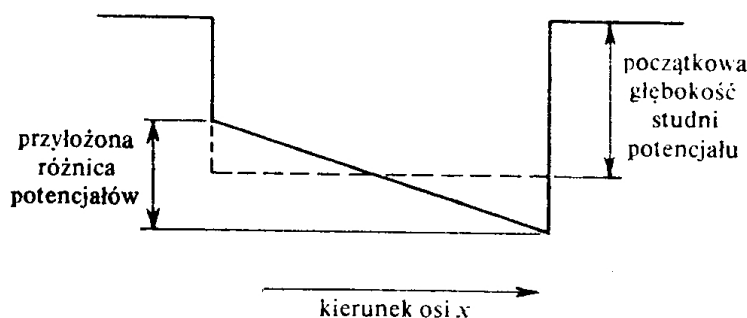


§ 4.4. PRZEWODNOŚĆ ELEKTRYCZNA

Jedną z kilku ważnych własności metalu, którą można wyjaśnić opierając się na teorii elektronów swobodnych, jest przewodność elektryczna. Jak wskazywano już poprzednio, jest to również własność o podstawowym znaczeniu.



Rys. 24. Wpływ przyłożonego potencjału na kształt skończonej studni potencjału

Obraz przewodności elektrycznej metalu jest prosty. Jak widzieliśmy, elektrony swobodne zachowują się jak gaz, którego cząsteczki zajmują stany o różnych pędach. Wskutek działania zakazu Pauliego elektrony o najwyższej energii poruszają się ze znaczną energią kinetyczną. Przyjmijmy teraz, że do kawałka metalu przyłożono potencjał elektryczny. Studnia potencjału nie pozostaje dłużej płaskodenna, ale przybiera kształt pokazany na rys. 24. Ponieważ następuje zmiana studni potencjału, moglibyśmy odwołać się teraz do równania falowego i określić stany dla nowego rozkładu potencjału. Używając jednak rozsądnie wybranych działów mechaniki klasycznej możemy tego uniknąć i zupełnie dokładnie zrozumieć zachodzący proces. Różnica potencjałów pomiędzy ścianami próbki wytwarza pole o wielkości E_x w kierunku x . Gdy ładunki elektronów oddziałują z polem, na wszystkie elektrony metalu zaczyna działać siła F równa co do wartości

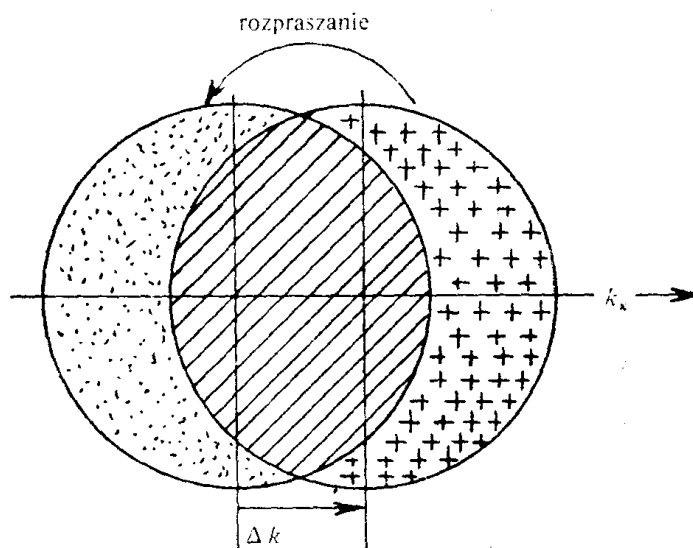
$$F = -eE_x. \quad (4.25)$$

Siła ta dąży do przesunięcia elektronów w stronę niższego potencjału nadając im przyspieszenie

$$\frac{\partial^2 x}{\partial t^2} = -eE_x/m. \quad (4.26)$$

Na przypadkowy ruch gazu elektronowego nakłada się zatem przyspieszany przepływ elektronów zgodny z gradientem potencjału. Innymi słowy, otrzymujemy prąd elektryczny.

Niestety, ponieważ elektrony są przyspieszane, nie otrzymaliśmy prądu *stałego*, takiego jak się ogólnie obserwuje. To, co dotychczas wytworzyliśmy, odpowiada sytuacji w *nadprzewodniku*, w którym po usunięciu przyłożonego potencjału, elektrony przepływałyby



Rys. 25. Wpływ przyłożonego potencjału i rozproszenie na kuli Fermiego

w dalszym ciągu. W rzeczywistości sytuację taką obserwuje się w niektórych czystych metalach w temperaturze bliskiej zera bezwzględnego i nasz zaskakujący wynik nie odbiega tak daleko od prawdy.

Dla przedstawienia obrazu przewodnictwa wygodnie jest posłużyć się kulą Fermiego. Ponieważ liczby falowe są proporcjonalne do pędów, kulę Fermiego można również dobrze traktować jako rozkład pędów, a nie tylko jak rozkład wektora falowego. Wypadkowy pęd jest wektorem łączącym początek układu (pęd = 0) ze środkiem kuli. W normalnych warunkach początek układu i środek kuli pokrywają się ze sobą tak, że wypadkowy pęd jest równy zeru. Gdy elektrony są przyspieszane w polu elektrycznym, przestaje to być prawdą; uprzywilejowany jest ruch w kierunku działania siły. Cała kula Fermiego przesunięta jest wówczas z początku układu i porusza się w sposób ciągły dalej w miarę upływu czasu (rys. 25).

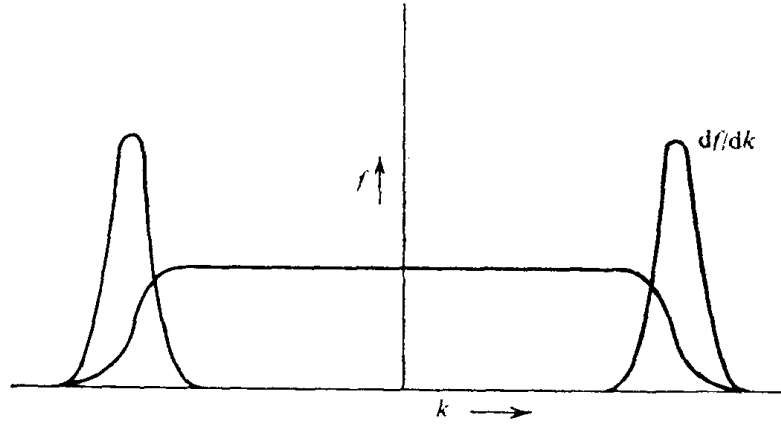
Używając zależności pomiędzy liczbą falową k i prędkością ($p = \hbar k$), możemy wyrazić siłę działającą na elektrony (4.25) jako

$$F = \frac{dp}{dt} = \hbar \frac{dk}{dt} = -eE. \quad (4.27)$$

Jeśli w czasie $t = 0$ kula Fermiego znajduje się w początku układu, wtedy po czasie δt środek kuli znajduje się w nowym położeniu

$$\delta k = \frac{-eE\delta t}{\hbar}. \quad (4.28)$$

Zamiast przyjmować w naszych rozważaniach wyraźnie zarysowaną kulę Fermiego, możemy zastanowić się nad zmianą zachodzącą w rozkładzie Fermiego-Diraca, w miarę upływu czasu. Oznacza to po prostu zastąpienie wyraźnie zarysowanej kuli Fermiego, kulą „rozmytą” opisaną równaniem (3.41), gdzie energię zastąpiono wyrażeniem $(\hbar^2 k^2/2m)$, otrzymując zależność rozkładu od liczby falowej. W określonej temperaturze otrzymujemy



Rys. 26. Kształt pochodnej funkcji rozkładu Fermiego-Diraca.

wówczas dany rozkład elektronów w funkcji różnych wartości k , tj. „rozmytą” kulę Fermiego, którą oznaczmy przez $f(k)$. Jak widzieliśmy, jedyną zmianą jaka zachodzi po przyłożeniu pola E , jest przesunięcie początku rozkładu z $k = 0$ dla czasu $t = 0$, do nowego położenia, z szybkością określoną przez

$$\frac{dk}{dt} = \frac{-eE}{\hbar}, \quad (4.29)$$

otrzymaną z równania (4.28). Wyrażając szybkość zmian w funkcji rozkładu Fermiego-Diraca $f(k)$ mamy:

$$\frac{df}{dt} = \frac{df}{dk} \cdot \frac{dk}{dt} = \frac{-df}{dk} \cdot \frac{eE}{\hbar}. \quad (4.30)$$

Zależność ta wskazuje, że szybkość zmian jest zależna od pierwszej pochodnej nowego rozkładu względem k .

Ponieważ rozkład pozostaje niezmienny z upływem czasu, niezależnie od zmian zachodzących w położeniu początku układu, pochodna tego rozkładu jest taka sama jak dla rozkładu nieprzesuniętego. Jednak, jak pokazuje rys. 26, jest ona wszędzie równa zero z wyjątkiem położen bliskich powierzchni Fermiego. Wynika stąd, że w czasie przesuwania się kuli Fermiego zmienia się zapelnienie tylko w tych stanach, które znajdują się w pobliżu powierzchni Fermiego. Jest to zmiana w tych stanach, które powodują przesunięcie wypadkowego wektora falowego k ze stanu równowagi, jak to określa równanie (4.28).

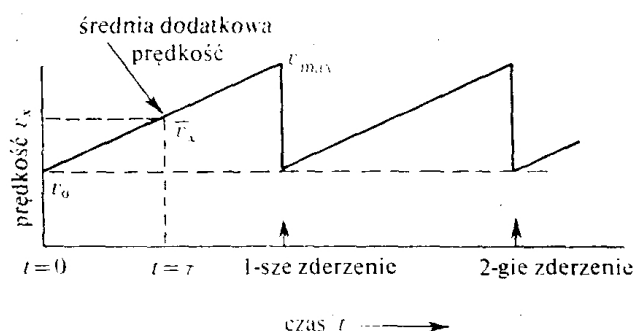
Zasadniczą trudnością w dotychczasowych rozważaniach jest to, że otrzymaliśmy stałe przyspieszenie rozkładu elektronów. Powodem tego jest pominięcie wpływu jonów. Jak

zobaczymy później, własnością jonów, która sprawia, że wygładzony kształt potencjału jest takim dobrym przybliżeniem, jest ich regularność — fakt, że są one ułożone w sieci. Tymczasem drgania cieplne sieci wraz z różnego rodzaju defektami, występującymi w rzeczywistych metalach, powodują występowanie wielu odchyłeń od doskonałej regularności sieci krystalicznej. W kategoriach wygładzonego potencjału są one równoznaczne ze zmianami w gęstości ładunków dodatnich. Naturalnie, w miarę wzrostu temperatury i wzrostu amplitudy drgań cieplnych odchylenia te stają się coraz silniejsze.

Takie defekty struktury krystalicznej, jak wakanse, dyslokacje, błędy ułożenia i granice ziaren także niszczą regularność sieci i powodują zmiany w gęstości ładunku jonów, co z kolei wywołuje lokalne zmiany potencjału.

Elektrony napotykając takie lokalne zmiany w potencjale ulegają rozpraszaniu, co powoduje zmniejszenie ich przepływu. Im większa szybkość przepływu, tym większe rozpraszanie.

Tego rodzaju rozumowanie wskazuje nam szereg obiektów rozpraszających, które przeciwdziałają przyspieszeniu opisanemu równaniem (4.26). W wyniku otrzymujemy



Rys. 27. Zmiany prędkości „uśrednionej” cząstki zachodzące w funkcji czasu przy procesie rozpraszania

równowagę pomiędzy przyspieszeniem wynikającym z istniejącego pola potencjału i wpływem przypadkowych zderzeń. Dla dowolnego pojedynczego elektronu oznacza to, że pomiędzy kolejnymi rozproszeniami zmniejszającymi szybkość elektronu, ma on stałe przyspieszenie (rys. 27).

Założmy, że dla czasu ($t = 0$) przepływ prądu zostaje zatrzymany. Proces rozpraszania ciągnie się dalej i kula Fermiego powraca do swojego początkowego położenia, a dalsze rozpraszanie pozwala jedynie elektronom zamieniać stany na powierzchni Fermiego i nie powoduje żadnej zmiany wypadkowego prądu. Przyjmijmy, że ta część aktów rozpraszania, która umożliwia elektronom przejście z przesuniętej do nieprzesuniętej powierzchni Fermiego, zależy tylko od zapełnienia stanów na obu powierzchniach. W chwili $t = 0$ wszystkie elektrony znajdują się w stanach na przesuniętej powierzchni Fermiego i w końcu wszystkie one przejdą do stanów na nieprzesuniętej powierzchni Fermiego. Szybkość przejścia w czasie t wynosi wówczas

$$-\left(\frac{dX}{dt}\right)_{\text{rozproszenie}} = X(t)P(t), \quad (4.31)$$

gdzie $X(t)$ jest liczbą elektronów pozostających na przesuniętej powierzchni Fermiego, a $P(t)$ jest prawdopodobieństwem rozproszenia na jednostkę czasu. Jeżeli założymy, że

prawdopodobieństwo rozproszenia można zastąpić stałym średnim czasem rozpraszania τ , wyrażonym w postaci

$$P = 1/\tau,$$

to równanie (4.31) przyjmuje teraz postać

$$-\left(\frac{dX}{dt}\right)_{\text{rozproszenie}} = X(t)/\tau. \quad (4.32)$$

Rozwiązanie tego równania różniczkowego ma postać

$$X(t) = X_0 e^{-t/\tau}, \quad (4.33)$$

gdzie X_0 jest liczbą elektronów na przesuniętej powierzchni Fermiego w chwili $t = 0$.

Nasze założenia równoznaczne są z eksponencjalnym spadkiem zapęnlienia na przesuniętej powierzchni Fermiego. W kategoriach średniej liczby falowej δk , równanie (4.32) można zapisać jako

$$\frac{dk}{dt} = \frac{\delta k}{\tau}. \quad (4.34)$$

Czas rozpraszania τ , który nie został dotychczas zdefiniowany, jest, jak wskazuje nazwa, średnim czasem pomiędzy zderzeniami. Można go znaleźć przez oszacowanie średniej czasowej rozkładu rozproszonych elektronów (4.33):

$$\bar{t} = \frac{\int_0^{\infty} t X_0 e^{-t/\tau} dt}{\int_0^{\infty} X_0 e^{-t/\tau} dt} = \frac{[\tau t e^{-t/\tau} - \tau^2 e^{-t/\tau}]_0^{\infty}}{[-\tau e^{-t/\tau}]_0^{\infty}}.$$

Uwzględniając, że $t e^{-t/\tau} \rightarrow 0$, gdy $t \rightarrow \infty$, otrzymujemy

$$\bar{t} = \frac{\tau^2}{\tau} = \tau,$$

jak zdefiniowano.

Zanim użyjemy zależności (4.34), przerwijmy na chwilę nasze rozważania i przypomnijmy sobie ograniczenie narzucone zakazem Pauliego. Jeżeli akty rozpraszania efektywnie usuwają elektrony ze stanów o najwyższym pędzie znajdujących się na froncie przesuniętej powierzchni Fermiego (przesuwając je z powrotem do początkowego rozkładu), wówczas elektrony muszą oddawać część energii do sieci. Jednak elektrony nie mogą tracić energii i stąd zmieniać stanu (o ile nowy stan nie jest pusty). Wobec tego, jedynie elektrony znajdujące się blisko powierzchni Fermiego uczestniczą w procesach rozpraszania i czas rozpraszania τ obowiązuje jedynie dla tych elektronów. Ponieważ prędkość Fermiego v_F jest bardzo duża, powolne przesuwanie się gazu elektronowego jest pomijalne w porównaniu z prędkością Fermiego, tak że ruch kuli jest bardzo nieznaczny. Dlatego z dobrym przybliżeniem prędkość wszystkich elektronów, które zostały rozproszone, równa jest prędkości Fermiego v_F

$$v_F = \hbar k_F / m. \quad (4.35)$$

Jest to prędkość, której musimy użyć dla obliczenia odległości przebytych przez te elektrony pomiędzy kolejnymi aktami rozpraszania.

W przypadku stałego pola elektrycznego E , równania (4.34) i (4.30) opisujące szybkość zmian wektora falowego wywołaną polem i rozproszeniem, są sobie równe tak, że

$$\frac{\delta k}{\tau} = \frac{-eE}{\hbar}$$

i stąd

$$\delta k = \frac{-eE\tau}{\hbar}. \quad (4.36)$$

Wyrażając przesunięcie powierzchni Fermiego poprzez pęd mamy dla stałego pola

$$\delta p = m\delta v = -eE\tau$$

i stąd

$$\delta v = \frac{-eE\tau}{m}. \quad (4.37)$$

Prędkość ta jest wypadkową prędkością całego rozkładu i określa przepływ ładunku lub prądu

$$j = -ne\delta v = \frac{ne^2E\tau}{m}, \quad (4.38)$$

gdzie n jest całkowitą liczbą elektronów w całym rozkładzie (tj. w jednostce objętości metalu).

Chociaż jak stwierdziliśmy, elektrony uczestniczące w procesie przyspieszania-rozpraszania mają prędkości znacznie większe od δv , przepływ prądu określony jest przez wypadkową, *nierównowagową prędkość* *) całego rozkładu.

Z tego punktu widzenia duże prędkości elektronów Fermiego biegnących w przeciwnych kierunkach, prawie się wzajemnie znoszą. Zatem, chociaż elektrony o wysokiej prędkości wywołują stan nierównowagi, prędkość *wypadkowa* jest mała i jest własnością całego rozkładu.

Równanie (4.38) jest zapisem prawa Ohma i dla jednostki objętości, kiedy założymy kształt jednostkowego sześcianu, określony prąd i pole, to otrzymujemy

$$\frac{j}{E} = \sigma = 1/\varrho,$$

gdzie ϱ jest opornością, a σ przewodnością; stąd

$$\varrho = m/ne^2\tau. \quad (4.39)$$

Wynik ten jest niezależny od znaku nośników ładunku w prądzie. Czas relaksacji τ można zastąpić średnią drogą swobodną określoną jako

$$l = \tau v_F. \quad (4.40)$$

*) Przyp. tłum. Autor przez nierównowagową prędkość rozumie prędkość elektronów w stanie nierównowagi.

Występująca tu prędkość jest prędkością Fermiego, ponieważ odnosi się do elektronów uczestniczących w procesach rozpraszania. Oporność równa się wtedy

$$\rho = m v_F / A n e^2. \quad (4.41)$$

Ponieważ średnia droga swobodna może być znaleziona eksperymentalnie, otrzymaliśmy odpowiedni test dla modelu procesu przewodnictwa.

Aby określić wielkości A i τ , możemy wybrać najczęściej stosowany w praktyce przewodnik, jakim jest miedź. Oporność miedzi w temperaturze pokojowej wynosi $\sim 1,5 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$. Możemy znaleźć τ przekształcając równanie (4.39) do postaci

$$\tau = m / n e^2 \rho. \quad (4.42)$$

Należy teraz znaleźć n , liczbę elektronów swobodnych w metrze sześciennym. Gęstość miedzi wynosi $8,3 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, a jednostka ciężaru atomowego równa jest $1,6602 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$, tak że uwzględniając ciężar atomowy miedzi (63.54), mamy

$$n = 8,3 \cdot 10^3 / (1,66 \cdot 63,54 \cdot 10^{-27}) \text{ m}^{-3} = 7,87 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}.$$

Wstawiając tę wartość do (4.42) i używając $m \sim 9 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$ oraz $e \sim 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$, otrzymujemy

$$\tau \sim 9 \cdot 10^{-31} / (8 \cdot 10^{28} \cdot 2,6 \cdot 10^{-38} \cdot 1,5 \cdot 10^{-8}) \sim 3 \cdot 10^{-14} \text{ s}.$$

(W celu sprawdzenia jednostek przeczytaj dodatek A, w którym podano, że $1 \Omega = 1 \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-3} \cdot \text{A}^{-2}$ i $1 \text{ C} = 1 \text{ As}$).

Średnią drogę swobodną możemy znaleźć z równania (4.38). Prędkość Fermiego można znaleźć wyrażając energię Fermiego dla miedzi (7 eV) w dżulach, a energię kinetyczną jako $\frac{1}{2} m v^2$, co daje

$$v_F \sim 1,5 \cdot 10^6 \text{ ms}^{-1};$$

i dlatego

$$A = v_F \cdot \tau \sim 4,5 \cdot 10^{-8} \text{ m lub } 450 \text{ Å}.$$

Otrzymaliśmy nadspodziewanie dużą odległość; przy rozpraszaniu cieplnym jony są obiektami, na których zachodzi rozpraszanie tak, że na pierwszy rzut oka można było oczekiwać wartości bliskiej jednemu odstępowi atomowemu. Można jednak wymyśleć eksperymenty służące pomiarowi średniej drogi swobodnej; oparte są one na różnicy pomiędzy wewnętrznym rozpraszaniem przez powierzchnię metalu a rozpraszaniem cieplnym. Można zmieniać stosunek tych dwóch rodzajów rozpraszania, używając cienkich folii, dla których prawdopodobieństwo, że elektron zostanie wewnątrz rozproszony można wyrazić w funkcji średniej drogi swobodnej. Ilość takich rozproszeń można znaleźć zmieniając temperaturę, która nie wpłynie na wewnętrzne rozpraszanie, ale zmieni drogę swobodną. Szczegółowa analiza jest skomplikowana, ale dla folii o grubościach mniejszych od tysiąca angstromów efekt powierzchniowy stawiać się będzie coraz bardziej dominujący w temperaturze pokojowej i niższej. Rozsądnym oszacowaniem wielkości A wynikającej z tych eksperymentów przeprowadzonych w temperaturze pokojowej jest $\sim 450 \text{ Å}$, co się podejrzanie dobrze zgadza z poprzednio otrzymaną wartością. Nasze grube przybliżenie nie uzasadnia tak dobrej zgodności; ważny jest jednak rząd wielkości, który okazuje się znacznie większy od średniego odstepu atomowego. Wynika to głównie z dwóch powodów

podkreślanych w dyskusji. Po pierwsze, elektrony uczestniczące w rozpraszaniu mają duże prędkości. Po drugie, obiekty, na których następuje rozpraszanie, nie są po prostu jonami, ale raczej odchyleniami od regularności w sieci jonów — lokalnymi zmianami gęstości ładunku.

§ 4.5. ZALEŻNOŚĆ OPORNOŚCI OD TEMPERATURY

Długość omawianej poprzednio średniej drogi swobodnej sugeruje, że jeśli nawet prawie wszystkie jony w sieci są na skutek drgań cieplnych przesunięte ze swoich średnich położeń, to prawdopodobieństwo, że określony jon będzie rozpraszał elektron, jest bardzo małe. Obliczenie prawdopodobieństwa rozproszenia jest trudnym problemem nawet w modelu elektronów swobodnych. Trudność ta związana jest z faktem, że prawdopodobieństwo rozpraszania zależy od skomplikowanych czynników geometrycznych opisujących rozpraszanie z jednego punktu do drugiego na powierzchni Fermiego.

Założmy jeszcze raz, że jony drgają niezależnie od siebie wykonując proste ruchy harmoniczne wokół swoich położeń w sieci. Amplituda tego ruchu zależy od temperatury, co daje średnią energię $3k_B T$ na jon, z której połowa przypada na energię potencjalną, a połowa na kinetyczną. Jest to model analogiczny do tego, jakiego użyliśmy wcześniej w celu znalezienia sieciowego ciepła właściwego i który doprowadził nas do wzoru (4.10).

W prostym ruchu harmonicznym siła jest wprost proporcjonalna do wychylenia i przeciwnie skierowana do kierunku ruchu. Ponieważ chcemy obliczyć energię, kierunek działania siły nas nie interesuje, tak że używając b jako stałej proporcjonalności możemy napisać

$$|F| = b|x|. \quad (4.43)$$

Średnia siła przywracająca równowagę jest oczywiście równa $b|\bar{x}|$, gdzie przyjmujemy średnią wielkości x . Średnia zmagazynowana energia potencjalna wynosi wówczas

$$\langle E_{\text{pot}} \rangle = |F||\bar{x}| = b|\bar{x}|^2.$$

Jednak, jak zostało wykazane w obliczeniach sieciowego ciepła właściwego, równanie (4.10) określa średnią energię potencjalną w funkcji temperatury jako

$$\langle E_{\text{pot}} \rangle = \langle E_{\text{kin}} \rangle = \frac{1}{2} k_B T \quad (4.44)$$

dla każdego jonu przypadającą na jeden kierunek drgań. Kwadrat średniego wychylenia wynosi wówczas

$$|\bar{x}|^2 = 3 k_B T / 2b, \quad (4.45)$$

gdzie wychylenie obejmuje teraz wszystkie trzy wymiary.

Założmy teraz, że prawdopodobieństwo rozproszenia jest proporcjonalne do kwadratu średniego wychylenia. Równoważne jest to poprzednio wyrażonemu poglądowi, że zmiany energii potencjalnej powodują rozpraszanie. Prowadzi to bezpośrednio do

$$P(kk') \sim T, \quad (4.46)$$

gdzie prawdopodobieństwo zapisane jest dla rozpraszania jednego elektronu ze stanu o wektorze falowym k do stanu o wektorze falowym k' . Powinniśmy teraz oszacować rozpraszanie jako całkę po wszystkich k i k' , co dla niezajętych stanów k' oznacza całkę rozciągniętą na całą powierzchnię Fermiego. Jednak dla naszych celów wystarczy przyjąć, że prawdopodobieństwo rozproszenia związane jest ze średnim czasem pomiędzy zderzeniami

$$P(kk') \sim 1/\tau,$$

gdzie

$$\tau \sim 1/T.$$

Zależność ta wraz z (4.39) prowadzi do temperaturowej zależności oporności w postaci

$$\varrho \sim T. \quad (4.47)$$

Zależność taka obserwowana jest dla większości metali w temperaturze pokojowej i wyższej. Przestaje ona obowiązywać dla niższych temperatur, ponieważ decyduje wówczas rozkład Bosego-Einsteina i nie można dłużej uważać atomów za niezależne oscylatory.

§ 4.6. OPÓR ELEKTRYCZNY WYWOŁANY DEFECTAMI PUNKTOWYMI

Obcy atom w roztworze stałym metalu może być także źródłem rozpraszania. Jeszcze raz należy podkreślić, że procesy rozpraszania wywołane są odchyleniami od regularności w sieci jonów. Wywołują one lokalne zmiany wygładzonego ładunku sieci.

Atomy rozpuszczone, jeżeli nie ma ich za wiele, rozpraszają niezależnie od istniejącego rozpraszania cieplnego omawianego w poprzednim paragrafie, tak że możemy wprowadzić nowy czas relaksacji τ_d dla tego typu defektów. Z równania (4.33) możemy znowu znaleźć szybkość rozpraszania przez defekty:

$$-\left(\frac{dX}{dt}\right)_{\text{defekty}} = X(t)/\tau_d. \quad (4.48)$$

Całkowite rozpraszanie od przesuniętej powierzchni Fermiego w kierunku nieprzesuniętej powierzchni Fermiego jest wówczas sumą rozpraszania cieplnego i rozpraszania na defektach

$$\frac{dX}{dt} = \left(\frac{dX}{dt}\right)_{\text{cieplne}} + \left(\frac{dX}{dt}\right)_{\text{defekty}} = X(t) \left(\frac{1}{\tau_T} + \frac{1}{\tau_d} \right), \quad (4.49)$$

gdzie τ_T jest cieplnym czasem relaksacji i przyjmujemy, że oba procesy rozpraszania są niezależne. Przez analogię z równaniem (4.32) jasne jest, że podwójne rozpraszanie można określić czasem τ , gdzie

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_T} + \frac{1}{\tau_d}. \quad (4.50)$$

Po podstawieniu powyższego wzoru do równania (4.39) otrzymujemy

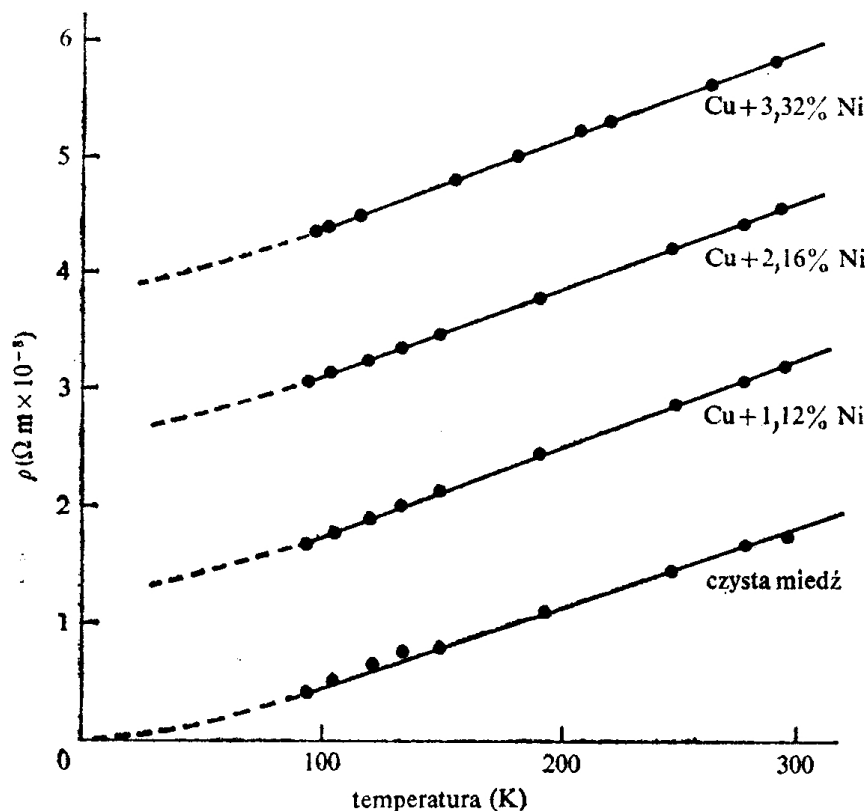
$$\varrho = \frac{m}{ne^2\tau} = \frac{m}{ne^2\tau_T} + \frac{m}{ne^2\tau_d}$$

i stąd

$$\varrho = \varrho_T + \varrho_d. \quad (4.51)$$

Oporności wynikające z niezależnych procesów rozpraszania są addytywne. Jest to reguła Matthiessona. Dla rozcieńczonych roztworów stałych reguła ta jest doskonale zgodna z eksperymentem, jak pokazano na rys. 28.

Lokalne zmiany w gęstości ładunku pochodzą z dwóch źródeł. Po pierwsze, atomy o różnej wielkości (lub wakanse czy też atomy w położeniach międzywęzłowych) wywołują



Rys. 28. Zmiany oporności miedzi i pewnych jej stopów w funkcji temperatury. (Dane wg J. Lindego, *Ann. phys.* 15, 219 (1932).)

lokalne zmiany parametru sieci. Po drugie, atom o różnej wartościowości w stosunku do atomu osnowy wywołuje lokalną różnicę ładunku (stosuje się to także do lokalnego braku ładunku wywołanego wakansem).

Obliczenie, jak wpływają na oporność zmiany w parametrze sieci, leży poza zasięgiem modelu elektronów swobodnych. W rzeczywistości wyjaśnienie oporu elektrycznego spowodowanego obecnością dyslokacji w materiale, które głównie wpływają na zmianę parametru sieci, pozostaje poza zasięgiem większości obecnie obowiązujących wyszukanych teorii.

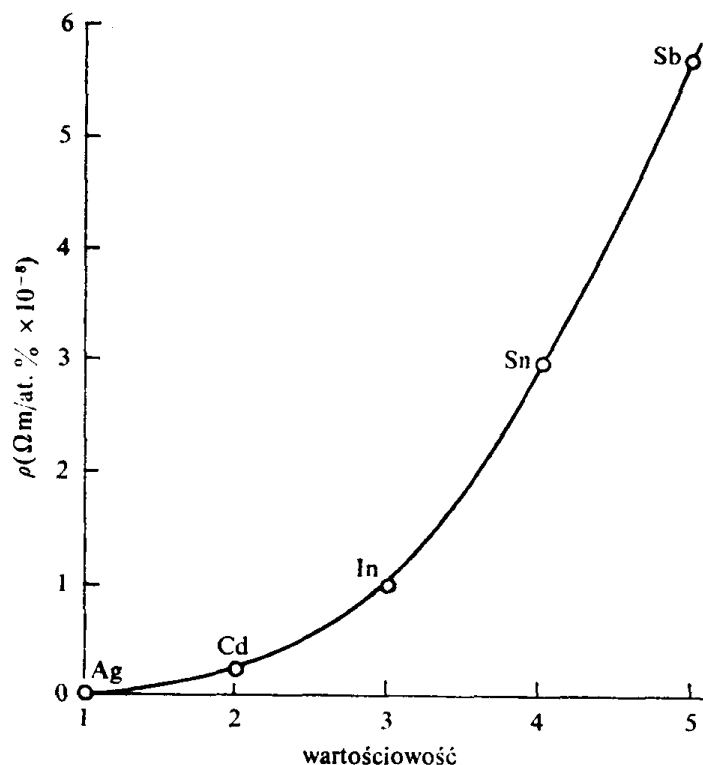
Główny wpływ defektów punktowych przejawia się jednak poprzez drugi z poruszonych powyżej czynników, tj. przez lokalne zmiany ładunku. Jeżeli różnica w wartościowościach atomów wynosi ΔZ , potencjał lokalnego ładunku (traktowanego jako punkt) dla elektronu w odległości r wynosi

$$\Delta V = \frac{\Delta Z e^2}{r}. \quad (4.52)$$

Prawdopodobieństwo rozproszenia jest proporcjonalne do kwadratu tego potencjału

$$P(k, k') = \frac{1}{\tau_d} \sim (\Delta Z)^2,$$

gdzie jak poprzednio τ_d jest nowym czasem relaksacji związanym z dodatkowymi procesami rozproszenia. Dodatkowa oporność wynikająca z obecności atomów rozpuszczonych i defektów punktowych jest zatem proporcjonalna do kwadratu różnicy wartościowości. Ponieważ wakans oznacza brak jonu w sieci osnowy, różnica ładunku równa jest ujemnej wartościowości atomu osnowy, podczas gdy w przypadku atomu w położeniu międzywęzłowym równa jest tej samej wielkości, ale ze znakiem plus. Wynik ten potwierdza się dla rozpuszczonych atomów metali nieprzejściowych, jak pokazano na rys. 29. Roz-



Rys. 29. Zmiany dodatkowej oporności elektrycznej wywołane dodatkiem 1% obcych atomów. Wykres wykonany jest w funkcji różnicy wartościowości pomiędzy srebrem jako rozpuszczalnikiem i pierwiastkiem rozpuszczonym. (Dane wg J. Lindego, *Ann. phys.* 15, 219 (1932).)

puszczone atomy metali przejściowych często znacznie odbiegają od powyższej zasady. Jest to jeden z powodów, dla których ich własności nie można wyjaśniać opierając się na modelu elektronów swobodnych. Innym punktem zasługującym na podkreślenie jest fakt, że potencjał rozpuszczonego atomu w modelu gazu elektronów swobodnych nie jest tak prosty, jak wynikałoby to z równania (4.52). Taki lokalny potencjał przyciągałby (lub odpychał dla $-\Delta Z$) lokalny ładunek ekranujący elektronów swobodnych. Można to jednak uwzględnić przez odpowiedni współczynnik we wzorze, który nie narusza zależności $(\Delta Z)^2$.