Тогда решение уравнения (60,1) естественно пытаться искать в виде

$$f_1 = \alpha(\boldsymbol{v}\boldsymbol{E}_0)\, e^{i(\varkappa r - \omega t)}. \tag{60,2}$$

Подстановка в (60,1) дает

$$e\mathscr{E}_0 v \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} = \alpha v \mathscr{E}_0 \left[i(\varkappa v) - i\omega + \frac{1}{\tau}\right],$$

откуда

$$f_1 = \frac{e v \mathscr{E}_0 \left(\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\right) e^{i(\varkappa r - \omega t)}}{\left[\frac{1}{\tau} - i\omega + i(\varkappa v)\right]}. \tag{60,3}$$

Поскольку $\varkappa \sim \frac{\omega}{c}$, а $v \ll c$, член, возникший от производной $\frac{\partial f_1}{\partial t}$, мал и можно записать

$$f_1 \simeq \frac{e v \mathscr{E}_0 \left(\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\right) \frac{\lambda_{tr}}{v} e^{i(\varkappa r - \omega t)}}{[1 - i\omega\tau]} \tag{60,4}$$

Мы видим, что поправка к функции распределения оказывается комплексной. Из выражения для тока в случае кубического кристалла легко найти проводимость

$$\sigma(\omega) = \sigma(0) \frac{1 + i\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}, \tag{60,5}$$

где $\sigma(0)$ — проводимость в постоянном поле. Поскольку τ может быть вычислена, формула (60,5) дает полное количественное описание оптических свойств системы электронов проводимости. Формула для проводимости в высокочастотном поле справедлива в области скин-слоя, толщина которого дается формулой (30,4) ч. IV. При этом необходимо, чтобы толщина скин-слоя δ была велика по сравнению с длиной свободного пробега λ_{tr}.

§ 61. Длина свободного пробега электрона в металлах

По определению, как и в § 27, в приближении (57,11) можно ввести понятие длины свободного пробега

$$\lambda_{tr} = \frac{1}{N\sigma_{tr}} = \frac{v_{\text{эл}}}{W},$$

где $v_{\text{эл}}$ — средняя скорость электрона и W — вероятность его столкновения (в единицу времени) с рассеивателем.

Непосредственный смысл имеют величины $v_{\text{эл}}$ и W. Разумеется, длину свободного пробега нельзя понимать буквально как расстояние между последовательными соударениями. Можно говорить о длине свободного пробега λ лишь как о некоторой средней величине.

Как было уже сказано выше, в металле могут происходить столкновения электронов с фононами и с примесями в решетке. Соответствующие длины пробегов обозначим через $\lambda_ф$ и $\lambda_{пр}$. Очевидно, что электропроводность и другие кинетические величины определяются значением наименьшей из этих двух длин пробега (т. е. наиболее вероятными столкновениями). Как будет видно из дальнейших расчетов, такой длиной является обычно $\lambda_ф$. Поэтому наше рассмотрение начнется с вычисления $\lambda_ф$.

Полная вероятность того, что электрон испытает соударение с фононом, определяется суммой вероятностей $W = W_+ + W_-$, т. е. суммой вероятностей столкновения с излучением и поглощением фонона. Величины W_+ и W_- даются формулами (56,4) и (56,5). Для конкретного расчета W необходимо сделать следующие упрощающие допущения о величинах ω_f и $E(\boldsymbol{k})$, входящих в эти формулы:

1) будем считать, что для всех частот

$$\omega_f = cf, \tag{61,1}$$

где c — скорость звука, не зависящая от f. Это предположение не всегда может считаться оправданным, особенно при высоких температурах. Однако оно не приводит к существенным погрешностям в конечном результате даже и в тех случаях, когда соотношение (61,1) выполняется не точно;

2) будем считать, что $E(|\boldsymbol{k}|)$ является квадратичной функцией $|\boldsymbol{k}|$

$$E(|\boldsymbol{k}|) = \alpha k^2, \tag{61,2}$$

где $\alpha = \frac{\hbar^2}{2m^*}$.

Это предположение справедливо для электронов, движущихся в почти заполненной или почти свободной зоне, т. е. для сильно связанных и квазисвободных электронов.

Рассмотрим прежде всего случай температур, высоких по сравнению с дебаевской Θ_c. Тогда в формулах (56,4) и (56,5) можно положить

$$n_f \cong \frac{kT}{\hbar\omega_f} = \frac{kT}{\hbar cf} \gg 1. \tag{61,3}$$

Для вероятности W теперь получаем:

$$W = \frac{2\pi}{\hbar}\,\frac{2g^2(kT)}{9NMc^2}\int\left[\delta\left(E_{\boldsymbol{k}-\boldsymbol{f}} - E_{\boldsymbol{k}} + \hbar cf\right) + \right.$$
$$\left. + \,\delta\left(E_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{f}} - E_{\boldsymbol{k}} - \hbar cf\right)\right]\frac{d\boldsymbol{f}\cdot V}{(2\pi)^3}. \tag{61,4}$$

Преобразования с дельта-функциями проделаем подробно.

Рассмотрим первый интеграл:

$$I_1 = \int \delta\left(E_{k-f} - E_k + \hbar c f\right) df. \tag{61,5}$$

При высоких температурах в металле из-за вырождения состояний фактически подвижны только электроны, находящиеся в зоне размытости распределения Ферми. Энергия электронов $E_{\text{эл}} \sim E_{\text{макс}} \gg kT$, где $E_{\text{макс}}$ — уровень Ферми; волновые числа этих электронов $k \sim k_{\text{макс}} = \pi/a$.

В решетке возбуждены все фононы вплоть до фононов с волновым числом $f = f_{\text{макс}} = \pi/a$, причем последние представлены в наибольшем количестве. Энергии фононов $\hbar\omega_f \leqslant \hbar(\omega_f)_{\text{макс}} \sim \sim kT$. Таким образом, волновые векторы электронов и фононов — величины одного и того же порядка. Наоборот, энергии фононов много меньше энергий электронов. При столкновении электрона с фононами энергия электронов изменяется сравнительно мало, а его волновой вектор сильно. Это означает, что происходит значительное изменение направления движения электрона при каждом столкновении. Для всех фононов неравенство (61,3) выполнено автоматически; оно является более слабым, чем неравенство $f \leqslant f_{\text{макс}}$.

Переходя к вычислению I_1, напишем:

$$I_1 = \int \delta\{\alpha(\boldsymbol{k} - \boldsymbol{f})^2 - \alpha k^2 + \hbar c f\} f^2\, df \sin\theta\, d\theta\, d\varphi =$$

$$= 2\pi \int \delta(-2\alpha k f \cos\theta + \alpha f^2 + \hbar c f) f^2\, df \sin\theta\, d\theta. \tag{61,5'}$$

Интегрирование по углу θ проведем, вводя новую переменную: $u = -2\alpha k f \cos\theta + \alpha f^2 + \hbar c f$. При этом

$$I_1 = 2\pi \int f^2\, df \frac{1}{2\alpha k f} \int_{u_1}^{u_2} \delta(u)\, du,$$

где

$$u_1 = -2\alpha k f + \alpha f^2 + \hbar c f \quad (\text{что отвечает } \theta = 0),$$
$$u_2 = 2\alpha k f + \alpha f^2 + \hbar c f \quad (\text{что отвечает } \theta = \pi).$$

Очевидно, что

$$\int_{u_1}^{u_2} \delta(u)\, du = \begin{cases} 0, & \text{если } u_1 \text{ и } u_2 \text{ имеют одинаковый знак;} \\ 1, & \text{если } u_1 \text{ и } u_2 \text{ имеют разные знаки.} \end{cases}$$

Величина u_2 является существенно положительной. Поэтому величина интеграла $I_1 \neq 0$, если

$$u_1 = -2\alpha k f + \alpha f^2 + \hbar c f < 0$$

или

$$f < 2k - \frac{\hbar c}{\alpha}. \tag{61,6}$$

Поскольку всегда $k \leqslant k_{\text{макс}} = \frac{\pi}{a}$, неравенство (61,6) не накладывает никаких ограничений на интегрирование по f. В силу этого получаем

$$I_1 = \frac{\pi}{2\alpha k} f^2_{\text{макс}} = \frac{\pi m^* f^2_{\text{макс}}}{\hbar^2 k}.$$

Совершенно такое же вычисление дает для интеграла

$$I_2 = \int \delta\left(E_{k+f} - E_k - \hbar c f\right) df = I_1.$$

Подставляя значение I_1 и I_2 в выражение для W, находим

$$W = \frac{8\pi^2 g^2 \cdot (kT)\, V m^* f^2_{\text{макс}}}{9MN\,(2\pi)^3 \hbar^3 k c^2}.$$

Введем $v_{\text{эл}} = \frac{\hbar k}{m^*}$ — скорость электрона, вместо $f_{\text{макс}}$ подставим $f_{\text{макс}} = \frac{\pi}{a}$, а объем кристалла положим равным Na^3. Для длины свободного пробега получается выражение

$$\lambda_{\text{ф}} = \frac{v_{\text{эл}}}{W} = \frac{9Mc^2 v^2_{\text{эл}} \hbar^2}{ng^2\,(kT)\,a}. \tag{61,7}$$

Полезно произвести числовые оценки величин, входящих в $\lambda_{\text{ф}}$.

Скорость звука c — обычно величина порядка 2×10^5 *см/сек*. Энергия электрона вблизи поверхности Ферми

$$E_{\text{макс}} \sim p_{\text{макс}} v_{\text{эл}} \sim \frac{\hbar}{a} v_{\text{эл}} \simeq 2 - 3 \textit{ эв}.$$

Отсюда $v_{\text{эл}}$ порядка 10^8 *см/сек*.

Величина g, определенная формулой (55,19), по порядку величины совпадает с кинетической энергией квазисвободного электрона. Но у квазисвободных электронов энергия близка к энергии Ферми (так как подвижные электроны находятся в зоне размытости распределения Ферми), таким образом,

$$g \sim 2 - 3 \textit{ эв}.$$

Наконец, для металлов среднего атомного веса $Mc^2 \sim 1$ *эв*. Следовательно, по порядку величины

$$\lambda_{\text{ф}} \sim \frac{3Mc^2}{g} \left(\frac{\hbar v_{\text{эл}}}{a}\right) \frac{1}{g} \cdot \frac{\hbar v_{\text{эл}}}{kT} \sim \frac{3\hbar v_{\text{эл}}}{kT} \sim \frac{3E_{\text{макс}}}{kT} a. \tag{61,8}$$

При энергии Ферми $E_{\text{макс}} \sim 2$ *эв* и комнатной температуре

$\left(kT \simeq \frac{1}{40}\ эв\right)$

$$\lambda_ф \simeq 200 - 250\ a.$$

Это значение $\lambda_ф$ хорошо согласуется с опытными данными.

Как видно из (61,7), $\lambda_ф \sim \frac{1}{T}$. Остальные величины, входящие в (61,8), для данного металла являются практически постоянными.

Рассмотрим теперь случай низких температур $kT < \Theta_c$. При этом энергия возбужденных фононов $\hbar\omega \sim kT$, их волновые числа

$$f \sim \frac{\hbar\omega}{c\hbar} \ll f_{макс} = \frac{\pi}{a}.$$

Энергия электронов лежит вблизи поверхности Ферми, т. е. по-прежнему порядка $E \sim E_{макс}$; волновые числа электронов $k \sim k_{макс} \sim \frac{\pi}{a}$.

Поскольку $k \gg f$, закон сохранения энергии при столкновении электрона с фононом можно записать в виде

$$\frac{\hbar^2}{2m^*}(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{f})^2 - \frac{\hbar^2}{2m^*}k^2 - \hbar\omega_f \approx \frac{\hbar^2}{m^*}\boldsymbol{kf} - h\omega_f = 0,$$

откуда следует, что

$$\cos\theta = \frac{c}{\left(\frac{\hbar k}{m^*}\right)} \sim \frac{c}{v_{эл}} \ll 1,$$

т. е. $\theta \approx \frac{\pi}{2}$. Это означает, что фонон излучается перпендикулярно к направлению движения электрона. Последний при этом отклоняется на малый угол ϑ — угол между вектором $\boldsymbol{k}$ и вектором $\boldsymbol{k}+\boldsymbol{f}$. По порядку величины угол ϑ равен

$$\vartheta \sim \frac{f}{k} \sim \frac{\hbar f}{\hbar k} \sim \frac{\hbar\omega}{\hbar c f_{макс}} \sim \frac{\hbar\omega}{\hbar\omega_{макс}} \sim \frac{T}{\Theta_c}.$$

Изменение волнового вектора электрона при каждом столкновении порядка

$$\Delta k \sim k\cos\vartheta - k \sim k\frac{\vartheta^2}{2} \sim k\left(\frac{T}{\Theta_c}\right)^2.$$

Поскольку каждое столкновение с фононом приводит лишь к малому изменению направления полета, для рассеяния на большой угол электрон должен испытать большое число столкновений P, которое определяется соотношением

$$P \cdot \Delta k \sim k$$

или

$$P \sim \left(\frac{\Theta_c}{T}\right)^2. \qquad (61,9)$$

Найдем теперь вероятность рассеяния с малым изменением энергии и импульса электрона при столкновении с одним фононом. Вероятность столкновения с поглощением фонона находится очень просто:

$$W_- = \frac{4\pi g^2 V}{9MN} \int \frac{n_f f^2}{\omega_f} \delta\left(E_k + \hbar\omega_f - E_{k+f}\right) \frac{f^2\, df \sin\theta\, d\theta\, d\varphi}{(2\pi)^3} =$$

$$= \frac{8\pi^2 g^2 V}{9MNc} \int \frac{n_f f^3 df}{(2\pi)^3} \delta\left(-\frac{\hbar^2}{m^*} kf\cos\theta + \hbar\omega_f\right) \sin\theta\, d\theta =$$

$$= \frac{1}{\pi} \frac{g^2 V m^*}{9MNc\hbar^2 k} \int\limits_0^{f_{\text{макс}}} \frac{f^2\, df}{e^{\frac{\hbar c f}{kT}} - 1} = \frac{1}{\pi(\hbar c)^3} \frac{g^2 V m^* (kT)^3}{9MNc\hbar^2 k} \int\limits_0^{\frac{\hbar c f_{\text{макс}}}{kT}} \frac{z^2\, dz}{e^z - 1}.$$

Поскольку

$$\frac{\hbar c f_{\text{макс}}}{kT} = \frac{\hbar\omega_{\text{макс}}}{kT} = \frac{\Theta_c}{T} \gg 1,$$

верхний предел в интеграле можно заменить на бесконечность. Тогда

$$W_- = \frac{1}{9\pi} \frac{g^2 a^3}{Mc} \cdot \frac{m^*}{\hbar^2 k} \left(\frac{kT}{\hbar c}\right)^3 \int\limits_0^{\infty} \frac{z^2\, dz}{e^z - 1}.$$

Последний интеграл вычислен в приложении IV т. I:

$$\int\limits_0^{\infty} \frac{z^2\, dz}{e^z - 1} = \frac{\pi^2}{3}.$$

Поэтому

$$W_- \approx \frac{g^2 a^3 (kT)^3}{9 v_{\text{эл}} M \hbar^4 c^4} \approx \frac{a^3}{9} \left(\frac{g}{Mc^2}\right) \frac{g}{\hbar v_{\text{эл}}} \cdot \left(\frac{kT}{\hbar c f_{\text{макс}}}\right)^3 f^3_{\text{макс}} \cdot c \approx$$

$$\approx \frac{a^3}{9} \left(\frac{g}{Mc^2}\right) \left(\frac{ga}{\hbar v_{\text{эл}}}\right) \left(\frac{kT}{\hbar c f_{\text{макс}}}\right) \frac{c}{a} \frac{\pi^3}{a^3} \approx 3\,\frac{c}{a} \left(\frac{T}{\Theta_c}\right)^3.$$

При вычислении вероятности перехода с излучением фонона нужно учитывать то обстоятельство, что для электрона переход в заполненное состояние запрещен. Это означает, что электрон не может излучать фононов с энергией, превышающей ширину зоны размытости распределения Ферми.

Если $\hbar\omega_f = \hbar c f > kT$, то, изучая соответствующий фонон, электрон должен был бы перейти в заполненное состояние.

Поэтому возможно излучение фононов с волновыми числами $f \leqslant \frac{kT}{\hbar c}$. С учетом этого обстоятельства имеем:

$$W_+ \approx \frac{4\pi g^2 V}{9MN(2\pi)^3 c} \int \frac{f^3 df \sin\theta\, d\theta\, d\varphi}{\left(e^{\frac{\hbar c f}{kT}} - 1\right)} \delta\left(\frac{\hbar^2 kf\cos\theta}{m^*} - \hbar c f\right) \approx W_-. \quad (61,10)$$

Длина свободного пробега электрона до первого столкновения

$$\lambda_{\Phi}^{1} = \frac{v_{\text{эл}}}{W} \sim a\left(\frac{v_{\text{эл}}}{c}\right)\left(\frac{\Theta_c}{T}\right)^3. \qquad (61,11)$$

Наряду со средней длиной свободного пробега между двумя столкновениями можно ввести среднюю транспортную длину свободного пробега λ_{tr}, учитывающую эффективность соударений. Соответствующее сечение (ср. § 24) определено как

$$\sigma_{tr} = \int \sigma(1 - \cos\theta)\, d\Omega \sim \int \sigma \frac{\overline{\theta^2}}{2}\, d\Omega.$$

Транспортная длина свободного пробега λ_{tr}, т. е. средний пробег до эффективного изменения импульса, в классической кинетике определяется как $\lambda_{tr} = \frac{1}{N\sigma_{tr}}$. В нашем приближении введем величину λ_{tr}, определив ее соотношением

$$\lambda_{tr} \approx \frac{v_{\text{эл}}}{W} \cdot P \approx \frac{a v_{\text{эл}}}{c}\left(\frac{\Theta_c}{T}\right)^5. \qquad (61,12)$$

Она очень быстро, как $\frac{1}{T^5}$, растет с понижением температуры. При очень низких температурах, порядка нескольких градусов, λ_{tr} весьма велика по сравнению с a и достигает макроскопических значений.

Зная длину свободного пробега, можно найти электропроводность по формуле (58,8).

Электропроводность металлов σ выражается формулами

$$\sigma = \frac{e^2 \lambda_{\Phi} n}{mv} = \frac{9ne^2Mc^2\hbar^2 v_{\text{эл}}}{\pi m g^2 (kT)\, a} \quad \text{при высоких температурах,} \qquad (61,13)$$

$$\sigma = A\,\frac{ne^2}{m}\,\frac{\hbar Mc^2}{g^2}\,\frac{v_{\text{эл}}}{c}\left(\frac{\Theta_c}{T}\right)^5 \quad \text{при низких температурах,} \qquad (61,14)$$

где A — числовой коэффициент.

Все входящие в (61,13) и (61,14) величины известны или могут быть найдены из независимых измерений. Согласие между теорией и опытными значениями оказывается хорошим, что несколько неожиданно, учитывая обилие упрощений, сделанных в ходе расчетов, в частности использование модели квазисвязанных и квазисвободных электронов. Следует заметить, что при $T \to 0$ электропроводность нормальных (не сверхпроводящих) металлов не растет до бесконечно больших значений, но стремится к постоянному, не зависящему от температуры пределу. Это так называемое остаточное сопротивление, обусловленное рассеянием электронов примесями и неоднородностями. Его величина определяется концентрацией примесей.

Зная длину свободного пробега, можно найти электронную теплопроводность металла. При высоких температурах она выражается формулой

$$\varkappa_{\text{эл}} \approx v_{\text{эл}} \lambda_{\text{ф}} C_V^{\text{эл}} \approx \lambda_{\text{ф}} \frac{kT v_{\text{эл}}}{E_{\text{макс}}} n \sim \text{const} \qquad (61{,}15)$$

и не зависит от температуры.

Очевидно, что при $T \gg \Theta_c$ имеет место так называемый закон Видемана — Франца $\frac{T\sigma}{\varkappa} = \text{const}$. При низких температурах температуропроводность определяется длиной свободного пробега $\lambda_{\text{ф}}$. Действительно, при одиночном соударении с фононом энергия электрона изменяется на величину порядка энергии фонона, т. е. порядка kT. Это изменение энергии отвечает возможному переносу энергии электронами. Перенос больших энергий невозможен, поскольку электрон не может отдавать энергию, заметно превышающую kT. Поэтому механизм переноса энергии электронами сводится к передачам энергии порядка I при каждом столкновении с фононом, которое отвечает отклонению электрона на малый угол.

Теплопроводность электронов при $kT \ll \Theta_c$ выражается формулой

$$\varkappa_{\text{эл}} \approx \lambda_{\text{ф}}^{(1)} C_V^{\text{эл}} v_{\text{эл}} \sim \lambda_{\text{ф}}^{(1)} \cdot \frac{kT}{E_{\text{макс}}} n v_{\text{эл}} \sim \frac{1}{T^2}, \qquad (61{,}16)$$

где $\lambda_{\text{ф}}^{(1)}$ — длина свободного пробега до первого столкновения.

Совершенно очевидно, что при этом закон Видемана — Франца не имеет места. Отношение электропроводности к теплопроводности оказывается зависящим от температуры. Мы не можем в рамках этой книги останавливаться на других явлениях, связанных с электронным газом в металлах, и отсылаем читателя к специальной литературе[1]).

§ 62. Интеграл столкновений для электронов в металле

Перейдем теперь к последовательному рассмотрению кинетического уравнения и доказательству существования длины свободного пробега электронов в металле. Для этого следует прежде всего получить выражение для интеграла столкновений. Мы будем учитывать только соударение между электронами и фононами.

Рассмотрим некоторое состояние электрона $\boldsymbol{k}$. Электрон может покидать данное состояние $\boldsymbol{k}$ двояким путем: поглощая

[1]) См., например, Р. Пайерлс, Квантовая теория твердых тел, ИЛ, 1956; А. Вильсон, Квантовая теория металлов, Гостехиздат, 1941; Г. Бете и А. Зоммерфельд, Электронная теория металлов, Гостехиздат, 1938; Ч. Киттель, Квантовая теория твердых тел, «Наука», 1967; Дж. Займан, Принципы теории твердого тела, «Мир», 1966.