с опытом.

Д. Абсолютное значение проводимости

Мы видели, что одним из основных факторов, определяющих сопротивление металлов, является квадрат амплитуды колебания атомов. По одной этой причине проводимость должна была бы быть пропорциональна $M\theta^2$, где θ — дебаевская характеристическая температура, а M — атомный вес. На рис. 15 показан ход $\frac{\sigma}{M\theta^2}$, который должен зависеть от чисто электронных факторов как функция атомных чисел

элементов. Наиболее удивительными фактами являются относительно высокие значения $\frac{\sigma}{M\theta^2}$ для одновалентных металлов и малые значения

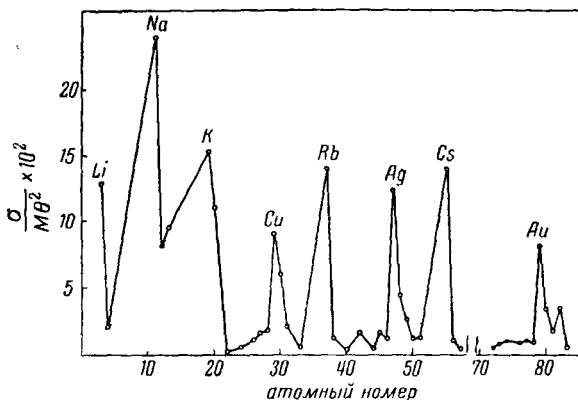


Рис. 15. Значения $\frac{\sigma}{M\theta^2}$, нанесенные как функция атомного числа. Для редкоземельных металлов данных нет

для переходных элементов. Надо отметить также большое различие в значениях $\frac{\sigma}{M\theta^2}$ для соседних пар (Ni, Cu), (Pd, Ag) и (Pt, Au).

В переходных металлах имеется незаполненная d -полоса, перекрывающаяся с s -полосой, которая похожа на s -полосу одновалентных металлов (рис. 16). Ток переносится, главным образом, электронами s -полосы, но большое сопротивление вызывается переходами из s -полосы в узкую d -полосу. Вероятность переходов этого типа велика по причине большой плотности состояний в d -полосе. Такие переходы не могут появиться в одновалентных металлах, у которых d -полоса полностью занята.

Сравнительно высокие сопротивления двухвалентных металлов, вероятно, обусловлены малостью эффективного числа свободных электронов для этих металлов. Это еще более справедливо для таких полуметаллических элементов, как Bi, Sb и As.

Вычисление абсолютного значения проводимости металлов является очень трудной задачей благодаря тому, что мы очень мало знаем

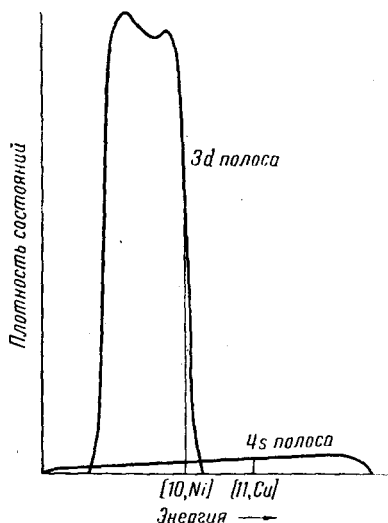


Рис. 16. Схематическое изображение широкой s -полосы, перекрывающей узкую d -полосу

как об электронных волновых функциях, так и о колебательном спектре большинства металлов. Попытки таких вычислений делались только для одновалентных металлов. Для того чтобы проиллюстрировать степень согласия с опытом, в табл. 2 приведены результаты вычислений автора¹⁸. Эти вычисления были основаны на следующих предположениях: 1) Волновые функции электронов считаются в большей части объема почти такими же, как для свободных электронов. 2) Для колебаний решетки используется теория Дебая. 3) Потенциал возмущения, который вызывает рассеяние электронов при колебаниях решетки, предполагается состоящим из двух частей: а) изменения потенциала ионов и б) изменения потенциала самосогласованного поля валентных электронов, когда ионы смещаются со своих положений равновесия при колебаниях решетки.

Таблица 2
Электрическая проводимость
одновалентных металлов
 $T = 0^\circ\text{C}$ ($\text{ом}^{-1} \text{ см}^{-1} \cdot 10^{-4}$)

Металл	Экспериментальное значение	Вычисленное значение
Li	11,8	28
Na	23,4	23
K	16,4	20
Rb	8,6	33
Cs	5,3	22
Cu	64	174
Ag	66	143
Au	49	142

Согласие с опытом вполне хорошее для Na и K (для указанных металлов эти предположения, вероятно, лучше всего выполняются), но для остальных одновалентных металлов вычисленные проводимости слишком велики.

Е. Ферромагнитные металлы

Сопротивление ферромагнитных металлов начинает быстро расти при приближении к температуре Кюри. На кривой сопротивление — температура в точке Кюри имеется кник, выше которого кривая почти такая же, как и у нормальных металлов. Кривая для никеля, который изучен наиболее тщательно из всех остальных ферромагнитных металлов, приведена на рис. 17. Герлах¹⁹ указал, что сопротивление вблизи точки Кюри можно представить в виде суммы нормального сопротивления R_N , которое дается функцией Блоха-Грюнейзена, и второго члена R_F , который является функцией спонтанного намагничивания:

$$R = R_N + R_F = R_N + C(I_0^2 - I^2). \quad (35)$$

Здесь I_0 — значение спонтанного намагничивания при абсолютном нуле, I — намагничение при температуре T , а C — постоянная, не зависящая от температуры.

Это явление было рассмотрено теоретически Моттом²⁰. Сопротивление никеля обусловлено в значительной степени переходами электронов из s - в d -полосу. Каждое состояние в d -полосе может быть занято двумя электронами с противоположными спинами. При низких температурах, когда спонтанное намагничивание достигает

насыщения, все состояния в d -полосе заняты электронами со спинами, параллельными направлению намагничения. Оставшиеся электроны обладают антипараллельными спинами. Однако, их недостаточно для заполнения полосы. Шанс, что электрон изменит свой спин во время столкновения, довольно мал, так что только половина электронов в s -полосе, а именно те, у которых спин антипараллелен намагничению, может переходить в d -полосу. При более высоких температурах, при неполном намагничении в переходах могут участвовать электроны с любым направлением спина, что увеличивает сопротивление. Кривые a и c на рис. 17 дают сопротивление гипотетического парамагнитного никеля и никеля, намагниченного до насыщения. Три точки дают сопротивление, вычисленное по Мотту для фактического намагничения при данных температурах. Вычисления довольно сложны и не имеют простой формы, указанной Герлахом. Согласие с экспериментальными кривыми довольно хорошее. Сопротивление уменьшается, когда образец намагничивается внешним магнитным полем. Пока еще неясно, можно ли этот эффект объяснить количественно просто изменением намагничения.

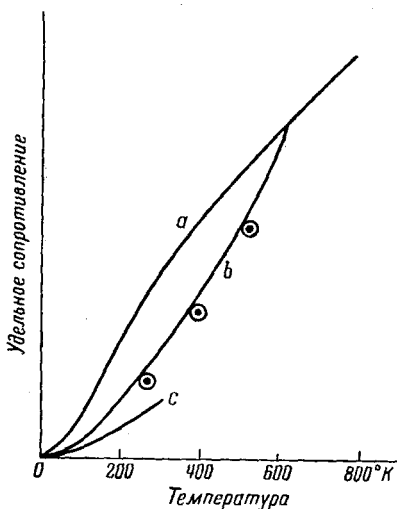


Рис. 17. Удельное сопротивление никеля как функция температуры a — кривая, вычисленная для гипотетического парамагнитного никеля, b — экспериментальная кривая, c — кривая, вычисленная для намагничения при 0°K , $\odot$ — значения, вычисленные из наблюдаемых намагничений при заданных температурах (по Мотту¹⁰)

VII. ПРОВОДИМОСТЬ СПЛАВОВ

А. Разбавленные растворы

Мы уже рассматривали правило Маттиссена (отдел II, D), которое дает увеличение сопротивления при малых добавках постороннего металла в твердом растворе. В квантовой теории металлов это правило получает простое объяснение. Идеальная периодическая решетка не имеет сопротивления. В чистом металле сопротивление вызывается тепловым движением, которое нарушает периодичность решетки. В твердых растворах электронные волны могут также рассеиваться на атомах примесей. При малых концентрациях примесей сопротивления, вызванные этими двумя причинами, аддитивны. Правило Маттиссена применимо в том случае, когда часть сопротивления, зависящая от температуры и обусловленная тепловыми колебаниями решетки, не зависит от концентрации.

Возрастание сопротивления, вызванное растворенным металлом, обычно очень велико. При комнатных температурах сопротивление

металлов может быть удвоено добавлением одного атомного процента примесей. Измерениями сопротивления часто пользуются для проверки чистоты образцов.

Влияние различных растворяемых металлов может меняться в широких пределах и в большинстве случаев не поддается теоретической трактовке. Однако, Норбери²¹ указал на интересное обстоятельство. При сравнении возрастания сопротивления, вызванного одним атомным процентом различных металлов, растворенных в общем растворителе, он заметил определенную зависимость от валентности растворителя и растворимых металлов. В общем, чем больше различия в валентностях (или в горизонтальном положении в периодической таблице), тем больше добавочное сопротивление. Эффект наиболее ярок для металлов, растворенных в Cu, Ag и Au. В более поздней работе Линде²² нашел, что для этих металлов возрастание сопротивления меняется приблизительно пропорционально квадрату разности валентностей. Если $Z+1$ есть число электронов вне заполненного d -слоя (так что $Z=0$ для Cu, $Z=1$ для Zn, $Z=2$ для Ga и т. д.), то добавочное сопротивление изменяется, как Z^2 (рис. 18). Простое

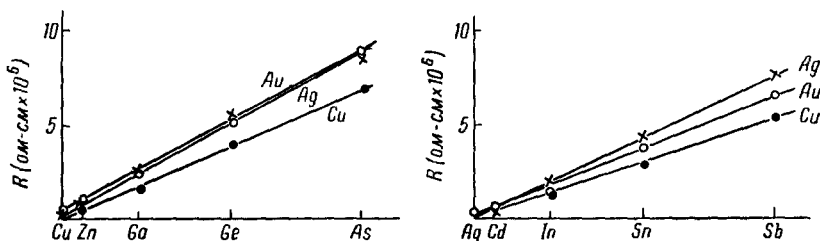


Рис. 18. Возрастание сопротивления, вызванное одним атомным процентом различных металлов, растворенных в Cu, Ag и Au. Абсциссы пропорциональны квадрату разности валентностей растворяющего и растворимого металлов. Точно такие же результаты получаются, если растворимые металлы принадлежат другим столбцам периодической таблицы (данные по Линде²²)

объяснение было дано Моттом²³. Все электроны вне заполненных d -слоев как в металлах растворяемых, так и растворителях, являются электронами проводимости, которые свободно движутся в металле. Ионные остовы растворенных атомов имеют заряд на Ze , превышающий заряд атомов растворителя. Электроны рассеиваются полем этого добавочного заряда. По закону Резерфорда рассеяние пропорционально квадрату заряда (Ze), поэтому добавочное сопротивление пропорционально Z . Количественные расчеты, принимающие во внимание экранирующее действие электронов проводимости на добавочный заряд, дают правильный порядок величины эффекта.

Мотт²⁴ исследовал также добавочное сопротивление, вызванное одним атомным процентом металла A , растворенного в металле B , по сравнению с сопротивлением, вызванным растворением одного атомного процента B в A . Он нашел, что при некоторых условиях эти сопротивления должны быть приблизительно равны.

В. Неупорядоченные твердые растворы

В этой статье мы рассмотрим только проводимость простых однородных фаз. (Многие сплавы состоят из простой механической смеси двух фаз; в этом случае проводимость приблизительно равна среднему значению из проводимостей отдельных фаз.) Рассмотрим сперва случай неупорядоченного сплава, в котором атомы металлов, образующих сплав, распределены беспорядочно по узлам решетки. Упо-

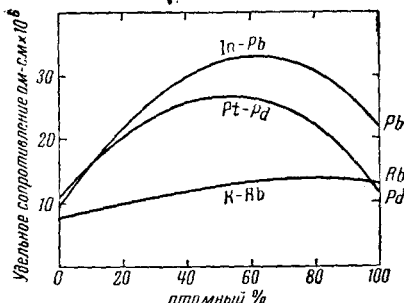


Рис. 19. Удельное сопротивление сплавов K—Rb, Pt—Pd и In—Pb как функция атомной концентрации

$T = 25^\circ \text{C}$ для всех кривых. Данные по International Critical Tables

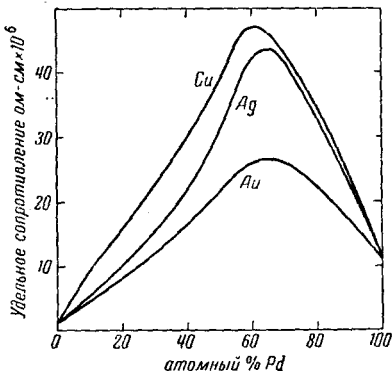


Рис. 20. Удельное сопротивление сплавов Cu—Pd, Ag—Pd и Au—Pd как функция атомного процента Pd. Cu—Pd и Ag—Pd по Свенсону (Ann. Physik, 14, 699, 1932). Au—Pd по Гайбелю (International Critical Tables)

рядоченные сплавы будут рассмотрены в следующем параграфе. Сопротивление сплава может быть выражено в виде суммы двух членов

$$R = R_0 + R_T. \quad (36)$$

R_T — член, зависящий от температуры, — вызывается тепловым движением атомов. Он подобен сопротивлению чистого металла. R_0 — сопротивление при абсолютном нуле. Оно вызывается нарушением периодичности решетки из-за беспорядочного распределения атомов, образующих сплав.

Теория сопротивления бинарных смесей на основе теории Блоха была дана Нордгеймом. Он нашел, что сопротивление R_0 пропорционально $x(1-x)$, где x — концентрация атомов A, а $1-x$ — атомов B. График R_0 как функции концентрации x имеет хорошо известный вид колоколообразной кривой с максимумом при концентрации в 50%. Как мы видели (рис. 4), это есть как раз тот тип кривой, который был найден экспериментально для сплавов Ag—Au. Подобные же кривые были найдены для других бинарных сплавов, металлические компоненты которых взаимно растворяются во всех пропорциях и которые существуют в одной фазе, например, K—Rb; Pt—Pd; In—Pb (рис. 19). Несколько отличный тип кривой получен для сплавов благородных металлов с переходными металлами, как показано на рис. 20 для случая сплавов Cu, Ag и Au с Pd. Макси-

мум сопротивления смещается в сторону больших концентраций Pd. Объяснение, данное Моттом, кратко заключается в следующем. Как мы уже упоминали, относительно высокое сопротивление переходных металлов, в том числе и Pd, вызывается наличием незаполненного

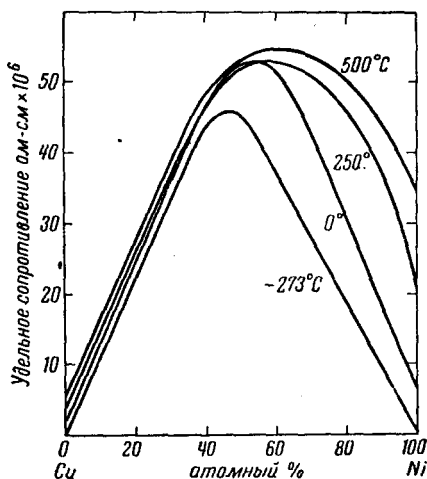


Рис. 21. Удельное сопротивление сплавов Cu — Ni; при 0, 250 и 500°C — по Свенсону (Ann. Physik, **25**, 263, 1936); при -273°C — по Крупковскому и де-Гаазу (Comm. Leiden, N **194**, 1, 1928)

d -слоя, что делает возможным переходы из s -полосы электронов, несущих ток. В рассматриваемых сплавах d -полоса не заполнена для всех концентраций Pd выше 40%. Аномально высокие значения сопротивлений сплавов выше этой концентрации вызваны $s-d$ -переходами.

На рис. 21 изображен ход сопротивления сплавов Cu — Ni при различных температурах по измерениям Свенсона. Эти сплавы ферромагнитны для концентрации Ni выше 40 атомных процентов. Константан с примерным составом CuNi принадлежит к этому типу сплавов. Свенсон пытался выразить результаты своих опытов в виде суммы трех членов: 1) R_T — сопротивление, вызванное тепловым движением; 2) R_0 — сопротивление, вызванное беспорядочным распределением различных типов атомов, и 3) R_F — ферромагнитная часть сопротивления, которая является функцией намагничивания. Качественное теоретическое рассмотрение этого вопроса было дано Моттом^{20,а}.

и де-Гаазу (Comm. Leiden, N **194**, 1, 1928)

С. Упорядочивающиеся сплавы²⁵

На рис. 5 была изображена кривая сопротивления сплавов Cu — Au в зависимости от концентрации. Закаленные сплавы дают простую колоколообразную кривую, подобную кривой для сплавов серебро-золото. Если сплавы отжечь при температуре ниже 400°, то сопротивление резко падает вблизи составов CuAu и Cu₃Au. На основе химических и электрических измерений Тамманном было показано, что атомы при этих концентрациях принимают более или менее правильное расположение. Упорядоченная структура позднее была доказана для Cu₃Au Иогансоном и Линде²⁶ с помощью анализа «сверхструктурных» линий на рентгенограммах. После этого было обнаружено много других упорядоченных сплавов. Измерение сопротивления играет важную роль при обнаружении и исследовании этих сплавов, дополняя данные рентгеноанализа и теплоемкостей. Сплавы медь-золото изучены наиболее подробно, чем какая-либо другая система, поэтому мы ограничимся рассмотрением сплава Cu₃Au как типичного примера.

Гранецентрированную решетку системы медь — золото можно рассматривать как наложение четырех, взаимно проникающих простых кубических решеток. При высоких температурах атомы распределяются по узлам решетки беспорядочно. Но примерно ниже 400° атомы золота сплава Cu_3Au стремятся расположиться в одной из этих простых кубических решеток, образуя упорядоченную структуру. При составе CuAu ниже некоторой критической температуры атомы меди и золота распределяются чередующимися плоскостями. Расстояние между этими плоскостями меняется, и кубическая структура переходит в тетрагональную.

Равновесная степень порядка зависит от температуры. Распределение выше критической температуры, T_c беспорядочно. Упорядочение начинает непрерывно расти с падением температуры ниже критической. Было предложено много определений степени порядка в кристалле, наилучшим из них является определение Брэгга и Вильямса²⁷. Обозначим два типа атомов в сплаве через A и B . При совершенном порядке атомы A занимают подрешетку; положения в этой решетке называем α -положениями. Точно так же атомы B будут занимать β -положения. Пусть в частично упорядоченном кристалле вероятность того, что атом A займет α -положение, равна p_A . И пусть, наконец, r_A — значение p_A при полностью неупорядоченном распределении (т. е. r_A равняется $\frac{1}{4}$ для Cu_3Au , если A относится к золоту). Степень порядка (дальнего) определим как

$$S = \frac{p_A - r_A}{1 - r_A}. \quad (37)$$

$S = 1$ при полном порядке и $S = 0$ в неупорядоченном сплаве. Это определение подверглось критике, так как в нем не учитывается порядок между соседями, который также может существовать. Попытки учесть ближний порядок были сделаны Бете²⁸, Пайерлсом²⁹, Кирквудом³⁰ и др. Вполне подходящего определения порядка при рассмотрении измерений сопротивления пока еще нет. По всей вероятности степень порядка связана с двумя критическими расстояниями в металле: электронной длиной волны ($\sim 10 \text{ \AA}$) и средней длиной свободного пробега ($\sim 100 \text{ \AA}$).

Теоретические кривые Брэгга и Вильямса и Пайерлса, дающие степень порядка S как функцию температуры для сплава типа A_3B , приведены на рис. 22. Степень дальнего порядка изменяется скачком

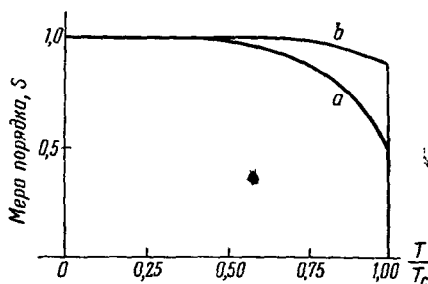


Рис. 22. Теоретические кривые дальнего порядка S как функции $\frac{T}{T_c}$ для сплава типа A_3B

a — по Брэггу и Вильямсу, b — по Пайерлсу (для пространственно-центрированной кубической решетки)

при критической температуре, и поэтому имеет место теплота перехода. Это не похоже на поведение сплавов типа AB , для которых нет теплоты перехода, а степень порядка, начиная от нуля в точке перехода, растет непрерывно при падении температуры.

На рис. 23 приведены кривые температурной зависимости сопротивления для Cu_3Au по наблюдениям Сайкса и Эванса³¹. Кривая a относится к равновесному состоянию, которое получается после продолжительного отжига. Для кривой b скорость охлаждения равна 30° в час. Кривая c получена экстраполяцией полученных данных для температур выше критической для сплава, закаленного от 450° , и представляет собой кривую сопротивления для полностью неупорядоченного сплава. Благодаря

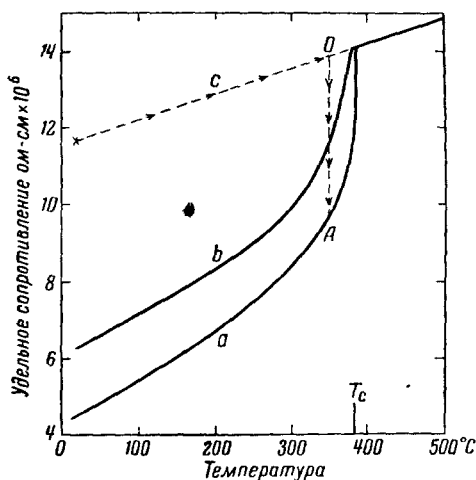


Рис. 23. Удельное сопротивление как функция температуры для Cu_3Au

a — закаленный сплав; b — охлажденный со скоростью $30^\circ C/час$; c — медленное охлаждение с равновесием выше $350^\circ C$. Ветвь OA разбирается в тексте. Данные по Сайксу и Эвансу³¹

относительно небольшой скорости, с которой различные атомы кристалла меняют места, скорость приближения к равновесной конфигурации мала, за исключением температур, близких к точке перехода. При комнатных температурах скорость так мала, что сплав может сколь угодно долго находиться в метастабильном состоянии. Измерения сопротивления, как функции температуры для различных скоростей охлаждения или нагрева, очень полезны для определения скоростей приближения к равновесию.

К сожалению, измерения сопротивления нельзя использовать для точных количественных определений, так как со-

противление нельзя просто связать со степенью порядка. Согласно общей теории, рассмотренной выше, мы должны ожидать, что сопротивление равно сумме двух членов: члена, зависящего от температуры R_T , который обусловлен тепловым движением атомов, и второго члена R_0 , представляющего собой сопротивление из-за беспорядочного распределения атомов. R_0 зависит от температуры косвенно, через зависимость от степени порядка. Ради упрощения Брэгг и Вильямс предположили, что второй член является линейной функцией степени порядка S и исчезает для полного порядка. Как можно видеть из сравнения рис. 22 и 23, имеются некоторые оправдания для такого выбора зависимости R_0 от S . Этот вопрос был рассмотрен теоретически Мутто³², который распространил нордгеймовскую трактовку неупорядоченных сплавов на случай упорядочивающихся. Он нашел квадратичную зависимость R_0 от S . Однако, он не учитывал влияния порядка на ближних расстояниях, которое может иметь место.

В ряде очень интересных работ Сайкс и Джонс³³ исследовали образование зародышей упорядочения и их влияние на сопротивление Cu_3Au . Закаленный сплав быстро нагревался до 350° и сопротивление поднималось до точки O (рис. 23), соответствующей неупорядоченному сплаву. Упорядочение не успевало установиться. Если сплав выдерживался при этой температуре, то сопротивление непрерывно падало вдоль линии OA , пока, наконец, не достигало своего равновесного значения. В каждом кристалле атомы золота могут распределяться по одной из четырех простых кубических решеток, которые образуют гранецентрированную структуру. Зародыши упорядочения могут возникнуть в любой из них совершенно случайно и расти до тех пор, пока они не встретятся друг с другом. Поэтому кристалл будет состоять из большого числа малых областей, в каждой из которых структура упорядочена, но имеются скачки в фазе на границах. Некоторые из этих областей будут постепенно расти за счет своих соседей, увеличивая таким образом свои размеры. Если такой рост происходит, то сопротивление падает. Средние размеры зародышей в различных стадиях этого процесса Сайкс и Джонс определяли по ширине сверхструктурных линий на рентгенограммах. Бралась различные времена отжига, соответствующие примерно одинаковым изменениям сопротивления, а потом эти сплавы закалялись в воде. Таким образом, получался целый ряд метастабильных состояний, соответствующих различным стадиям роста зародышей, которые и использовались для изучения сопротивления и его зависимости от размеров зародышей.

На рис. 24 дан ход сопротивления как функции кажущихся размеров зародыша для трех различных температур отжига, полученный Джонсом и Сайксом. Истинные размеры зародышей составляют примерно половину кажущихся ϵ , определенных рентгенографическими методами. Различие между тремя кривыми вызвано различием степени порядка в отдельных зародышах при различных температурах отжига.

Кривые переходят в прямые линии для значений $\frac{1}{\epsilon}$, меньших 10^{-2} (ϵ в $\text{\AA}$). В этой области размеры зародышей велики по сравнению с толщиной грани, и можно считать, что сопротивление вызывается отражением электронов от грани. Принимая, что эффективное число свободных электронов на атом равно единице, Джонс и Сайкс нашли, что коэффициент отражения на границе равен

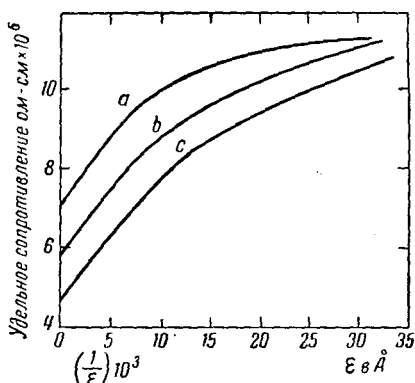


Рис. 24. Удельное сопротивление как функция кажущихся размеров зародышей

Температуры отжига: a — 376°C ; b — 346°C ; c — 298°C . Данные по Джонсу и Сайксу²³

примерно 0,1. Фактически он может быть несколько больше этого значения.

Аномалия теплоемкости в закаленном сплаве, нагретом между 100 и 200°, наблюдается задолго до заметного влияния на электрическое сопротивление. Это может объясняться очень ранней стадией образования зародышей. Вероятно, большая часть упорядочения на близких расстояниях требует сравнительно больших изменений энергии, но это происходит в столь малых объемах, что оказывает малое влияние на сопротивление.

Сопротивление упорядоченного сплава заметно изменяется при холодной обработке. На рис. 25 приведены данные Даля о влиянии пластической деформации на сопротивление сплава Cu_3Au . При достаточной деформации сопротивление отожженного сплава приближается к закаленному сплаву. При этом исчезают также сверхструктурные линии на рентгенограммах, что указывает на возвращение к беспоря-

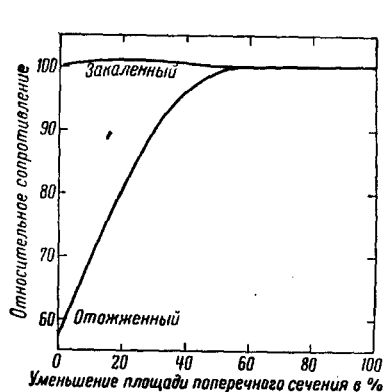


Рис. 25. Влияние пластической деформации на сопротивление сплава Cu_3Au (данные по О. Далю, Z. Metallkunde, 28, 133, 1936)

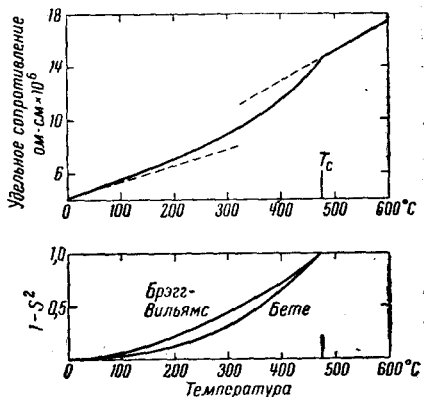


Рис. 26

Вверху — сопротивление β -фазы (51,25 атом. % Cu, 48,75 атом. % Zn) как функция температуры. Данные по В. Веббу (Phys. Rev., 55, 297, 1939). Внизу — ход $1 - S^2$, где S — степень дальнего порядка по теориям Брэгга и Вильямса и Бете

дочной структуре. Большое изменение сопротивления после холодной обработки часто рассматривают как указание (хотя и не столь достоверное) на наличие упорядочения в сплаве.

В качестве второго примера влияния порядка на сопротивление на рис. 26 приведено сопротивление β -фазы (CuZn) как функция температуры. В этом случае мы имеем дело со структурой пространственно центрированного куба; в упорядоченном состоянии атомы Cu и Zn стремятся распределиться по двум проникающим простым кубическим решеткам, которые образуют структуру. Согласно теории Мута³² сопротивление, обусловленное беспорядком, R_0 должно быть пропорционально $(1 - S^2)$, где S — степень порядка (37). Ход $(1 - S^2)$ как функции температуры согласно теориям Брэгга и Вильямса и Бете приведен на рис. 26.

D. Упрочнение сплавов при старении³⁴

Если пересыщенный сплав закалить от высокой температуры, то одна или больше фаз могут начать распадаться в твердый раствор либо при комнатной температуре, либо после отжига. Это вызывает постепенное изменение физических свойств сплава. Твердость обычно возрастает со временем, достигая максимума, после которого постепенно падает. Электрические и магнитные свойства также изменяются во время процесса закалки. Сопротивление иногда уменьшается, но часто вначале оно возрастает. Максимум сопротивления обычно наступает раньше, чем максимум твердости.

Сопротивление, конечно, зависит от распределения атомов в решетке. Беспорядочное распределение приводит к высокому сопротивлению, а конгломерат кристаллов отдельных чистых металлов или соединений обладает сравнительно более низким сопротивлением (см. рис. 3 и 4). Поэтому можно ожидать, что сопротивление уменьшается при выделении металла из твердого раствора. Однако, как указал Мотт³⁵, беспорядочное распределение может быть не единственной причиной, приводящей к наивысшему сопротивлению. Если атомы распределены в очень маленьких объемчиках, средние размеры которых порядка длины волны электрона ($\sim 10 \text{ \AA}$), то они могут сильнее рассеивать волны, чем объемы больших или меньших размеров. Поэтому максимум сопротивления может соответствовать очень ранней стадии распада.

VIII. ЗАКОН ВИДЕМАНА-ФРАНЦА

В нашу задачу не входит рассматривать теплопроводность или такие явления, как термоэлектричество и различные гальвано- и термомагнитные эффекты в металлах, хотя они очень тесно связаны с исследуемой здесь электропроводностью. Однако, мы сделаем некоторые замечания относительно закона Видемана-Франца. Как хорошо известно, в металле тепло может переноситься либо электронами проводимости, либо самой решеткой с помощью тепловых колебаний. В непроводящих кристаллах существенным является второй способ теплопроводности. Наоборот, в металлах доминирующую роль в теплопроводности играют электроны проводимости.

Закон Видемана-Франца можно вывести из совершенно общих предположений на основе теории Блоха. Он гласит, что отношение теплопроводности K к электропроводности σ равно

$$\frac{K}{\sigma} = \frac{\pi^2}{3} \frac{k^2}{e^2} T.$$

Численный фактор несколько больше, чем полученный в теории Друде ($\frac{\pi^2}{3}$ вместо 3), и лучше согласуется с экспериментальными значениями. При выводе закона принимаются во внимание только электроны проводимости, теплопроводностью решетки пренебрегают. Это законно при сопротивлении, обусловленном беспорядком (в сплавах) или

тепловым движением атомов, но в этом последнем случае только для температур выше дебаевской характеристической. Кроме того, предполагается, что kT мало по сравнению с полосой проводимости; поэтому, например, в случае переходных металлов при высоких температурах можно ожидать отклонений.

IX. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Этот краткий обзор не претендует на полноту. Мы хотели лишь дать наглядные примеры некоторых проблем, связанных с проводимостью электрического тока в металлах и сплавах, и, насколько это было возможно, установить между ними связь на основе теории Блоха. Наряду с этим ряд вопросов остался незатронутым: 1) зависимость сопротивления от кристаллографических направлений, 2) сопротивление жидких металлов, 3) эффект полиморфных превращений, 4) влияние внешнего магнитного поля на сопротивление, 5) температурный коэффициент сопротивления сплавов, 6) структурно-чувствительные свойства, подобные эффекту холодной обработки, и 7) сопротивление тонких пленок.

При более глубоком понимании основных причин сопротивления в металлах и сплавах измерения сопротивления смогут играть большую роль при изучении других физических свойств. Это особенно относится к проблемам, связанным с распределением различных типов атомов в сплаве. Имеется большая потребность в дальнейших экспериментальных и теоретических исследованиях, и если эта статья будет служить некоторым стимулом для дальнейшей активности в этом направлении, то цель, преследуемая автором, будет достигнута.

Прежде чем закончить, имеет смысл указать некоторые явления, для которых теория Блоха не могла дать даже качественного объяснения. Наиболее известным из них является, конечно, сверхпроводимость. Вторым является открытое де-Гаазом с сотрудниками⁸⁶ наличие минимума на кривой температурной зависимости сопротивления золота при температурах жидкого гелия. При сверхнизких температурах ($< 1^\circ \text{K}$) начинается очень быстрый рост сопротивления. Кривая указывает на то, что сопротивление может стать бесконечно большим при абсолютном нуле. Положение минимума зависит от чистоты золота; минимум смещается к более низким температурам при уменьшении примесей. Объяснение этому явлению пока не дано⁸⁷. В качестве третьего примера можно указать на существование группы полупроводников с частично заполненной d -полосой⁸⁸. Мы уже упоминали (отдел, V, G), что необходимым условием для изолятора является четность числа валентных электронов на единичную ячейку. Если их число нечетно, то кристалл должен быть металлом. Вещества вроде MnO , CoO , Mn_3O_4 и т. д. выпадают из этого правила, являясь полупроводниками, а не металлами.

Теория Блоха основана на предположении, что каждый электрон движется независимо в периодическом потенциальном поле. Электростатическим взаимодействием электронов пренебрегают, если не считать того, что предполагается, что электрон движется в периодическом

потенциальном поле, создаваемом ионами и всеми остальными электронами¹⁾. Несмотря на это, теория необычайно ценна, так как с помощью простой физической картины дается объяснение (во многих случаях количественное) большому кругу явлений.

Однако, надо заметить, что в некоторых случаях может явиться необходимым выйти за рамки картины Блоха для того, чтобы объяснить явления, которые зависят в большей степени от электронного взаимодействия или от коллективного поведения большого числа электронов.

ЛИТЕРАТУРА

а) Монографии

Приводимые ниже ссылки являются лишь иллюстрацией для различных явлений, рассмотренных в статье. Полная сводка экспериментальной литературы до 1934 г. дается Мейсснером в «Handbuch der Experimentalphysik», т. XI/2. Другие источники экспериментальных данных можно найти в:

1. G. Grüneisen, Handb. d. Physik, **24**, 1933.
2. G. Borelius, Handb. d. Metallphysik, 1/1, Leipzig, 1935.
3. W. Hume-Rothery, The Metallic State, Oxford, 1931.

Следующие книги и статьи посвящены, главным образом, вопросам теории:

1. A. Sommerfeld and H. Bethe, Handb. d. Physik, **24/2**, 1933. Русский перевод: Зоммерфельд и Бете, Теория металлов.
2. N. F. Mott and H. Jones, Theory of the Properties of Metals and Alloys, Oxford, 1936.
3. A. H. Wilson, Theory of Metals, Cambridge, 1936.
4. H. Fröhlich, Elektronentheorie der Metalle, Berlin, 1936.
5. A. H. Wilson, Semi-Conductors and Metals, Cambridge, 1939.
6. Нордгейм, Успехи физич. наук, **15**, 570, 675, 779, 939, 1935. См. также очень хороший обзор по теории электропроводности металлов Л. Ландау и А. Компанеец, Электропроводность металлов, ОНТИ, Харьков, 1935.

б) Журнальные статьи

1. R. D. Tolman and T. D. Stewart, Phys. Rev., **8**, 97, 1916; **9**, 164, 1917.
2. Дарвином было показано, что эксперимент должен дать значение e/m для свободного электрона; «эффективная» масса не вводится. G. G. Darwin, Proc. Roy. Soc., A **154**, 61, 1936.
3. E. Grüneisen, Verh. d. D. Phys. Ges., **15**, 186, 1913; Leipziger Vorträge, **46**, 1930; Ann. Physik, **16**, 530, 1933.
4. P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad., **72**, 157, 1938.
5. P. Drude, Ann. Physik, **1**, 566, 1900; **3**, 370, 869, 1900; **7**, 687, 1902; **14**, 936, 1904. H. A. Lorentz, Elektronentheorie der Metalle, Leipzig, 1909.
6. Теория резюмирована в недавно вышедшей книге: E. H. Hall, A Dual Theory of Conduction in Metals, Cambridge, 1938.
7. F. Seitz and R. P. Johnson, J. Appl. Physics, **8**, 84, 186, 246, 1937. Русск. перевод см. Успехи физич. наук, **23**, 89, 293, 1940.
8. См. Mott and Jones, l. c., p. 96.
9. F. Bloch, Z. Physik, **59**, 208, 1930. См. также Grüneisen, ссылка 3. Простой вывод был дан F. Sauter, Naturwiss., **7**, 109, 1930.

¹⁾ Метод самосогласованного поля. *Примеч. переводчика.*

10. W. J. de Haas and G. J. Van den Berg, K. Onnes Lab. Leiden Comm. №№ 241—251, Suppt. № 82 A, 1936, измеряли удельные сопротивления ряда металлов при температурах от 20° К до 1° К. Результаты могут быть выражены формулой CT^b , где b обычно изменяется от 4 до 5 и только для Pt $b=2$.
 11. W. G. Baber, Proc. Roy. Soc., A 158, 383, 1937.
 12. См., например, J. K. Roberts, Heat and Thermodynamics, p. 437, Blackie, 1933.
 13. N. H. Frank, Phys. Rev., 47, 282, 1935.
 14. J. Bardeen, J. Chem. Phys., 6, 369, 1938.
 15. N. F. Mott, Proc. Phys. Soc. Lond., 46, 680, 1934; Proc. Roy. Soc., A 153, 699, 1936. См. также теоретич. дискуссию A. H. Wilson, Proc. Roy. Soc., A 167, 580, 1938.
 16. Цитированный уже Mott and Jones, p. 265.
 17. M. F. Manning and H. M. Krutter, Phys. Rev., 51, 761, 1937.
 18. J. Bardeen, Phys. Rev., 52, 688, 1937. Аналогичные вычисления были сделаны E. L. Peterson and L. W. Nordheim, Phys. Rev., 51, 355, 1937.
 19. W. Gerlach, Z. Physik, 59, 847, 1930.
 20. a) N. F. Mott, Proc. Roy. Soc., A 153, 699, 1936; b) A 156, 368, 1936. См. также A. H. Wilson, ссылка 15.
 21. A. L. Norbury, Trans. Farad. Soc., 16, 570, 1921.
 22. J. O. Linde, Ann. Physik, 10, 52, 1931; 14, 353, 1932; 15, 219, 1932.
 23. N. F. Mott, Proc. Camb. Phil. Soc., 32, 281, 1936.
 24. N. F. Mott, Proc. Phys. Soc. Lond., 46, 680, 1934; см. также ссылку 22.
 25. Общий обзор данного вопроса см. у F. C. Nix and W. Shockley, Rev. Mod. Phys., 10, 1, 1938. (Русск. перевод см. Успехи физич. наук, 20, 536, 1938.) См. также G. Borelius, Proc. Phys. Soc., 49E, 77, 1937.
 26. C. H. Johansson and J. O. Linde, Ann. Physik, 78, 439, 1925.
 27. W. L. Bragg and E. J. Williams, Proc. Roy. Soc., A 145, 699, 1934; A 151, 540, 1935.
 28. H. A. Bethe, Proc. Roy. Soc., A 150, 552, 1935.
 29. R. Peierls, Proc. Roy. Soc., A 154, 207, 1936.
 30. J. G. Kirkwood, J. Chem. Phys., 6, 70, 1938.
 31. C. Sykes and H. Evans, J. Inst. Metals, 58, 255, 1936.
 32. T. Muto, Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res., 30, 99, 1936; 31, 153, 1937.
 33. C. Sykes and F. W. Jones, Proc. Roy. Soc., A 157, 213, 1936; A 166, 376, 1938.
 34. Краткий обзор данного вопроса см. у C. H. Desch, Proc. Phys. Soc. Lond., 49E, 103, 1937.
 35. Обсуждение производится по статье M. L. V. Gayler, J. Inst. Metals, 60, 55, 1937.
 36. W. J. de Haas, H. B. Casimir and G. J. Van den Berg, Physica, 5, 225, 1938. Здесь можно найти ссылки на более ранние работы.
 37. С. В. Вонсовский, ЖЭТФ, 9, 154, 1939; Journ. Phys. USSR, 2, 113, 1940.
 38. J. H. de Boer and E. J. W. Berwey, Proc. Phys. Soc. Lond., 49E, 59, 1937.
-