

Московский физико-технический институт
Кафедра общей физики

Лекция 5

КИНЕТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ
В ТВЁРДЫХ ТЕЛАХ И МЕТАЛЛАХ.

заметки к лекциям по общей физике

В.Н.Глазков

Москва

2022

В данном пособии представлены материалы к лекции по теме «Кинетические и электрические явления в твёрдых телах и металлах» из курса «Квантовая макрофизика», преподаваемого на кафедре общей физики МФТИ.

Пособие не претендует на полноту изложения материала и в основном является авторскими заметками к лекциям, оно содержит основные сведения по этой теме курса. Для подробного изучения тем студентам рекомендуется обратиться к классическому курсу Ч.Киттеля «Введение в физику твёрдого тела» [1] и другим источникам.

Основной материал по этой теме содержится в главах 6 и 7 книги Киттеля [1]. Вопросы проводимости и различных процессов рассеяния для электронов подробно разобраны в главах 3 и 4 книги Абрикосова [2], скин-эффект — в главе 7 этой же книги. Обсуждение некоторых экспериментальных результатов и методов измерения теплопроводности имеется в главе 3 книги Побела [3].

Символом † отмечены необязательные разделы.

Основные понятия этой лекции:

1. Длина пробега фононов и электронов в твёрдом теле.
2. Процессы переброса.
3. Фононная теплопроводность.
4. Электронная теплопроводность и электропроводность металлов, закон Видемана-Франца.

Оглавление

Теплопроводность газа (напоминание).....	5
Теплопроводность фононов.....	6
Газовое приближение.....	6
Длина свободного пробега фононов.....	7
Рассеяние на примесях и границах образца.....	7
Взаимодействие фононов.....	9
Вклад взаимодействия фононов в теплопроводность кристалла. Процессы переброса..	12
Зависимость фононной теплопроводности от температуры.....	13
Вклад делокализованных электронов в теплопроводность.....	14
Модель свободных электронов.....	14
Роль различных процессов рассеяния.....	14
Отсутствие рассеяния на регулярной решётке.....	14
Рассеяние на дефектах. Экранирование поля дефекта в металле.....	15
Рассеяние на колебаниях решётки.....	16
Электрон-электронные столкновения.....	18
Зависимость электронного вклада в теплопроводность от температуры.....	18
Проводимость электронов в металле.....	20
Движение электронов в кристалле под действием электрического поля.....	20
Проводимость в модели свободных электронов. Модель Друде-Лоренца.....	22
Различные процессы релаксации и их влияние на электропроводность.....	24
Рассеяние на примесях.....	24
Рассеяние на магнитных примесях (эффект Кондо).....	24
Рассеяние на фононах.....	25
Роль процессов переброса в электрон-фононном рассеянии при низких температурах.	26
Электрон-электронное рассеяние.....	27
Зависимость проводимости от температуры и характерные порядки величины. Правило	
Матиссена, закон Блоха-Грюнайзена.....	27
Закон Видемана-Франца.....	30
Распространение высокочастотного поля в металле. Скин-эффект. †.....	32
Применение кинетического уравнения к решению задач тепло и электропроводности. †.....	33
Кинетическое уравнение и теплопроводность газа.....	34
Теплопроводность электронного газа.....	36
Проводимость.....	37
Закон Видемана-Франца.....	38

Список литературы

- 1: Ч.Киттель, Введение в физику твёрдого тела.,
- 2: А.А.Абрикосов, Основы теории металлов, 2010
- 3: Frank Pobell, Matter and Methods at Low Temperatures, 2007
- 4: Dislocation , <https://en.wikipedia.org/wiki/Dislocation>
- 5: T. Ruf , R.W. Henn, M. Asen-Palmer, E. Gmelin, M.Cardona, H.-J. Pohl, G.G. Devyatych, P.G. Sennikov, Thermal conductivity of isotopically enriched silicon, Solid State Communications, 115, 243(2000)
- 5: А.И.Морозов, ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА Электроны в кристалле. Металлы. Полупроводники. Диэлектрики. Магнетики. Сверхпроводники., 2008
- 6: L.A.Hall, NBS Technical Note 365: Survey of Electrical Resistivity Measurements on 16 Pure Metals in the Temperature Range 0 to 273K, 1968

- 7: O. J. Bressan, A. E. Ridner and F. de la Cruz , T5 law and Matthiessen's rule, Journal of Physics
F: Metal Physics, 5, 481(1975)
- 8: J.G.Hust, L.L.Sparks, Lorenz Ratios of Technically Important Metals and Alloys, 1973

Теплопроводность газа (напоминание).

Напомним несколько известных из курса термодинамики и молекулярной физики определений.

Явление теплопроводности среды заключается в переносе тепловой энергии от её более горячих участков к более холодным. В установившемся режиме в среде устанавливается некоторый градиент температуры и поток тепла оказывается связан с этим градиентом $\vec{q} = -\kappa \vec{\nabla} T$, где коэффициент κ называется коэффициентом теплопроводности. В интегральном виде для небольшого перепада температур и для одномерной задачи (теплопередачи вдоль «стержня») это соотношение можно переписать в виде

$$\frac{dQ}{dt} = -\kappa \frac{S}{l} \Delta T, \text{ где } S \text{ и } l \text{ - сечение и длина «стержня».$$

В некоторых случаях, таких как теплопередача в разреженном газе (когда длина пробега ограничивается расстоянием между стенками) локальное равновесие в среде не устанавливается и про градиент температур говорить нельзя, тогда по определению коэффициентом теплопроводности называют коэффициент κ в интегральном уравнении.

Связь коэффициента теплопроводности среды с её микроскопическим устройством или другими свойствами является сложной задачей — некоторые из простых решений этой задачи мы и рассмотрим на этой лекции. Однако эта задача имеет простое и наглядное решение для обычного газа. Напомним его здесь.

Введём такие характеристики газа как время свободного пробега молекулы τ (время между столкновениями) и длина свободного пробега L . Конечно же в силу статистического характера столкновений молекул какие-то молекулы сталкиваются, пролетев меньший путь, какие-то пролетев больший. Однако масштаб длины свободного пробега¹ заведомо задаёт нам характерное расстояние, на котором за счёт столкновений происходит восстановление равновесного распределения молекул по энергиям. Соответственно, говорить об установлении градиента температур в газе можно только на масштабах, больших длины свободного пробега. Если \bar{V} — характерная скорость молекул, то по определению положим $L = \bar{V} \tau$

Пусть в газе установился градиент температур $\vec{\nabla} T$ вдоль оси X. Рассмотрим поток тепла, проходящего через небольшую площадку dS , перпендикулярную к оси X. В трёхмерном газе частицы пересекают площадку под разными углами, если V_x — это проекция скорости частицы на направление градиента температур, то за время τ до пересечения нашей площадки частица находилась в области с равновесной температурой, отличающейся

на $\Delta T = V_x \tau \frac{\partial T}{\partial x}$. Перенос тепла в направлении понижения температуры можно

представить как процесс термализации молекул газа, летящих от более горячей области в более холодную, и наоборот. Каждая молекула отдаёт или забирает при этом энергию

$\Delta E = C_V \Delta T$, где C_V — теплоёмкость на молекулу. Потoki молекул с проекцией скорости на ось X $\pm V_x$ равны $d j_+ = -d j_- = \frac{1}{S} \frac{dN}{dt} = [n(V_x) dV_x] V_x$, где $n(V_x)$

функция распределения по проекциям скорости с нормировкой на полную концентрацию

¹ Рассуждения на языке длины и времени свободного пробега наглядны, но заведомо не строгие. С точки зрения эксперимента можно, наоборот, определять среднюю длину пробега по измеренной теплопроводности. То есть, в каком-то смысле получаемые далее формулы для теплопроводности являются определением длины свободного пробега. Кроме того, как мы увидим в дальнейшем, для различных явлений существует несколько длин свободного пробега, иногда существенно отличающихся.

молекул $\int_{-\infty}^{+\infty} n(V_x) dV_x = n$.

Сводя эти рассуждения вместе и суммируя вклады всех молекул, получаем для потока тепла:

$$q_x = \sum_j j \Delta E = \int_{-\infty}^{+\infty} [n(V_x) V_x] \left[C_v V_x \tau \frac{\partial T}{\partial x} \right] dV_x = n C_v \tau \langle V_x^2 \rangle \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{1}{3} n C_v \tau \langle V^2 \rangle \frac{\partial T}{\partial x} .$$

Откуда для коэффициента теплопроводности:

$$\kappa = \frac{1}{3} n C_v \tau \langle V^2 \rangle = \frac{1}{3} n \bar{V} C_v L = \frac{1}{3} \bar{V} C^{(V)} L = \frac{1}{3} (\bar{V})^2 \tau C^{(V)} , \quad \text{где } C^{(V)} \text{ — теплоёмкость}$$

единицы объёма, $\bar{V} = \sqrt{\langle V^2 \rangle}$ – среднеквадратичная скорость молекул и длина пробега

$L = \tau \bar{V}$. Если же длина пробега становится настолько велика, что превышает размер образца, то в этих рассуждениях нужно вместо длины пробега подставить соответствующий ограничивающий размер (время пробега равно времени, за которое молекула преодолевает этот характерный размер).

Теплопроводность фононов.

Газовое приближение.

В кристалле тепловые колебания атомов кристаллической структуры могут быть представлены в виде распространяющихся по кристаллу упругих волн, которые, будучи проквантованными, могут быть описаны как газ квазичастиц — фононов. В гармоническом приближении этот газ идеальный. К этому газу применимы все рассуждения, которые мы делали для обычного газа. Такой подход к рассмотрению кинетики фононов в кристалле называют газовым приближением.

Нагрев одного конца образца в этой модели означает генерацию фононов в более горячей части образца.² Эти фононы уходят в более холодную часть образца, перенося энергию по образцу и обеспечивая таким образом процесс теплопроводности. Поэтому для коэффициента теплопроводности мы можем сразу написать $\kappa = \frac{1}{3} s C^{(V)} L$, где s – скорость звука, $C^{(V)}(T)$ — теплоёмкость фононного газа в единице объёма, $L(T)$ – длина свободного пробега фонона.

Обратим внимание, что в газовой модели в формулу для коэффициента теплопроводности входит некоторая средняя скорость частиц. Вообще говоря, скорость звука совпадает с групповой скоростью фононов только для низкочастотных акустических фононов. Поэтому в низкотемпературном пределе такая замена характерной скорости квазичастиц на скорость звука оправдана. При высоких температурах, когда заселена большая часть фононного спектра усредненная характерная скорость фононов будет порядка скорости звука и газовая модель становится приближенной. Однако в таком приближении удаётся качественно правильно описать температурную зависимость теплопроводности от температуры без учёта зависимости характерной средней скорости фононов от температуры.

Для теплоёмкости единицы объёма можно использовать известные результаты для предельных случаев: при $T \gg \Theta$ теплоёмкость единицы объёма $C^{(V)} = 3n k_B$, где n — концентрация атомов; при $T \ll \Theta$ в рамках модели Дебая, считая для простоты, что в

² Здесь фактически вводится представление о локализации фононов в пространстве, то есть вместо распространяющихся по всему кристаллу волн рассматриваются ограниченные в пространстве волновые пакеты.

примитивной элементарной ячейке содержится единственный атом, $C^{(V)} = \frac{12\pi^4}{5} n k_B \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3$.

Таким образом, остаётся разобраться как зависит от температуры длина свободного пробега фононов.

Длина свободного пробега фононов.

Рассеяние на примесях и границах образца.

Чем определяется длина свободного пробега фонона? Для процесса фононной теплопроводности важны процессы рассеяния при которых фонон существенно отклоняется в сторону от своего первоначального направления.

Во-первых, напомним, что в гармоническом приближении фононы оказываются невзаимодействующими частицами (гамильтониан с гармоническим потенциалом взаимодействия атомов точно преобразуется в гамильтониан невзаимодействующих частиц, обладающих лишь кинетической энергией). Поэтому любые процессы взаимодействия фононов друг с другом связаны с негармоничностью межатомного потенциала. Пока не будем рассматривать эти эффекты.

Тогда остаётся два возможных ограничения для длины свободного пробега. Это рассеяние фононов на примесях или дефектах кристаллической решётки и рассеяние на границах образца. Дефекты в кристалле могут быть разного типа, здесь мы ограничимся случаем точечного дефекта (например, примесной атом или вакансия вместо «регулярного» атома в этой позиции кристаллической структуры) и одномерного протяженного дефекта типа дислокации [4] (возникающего при росте кристалла обрыва кристаллографической плоскости или «закручивания» кристаллографических плоскостей, см. рисунок 1).

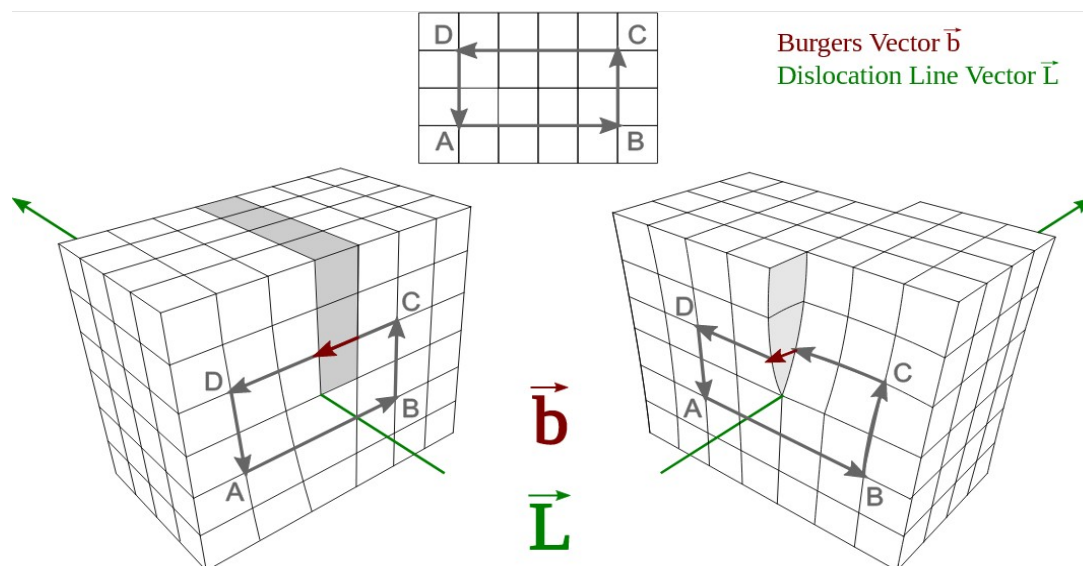


Рисунок 1: Примеры дислокаций в кристалле. Вверху: бездефектная структура. Слева: краевая дислокация. Справа: винтовая дислокация. Вектор \vec{L} отмечает линию дислокации. Вектор Бюргера \vec{b} характеризует тип дислокации, по построению вектор Бюргера равен вектору замыкающему «номинально круговой» обход по решётке (В этом примере по контуру ABCD: 4 шага вправо, 2 шага вверх, 4 шага влево, 2 шага вниз). Для бездефектной структуры вектор Бюргера равен нулю. С сайта [4].

Эти процессы оказываются обычно основными при низких температурах, когда «плотность фононного газа» мала и возбуждены только низкоэнергетические фононы с энергией $\hbar\omega \sim T \ll \Theta$ и волновыми векторами $k \sim \frac{T}{\hbar s} \ll k_{Br}$. В этих предположениях для трёхмерного кристалла $C^{(V)} \propto T^3$.

Длина пробега при рассеянии на границе от температуры не зависит и равна характерному ограничивающему размеру (например, диаметру тонкой проволоочки). Отметим, что во многих случаях реальные материалы состоят из множества кристаллитов: регулярных кристалликов небольшого размера, которые как-то разориентированы друг относительно друга. Размеры кристаллитов в различных материалах может меняться от десятков нанометров до нескольких миллиметров. Границы такого кристаллита, конечно же, препятствуют процессам переноса и будут играть роль ограничивающего размера.

При рассеянии на точечном дефекте задача о рассеянии фонона оказывается тождественна задаче о рэлеевском рассеянии света. Сечение такого рассеяния $\sigma \propto \omega^4$, соответственно длина пробега $L \simeq \frac{1}{n_{def} \sigma} \propto \frac{1}{T^4}$, так как характерная частота низкоэнергетических фононов пропорциональна температуре [3].

Для рассеяния фонона на дислокации, являющейся протяжённым одномерным дефектом, сечение рассеяния оказывается пропорционально частоте $\sigma \propto \omega$. Соответственно, длина пробега $L \propto \frac{1}{T}$ [3].

Для сложения вклада от разных процессов рассеяния заметим, что рассеяние является процессом случайным. Так как фононы движутся с одной скоростью удобно ввести частоту рассеяния (вероятность рассеяния в единицу времени) $\nu = \frac{s}{L}$. Для независимых процессов (и при малой вероятности рассеяния) частоты рассеяния складываются. Таким образом складываются обратные длины пробега и

$$L_{эфф} = \left(\frac{1}{L_{гр.}} + \frac{1}{L_{точ.}} + \frac{1}{L_{дисл.}} \right)^{-1} = (a + bT^4 + cT)^{-1}.$$

Следовательно, при самых низких температурах вклад от рассеяния на границах всегда будет основным и низкотемпературная асимптотика теплопроводности трёхмерного кристалла имеет вид $\kappa \propto T^3$. Рассеяние на дислокациях и точечных дефектах будет давать вклад в сторону понижения теплопроводности при повышении температуры, уменьшая длину свободного пробега.

Отдельно можно отметить необычный вид нерегулярности решётки большинства кристаллов, связанный с тем, что в природной смеси изотопов присутствуют химически эквивалентные атомы разной массы. Масса атома важна для колебаний решетки, поэтому беспорядок в массах атомов нарушает идеальность кристаллической решетки и препятствует распространению фононов. Этот вид беспорядка присутствует в реальных кристаллах почти всегда. Пример сравнения данных по теплопроводности в природном кремнии ($^{28}\text{Si} - 92.23\%$, $^{29}\text{Si} - 4.67\%$, $^{30}\text{Si} - 3.10\%$) и в обогащённом до 98.4% изотопом ^{28}Si кристаллах представлен на рисунке 2 [5]. Рассеяние на дефектах, связанных с изменением массы изотопа ограничивает теплопроводность в пике в 6 раз. При этом низкотемпературное поведение коэффициента теплопроводности действительно с хорошей точностью следует закону $\kappa \propto T^3$ в обоих случаях.

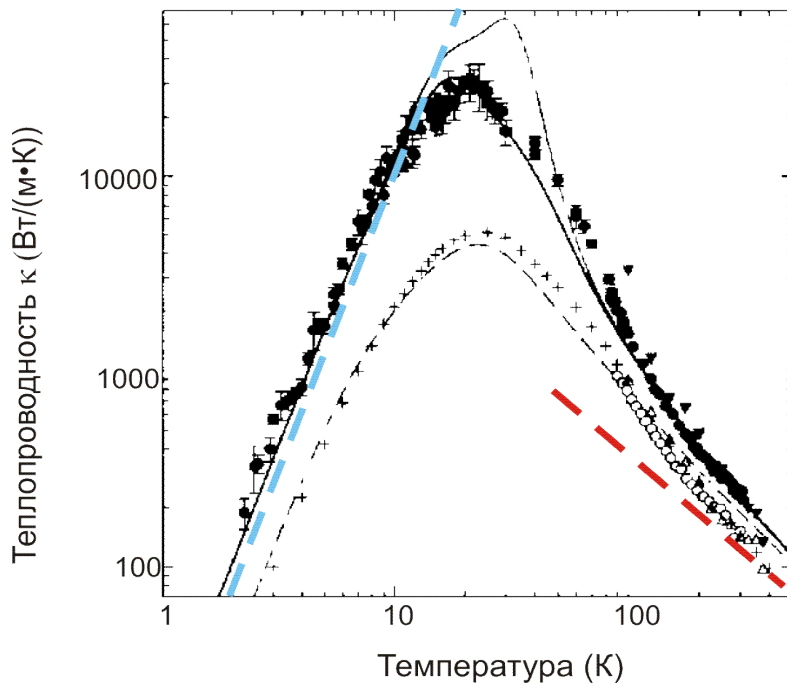


Рисунок 2: Теплопроводность природного (открытые символы и крестики) и обогащённого изотопом кремний-28 (закрашенные символы) кристаллов кремния. Пунктирные прямые показывают низкотемпературную $\kappa \propto T^3$ и высокотемпературную $\kappa \propto (1/T)$ асимптотики. На основе рисунка из работы [5].

Взаимодействие фононов.

При повышении температуры растёт количество фононов и процессы взаимодействия фононов начинают проявляться. Отметим, что наличие таких процессов *принципиально необходимо* для установления теплового равновесия (термализации фононов). В их отсутствие только упругие процессы рассеяния на дефектах не приведут к релаксации неравновесного распределения фононов по энергиям (если мы, например, каким-то образом создали избыток фононов с некоторой энергией).

Такие процессы взаимодействия связаны с негармоничностью потенциала межатомного взаимодействия $U(x) = ax^2 + bx^3 + cx^4 + \dots$, где x — расстояние между ионами, отсчитываемое от равновесного минимума потенциала (по физическому смыслу $b < 0$, что описывает ослабление взаимодействия на больших расстояниях и усиление при сближении). Негармоничность потенциала взаимодействия также проявляется в таком свойстве материалов как тепловое расширение³.

Связь ангармонизма взаимодействия ионов в решётке с взаимодействием квазичастиц

3 Считая кубический член в разложении потенциала малым и пренебрегая членами более высоких порядков можно непосредственно вычислить среднее расстояние между парой атомов с таким потенциалом взаимодействия. Качественно ответ очевиден: задача (и квантовомеханическая и классическая) о двух атомах сводится к задаче о движении тела с приведённой массой во внешнем потенциале. Тогда в гармоническом приближении $\langle x \rangle = 0$ для всех состояний, а кубический ангармонизм, «приподнимающий» один из краёв потенциальной ямы, приведёт к смещению среднего положения тела от нулевого значения. Мы рассматриваем случай достаточно высоких температур, когда возбуждено много колебаний. Тогда можно для нахождения этого среднего воспользоваться классической, а не квантовой статистикой. Для среднего

смещения имеем [1]
$$\langle x \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} x e^{-U(x)/T} dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-U(x)/T} dx}$$
. Пользуясь малостью кубического члена в физически

значимой области значений x имеем $e^{-U(x)/T} = e^{-ax^2/T} \cdot e^{-bx^3/T} = e^{-ax^2/T} (1 - bx^3/T)$. Тогда с

формально проявляется при применении подхода вторичного квантования к описанию колебаний (см. раздел «Квантовое рассмотрение задачи о колебаниях» в заметках ко второй лекции). Напомним, что в гармоническом приближении оказалось возможно строго преобразовать гамильтониан

$$\hat{H} = \sum_{j=1}^N \frac{1}{2M} \hat{p}_j^2 + \frac{C}{2} (x_{j+1} - x_j)^2 \quad \text{к виду}$$

$\hat{H} = \frac{1}{2} \hbar \sum_k \omega_k (a_k a_k^+ + a_k^+ a_k)$, где оператор a_k соответствует рождению квазичастицы (фонона) с импульсом k , а оператор a_k^+ - её уничтожению.

Применим те же преобразования операторов, учитывая кубический член в потенциальной энергии $b(x_{j+1} - x_j)^3$. При этом появится добавка к гамильтониану, записанному через операторы рождения и уничтожения частиц.

$$x_r = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k X_k e^{ikr}$$

$$\hat{V} = \sum_j b(x_{j+1} - x_j)^3 = \frac{b}{N^{3/2}} \sum_{j,k,k',k''} X_k e^{ikj} (e^{ika} - 1) X_{k'} e^{ik'j} (e^{ik'a} - 1) X_{k''} e^{ik''j} (e^{ik''a} - 1) =$$

$$= \frac{b}{N^{3/2}} \sum_{k,k',k''} \left(\sum_j e^{i(k+k'+k'')j} \right) X_k X_{k'} X_{k''} (e^{ika} - 1)(e^{ik'a} - 1)(e^{ik''a} - 1)$$

суммирование по j даст дельта-функцию $\delta(k+k'+k'')$, что приводит к условию $k+k'+k''=0$. Нас интересует только качественный вид ответа, поэтому можно записать $\hat{V} = \sum_{k,k'} A(k,k') X_k X_{k'} X_{-(k+k')}$, где $A(k,k')$ — некоторая функция.

Переход к операторам рождения-уничтожения фононов давался преобразованием

$$a_k^+ = \frac{1}{\sqrt{2\hbar M \omega_k}} (M \omega_k X_{-k} - iP_k)$$

$$a_k = \frac{1}{\sqrt{2\hbar M \omega_k}} (M \omega_k X_k + iP_{-k})$$

откуда $(a_k + a_{-k}^+) = \sqrt{\frac{2M\omega_k}{\hbar}} X_k$ и

$$\hat{V} = \sum_{k,k'} B(k,k') (a_k + a_{-k}^+) (a_{k'} + a_{-k'}^+) (a_{-(k+k')} + a_{k+k'}^+)$$
, где $B(k,k')$ — некоторая функция.

линейной по b точностью $\langle x \rangle = -\frac{b}{T} \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} x^4 e^{-ax^2/T} dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2/T} dx} = -\frac{bT}{a^2} \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} y^4 e^{-y^2} dy}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-y^2} dy} = -\frac{3bT}{4a^2}$. Таким

образом, среднее расстояние между атомами растёт ($b < 0$) линейно с температурой. Подчеркнём, что этот результат классический, он соответствует случаю больших температур. При $T \rightarrow 0$ коэффициент теплового расширения обращается в ноль.

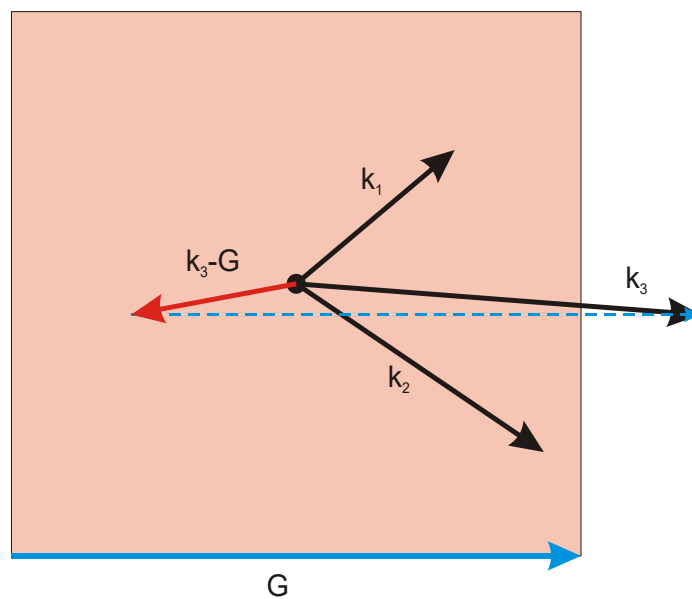
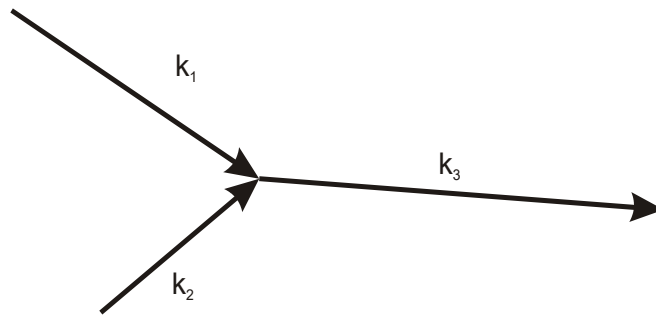


Рисунок 3: Сверху: схематическое изображение процесса слияния двух фононов. Внизу: тот же процесс с волновыми векторами, отложенными из центра первой зоны Бриллюэна (схематически показана квадратом с красной заливкой). Волновой вектор результирующего фонона выходит из первой зоны Бриллюэна и после трансляции на вектор обратной решётки оказывается, что результирующий фонон движется в обратном направлении.

Раскрытие скобок даст два слагаемых в виде произведения троек операторов рождения или уничтожения и несколько слагаемых вида «два оператора рождения — один оператор уничтожения» и «один оператор рождения — два оператора уничтожения». Первые два варианта нарушают закон сохранения энергии и при строгом суммировании их коэффициенты занулятся. А вот «смешанные» произведения операторов рождения и уничтожения соответствуют тому, что либо одна частица распадается на две, либо две частицы превращаются в одну (рисунок 3). При этом этот процесс превращения должен подчиняться закону сохранения квазиимпульса (полученному нами явно для таких процессов) и закону сохранения энергии. Сечение этого процесса, как видно из наших вычислений, определяется некоторой функцией потенциала взаимодействия атомов и может являться анизотропной функцией.

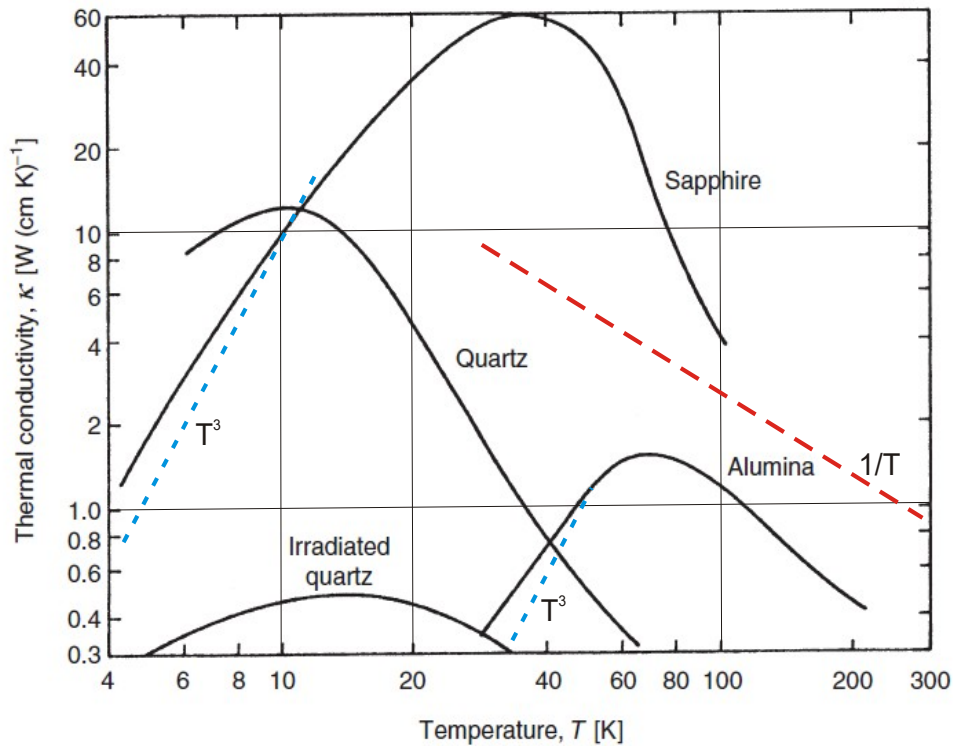


Рисунок 4: Зависимость теплопроводности от температуры для некоторых веществ. Пунктиром показаны низкотемпературная и высокотемпературная асимптотики. На основе рисунка из [3].

Преобразование частоты фононов (генерация фононов высокой частоты при слиянии двух низкочастотных пучков) наблюдалось, в частности, в опытах по взаимодействию ультразвуковых волн, описанных в книге Киттеля [1].

Отметим без подробного рассмотрения, что рассмотрение следующих ангармонических слагаемых приведёт к возникновению поправок ко вторично квантованному гамильтониану, соответствующих взаимодействию и взаимопревращению большего количества квазичастиц.

Вклад взаимодействия фононов в теплопроводность кристалла. Процессы переброса.

Мы показали выше, что учёт ангармонизма взаимодействия атомов в кристалле приводит к появлению взаимодействия фононов. Первыми из таких процессов является слияние двух фононов в один $\vec{K}_1 + \vec{K}_2 = \vec{K}_3$ либо обратный процесс распада (рисунок 3). Однако, является не очевидным, что такие процессы могут дать вклад в ограничение теплопроводности. Действительно, так как при этом сохраняется энергия и квазиимпульс, то получившийся в результате слияния двух фононов фонон несёт ту же энергию в, казалось бы, том же направлении.

Это утверждение, однако, не верно. Направление переноса энергии определяется групповой скоростью фонона $\vec{V}_{gp}(\vec{K}) = \frac{\partial \epsilon}{\partial \vec{p}} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \epsilon}{\partial \vec{k}}$, а эта функция периодична в k-пространстве. Это удобно представить себе следующим образом. У фононов в кристалле имеется не импульс, а квазиимпульс, определённый с точностью до вектора обратной решётки \vec{G} . Как мы показали на первой лекции, именно в первой зоне Бриллюэна содержатся все физически различимые колебания. Поэтому, если волновой вектор \vec{K}_3 фонона, образовавшегося при

слиянии, выйдет за пределы первой зоны Бриллюэна, мы должны его оттранслировать в первую зону Бриллюэна. При этом может оказаться, что этот фонон распространяется⁴ в направлении, противоположном исходному (рисунок 3). То есть, в результате «переброса» на вектор обратной решётки изменится направление переноса энергии и, следовательно, такие процессы, называемые процессами переброса, дадут вклад в ограничение теплопроводности кристалла.

В одномерном случае для такого процесса необходимо, чтобы волновой вектор хотя бы одного фонона был больше половины от бриллюэновского⁵. Для наличия заметного числа таких высокоэнергетических фононов необходимо, чтобы температура была достаточно высокой (порядка дебаевской и выше⁶). Таким образом, при низких температурах этот механизм оказывается полностью выключен.

При высоких температурах активированы все колебательные степени свободы, теплоёмкость кристалла перестаёт зависеть от температуры. Сечение взаимодействия фононов друг с другом определяется видом ангармонизма и от температуры не зависит (но может зависеть от направления распространения фононов). Поэтому зависимость длины пробега от температуры определяется только концентрацией фононов.

При высоких температурах заселены все фононные состояния, плотность состояний в дебаевской модели имеет максимум на дебаевской частоте, поэтому большая часть фононов имеет энергию порядка дебаевской. Так как полная энергия тепловых колебаний в высокотемпературном пределе $E=3NT$ и эта энергия есть суммарная энергия всех фононов, а характерная энергия фонона от температуры не зависит, то количество и концентрация фононов пропорциональны температуре. Таким образом $L=\frac{1}{n\sigma}\propto\frac{1}{T}$ и

$$\kappa=\frac{1}{3}sc^{(v)}L\propto\frac{1}{T}.$$

Зависимость фононной теплопроводности от температуры.

Сведём вместе полученные результаты. При низких $T\ll\Theta$ температурах фононная теплопроводность растёт с ростом температуры $\kappa\propto T^3$ (для трёхмерных кристаллов), при высоких температурах $T\geq\Theta$ фононная теплопроводность уменьшается с ростом температуры $\kappa\propto\frac{1}{T}$. При промежуточных температурах в фононной теплопроводности имеется максимум. Положение этого максимума определяется качеством кристалла, а для очень совершенных кристаллов — его размерами.

Примеры зависимости теплопроводности некоторых веществ от температуры показаны на рисунках 2 и 4. Обратите внимание, что при облучении кварца, приводящем к созданию дополнительных структурных дефектов, теплопроводность существенно уменьшается.

4 Здесь для иллюстрации понятия процессов переброса неявно использовано предположение, что в первой зоне Бриллюэна закон дисперсии фононов устроен «монотонно» - энергия фононов всё время растёт при удалении от центра зоны Бриллюэна в произвольном направлении вплоть до границы зоны. В реальных кристаллах это не всегда справедливо, но для нашего качественного рассмотрения такие тонкие детали не существенны.

5 В трёхмерном случае эти соображения качественно сохраняются, но с учётом возможно сложного устройства обратной решётки могут возникать геометрические поправки к этому условию.

6 За исключением случаев экзотической геометрии элементарной ячейки с существенно различающимися длинами векторов элементарной трансляции бриллюэновский и дебаевский волновые вектора близки по величине.

Вклад делокализованных электронов в теплопроводность.

Модель свободных электронов.

Так как электронный газ обладает теплоёмкостью, он также будет давать вклад в процессы переноса тепла в металле. Самым грубым приближением является модель свободных электронов, не учитывающая взаимодействие электронов с потенциалом кристаллической решётки. В этой модели оказываются прямо применимы все рассуждения для теплопроводности газа и $\kappa = \frac{1}{3} v_F^2 \tau C^{(V)}$, где v_F – фермиевская скорость. При этом так как в процессах переноса в вырожденном ферми-газе тепла участвуют только электроны вблизи ферми-поверхности, использование фермиевской скорости в качестве характерной скорости частиц оказывается строго оправданным.

Теплоёмкость вырожденного ферми-газа в металле при всех интересующих нас температурах

$$C \propto T \quad (\text{напомним, что } C = \frac{\pi^2}{2} n_e k_B \frac{T}{T_F} = \frac{\pi^2}{2} n_e k_B^2 \frac{T}{E_F}, \text{ где } n_e \text{ концентрация электронов}).$$

Таким образом, $\kappa = \frac{\pi^2}{6} v_F^2 \tau n_e k_B^2 \frac{T}{E_F} = \frac{\pi^2}{3} \frac{n_e \tau}{m} k_B^2 T$. Остаётся только оценить зависимость времени свободного пробега от температуры.

Дополнительно оговоримся, что для явлений переноса (теплопроводность и проводимость) невозможно рассматривать электрон как дебройлевскую или блоховскую волну с определённым импульсом (волновым вектором), полностью делокализованную в пространстве. Наоборот, необходимо рассматривать локализованные частицы, которые переносят энергию или заряд. Для введения такой локализации можно, аналогично тому как это делалось в оптике, рассматривать электрон как волновой пакет. Скорость движения волнового пакета есть, как известно, групповая скорость волны $\vec{v}_{gp} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial \vec{p}} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \vec{k}}$, где

$\varepsilon(\vec{k})$ - закон дисперсии для электронов. Под фермиевской скоростью мы по определению понимаем $\vec{v}_F = \left. \frac{\partial \varepsilon}{\partial \vec{p}} \right|_{\varepsilon = E_F}$, то есть именно групповую скорость на поверхности Ферми.

Скорость Ферми может быть выражена через фермиевский импульс и динамическую эффективную массу $\vec{v}_F = \vec{p}_F / m^*$.

Роль различных процессов рассеяния.

Отсутствие рассеяния на регулярной решётке.

Учёт взаимодействия электронов с регулярной решёткой приводит к возникновению зонной структуры. Напомним, однако, что блоховская волновая функция электрона в периодическом потенциале — незатухающая. То есть, если энергия и квазиимпульс электрона удовлетворяют закону дисперсии, то такой электрон распространяется свободно по кристаллу. В регулярной решётке, таким образом, электрон, даже с учётом взаимодействия с ионным остовом, рассеиваться не будет.

Мы знаем из квантовой механики, что даже при $T=0$ ионы совершают квантовые «нулевые» колебания. Эта «квантовая нерегулярность» решётки, однако не приведёт к возникновению рассеяния. При $T=0$ и решётка и электронный ферми-газ находятся в

основном состоянии с минимально возможной энергией. Это означает, что невозможна передача энергии от одной системы к другой.

Изменение же квазиимпульса электрона без передачи энергии возможно только при изменении квазиимпульса электрона на вектор обратной решётки, при этом и исходное, и конечное состояния электрона должны лежать на ферми-поверхности. Это сложно выполнимое условие требует достаточно экзотических свойств ферми-поверхности, заведомо отсутствующих для простых металлов с почти сферической поверхностью Ферми, лежащей в первой зоне Бриллюэна.

Рассеяние на дефектах. Экранирование поля дефекта в металле.

Наличие в кристалле примесей, дефектов решётки и границ образца нарушает регулярность решётки и рассеяние электронов на таких дефектах структуры становится возможным. Также возможно рассеяние на дефектах, связанных с наличием нескольких изотопов. При рассмотрении сечения рассеяния на дефектах важно иметь в виду, что мы имеем дело с вырожденным ферми-газом. Поэтому упругие процессы рассеяния возможны только для электронов, лежащих в импульсном пространстве вблизи поверхности Ферми (для электронов, энергия которых заметно меньше фермиевской процессы рассеяния подавлены запретом Паули). Поэтому, в отличие от фононов, сечение рассеяния электронов на структурных дефектах оказывается не зависящим от температуры (дебройлевская длина волны рассеиваемых электронов одна и та же при всех температурах)⁷. Таким образом, связанный с дефектами вклад в теплопроводность электронного газа будет линейен по температуре.

Во многих задачах типичным дефектом является вакансия (отсутствие атома в одном из узлов решётки), либо замещение одного иона другим. Возникающее изменение потенциала решётки можно представить как появление дополнительного кулоновского центра с зарядом порядка e , взаимодействие электрона проводимости с этим потенциалом и приведёт к рассеянию на дефекте. Кулоновский потенциал дальнедействующий. Однако в металле есть очень большое количество электронов проводимости, которые легко экранируют этот потенциал за счёт минимального перераспределения электронной плотности. Найдём как меняется с расстоянием потенциал поля точечного (для определённости — положительного) заряда, погруженного в вырожденный электронный ферми газ.

Будем использовать приближение (приближение Томаса-Ферми), что энергия Ферми определяется локальной плотностью электронов. Это, в частности, предполагает, что характерный масштаб длины, на котором изменяется концентрация электронов, много больше длины свободного пробега. В среднем кристалл электронейтрален, поэтому электростатический потенциал внутри кристалла описывается отклонением плотности заряда от равновесной. Это приводит к уравнению Пуассона для потенциала $\Delta \varphi = 4\pi e(n(\vec{r}) - n_0)$, где n_0 — равновесная плотность ферми-газа.

Изменение электронной плотности (для определённости, притяжение электронов к положительно заряженному дефекту) приводит к изменению энергии Ферми в пространстве (т. е., к её увеличению вблизи от дефекта с положительным зарядом). Рост энергии Ферми — это проигрыш в энергии электронов. Этот проигрыш должен компенсироваться выигрышем в электростатической энергии.

Это условие соответствует известному из термодинамики требованию постоянства

⁷ Важным исключением является рассеяние электронов на магнитных примесях (эффект Кондо), существенно возрастающее при низких температурах. Рассмотрение этого эффекта выходит за рамки курса. Примеры связанных с этим явлением экспериментов будут приведены далее при обсуждении электропроводности.

электрохимического потенциала в равновесии:

$\mu = \varepsilon_F - e\varphi(\vec{r}) \approx \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n(\vec{r}))^{2/3} - e\varphi(\vec{r}) = const$, знак минус здесь в явном виде выражает отрицательность заряда электрона.

На большом удалении от дефекта заряд дефекта полностью экранирован, то есть $\varphi(\infty) = 0$, $n(\infty) = n_0$. Тогда получаем уравнение, связывающее локальную плотность заряда и потенциал:

$$\frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n(\vec{r}))^{2/3} - e\varphi(\vec{r}) = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n_0)^{2/3},$$

откуда $e\varphi(\vec{r}) = \varepsilon_F(n(\vec{r})) - \varepsilon_F(n_0) \approx \left. \frac{d\varepsilon_F}{dn} \right|_{n=n_0} (n(\vec{r}) - n_0)$, для ферми-газа $\left. \frac{d\varepsilon_F}{dn} \right|_{n=n_0} = \frac{2}{3} \frac{\varepsilon_F}{n_0}$.

Сводя все уравнения вместе, получаем $\Delta\varphi = \frac{6\pi n_0 e^2}{\varepsilon_F} \varphi = \lambda^2 \varphi$. Этому уравнению

удовлетворяет быстро затухающий потенциал $\varphi(\vec{r}) = q \frac{e^{-\lambda r}}{r}$, называемый экранированным кулоновским потенциалом. Длина экранирования

$$\frac{1}{\lambda} = \sqrt{\frac{\varepsilon_F}{6\pi n_0 e^2}} = \frac{(3\pi^2)^{1/3}}{2(3\pi)^{1/2}} \frac{\hbar}{e\sqrt{m n_0^{1/3}}} \approx \frac{1}{2} \sqrt{\frac{a_0}{n_0^{1/3}}},$$

где a_0 — боровский радиус. Для типичного

металла длина экранирования получается порядка атомного радиуса.⁸ Таким образом, сечение рассеяния на дефекте оказывается порядка квадрата атомного размера.

Рассеяние на колебаниях решётки.

Следующим механизмом, наиболее важным при высоких температурах, является рассеяние электронов на колебаниях решётки. Тепловые колебания также нарушают регулярность кристаллической решётки и приводят к рассеянию электронов. Физическим механизмом взаимодействия является электростатическое взаимодействие электрона с возникающей при смещении атомов от положения равновесия волной электрической поляризации. Это электростатическое взаимодействие позволяет электрону забирать энергию от колебаний решётки либо отдавать энергию колебаниям решётки.

Самым простым из таких процессов взаимодействия является излучение $\vec{k}_e = \vec{k}_\phi + \vec{k}_e'$ или поглощение $\vec{k}_e + \vec{k}_\phi = \vec{k}_e'$ фонона. В таком процессе сохраняются энергия и квазиимпульс. Каждое такое столкновение оказывается эффективно в смысле ограничения электронной теплопроводности: при низких температурах характерная энергия фонона порядка температуры и электрон теряет или получает энергию порядка температуры в каждом акте взаимодействия, а при высоких температурах дебаевский импульс фонона оказывается порядка фермиевского — и электрон сильно отклоняется от своей прежней траектории, что также препятствует переносу тепла.

⁸ Строго говоря, это нарушает сделанное нами приближение о локальности: если длина экранирования оказывается меньше длины пробега, то приближение Томаса-Ферми оказывается некорректным. Более строгое рассмотрение приводит к возникновению фридлевских осцилляций электронной плотности вблизи от заряженного дефекта [6], спадающих степенным образом $\delta n \propto \frac{\cos(2k_F r)}{r^3}$. Однако, так как и период этих осцилляций порядка атомного размера, это не влияет на качественный вывод о том, что сечение рассеяния на экранированном заряде примеси порядка атомного.



Рисунок 5: Схематическое изображение процесса с поглощением электроном фонона. Круговая область — заполненные электронные состояния, размытие плотности состояний вблизи поверхности Ферми не показано. Слева: случай высоких температур, когда большинство фононов имеют импульс $k_\phi \sim k_D \sim k_F$. Справа: случай низких температур, когда импульс фононов $k_\phi \sim \frac{T}{\hbar s} \ll k_F$.

Отметим следующее качественное соображение: для взаимодействия электрона с решёткой необходимо, чтобы уже присутствовала деформация решётки, приводящая к возникновению электрической поляризации. Это верно независимо от того отдаёт электрон энергию колебаниям или получает её. То есть, имеет место не совсем интуитивная ситуация: для того чтобы отдать энергию электрона фононам необходимо, чтобы фононы нужного типа уже были в решётке. Очевидно, что энергия взаимодействия электрона с вызванной деформацией поляризацией линейна по поляризации, то есть линейна по амплитуде деформации. Вероятность же перехода между разными состояниями, согласно золотому правилу Ферми, квадратична по вызывающему переход взаимодействию. Следовательно, вероятность в единицу времени электрону претерпеть процесс рассеяния с поглощением или испусканием фонона оказывается пропорциональна квадрату имеющейся деформации, то есть числу фононов.⁹

При оценке температурной зависимости оказываются принципиально различными два случая: $T \gg \Theta$ и $T \ll \Theta$. При высоких температурах основную роль играют фононы с дебаевской энергией Θ (в трёхмерном случае плотность фононных состояний растёт с ростом энергии, поэтому для оценки важны только фононы с наибольшими возможными энергиями). Их число линейно растёт с температурой, поэтому при $T \gg \Theta$ время пробега (обратная к вероятности рассеяния величина) $\tau \propto \frac{1}{T}$ и длина пробега $L \propto \frac{1}{T}$.

Результирующая теплопроводность в этом пределе не зависит от температуры. При низких температурах основную роль играют фононы с энергией порядка T . Их число $\propto T^3$, поэтому при $T \ll \Theta$ $L \propto \frac{1}{T^3}$ и вклад электрон-фононного механизма в теплопроводность

$$\kappa \propto \frac{1}{T^2}.$$

Отметим, что обратный механизм фонон-электронного рассеяния конечно же тоже имеет место. Однако как правило электронная теплопроводность превышает фононную на порядок

⁹ Тот факт, что только электроны вблизи от поверхности Ферми участвуют в тепловых процессах отражён в теплоёмкости электронного газа. Поэтому здесь мы не учитываем изменение числа электронов, способных рассеиваться.

и более. Поэтому учёт фонон-электронного рассеяния при оценке фононного вклада в теплопроводность металла является превышением точности.

Электрон-электронные столкновения.

Электрон-электронные столкновения влияют на процесс теплопроводности за счёт процессов переброса.

Оценим насколько реальны такие процессы для простых металлов с почти сферической ферми-поверхностью. В процессе электрон-электронного рассеяния с перебросом закон сохранения квазиимпульса имеет вид¹⁰ $\vec{k}_1 + \vec{k}_2 = \vec{k}_1' + \vec{k}_2' + \vec{G}$. Для того, чтобы такой процесс был геометрически возможен в принципе, необходимо чтобы $4k_F > G$ (экстремальный случай, когда все вектора параллельны вектору обратной решётки, и после переброса оба электрона движутся в обратном направлении). Для щелочного металла с одним электроном проводимости на атом и, для простоты, простой кубической решёткой $k_F = \sqrt[3]{3\pi^2 n} \approx \frac{3.09}{a}$, а минимальный вектор обратной решётки $G = \frac{2\pi}{a} \approx \frac{6.28}{a}$. Видно, что необходимое условие выполняется с большим запасом. Если же поверхность Ферми подходит близко к границе зоны Бриллюэна, то возможности для процессов переброса только расширяются. Таким образом, при любых температурах такие процессы возможны.

Оценка температурной зависимости электрон-электронного вклада оказывается сложной и существенно зависит от геометрии ферми-поверхности [2]. Отметим только, что этот механизм существует только для очень чистых металлов. Такое рассеяние возможно только для электронов в размытом тепловым движением слое поверхности Ферми (иначе по законам сохранения окажутся заняты конечные состояния и процесс рассеяния окажется подавлен запретом Паули). Для сферической поверхности Ферми это даст для вероятности такого процесса (обратного времени пробега) $\frac{1}{\tau} \propto \left(\frac{T}{T_F}\right)^2 \propto T^2$.

Зависимость электронного вклада в теплопроводность от температуры

Как мы показали выше, при низких температурах электронный вклад в теплопроводность линеен по температуре и за редкими исключениями¹¹ обеспечивает высокую по сравнению с диэлектриками теплопроводность металлов при низкой температуре. Величина теплопроводности сильно зависит от качества кристалла (рисунок 6). Линейный ход связан с линейной зависимостью теплоёмкости электронного газа от температуры: чем больше температура, тем эффективнее электроны переносят тепло.

10 Для фононов первым процессом взаимодействия был процесс слияния или распада частиц. Такой процесс для электронов запрещён законом сохранения электрического заряда. Поэтому первым процессом, который нужно учитывать является двизаимодействие «два в два».

11 Из-за большой скорости звука сапфир, например, обладает при гелиевых температурах теплопроводностью, сравнимой с теплопроводностью металлов технической чистоты, сравните рис.4 и рис.6.

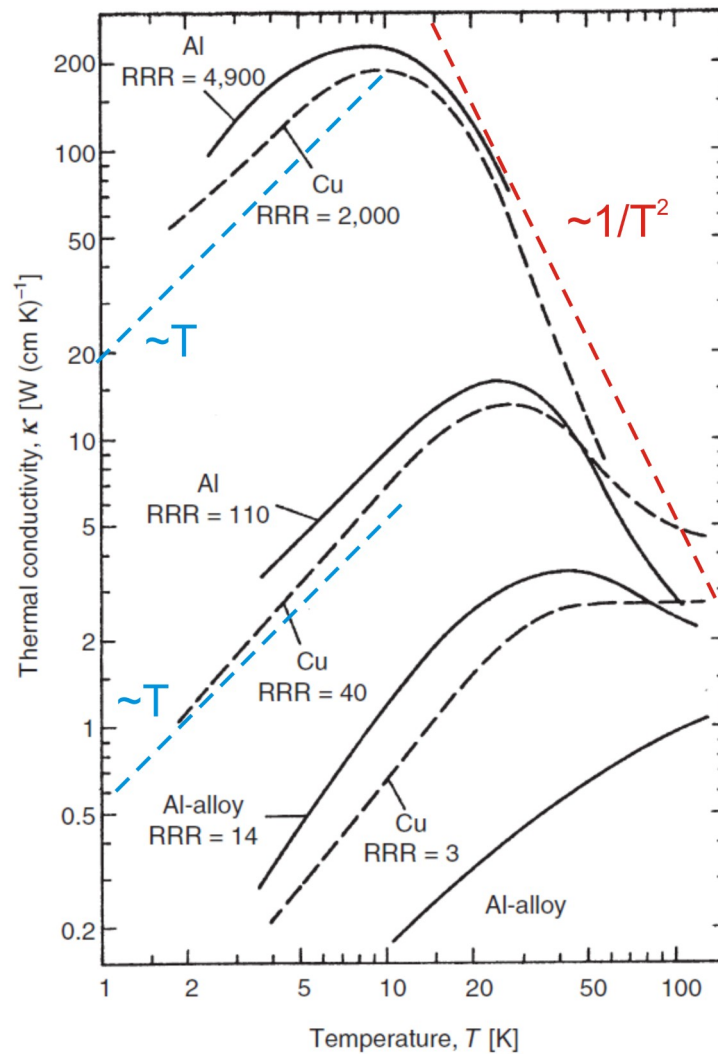


Рисунок 6: Зависимость теплопроводности от температуры для меди и алюминия различной чистоты. Голубая пунктирная линия соответствует закону $\kappa \propto T$, красный пунктир $\kappa \propto 1/T^2$. Число RRR (residual resistivity ratio) обозначает отношение электрического сопротивления образца при комнатной температуре к низкотемпературному сопротивлению. На основе рисунка из [3].

При высоких температурах электронный вклад в теплопроводность не зависит от температуры и, таким образом, определяет теплопроводность металлов при $T \gg \Theta$.

При промежуточных температурах в металлах достаточно высокой чистоты имеется максимум электронной теплопроводности, определяемый переходом с электрон-фононного механизма рассеяния $\kappa \propto \frac{1}{T^2}$ к рассеянию на дефектах $\kappa \propto T$. Строго говоря, оба

механизма (рассеяние на дефектах и рассеяние на фононах) действуют одновременно и независимо, поэтому суммируются вероятности рассеяния или обратные времена (обратные длины) свободного пробега. Тогда суммарный коэффициент теплопроводности при низких

температурах может быть записан в виде $\kappa_{\Sigma} = \frac{1}{3} C^{(V)} V_F \left(\frac{1}{L_{\text{деф}}} + \frac{1}{L_{\text{эл-фон}}} \right)^{-1} \propto \frac{T}{1 + \beta T^3}$, где

коэффициент β зависит от параметров электрон-фононного взаимодействия и от чистоты кристалла (он тем больше, чем совершеннее кристалл).

В «грязных» образцах с большим количеством дефектов рост теплопроводности, связанный с

переходом к низкотемпературному пределу электрон-фононного рассеяния не наблюдается.

Проводимость электронов в металле.

Движение электронов в кристалле под действием электрического поля.

Рассмотрим электрон в кристалле, на который действует внешнее электрическое поле. За время δt смещение электрона $\vec{v}\delta t$, а работа, совершённая внешним полем $\delta A = e\vec{E}\vec{v}\delta t$, где \vec{v} — групповая скорость. Эта работа идёт на изменение энергии электрона $\delta\varepsilon = \frac{d\varepsilon}{d\vec{p}}\delta\vec{p} = \frac{\partial\varepsilon}{\partial\vec{p}}\frac{d\vec{p}}{dt}\delta t$, откуда $\frac{d\vec{p}}{dt} = -e\vec{E}$.

Полученное уравнение похоже на второй закон Ньютона, однако \vec{p} здесь — это не импульс, а *квазиимпульс*. Отметим также, что, если вспомнить определение эффективной массы $m^*v_{gp} = p$, то, если эффективная масса постоянна, получим формальный аналог второго закона Ньютона $m^*\frac{d\vec{v}_{gp}}{dt} = -e\vec{E}$.

Из полученного уравнения следует, что квазиимпульс электрона должен линейно возрастать под действием электрического поля. В идеальном кристалле это будет означать, что через некоторое время импульс достигнет бриллюэновского, после чего квазиимпульс будет «переброшен» на вектор обратной решётки и направление движения электрона (направление групповой скорости, направление движения волнового пакета) изменится. В результате, электрон будет совершать осцилляции вперёд и назад и никакого направленного движения не возникнет.

Этот вывод довольно естественен с точки зрения зонной структуры. Возьмём для наглядности простейший одномерный закон дисперсии $\varepsilon = E_0(1 - \cos(ka))$, приложим электрическое поле вдоль оси X и возьмём электрон в состоянии с $k=0$. Начальная скорость (групповая скорость волнового пакета) равна нулю. Квазиимпульс начнёт увеличиваться и вплоть до $ka = \pi/2$ групповая скорость будет нарастать, однако *несмотря на рост квазиимпульса* групповая скорость начнёт *уменьшаться*, обратится в ноль при $ka = \pi$, после чего сменит знак (рисунок 7).

Однако этот вывод противоречит известным фактам: мы знаем, что в металлах при приложении электрического поля возникает электрический ток. Оценим амплитуду колебаний электрона в реальном пространстве при таких осцилляциях. Волновой вектор меняется на $\frac{2\pi}{a}$ за время $t = \frac{\hbar 2\pi/a}{eE}$, характерная скорость электрона в хороших металлах порядка фермиевской 10^8 см/сек . Откуда для амплитуды колебаний

$$L \sim V_F t = \frac{\hbar V_F}{aeE}$$

и даже для огромной для металлов¹² напряжённости поля 1 В/м получим $L \sim 30 \text{ м}$. Такая длина пробега электрона без столкновений является нереальной. То есть в реальном металле наблюдение таких осцилляций практически невозможно. Это рассуждение показывает, что наличие процессов рассеяния, ограничивающих длину (и время) свободного пробега электронов, принципиально для возникновения проводимости.

¹² Для получения такой напряжённости поля в образце очень чистой меди с RRR=1000 (высокая чистота материала и низкая температура такого гипотетического эксперимента подразумеваются необходимостью длины пробега, большой по сравнению с ожидаемым размахом колебаний) площадью сечения 5 мм^2 нужно пропускать ток порядка 10 кА .

Наконец, отметим, что скорость роста квазиимпульса не зависит от его начального значения. Поэтому, если имеется много невзаимодействующих электронов, занимающих места внутри некоторой ферми-поверхности, то всё это распределение электронов смещается в k -пространстве как целое.

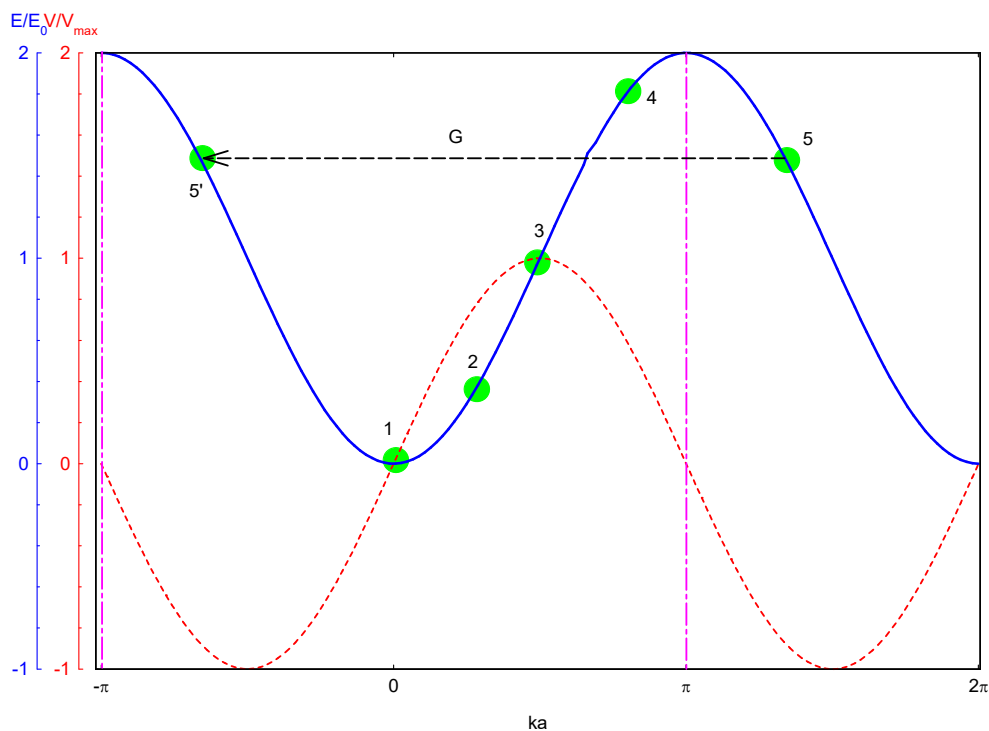


Рисунок 7: Спектр электрона в кристалле (сплошная кривая) и зависимость групповой скорости от квазиимпульса (пунктирная кривая). Вертикальные прямые отмечают границы зоны Бриллюэна. Под действием приложенного поля изначально покоившийся электрон (положение 1) начинает увеличивать квазиимпульс и ускоряться (2), при $ka = \pi/2$ групповая скорость достигает максимума (3) и при дальнейшем росте квазиимпульса начинает уменьшаться (4), далее с ростом квазиимпульса пересекается граница зоны Бриллюэна (5) и положение электрона в k -пространстве может быть оттранслировано на вектор обратной решётки (5'). В положениях 5 и 5' групповая скорость отрицательна.

Проводимость в модели свободных электронов. Модель Друде-Лоренца.

Пусть есть некоторое характерное время τ между актами рассеяния. За время τ все электроны приобретают общий «дрейфовый» импульс¹³ $\delta \vec{k} = -\frac{1}{\hbar} e \vec{E} \tau$. Для процесса переноса заряда нам важна дрейфовая скорость¹⁴ движения электронов $\vec{v}_{dp} = -\frac{e \vec{E} \tau}{m}$, где m^* — эффективная масса. Эта скорость оказывается одинаковой для всех электронов со всеми импульсами (если спектр описывается одной эффективной массой).

Тогда для плотности тока $\vec{j} = -n e \vec{v}_{dp} = \frac{n e^2 \tau}{m} \vec{E}$, где n — концентрация. Коэффициент пропорциональности между плотностью тока и напряжённостью поля есть по определению проводимость: $\sigma = \frac{n e^2 \tau}{m}$.

Приведённый выше вывод нагляден, но слишком упрощает физическую картину. Более того, для «классического» вывода выше мы делаем предположение о постоянстве массы электрона по спектру, верное лишь для квадратичного закона дисперсии свободных электронов. Для «реального» спектра электронов дрейфовые скорости окажутся разными и становится непонятно как будет меняться распределение электронов по импульсам в электрическом поле.

Однако, на процесс переноса тока можно посмотреть другим образом. По-прежнему мы начнем с модели идеального ферми-газа, но полученный результат можно будет обобщить на систему с более сложным спектром электронов. В ферми-газе все электроны смещаются в k -пространстве на $\delta \vec{k} = -\frac{1}{\hbar} e \vec{E} \tau$. Это смещение обычно очень мало в сравнении с фермиевским волновым вектором, так как напряженность поля в металлах мала. При небольшом смещении ферми-сферы в силу неразличимости электронов можно считать, что в области пересечения несмещённой и смещённой ферми-сфер электронные состояния вовсе не изменились.¹⁵ На этом языке всё, что произошло (рисунок 8) — это перемещение части

13 Обратите внимание, что мы, фактически по определению времени τ , не ввели множитель $\frac{1}{2}$ в выражение для среднего дрейфового импульса. В рамках модели Друде-Лоренца это является нашим произволом, оправданным тем, что так получается более простой ответ, к тому же совпадающий с более строгим рассмотрением (см. раздел Применение кинетического уравнения к решению задач тепло и электропроводности. † на стр.33).

14 $\vec{v}_{dp} = \frac{\partial \epsilon}{\partial \vec{p}}$, поэтому $\vec{v}_{dp} = \delta \vec{v}_{dp} = \frac{d \vec{v}_{dp}}{d \vec{k}} \delta \vec{k} = \frac{d}{d \vec{k}} \left(\frac{\vec{p}}{m^*} \right) \delta \vec{k}$, для модели свободных электронов эффективная масса не зависит от квазиимпульса и $\vec{v}_{dp} = \frac{\hbar}{m^*} \delta \vec{k}$.

15 Это упрощение рассмотрения похоже на ситуацию с вычислением теплоёмкости ферми-газа. Результат

$$C \simeq N k_B \frac{k_B T}{E_F} \text{ можно интерпретировать либо как то, что } \textit{каждый} \text{ электрон даёт вклад теплоёмкость}$$

$$\simeq k_B \frac{k_B T}{E_F}, \text{ либо как то, что только электроны в размытом тепловыми процессами слое вблизи ферми-}$$

поверхности, число которых $\simeq N \frac{k_B T}{E_F}$ дают вклад в теплоёмкость $\simeq k_B$ в соответствии с теоремой о равномерном распределении.

электронов ранее находившихся на левой (по рисунку) части ферми-поверхности, на правую её часть. Возникшие избыток электронов с $k_x > 0$ и недостаток электронов с $k_x < 0$ приводят к появлению электрического тока вдоль оси X.

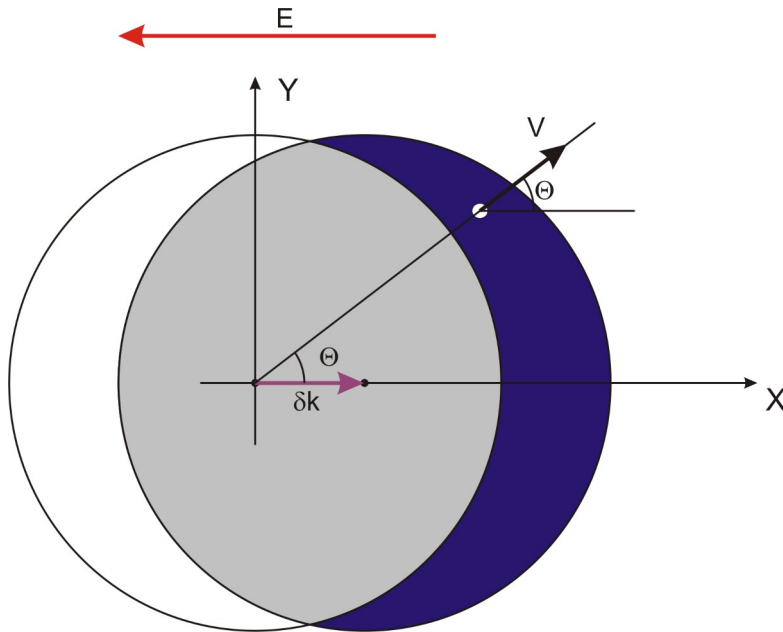


Рисунок 8: Смещение ферми-сферы при приложении электрического поля. Серым цветом показаны состояния, заполнение которых не изменилось, синим - вновь заполненные состояния, белым - освобождённые состояния.

Этот ток может быть непосредственно вычислен $j_x = - \int e V_x f(\vec{k}) \frac{d^3 k}{(2\pi)^3}$, где знак «минус» связан с отрицательностью заряда электрона, а $f(\vec{k})$ — это функция распределения в k-пространстве. В нашей модели почти свободного электронного газа при $T=0$ $f(\vec{k})=1$ внутри ферми сферы и $f(\vec{k})=0$ вне ферми сферы, что соответствует нормировке $2 \int f(\vec{k}) \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} = n$, множитель 2 связан с вырождением по проекции спина.

Вклад освобождённых («дырочных») состояний и вновь заполненных («электронных») состояний в полный ток одинаков. Вычисление удобно проводить в полярных координатах, в радиальном направлении толщина вновь заполненного слоя с линейной по δk толщиной равна $\cos \Theta \delta k$.¹⁶

Тогда: $j_x = -2 \times 2 \int_0^{\pi/2} \int_{k_F}^{k_F + \cos \Theta \delta k} e V_F \cos \Theta 2\pi k^2 \sin \Theta \frac{dk d\Theta}{(2\pi)^3}$, множители 2 связаны со спиновым вырождением и с учётом двух слоёв (освобождённого «дырочного» и вновь заполненного «электронного»). Вычисляя интеграл с линейной по δk толщиной, получим для плотности тока:

16 Вычисление прямолинейное. Вектор \vec{k} , проведенный из начала координат на поверхность смещенной ферми-сферы, равен $\vec{k} = \vec{k}_F + \delta \vec{k}$. Его длина $k = \sqrt{(\vec{k}_F + \delta \vec{k})^2} \approx k_F + \frac{(\vec{k}_F \cdot \delta \vec{k})}{k_F}$, откуда сразу следует искомое.

$$j_x = -\frac{e V_F}{\pi^2} k_F^2 \delta k \int_0^{\pi/2} \cos^2 \Theta \sin \Theta d\Theta = -\frac{e \hbar k_F^3 \delta k}{3 \pi^2 m^*} .$$
 Подставляя сюда определение фермиевского волнового вектора и величину смещения в электрическом поле δk , окончательно получим, как и ранее: $j_x = -\frac{e^2 n \tau_e}{m^*} E$. Таким образом, проводимость равна

$$\sigma = \frac{e^2 n \tau_e}{m^*} .$$

Отметим, что при этом рассмотрении учитываются только электроны вблизи поверхности Ферми, поэтому эффективная масса и время пробега имеют теперь однозначный смысл эффективной массы и времени пробега для электронов на поверхности Ферми — так что в результате формула Друде-Лоренца оказывается более общей, чем в «классическом» выводе о коллективном дрейфе электронов.

Различные процессы релаксации и их влияние на электропроводность.

Как и для процесса переноса тепла, время свободного пробега электрона, определяющее электропроводность, определяется различными процессами рассеяния. В формуле Друде-Лоренца для металлов от температуры зависит только длина свободного пробега, остальные параметры являются постоянными материала либо физическими константами. При различных температурах доминирующими оказываются различные процессы.

Рассеяние на примесях.

Как и для теплопроводности, рассеяние на примесях, дефектах, изотопическом беспорядке, границах образца ограничивает длину свободного пробега электронов и этот вклад не зависит от температуры.

Рассеяние на дефектах определяет низкотемпературное значение сопротивления, поэтому для металлов наглядной характеристикой чистоты металла является отношение сопротивления образца при комнатной температуре к низкотемпературному значению. Это отношение обозначают RRR (residual resistivity ratio), для технической меди (обычный провод) оно равно примерно 100, для специально подготовленных образцов может достигать нескольких тысяч, рекордные значения для чистых металлов достигают $\sim 10^6$ [7][8].

Рассеяние на магнитных примесях (эффект Кондо).

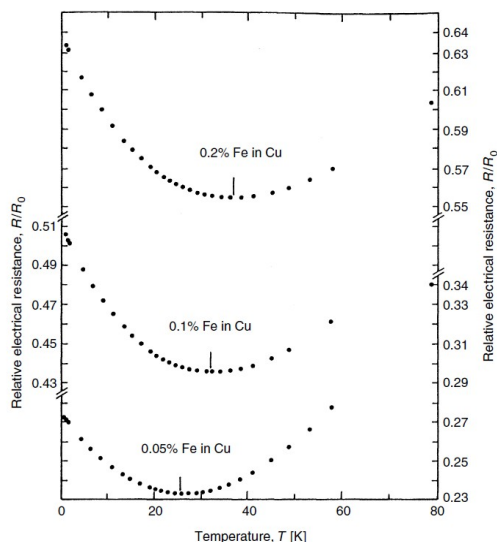


Рисунок 9: Низкотемпературная проводимость сплавов железо-медь. R_0 - сопротивление образца при 0°C . Из книги [3].

Исключением из правила о независимости от температуры рассеяния на примесях является рассеяние на магнитных центрах (эффект Кондо). Подробная физика этого эффекта, принципиального например для уже упоминавшихся в качестве примера (лекция 3) систем «тяжёлых фермионов», выходит за рамки курса. Качественно рост рассеяния на магнитном центре можно понять как увеличение при понижении температуры области вокруг дефекта, в которой электроны металла подмагничиваются магнитным полем примеси. Тогда с понижением температуры эффективный размер примеси, «одетой» облаком поляризованных электронов, увеличивается. Теоретический анализ [2] показывает, что $\tau_{\text{Кондо}} \propto \frac{1}{\ln(\mu/T)}$.

Пример данных по сопротивлению образцов меди с небольшим содержанием магнитной примеси железа представлен на рисунке 9.

Рассеяние на фононах.

Как и в задаче об электронном вкладе в теплопроводность, при рассеянии на фононах ответ для зависимости времени свободного пробега от температуры оказывается разным при высоких и низких температурах. Кроме того, процесс переноса заряда (протекания электрического тока) имеет одно принципиальное отличие от процесса переноса энергии (теплопроводности). При переносе энергии каждый акт поглощения или испускания фонона изменял энергию электрона на величину порядка T либо существенно изменял направление импульса электрона. Таким образом, каждый акт рассеяния, обеспечивая термализацию электронов, является эффективным для ограничения теплопроводности. Для переноса заряда важна не передача энергии (которая практически не меняет скорость переноса заряда), а отклонение электрона от его первоначального направления движения, то есть изменение его квазиимпульса.

Здесь оказываются принципиально различными низкотемпературный и высокотемпературный случаи. При высоких температурах основной вклад дают фононы с импульсом порядка дебаевского и фермиевского (рисунок 5, слева). Таким образом, при каждом акте рассеяния импульс электрона существенно изменяется и эти акты рассеяния существенно ограничивают электропроводность. Длина пробега, как и в задаче теплопроводности, будет обратно пропорциональна количеству фононов $L \propto \frac{1}{T}$.

При низких температурах (рисунок 5, справа) основную роль играют фононы с тепловыми энергиями и импульсами $k \sim \frac{T}{\hbar s} \ll k_F$. Поэтому для отклонения направления движения электрона на большой угол электрону необходимо претерпеть много процессов рассеяния на фононах. Но так как при каждом таком процессе рассеяния направление изменения импульса случайно, задача становится эквивалентна задаче о случайном блуждании: если при одном рассеянии происходит отклонение на угол $\delta \sim \frac{T}{\hbar s k_F} \ll 1$, то для отклонения направления распространения на угол ~ 1 рад необходимо¹⁷ $\frac{1}{\delta^2} \sim \left(\frac{\hbar s k_F}{T}\right)^2 \propto \frac{1}{T^2}$ актов рассеяния. Таким образом, сечение рассеяния на фононах для электропроводности оказывается пропорционально T^2 раз меньше, чем сечение рассеяния для процессов теплопроводности и, в результате, $L \propto \frac{1}{T^5}$ (концентрация фононов по прежнему $\propto T^3$).

Уточним область применимости низкотемпературного приближения. Одновременно требуется два условия $T \ll \Theta$ и $\frac{k_{ph}}{k_F} \sim \frac{T}{\hbar s k_F} \ll 1$. Второе условие оказывается более жёстким: $\frac{T}{\hbar s k_F} = \frac{T}{s p_F} = \frac{p_F}{2 m s} \frac{T}{E_F} = \frac{V_F}{2 s} \frac{T}{E_F} \ll 1$. Хотя при низких температурах это условие выполнимо, надо заметить, что имеется большой множитель $\frac{V_F}{2 s} \sim 10^3$, для $E_F \sim 3 \text{ эВ}$ получаем $T \ll 30 \text{ K}$. Таким образом этот механизм окажется важен только в очень чистых металлах ($RRR \gg 10000$, см. рис. 10), в которых длина свободного пробега еще существенно изменяется при температурах порядка нескольких кельвин.

Роль процессов переброса в электрон-фононном рассеянии при низких температурах.

Мы получили закон температурной зависимости длины пробега $\frac{1}{L} \propto T^5$ для низкотемпературного вклада электрон-фононного рассеяния в модели почти свободных электронов. Однако в реальности ситуация оказывается чуть сложнее и интереснее [2]. Мы ограничимся здесь только качественным описанием.

В нашем рассмотрении мы рассматривали электрон-фононные процессы рассеяния и при этом считали, что локальное распределение фононов по импульсам равновесное. Это приближение нарушается именно при низких температурах, когда длины пробега фононов ограничиваются только длиной образца. В результате может оказаться, что электрон-фононные столкновения приводят к увлечению газа фононов потоком электронов (эффект «фононного ветра»). Тогда полный импульс системы электронов и фононов сохраняется и вклада в сопротивление от электрон-фононного рассеяния не будет.

Сопротивление возникнет при учёте процессов переброса — если в результате столкновения с фононами электрон пересечёт границу зоны Бриллюэна, то переброс его назад в первую зону Бриллюэна сменит направление его групповой скорости. Однако при $T \ll \Theta$ характерный волновой вектор фонона много меньше бриллюэновского и фермиевского. Поэтому в результате столкновения с такими фононами электрон может попасть на границу зоны Бриллюэна только если ферми-поверхность этого металла выходит на границу зоны

¹⁷ За N актов среднее отклонение будет $\delta \sqrt{N}$. Требуя $\delta \sqrt{N} \sim 1$, получаем написанное.

Бриллюэна. Это, например, имеет место для меди, ферми-поверхность которой приводилась на лекции по зонной структуре. Для этого случая наши простые соображения остаются в силе — в результате большого числа столкновений электрон попадёт на границу зоны Бриллюэна и в результате процесса переброса сменит направление своей групповой скорости на противоположное. Для щелочных же металлов ферми-поверхность полностью лежит в первой зоне Бриллюэна и процессы переброса возможны только с экспоненциально малой вероятностью. Таким образом, закон T^5 к щелочным металлам не применим.

Электрон-электронное рассеяние.

Вклад электрон-электронного рассеяния в проводимость также связан с процессами переброса. Его температурная зависимость существенно зависит от геометрии ферми-поверхности и её анализ выходит за рамки курса. Электрон-электронный механизм рассеяния становится важен при низких температурах для очень чистых металлов. Обычно электрон-фононный вклад оказывается более важным.

Так как электрон-электронные процессы ограничивают проводимость за счёт процессов переброса, то каждый акт рассеяния эффективен, и аналогично обсуждению для теплопроводности (см. стр. 18)

Зависимость проводимости от температуры и характерные порядки величины. Правило Матиссена, закон Блоха-Грюнайзена.

В реальном металле одновременно действует несколько механизмов рассеяния электронов. Если эти механизмы независимы, то их вероятности суммируются. Вероятность обратно пропорциональна времени рассеяния, следовательно, суммируются обратные времена рассеяния или обратные проводимости — то есть суммируются вклады различных механизмов в удельное сопротивление: $\rho_{полн} = \rho_{деф} + \rho_{эл-фон} + \rho_{эл-эл} + \dots$. Это правило называется *правилом Матиссена*.

Температурная зависимость сопротивления обычного металла выходит на постоянную величину при низких температурах. Низкотемпературная проводимость может быть легко оценена по порядку величины. Сечение рассеяния электрона на примеси порядка атомного,

тогда для времени пробега $\tau \sim \frac{L}{V_F} \sim \frac{1}{n_{деф} a^2 V_F} \sim \frac{a}{v V_F}$, где v — относительная концентрация дефектов, $a \sim 2\text{Å}$ — межатомное расстояние. Для чистоты металла $v = 10^{-3}$

и типичного для металла значения фермиевской скорости $V_F \sim 10^8 \frac{см}{сек}$, получаем для

времени пробега $\tau \sim 10^{-13} сек$ и для длины пробега $L \simeq \tau V_F \sim 10^{-5} см \sim 100 нм$, а для

проводимости получаем оценку $\sigma \simeq \frac{n_e e^2 a}{v m V_F} = \frac{n_e e^2 a}{v \hbar k_F} = \frac{n_e e^2 a^2}{v \hbar} = \frac{e^2}{v a \hbar} \sim 10^9 \frac{1}{Ом \cdot м} = 10^7 \frac{1}{Ом \cdot см}$

(пользуемся тем, что в хорошем металле $n_e \sim \frac{1}{a^3}$ и $k_F \sim \frac{1}{a}$).

При высоких температурах проводимость линейна по температуре при $T \gg \Theta$. При низких температурах в чистых металлах с открытыми ферми-поверхностями электрон-фононное взаимодействие даёт вклад в сопротивление $\propto T^5$ (рисунок 10). Эта температурная зависимость называется *законом Блоха-Грюнайзера*. В промежуточном режиме (ориентировочно, от 10К до дебаевской температуры) компактной модельной зависимости

сопротивления от температуры нет.¹⁸

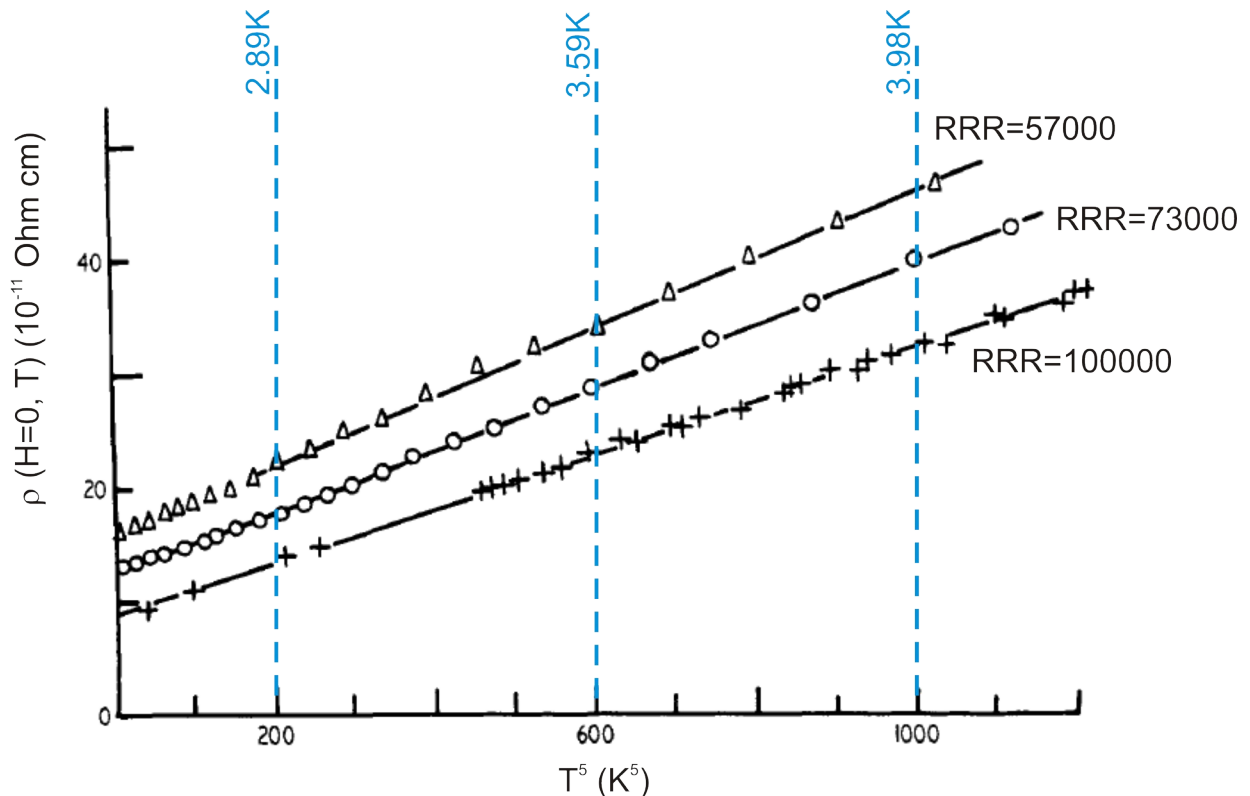


Рисунок 10 Зависимость сопротивления от температуры в очень чистых образцах индия (значение RRR показано на рисунке). Из работы [8].

Порядок величины высокотемпературной проводимости в хорошем металле также можно оценить. Как мы обсудили, рассеяние связано с взаимодействием с вызванной фононами поляризацией среды. Поляризация пропорциональна смещению, взаимодействие электрона с поляризационным зарядом линейно по поляризации, вероятность рассеяния по золотому правилу Ферми квадратична по взаимодействию. Таким образом, вероятность рассеяния пропорциональна квадрату амплитуды тепловых колебаний. Строгое вычисление [2] требует рассмотрения электростатического взаимодействия. Однако для грубой оценки мы можем заметить, что средний квадрат амплитуды тепловых колебаний уже имеет размерность сечения, и предположить (что подтверждается точным расчётом, что сечение рассеяния электрона на каждом атоме будет по порядку величины равно этому среднему квадрату.

Как было показано ранее (лекция 2) квадрат амплитуды тепловых колебаний атомов в решётке при высоких температурах $\langle A^2 \rangle \sim \frac{3T}{M\omega_D^2} = \frac{3\hbar^2 T}{M\Theta^2}$, где M — масса атома, а температура выражена в энергетических единицах. Дополнительно отметим, что в типичном металле для скорости звука и скорости Ферми есть соотношение [2] $s\sqrt{M} \sim v_F\sqrt{m}$, связанное с тем, что порядок энергии Ферми (электронвольт) оказывается порядка кулоновской энергии взаимодействия соседних ионов, ответственной за упругость кристалла.

18 Более подробное формальное рассмотрение процессов электрон-фононного рассеяния позволяет получить описание обоих режимов одним уравнением, полуэмпирической формулой Блоха-Грюнаузена. Приводим её

здесь для сведения, точный вывод лежит за рамками нашего курса: $\rho_{\text{эл-фон}} = C \frac{T^{5\Theta/T}}{\Theta^6} \int_0^{\Theta/T} \frac{x^5 dx}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})}$,

где характеристическая температура Θ обычно близка к дебаевской.

Также воспользуемся тем, что в типичном металле $k_D \approx k_F \approx \frac{1}{a}$. Поэтому с точностью нашей оценки $\tau = \frac{1}{n_{am} \sigma v_F} \sim \frac{a^3 M \omega_D^2}{v_F T} = \frac{M m s^2 k_D^2 a^3}{\hbar k_F T} \sim \frac{m^2 v_F^2 k_D^2 a^3}{\hbar k_F T} = \frac{\hbar k_F k_D^2 a^3}{T} \sim \frac{\hbar}{T}$ и для проводимости, возвращая в запись постоянную Больцмана для использования привычной шкалы температур, $\sigma \approx \frac{n_e e^2 \hbar}{m k_B} \frac{1}{T} \sim \frac{1}{T} 10^{10} \frac{K}{\text{Ом}\cdot\text{м}} = \frac{1}{T} 10^8 \frac{K}{\text{Ом}\cdot\text{см}}$. Время пробега электрона в хорошем металле при комнатной температуре составляет порядка 10^{-14} сек, а длина пробега — около 10^{-6} см, то есть всё ещё много больше межатомного расстояния.

Полученная оценка хорошо соответствует табличным данным для удельного сопротивления хороших металлов. Например, при комнатной температуре удельное сопротивление меди около $1.7 \cdot 10^{-6}$ Ом·см, серебра $1.6 \cdot 10^{-6}$ Ом·см, золота $2.3 \cdot 10^{-6}$ Ом·см, вольфрама $5.4 \cdot 10^{-6}$ Ом·см, а по высокотемпературной оценке, сделанной выше $\rho_{теор} = 3 \cdot 10^{-6}$ Ом·см.

Также видно, что отношение RRR действительно служит мерой концентрации дефектов $RRR = \frac{R(300K)}{R(0K)} = \frac{\sigma(0K)}{\sigma(300K)} \approx \frac{m a^2 k_B \cdot 300K}{\hbar^2 v} \sim \frac{10^{-2}}{v}$ и для технически чистых ($v \sim 10^{-3}$) металлов оно будет измеряться десятками.

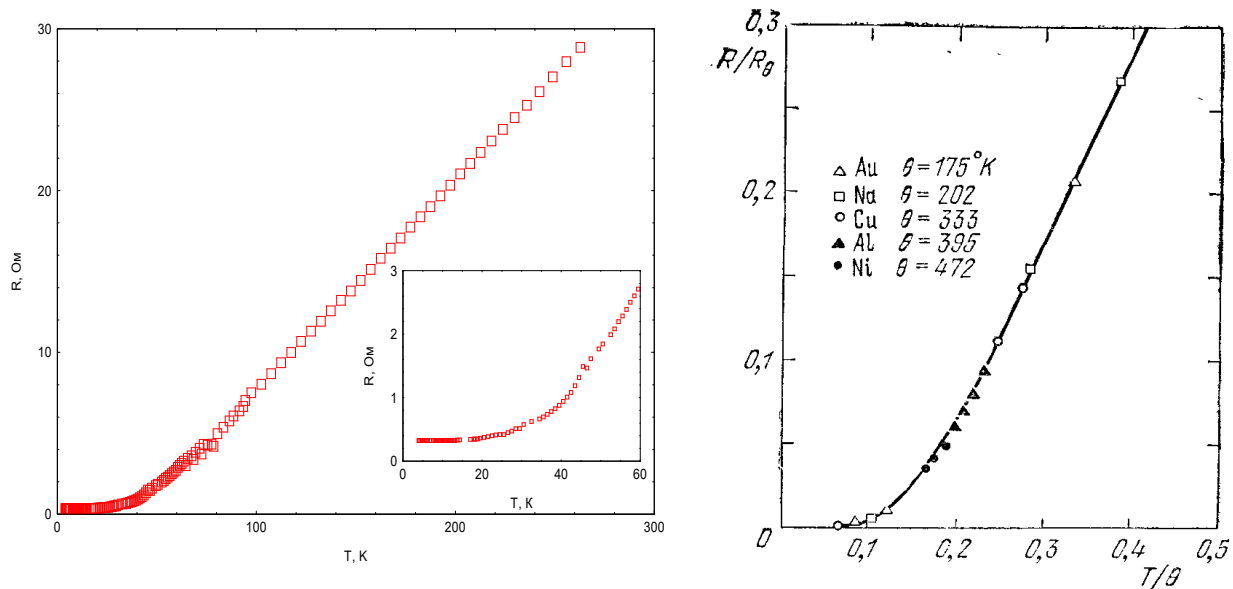


Рисунок 11: Левая панель: Пример зависимости сопротивления образца технической меди (проволока 0.15 мм) от температуры. $RRR \approx 100$. Данные автора. Правая панель: Зависимость сопротивления, нормированного на сопротивление при дебаевской температуре, от температуры, нормированной на дебаевскую температуру. Из книги [1]. Пример зависимости сопротивления от температуры от комнатной до гелиевой (4.2K) температуры приведён на рисунке 11. Видно, что при низких температурах сопротивление выходит на постоянную величину, а при высоких растёт линейно. Связь высокотемпературных процессов рассеяния, ограничивающих проводимость, с колебаниями решётки наглядно демонстрируется рисунком 11: после нормировки температуры на дебаевскую и сопротивлений на сопротивления при дебаевской температуре данные для различных соединений попадают на универсальную кривую.

Обратим внимание, что линейная часть на температурной зависимости сопротивления

(рисунок 11) продолжается до температур заметно ниже дебаевской. Это связано с тем, что, строго говоря, эта линейная зависимость не является найденной нами высокотемпературной асимптотикой. Действительно, даже если исключить из рассмотрения вклад о рассеяния на дефектах, для того чтобы перейти от низкотемпературного закона T^5 к линейному закону при высоких температурах кривая $R(T)$ должна пройти через точку перегиба (см. также формулу Блоха-Грюнайзена в сноске на странице 28). Этот переход через точку перегиба имеет место как раз при температурах порядка дебаевской и даёт наблюдаемую нами линейную зависимость. Курьёзным свойством этой линейной зависимости является то, что линейная экстраполяция высокотемпературной части зависимости $R(T)$ в хороших металлах пересекает ось температур при некоторой положительной температуре, как будто «указывая» на «сверхпроводимость» металла при этой температуре, что конечно же не имеет места.¹⁹

Закон Видемана-Франца.

Напомним полученные нами результаты для теплопроводности и проводимости, полученные в модели почти свободных электронов: $\kappa = \frac{\pi^2}{3} \frac{n_e \tau}{m} k_B^2 T$ и $\sigma = \frac{n_e e^2 \tau}{m}$.

Выражения очень похожи и, разделив одно на другое и возвращая постоянную Больцмана в запись для совместимости с литературой, получаем²⁰ $\frac{\kappa}{\sigma T} = \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B^2}{e^2} = 2.44 \cdot 10^{-8} \frac{\text{ВТ} \cdot \text{Ом}}{\text{К}^2}$. Это

отношение не зависит от свойств материала, его также называют постоянной Лоренца $L = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 = 2.44 \cdot 10^{-8} \frac{\text{ВТ} \cdot \text{Ом}}{\text{К}^2}$. Иногда в литературе используется эквивалентная форма

записи размерности этой постоянной $\frac{\text{В}^2}{\text{К}^2}$.

Постоянство отношения коэффициента теплопроводности к помноженной на температуру проводимости называют *законом Видемана-Франца*.

Значение постоянной Лоренца для различных металлов (по [1]) приведено в таблице 1. Видно, что с точностью порядка нескольких процентов это соотношение выполняется при температуре вблизи комнатной.

19 Вопросы сверхпроводимости будут подробно разбираться во второй части курса. Отметим здесь, что многие «хорошие» металлы, такие как медь, серебро, золото, никогда не переходят в сверхпроводящее состояние. Если же переход в сверхпроводящее состояние происходит (например, в олове, свинце, алюминии) то в чистых металлах температура сверхпроводящего перехода составляет не более 10 К — поэтому «исчезновение» сопротивления наблюдается после выхода на низкотемпературное не зависящее от температуры значение сопротивления.

20 Напомним, что в рамках модели Друде-Лоренца мы, по нашему произволу, «скрыли» в постоянной времени τ множитель $\frac{1}{2}$. Так что, в рамках простых моделей, использованных нами для вычисления теплопроводности и электропроводности мог бы возникнуть и какой-то множитель, равный отношению времён пробега. Более строгий анализ (стр. 33), однако, показывает, что таких множителей не возникает.

Таблица 1: Значения постоянной Лоренца для различных металлов. По книге [1].

Металл	$L \times 10^8$, $\frac{\text{Вт} \cdot \text{Ом}}{\text{К}^2}$		Металл	$L \times 10^8$, $\frac{\text{Вт} \cdot \text{Ом}}{\text{К}^2}$	
	0 °C	100 °C		0 °C	100 °C
Ag	2.31	2.37	Pb	2.47	2.56
Au	2.35	2.40	Pt	2.51	2.60
Cd	2.42	2.43	Sn	2.52	2.49
Cu	2.23	2.33	W	3.04	3.20
Ir	2.49	2.49	Zn	2.31	2.33
Mo	2.61	2.79			

Однако необходимо отметить, что закон Видемана-Франца верен лишь тогда, когда времена пробега, ограничивающие процессы электропроводности и теплопроводности совпадают. Из нашего анализа процессов рассеяния мы знаем, что это имеет место для рассеяния на дефектах (низкотемпературный предел) и при высоких температурах (порядка температуры Дебая и выше). При промежуточных температурах ($T \ll \Theta$) времена электрон-фононной релаксации принципиально отличаются для электро- и теплопроводности и закон Видемана-Франца перестаёт выполняться. Примеры измерения числа Лоренца для типичных металлов в широком диапазоне температур могут быть найдены в обзоре [9].

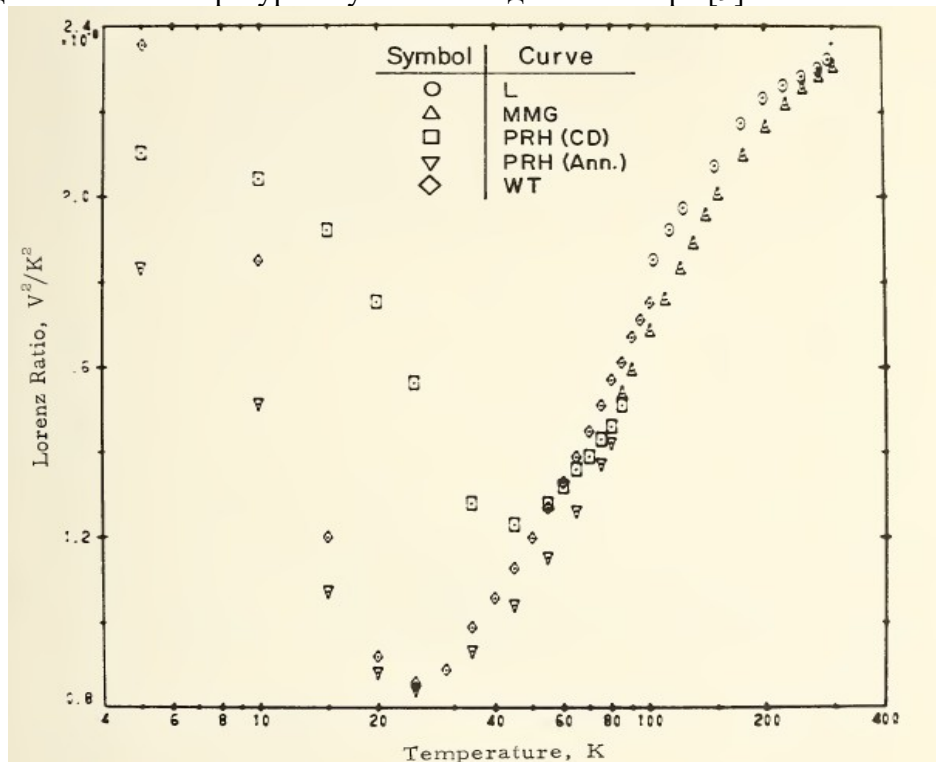


Рисунок 12: Постоянная Лоренца для меди. Разными символами показаны данные для образцов разной чистоты. С ростом чистоты образца минимум на кривой $L(T)$ смещается в сторону низких температур. Из обзора [9].

То, что при выводе закона Видемана-Франца сокращаются модельные параметры времени свободного пробега и массы электрона позволяет надеяться, что этот результат более общий, чем модель почти свободных электронов. Действительно, закон Видемана-Франца получается и при более строгом рассмотрении (см. далее, стр. 33).

Напомним, что при рассмотрении явления электропроводности вместо смещения всей ферми-сферы в k -пространстве под действием электрического поля можно говорить только о перераспределении приповерхностных электронов: в силу неразличимости электронов мы можем считать, что состояние электронов, попадающих в пересечение несмещённой и смещённой ферми-сфер, просто не изменилось. Это означает, что мы можем на самом деле

отойти от модели почти свободных электронов — в закон Друде-Лоренца $\sigma = \frac{n_e e^2 \tau}{m^*}$

входят эффективная масса и время пробега для электронов на ферми-поверхности. В такой трактовке в переносе заряда участвуют не все электроны, а только перераспределённые электроны вблизи поверхности Ферми, их концентрация $n \simeq n_e \frac{e E L}{\varepsilon_F} = n_e \frac{e E v_F \tau}{\varepsilon_F}$, но и движутся они не с дрейфовой скоростью, а со скоростью Ферми.

Аналогично для теплопроводности полученное нами выражение $\kappa = \frac{\pi^2}{3} \frac{n_e \tau}{m^*} k_B^2 T$

оказывается более общим. В процессах рассеяния участвуют только электроны на поверхности Ферми. Поэтому время пробега в этой формуле также берётся на поверхности Ферми. Масса электрона здесь появилась из формулы для теплоёмкости, а мы уже знаем, что при замене массы частицы ферми-газа на эффективную массу на поверхности Ферми эта формула остаётся верной для любой изотропной ферми-системы. То есть в формуле для теплопроводности оказываются те же величины, что и в формуле для проводимости даже за пределами модели почти идеального ферми-газа.

Распространение высокочастотного поля в металле. Скин-эффект.[†]

Скин-эффект рассматривается в курсе электричества. Здесь мы напомним эту тему, так как с учётом представления о длине свободного пробега в некоторых случаях нарушается «классическая» связь параметров скин-слоя с частотой переменного поля и свойствами материала.

Рассмотрим как внешнее переменное электромагнитное поле проникает в металл. Будем считать частоту удовлетворяющей условию $\omega \tau \ll 1$, верное (за исключением специально чистых металлов, см. оценки для времени τ выше) для частот вплоть до терагерцового диапазона. Это условие позволяет применять для электронов проводимости локальный закон Ома, считая что ток определяется мгновенным значением напряжённости электрического поля. Также будем считать, что длина свободного пробега электрона много меньше длины волны, что, впрочем, автоматически следует из нашего условия.²¹

Для электромагнитного поля в веществе справедливы уравнения Максвелла и материальные уравнения. Считая толщину скин-слоя (слоя, в который проникает внешнее поле) много меньше длины волны, пренебрегаем током смещения. Также пренебрегаем магнитными свойствами среды:

²¹ $1 \gg \omega \tau = 2\pi \frac{c}{\lambda} \frac{L}{v_F} = 2\pi \frac{c}{v_F} \frac{L}{\lambda} \sim 1000 \frac{L}{\lambda}$, следовательно $L \ll 10^{-3} \lambda$

$$\begin{aligned} \operatorname{rot}(\vec{E}) &= -\frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \\ \operatorname{rot}(\vec{H}) &= \frac{4\pi}{c} \vec{j} \\ \vec{j} &= \sigma \vec{E} \end{aligned}$$

Считаем падение электромагнитной волны нормальным к поверхности металла (вдоль оси Z) и ищем периодическое во времени решение для поля внутри металла $\vec{E} = \vec{E}(z)e^{-i\omega t}$, $\vec{H} = \vec{H}(z)e^{-i\omega t}$.

Тогда

$$\begin{aligned} \operatorname{rot}(\vec{H}) &= \frac{4\pi}{c} \sigma \vec{E} \\ \operatorname{rot}(\vec{E}) &= i \frac{\omega H}{c} \end{aligned}$$

Считаем, что \vec{E} лежит всё время в плоскости, перпендикулярной z . Беря ротор от второго уравнения и подставляя туда $\operatorname{rot}(\vec{H})$ из второго, пользуясь формулой $\operatorname{rot}(\operatorname{rot}(\vec{E})) = \operatorname{grad}(\operatorname{div}(\vec{E})) - \Delta \vec{E}$, а также тем, что для такой геометрии поля $\operatorname{div}(\vec{E}) = 0$, имеем: $-\Delta \vec{E} = i \frac{4\pi}{c^2} \omega \sigma \vec{E}$.

Окончательно получаем, что решением является $E = E_0 e^{-i\omega t} e^{(i-1)z/\delta}$

где $\delta = \frac{c}{\sqrt{2\pi\sigma\omega}} = \frac{c}{2\pi\sqrt{\sigma\nu}}$ и есть искомая глубина скин-слоя.

Для системы СИ ответ может быть выписан в удобном для применения виде $\delta_{[M]} = 503 \sqrt{\frac{\rho_{[Om \cdot M]}}{f_{[Гц]}}}$. Для меди на частоте 50 Гц глубина скин-слоя равна 9 мм, на частоте 1 МГц — 70 мкм, на частоте 10 ГГц — менее 1 мкм. Скин-эффект объясняет применение проводящих экранов для экранировки от высокочастотных шумов и объясняет, например, как тонкой металлической плёнки на поверхности дверцы микроволновой печи оказывается достаточно для защиты от СВЧ-излучения.

В достаточно чистом металле с повышением частоты рано или поздно глубина проникновения должна стать меньше длины свободного пробега, а это значит, что материальное уравнение $\vec{j} = \sigma \vec{E}$ будет неприменимо. Это явление называется аномальным скин-эффектом. В области аномального скин-эффекта $\delta \propto \frac{1}{\sqrt[3]{\omega}}$, причём глубина скин-слоя при аномальном скин-эффекте оказывается независимой от длины пробега [2].

Применение кинетического уравнения к решению задач тепло и электропроводности. †

Этот раздел является дополнительным и выходит за рамки курса. Его цель — получить более общее выражение для электронного вклада в теплопроводность металла и для проводимости металла, чтобы показать, что закон Видемана-Франца оказывается более общим, чем приближения газовой модели, которые мы использовали при его получении.

Кинетическое уравнение и теплопроводность газа.

На примере обычного газа частиц удобно ввести более строгий формализм, который позволяет более строго рассмотреть явления переноса в металле. Ключевым в классических рассуждениях для вывода теплопроводности газа было представление о термализации молекул газа в результате столкновений — то есть о восстановлении равновесного (максвелловского) распределения по скоростям.

Наличие градиента температур в системе — ситуация неравновесная, однако, за счёт термализации частиц посредством какого-то взаимодействия между ними, в каждой точке пространства может иметь место распределение частиц по энергиям близкое к равновесному. При этом сама функция распределения частицы по состояниям $f(\Gamma)$ начинает зависеть от времени и координат. Выберем нормировку функции распределения $\int f(\Gamma) d\Gamma = 1$.

Напомним, что в термодинамике есть два эквивалентных способа определения функции распределения: это может быть определение функции распределения по ансамблю частиц в одинаковых условиях, а может быть определение функции распределения по наблюдению за одной частицей в течение долгого времени²². Здесь удобнее рассуждать на языке функции распределения одной частицы по состояниям.

Таким образом, мы можем поставить мысленный эксперимент длительно наблюдая за одной частицей. Если в фазовом пространстве функция распределения изменяется (под действием внешних полей, градиентов температур и т.п.), то мы можем следить за этими изменениями. Мы знаем, что термодинамическое равновесие в системе восстанавливается. Будем считать, что наша частица всегда успевает прийти в равновесие со своим локальным окружением. Тогда та функция распределения частицы по состояниям, за которой мы следим, совпадает с функциями распределения таких же частиц в той области пространства, где в данный момент находится наша «измерительная» частица.

Процессы восстановления равновесия связаны с различными взаимодействиями частиц друг с другом и в общем случае можно записать функциональное уравнение, называемое кинетическим уравнением:

$$\frac{df}{dt} = I(f), \text{ где } I(f) - \text{ так называемый интеграл столкновений.}^{23} \text{ Зависимость от}$$

времени возникнет даже в стационарных внешних условиях, так как наша «измерительная» частица перемещается.

22 Эта частица за большое время много раз пройдёт через одну и ту же область фазового пространства, что позволяет определить её функцию распределения.

23 Нам не нужно общее представление интеграла столкновений для задач этого курса, следующие рассуждения позволяют понять происхождение этого названия. Чтобы описать как изменилось число частиц с энергией E в результате взаимодействия с другими частицами в случае только парных взаимодействий мы должны просуммировать по всевозможным частицам с другими энергиями E_1 и с вероятностью $f(E)f(E_1)w(E, E_1)$, где $w(E, E_1)$ – вероятность взаимодействия в единицу времени частица перейдёт в другое состояние, а также просуммировать по всевозможным парам частиц с энергиями E_1' и E_2' , после взаимодействия которых получится частица в состоянии с энергией E , вероятность этого процесса в единицу времени $f(E_1')f(E_2')w'(E_1', E_2')$. Учитывая равенство вероятностей прямого и обратного процессов, вводя вероятность $\tilde{w} = \tilde{w}(E, E_1, E_1', E_2')$ для вероятности процесса рассеяния при котором из пары частиц с энергиями (E, E_1) получается пара частиц с энергиями (E_1', E_2') (или наоборот), получаем для изменения функции распределения в единицу времени $\frac{df}{dt} = \iiint \tilde{w} [f(E_1')f(E_2') - f(E)f(E_1)] dE_1 dE_1' dE_2'$. Получающееся интегральное представление и есть интеграл столкновений.

Для малых отклонений от равновесия можно описать этот процесс восстановления равновесия как

$$\frac{df}{dt} = -\frac{f-f_0}{\tau}, \text{ где } f_0 \text{ - равновесная функция распределения, а } \tau \text{ — некоторое}$$

характерное время восстановления равновесия. Если считать, что время восстановления одинаково при всех энергиях частиц и во всём пространстве²⁴, то τ оказывается единственным параметром задачи. Такое приближение называют тау-приближением.

Для пространственно неоднородного нарушения равновесия распишем полную производную по времени через все частные производные:

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{dx}{dt} \frac{\partial f}{\partial x} + \frac{dy}{dt} \frac{\partial f}{\partial y} + \frac{dz}{dt} \frac{\partial f}{\partial z} = \frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} f, \text{ где } \vec{v} \text{ - скорость частицы (так как мы}$$

следим за одной частицей в нашем мысленном эксперименте). Эта запись предполагает, что по мере движения частицы частица успевает термализоваться с локальным окружением и её распределение по состояниям следует за локальным равновесием.

Объединяя эти уравнения, получим запись кинетического уравнения Больцмана в тау-приближении

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} f = -\frac{f-f_0}{\tau}$$

Применим этот формализм для описания переноса тепла в газе. Пусть градиент температур вдоль оси X невелик, тогда равновесная функция распределения — это больцмановская функция $f_0 = \exp\left(\frac{\mu-E}{T}\right)$, где μ — химический потенциал. Реальная функция распределения мало отличается от f_0 : $f = f_0 + f_1$.

Если имеется стационарный градиент температур вдоль оси X, то явно функция распределения «измерительной» частицы от времени не зависит $\frac{\partial f}{\partial t} = 0$ и кинетическое уравнение превращается в $\vec{v} \cdot \vec{\nabla} f_0 = -\frac{f_1}{\tau}$.

$$\text{Откуда } f_1 = -\tau v_x \frac{\partial f_0}{\partial x} = -\tau v_x \frac{\partial f_0}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x} = \tau v_x \frac{(\mu-E)}{T^2} f_0 \frac{\partial T}{\partial x}.$$

Поток энергии вдоль оси X непосредственно вычисляется из функции распределения

$$q_x = \int f(\Gamma) E v_x d\Gamma$$

В равновесии потока не будет — равное число молекул летит влево и вправо, поэтому вклад будет только от неравновесного слагаемого f_1 . Для простоты ограничимся одноатомным газом.

$$q_x = \int f_1 \frac{m v^2}{2} v_x d\Gamma = \frac{1}{T^2} \frac{\partial T}{\partial x} \int \tau v_x^2 \left(\mu - \frac{m v^2}{2} \right) \frac{m v^2}{2} f_0 d\Gamma.$$

Получена связь потока тепла с градиентом температуры, а для коэффициента теплопроводности имеем $\kappa = \frac{1}{T^2} \int \tau v_x^2 \left(\frac{m v^2}{2} - \mu \right) \frac{m v^2}{2} f_0 \frac{d^3 \vec{p}}{(2\pi \hbar)^3}$. Вычисление этого

²⁴ Это предположение кажется сильным, когда речь идёт о классическом газе. Однако позднее мы будем применять этот формализм к вырожденному ферми-газу, где важно лишь взаимодействие частиц вблизи поверхности Ферми, для которых это предположение более естественно.

интеграла для газа нам не нужно. Отметим, забегая вперёд, что для ферми-газа аналогичный расчёт будет упрощаться тем, что функция распределения изменяется лишь вблизи ферми-поверхности.

Теплопроводность электронного газа.

Газовое приближение оправдано для почти свободных электронов. В ходе его использования мы, в частности, отмечали что все существенные для тепловых процессов электроны имеют скорость примерно v_F , пользовались сферической формой ферми-поверхности в своих рассуждениях. Очевидно, что эти рассуждения, удобные своей простотой, окажутся неприменимыми (или потребуют некоторых дополнительных оговорок и приближений) в реальных металлах.

Более строгое рассмотрение этой задачи возможно на языке кинетического уравнения

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} f = -\frac{f - f_0}{\tau}.$$

Так как тепловая энергия переносится не всеми электронами, а только электронами вблизи от поверхности Ферми, удобно перейти от рассмотрения реальных электронов в кристалле к рассмотрению квазичастиц. При этом энергию квазичастиц удобно отсчитывать от уровня Ферми (и, напомним, направление отсчёта энергии для античастиц изменяется) $\epsilon = |E - \mu|$. Частицы и античастицы возникают при тепловом возбуждении парами. Равновесная функция распределения частиц и античастиц может быть представлена в виде $f_0 = \frac{1}{e^{\epsilon/T} + 1}$.

Все аргументы для вывода кинетического уравнения остаются в силе и для квазичастиц. Если имеется стационарный слабый градиент температур, то можно искать решение в виде

$$f = f_0 + f_1, \text{ из стационарности } \frac{\partial f}{\partial t} = 0.$$

$$\text{Тогда } \vec{v} \cdot \vec{\nabla} f = -\frac{f_1}{\tau}.$$

Воспользуемся некоторыми математическими свойствами фермиевской функции распределения. Заметим, что $\frac{\partial f_0}{\partial T} = -\frac{\epsilon}{T} \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon}$, а $\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} = -\frac{1}{4T} \frac{1}{ch^2(\epsilon/2T)}$.

Тогда $\vec{v} \cdot \vec{\nabla} f_0 = \frac{\partial f_0}{\partial T} (\vec{v} \cdot \vec{\nabla} T) = -\frac{\epsilon}{T} \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} (\vec{v} \cdot \vec{\nabla} T) = -\frac{\epsilon}{T} \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} (\vec{v} \cdot \vec{\nabla} T)$, а $f_1 = \tau \frac{\epsilon}{T} \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} (\vec{v} \cdot \vec{\nabla} T)$, эта поправка одинакова и для частиц, и для античастиц.

Поток тепла связан с движением квазичастиц, в равновесии он зануляется, поэтому можно сразу заменять при интегрировании полную функцию распределения $f = f_0 + f_1$ на f_1 . Вклады частиц и античастиц в поток тепла (поток энергии) одинаковы и равны:

$$\vec{q}_{c,a} = 2 \int \epsilon(\vec{p}) \vec{v} f_1 \frac{d^3 \vec{p}}{(2\pi\hbar)^3}, \text{ где множитель 2 связан со спиновым вырождением.}$$

Перейдём к интегрированию по энергиям, вводя плотность состояний (спиновое вырождение также будет учитываться в плотности состояний). Интегрирование по направлениям импульса перейдёт в интегрирование по телесному углу. Для учёта вклада и частиц и античастиц интегрирование по энергиям ограничим интервалом от 0 до $+\infty$ и в явном виде введём множитель 2, описывающий равные вклады частиц и античастиц. Подстановкой в интеграл выражения для f_1 получаем:

$$\vec{q} = 2 \int_0^\infty \int \tau \frac{\varepsilon^2}{T} \left(-\frac{1}{4T} \frac{1}{ch^2(\varepsilon/2T)} \right) \vec{v} (\vec{v} \vec{\nabla} T) D(\varepsilon) d\varepsilon \frac{d\Omega}{4\pi} .$$

Подынтегральное выражение содержит быстро убывающую при $\varepsilon \neq 0$ функцию. Это означает, что с нашей точностью все не обращающиеся в ноль и не имеющие в нуле особенностей функции под интегралом могут быть заменены своим значением при $\varepsilon = 0$.

Интеграл по углам в изотропном случае²⁵ $\int \vec{v} (\vec{v} \vec{\nabla} T) \frac{d\Omega}{4\pi} = \frac{1}{3} v^2 \vec{\nabla} T$. Интеграл по энергиям $\int_0^\infty \frac{\varepsilon^2 d\varepsilon}{ch^2(\varepsilon/2T)}$ вычисляется с использованием табличного $\int_0^\infty \frac{x^2 dx}{ch^2 x} = \frac{\pi^2}{12}$.

Окончательно: $\vec{q} = -\frac{\pi^2}{9} T \vec{\nabla} T (v^2 \tau D(\varepsilon))_{\varepsilon=0}$, откуда для теплопроводности $\kappa = \frac{\pi^2}{9} T (v^2 \tau D(E))_{\mu}$, выражение в скобках вычисляется на поверхности Ферми.

Проводимость.

В поле кинетическое уравнение должно быть поправлено, так как теперь от времени зависит и импульс. Тогда $\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} f + \frac{\partial f}{\partial \vec{p}} \frac{d\vec{p}}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} f - e \vec{E} \frac{\partial f}{\partial \vec{p}} = -\frac{f - f_0}{\tau}$.

Для переноса заряда важны все электроны, поэтому можно рассуждать на языке нормальных частиц (не квазичастиц). Если поле \vec{E} однородное и постоянное, то в левой части остаётся только производная по импульсам. Подставим $f = f_0 + f_1$, где $f_1 \ll f_0$. Тогда $e \vec{E} \frac{\partial f_0}{\partial \vec{p}} = \frac{f_1}{\tau}$.

Для изотропного случая равновесная функция распределения зависит от энергии и $\frac{\partial f_0}{\partial \vec{p}} = \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \vec{p}} = \vec{v} \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}$.

Тогда $f_1(\vec{p}) = e(\vec{E} \vec{v}) \tau \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}$.

Плотность тока может быть теперь найдена непосредственным интегрированием по всем состояниям:

$$\vec{j} = 2e \int \vec{v} f \frac{d^3 \vec{p}}{(2\pi \hbar)^3}, \text{ множитель } 2 \text{ связан со спином.}$$

Как и для теплопроводности, вклад от равновесной функции распределения занулится и $\vec{j} = 2e^2 \int \vec{v} (\vec{v} \vec{E}) \tau \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \frac{d^3 \vec{p}}{(2\pi \hbar)^3} = e^2 \int \vec{v} (\vec{v} \vec{E}) \tau \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} D(\varepsilon) d\varepsilon \frac{d\Omega}{4\pi}$.

Интегрирование по углам даст для изотропного случая $\frac{1}{3} \vec{E} v^2$, при интегрировании по

²⁵ Вычисляется покомпонентно, в q_x вклад даёт $v_x (v_x \frac{dT}{dx} + v_y \frac{dT}{dy} + v_z \frac{dT}{dz})$. Ненулевым после усреднения остаётся только вклад от $\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3} v^2$

энергиям опять воспользуемся тем, что $\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}$ имеет острый пик при $\varepsilon = \mu$ и быстро зануляется при удалении от уровня химпотенциала.

Окончательно $\vec{j} = \frac{1}{3} e^2 (v^2 \tau D(\varepsilon))_{\mu} \vec{E}$, и для проводимости $\sigma = \frac{1}{3} e^2 (v^2 \tau D(\varepsilon))_{\mu}$.

Закон Видемана-Франца.

Сводя вместе полученные выражения для теплопроводности и электропроводности $\kappa = \frac{\pi^2}{9} T (v^2 \tau D(\varepsilon))_{\mu}$ и $\sigma = \frac{1}{3} e^2 (v^2 \tau D(\varepsilon))_{\mu}$, получим опять закон Видемана-Франца

$$\frac{\kappa}{\sigma T} = \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B^2}{e^2} = 2.44 \cdot 10^{-8} \frac{\text{Вт} \cdot \text{Ом}}{\text{К}^2}.$$

При этом, более строгим, выводе существенным приближением была только изотропность ферми-поверхности. Отметим, что здесь время релаксации τ вводится единообразно для обоих процессов переноса, что исключает присутствовавший в газовой модели некоторый элемент произвола.