

## Об отклонениях от правила Маттиссена в квазиодномерных проводниках

А. И. Копелиович

*Физико-технический институт низких температур им. Б. И. Веркина НАН Украины  
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина  
E-mail: kopeliovich@ilt.kharkov.ua*

А. А. Мамалуй, Л. Г. Петренко, Т. Н. Шелест

*Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»  
ул. Фрунзе, 21, г. Харьков, 61002, Украина  
E-mail: mamalui@kpi.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 19 февраля 2002 г., после переработки 26 апреля 2002 г.

Предложено объяснение большого отклонения от правила Маттиссена, наблюдающегося экспериментально в квазиодномерном металле  $NbSe_3$ , поверхность Ферми которого содержит несколько изолированных друг от друга листов. Отклонение от правила Маттиссена возникает в результате неаддитивного влияния на функцию распределения электронов процессов рассеяния электронов на дефектах решетки (вакансиях Se) и фононах. Показано, что полученные экспериментально температурные зависимости удельного электросопротивления  $NbSe_3$  могут быть удовлетворительно описаны в рамках упрощенной модели одномерной поверхности Ферми, представляющей собой две пары симметричных точек в пространстве квазиимпульсов. Большие отклонения от правила Маттиссена можно объяснить различным характером рассеяния электронов, локализованных на разных структурных цепочках квазиодномерного металла, на дефектах решетки и на фононах.

Запропоновано пояснення великого відхилення від правила Маттиссена, що спостерігається експериментально в квазіодновимірному металі  $NbSe_3$ , поверхня Фермі якого містить декілька ізольованих один від одного листків. Відхилення від правила Маттиссена виникає внаслідок неадитивного впливу на функцію розподілу електронів процесів розсіювання електронів на дефектах ґратки (вакансіях Se) і на фононах. Показано, що одержані експериментально температурні залежності питомого електроопору  $NbSe_3$  можуть бути задовільно описані в межах спрощеної моделі одновимірної поверхні Фермі, що являє собою дві пари симетричних точок в просторі квазіімпульсів. Великі відхилення від правила Маттиссена пояснюються різним характером розсіювання електронів, що локалізовані на різних структурних ланцюжках квазіодновимірному металу, на дефектах ґратки і на фононах.

PACS: 73.61.-r

При наличии нескольких процессов рассеяния носителей тока в проводнике его электросопротивление отличается, вообще говоря, от суммы сопротивлений, обусловленных каждым из них, — данный эффект известен под названием «отклонение от правила Маттиссена» (ОПМ). Эф-

фект ОПМ обычно характеризуют относительной величиной

$$\Delta = \frac{\rho - \rho_1 - \rho_2}{\rho},$$

где  $\rho$  — удельное сопротивление образца при наличии двух процессов рассеяния электронов;  $\rho_1$ ,

$\rho_2$  — удельные сопротивления образца при наличии только одного из этих процессов.

В рамках квазиклассической теории кинетических явлений в проводниках следует различать два типа ОПМ. Если ограничиться рассмотрением рассеяния электронов только на дефектах решетки и фононах, то первый тип ОПМ связан с влиянием дефектов на элементарные процессы электрон-фононного рассеяния в проводнике (либо влиянием электрон-фононного взаимодействия на процессы рассеяния электронов на дефектах). Подробная теория ОПМ данного типа развита в работе [1]. Величина  $\Delta$ , характеризующая ОПМ этого типа, как правило, мала для хороших проводников, поскольку влияние дефектов на электрон-фононное рассеяние пропорционально концентрации дефектов, при не очень высоких температурах мала также вероятность рассеяния электрона на фоне при пролете им примеси. Величина  $\Delta$  в случае ОПМ первого типа может иметь любой знак.

Второй тип ОПМ (см., например, [2–4]) связан с интерференцией элементарных процессов рассеяния, неаддитивностью их влияния на функцию распределения электронов. Этот тип ОПМ, вообще говоря, не содержит малых параметров и, как отмечено в [4], величина  $\Delta$  положительна.

В работе [5] обнаружены большие ОПМ для квазиодномерного металла  $\text{NbSe}_3$ . Покажем, что для одномерных металлов, поверхность Ферми (ПФ) которых состоит из нескольких листов, как это имеет место для данного соединения, естественно ожидать больших ОПМ второго типа.

Запишем кинетическое уравнение для неравновесной добавки к функции распределения электронов  $-(dn/d\varepsilon)\chi_{\mathbf{p}}$  в виде:

$$\hat{I}_d \chi_{\mathbf{p}} + \hat{I}_{\text{ph}} \chi_{\mathbf{p}} = e \mathbf{E} \mathbf{v}_{\mathbf{p}}, \quad (1)$$

где  $n(\varepsilon)$  — равновесная фермиевская функция распределения по энергии;  $\mathbf{p}$  — квазиимпульс электрона (считаем, что в этот индекс включен также номер энергетической зоны);  $\hat{I}_d$  и  $\hat{I}_{\text{ph}}$  — операторы столкновений электронов с дефектами и фононами соответственно,  $e$  — заряд электрона,  $\mathbf{E}$  — напряженность электрического поля,  $\mathbf{v}_{\mathbf{p}}$  — скорость электрона. Применимость обычного кинетического уравнения может вызвать сомнение, поскольку межэлектронное взаимодействие в одномерной системе приводит к явлению бозонизации (см., например, [6]), элементарными возбуждениями вместо индивидуальных электронов становятся волны электронной плотности. По-видимому, однако, степень одномерности электронного спектра соединений рассматривае-

мого типа (анизотропия проводимости  $\approx 10$ –20) не достаточна для проявления эффектов бозонизации: электронные свойства этих соединений обсуждаются в литературе в рамках обычных одноэлектронных представлений [7]. Кинетическое уравнение применялось ранее в работе [8] для описания электропроводности соединений типа TTF-TCNQ, степень одномерности которых выше, чем у  $\text{NbSe}_3$ .

Отметим различие в теоретическом рассмотрении ОПМ первого и второго типов: первый тип ОПМ связан с малыми поправками к оператору  $\hat{I}_d$ , обусловленными электрон-фононным взаимодействием, и к оператору  $\hat{I}_p$ , вызванными наличием примесей; в случае ОПМ второго типа нет необходимости в учете этих поправок.

Покажем вначале, что в одномерном проводнике с наиболее простой поверхностью Ферми ОПМ второго типа отсутствуют. В самом простом случае ПФ одномерного проводника представляет собой две симметричные точки на оси квазиимпульсов:  $p_F$  и  $-p_F$  (им соответствуют скорости электронов  $v_F$  и  $-v_F$ ). В общем случае при наличии центральной симметрии кристалла энергии Ферми может соответствовать несколько пар симметричных точек, расположенных в одной или нескольких энергетических зонах. Если существует только одна пара таких точек, то уравнение (1) сводится к

$$v \chi_{pF} = e E v_F, \quad \chi_{-pF} = -\chi_{pF}, \quad v = v_d + v_p, \quad (2)$$

где  $v$  — единственный в данном случае матричный элемент оператора столкновений. Удельная проводимость одномерного проводника может быть записана в виде

$$\sigma = \sum_k \chi_{pFk} v_{Fk} \Pi_k / E,$$

где суммирование  $k$  ведется по парам симметричных точек,  $\Pi_k$  — вклад каждой такой пары в плотность состояний. Поскольку  $\Pi_k \propto v_{Fk}^{-1}$ , то проводимость

$$\sigma \propto \sum_k \chi_{pFk}. \quad (3)$$

В случае простейшей ПФ из (2), (3) получаем для удельного сопротивления ( $\rho = \sigma^{-1}$ )

$$\rho \propto (v_d + v_p) / v_F.$$

Таким образом, правило Маттиссена соблюдается.

Рассмотрим случай одномерного проводника, ПФ которого представляет собой две пары симметричных точек в пространстве квазиимпульсов, — уже этот пример дает достаточную информа-

цию о возможных величинах ОПМ. Уравнение (1) в этом случае принимает вид

$$\begin{aligned} v_1\chi_1 + v_{12}(\chi_1 - \chi_2) + v_{12}^*(\chi_1 + \chi_2) &= eEv_1; \\ v_2\chi_2 + v_{21}(\chi_2 - \chi_1) + v_{21}^*(\chi_2 + \chi_1) &= eEv_2. \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь матричные элементы оператора столкновений  $v_1$  и  $v_2$  описывают переходы электронов внутри каждой из пар симметричных точек (переходы между  $p_1$  и  $-p_1$ ),  $v_{12}$  — между точками  $p_1$  и  $p_2$ ,  $v_{12}^*$  — между точками  $p_1$  и  $-p_2$ . Каждый из указанных матричных элементов равен сумме вкладов, связанных с дефектами и фононами. Из (4) и (3) получаем

$$\sigma = C^{-1} \frac{v_2v_1 + v_1v_2 + 4v_{21}v_1}{v_1v_2 + v_1(v_{21} + v_{21}^*) + v_2(v_{12} + v_{12}^*) + 2v_{12}v_{21}^* + 2v_{12}^*v_{21}}. \quad (5)$$

При выводе (5) использовано соотношение  $v_{21}v_1 = v_{12} - v_2$ , следующее из сохранения количества частиц при столкновениях; выражение для коэффициента  $C^{-1}$ , не зависящего от концентрации дефектов и температуры, не выписываем, поскольку он не входит в выражение для  $\Delta$ .

Как видно из (5), даже в случае только двух пар точек полный анализ ОПМ достаточно затруднителен. Поэтому еще более упростим рассмотрение, положив недиагональные элементы интеграла столкновений равными нулю. Тогда имеем

$$\rho = C \left( \frac{v_1}{v_{d1} + v_{p1}} + \frac{v_2}{v_{d2} + v_{p2}} \right)^{-1}. \quad (6)$$

Удельное сопротивление, соответствующее правилу Маттиссена, равно

$$\rho_M = \rho_d + \rho_{ph} = C \left[ \left( \frac{v_1}{v_{d1}} + \frac{v_2}{v_{d2}} \right)^{-1} + \left( \frac{v_1}{v_{p1}} + \frac{v_2}{v_{p2}} \right)^{-1} \right]. \quad (7)$$

Уже из (6) и (7) видно, что в случае нескольких пар точек принципиально возможны максимально допустимые значения ОПМ  $\Delta = 1$ . Действительно, пусть, например,  $v_{d1} \rightarrow 0$  и  $v_{p2} \rightarrow 0$ , величины же  $v_{d2}$  и  $v_{p1}$  остаются конечными. Другими словами, дефекты взаимодействуют только с электронами вблизи второй пары точек, фононы — вблизи первой. Тогда очевидно, что при наличии рассеяния только на дефектах либо только на фононах сопротивление стремится к нулю, поскольку электроны вблизи невзаимодействующей с рассеивателем точки неограниченно ускоряются внешним полем; при совместном же действии дефектов и фононов сопротивление отлично от нуля. Таким образом, предположение о предельно большом различии в воздействии на электронную сис-

тему каждого из двух рассеивателей приводит к максимально возможному ОПМ, превышающим наблюдаемые экспериментально [5].

Имеющиеся в литературе данные о структуре и зонном спектре исследовавшегося в работе [5] квазиодномерного металла  $NbSe_3$  позволяют высказать предположение о существенно различной вероятности рассеяния групп носителей на дефектах решетки и фононах. Как следует из зонных расчетов работы [9], ПФ данного проводника содержит пять электронных групп, причем по их связи с тремя различными типами структурных цепочек они могут быть разбиты на два класса: группы электронов 1, 4 и 5 (по классификации работы [9]) локализованы, в основном, на  $NbSe_3$  цепочках I и II, группы 2 и 3 — на цепочке III. Согласно работе [10], в цепочках различного типа заметно различаются расстояния между атомами Se, поэтому в них различна энергия связи атомов Se. Следовательно, естественно предположить, что вакансии Se (основной структурный дефект в условиях эксперимента [5]) образуются преимущественно в цепочках одного типа и, соответственно, взаимодействуют с электронами одного из двух классов. С другой стороны, различие в силе взаимодействия цепочек с фононами следует из того факта, что фазовый переход с образованием волн зарядовой плотности происходит в разных цепочках при значительно отличающихся температурах [11]. В свете приведенных данных описание электропроводности  $NbSe_3$  в рассмотренной выше одномерной модели с двумя типами носителей выглядит достаточно оправданным.

На рис. 1 представлены температурные зависимости удельного электросопротивления  $NbSe_3$ , полученные в работе [5], для закаленного образца (кривая 2), содержащего вакансии Se, и отожженного образца (кривая 1), в котором концентрация дефектов значительно ниже. Обе зависимости доста-

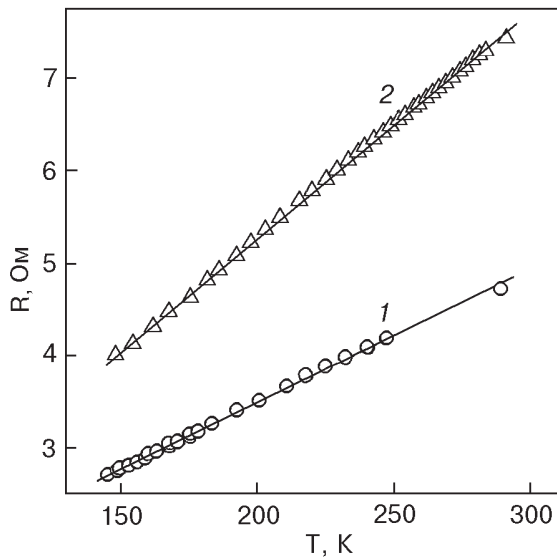


Рис. 1. Температурные зависимости электросопротивления образца NbSe<sub>3</sub> в закаленном от T<sub>q</sub> = 463 К (2) и отожженном (1) состояниях.

точно близки к линейной, что видно из аппроксимации их прямыми линиями. Отличием этих линейных зависимостей от прямой пропорциональности в пределах точности эксперимента и формулы (6) можно пренебречь, т.е. принять, что для отожженного образца  $\rho_{\text{ann}} = aT$ , для закаленного —  $\rho_q = bT$ , причем отношение электросопротивлений закаленного и отожженного образцов  $b/a = 1,724$ . Отношение  $b/a$  при этом характеризует величину ОПМ\*:  $\Delta = 1 - a/b$ . При температурах больше и порядка температуры Дебая зависимость  $\rho \propto T$  для образца без дефектов соответствует известной асимптотике электросопротивления, связанного с рассеянием на фононах. В этой области температур именно так ведут себя частоты электрон-фононной релаксации:  $\nu_{\text{ph1}} = A_1T$  и  $\nu_{\text{ph2}} = A_2T$ . Температурная зависимость удельного сопротивления образца с дефектами, согласно (6), может приближаться к прямой пропорциональности (с отличным от случая чистого образца коэффициентом перед T) только в той температурной области, в которой выполнены следующие неравенства:

$$\nu_{d2}\nu_1/\nu_2 \gg \nu_{d1}. \quad (8)$$

\* Отметим формальный характер введения для NbSe<sub>3</sub> величины  $\Delta$ : обусловленное дефектами электросопротивление  $\rho_d$  определяется экстраполяцией  $\rho_q$  к нулевой температуре, что лишено прямого физического смысла хотя бы из-за наличия фазовых переходов в области экстраполяции. Поэтому в данном случае отношение  $b/a$  является более адекватной характеристикой ОПМ, чем  $\Delta$ .

В этой области температур согласно (6)  $\rho_q \approx \approx C (A_1/\nu_1) T$ . Это означает, что при выполнении условия (8) вклад в ток вносят в основном электроны одного из двух классов, вклад другого подавлен частыми столкновениями с дефектами. При этом для идеального образца ( $\nu_{d1} \rightarrow 0$  и  $\nu_{d2} \rightarrow 0$ )  $\rho_{\text{ann}} = C(\nu_1/A_1 + \nu_2/A_2)^{-1} T$ , т.е.  $b/a = = 1 + A_1\nu_2/A_2\nu_1$ . Таким образом, в идеальном образце вклад в ток вносят все носители, что и приводит к значительно меньшему наклону прямой  $\rho(T)$  для отожженного образца, чем для закаленного. Отношения величин, фигурирующих в неравенствах (8), в принципе, могли бы быть найдены из анализа отклонений зависимости  $\rho_q(T)$  от прямой пропорциональности, но такой анализ, ввиду малости отклонений, выходит за пределы точности проведенного расчета.

В отличие от одномерных, в трехмерных металлах большие ОПМ наблюдаются обычно при низких температурах, когда существенные различия в электрон-примесном и электрон-фононном рассеянии связаны с их различным участием в процессах переброса [2–4]. При относительно высоких температурах в обычном металле нет причин для больших различий в эффективности рассеяния групп электронов на дефектах и фононах, поэтому ОПМ невелики.

1. Ю. М. Каган, В. Н. Флеров, *ЖЭТФ* **66**, 1374 (1974).
2. А. И. Копелиович, *ЖЭТФ* **59**, 1273 (1970).
3. Ю. М. Каган, А. П. Жернов, *ЖЭТФ* **60**, 1833 (1971).
4. Н. Н. Бычкова, А. И. Копелиович, *ФНТ* **3**, 458 (1977).
5. А. А. Мамалуй, Т. Н. Шелест, Х. Б. Чашка, *ФНТ* **26**, 176 (2000).
6. *Quantum Transport in Semiconductor Submicron Structures*, В. Kramer (ed.), v. 326, NATO ASI Series E: Applied Sciences (1995).
7. В. Е. Федоров, *Халькогениды переходных тугоплавких металлов. Квазиодномерные соединения*, Наука, Новосибирск (1988).
8. Л. П. Горьков, Е. Н. Долгов, А. Г. Лебедь, *ЖЭТФ* **82**, 613 (1982).
9. N. Shima, *J. Phys. Soc. Jpn.* **51**, 11 (1982).
10. J. L. Hodeau, M. Marezio, C. Roucau, R. Ayroles, A. Meerschaut, J. Rouxel, and P. Monceau, *J. Phys.* **C11 4117** (1978).

11. *Electronic properties of Inorganic Quasi-One-Dimensional Materials*, P. Monceau (ed.), v. 2, 139, D. Reidel Publishing Company Dordereht, Boston, Lancaster (1986).

**On deviations from the Mattissen rule in quasi-one-dimensional conductors**

A. I. Kopeliovich, A. A. Mamalui,  
L. G. Petrenko, and T. N. Shelest

An explanation is proposed for the wide deviation from the Mattissen rule (DMR) experimentally observed in the quasi-one-dimensional metal NbSe<sub>3</sub> the Fermi surface of which

contains several sheets isolated from each other. The DMR is resulted from the nonadditive influences of electron scattering by lattice defects (Se vacancies) and phonons on the electron distribution function. It is shown that the experimental temperature dependences of the electrical resistivity of NbSe<sub>3</sub> is adequately described by the simplified model of one-dimensional FS which is two pairs of symmetrical points in the quasi-momentum space. The wide DMRs are accounted for by different behaviors of lattice defect and phonon scattering of electrons localized in different structure chains of the quasi-one-dimensional metal.