

Федеральное агентство по образованию
САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

**Приоритетный национальный проект «Образование»
Инновационная образовательная программа
Санкт-Петербургского государственного политехнического университета**

И. П. ИПАТОВА

КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Под редакцией В. К. Иванова и О. В. Прошиной

*Рекомендовано Учебно-методическим объединением
по университетскому политехническому образованию
в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по направлению подготовки
140400 – “Техническая физика”*

Санкт-Петербург
Издательство Политехнического университета
2008

УДК 538.915:530.145(075.8)

ББК 22.37я73

И761

Рецензенты:

академик РАН, зав. сектором теоретических основ микроэлектроники

ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН *Р. А. Сурис*

Доктор физико-математических наук, профессор СПбГУ

Б. В. Новиков

Ипатова И. П. Квантовая теория твердых тел: учеб. пособие / И. П. Ипатова; под ред. В. К. Иванова и О. В. Прошиной. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2008. – 235 с.

Изложены основы квантовой теории твердых тел, ее принципы и математический аппарат. Рассматривается зонная теория твердых тел, модель Кейна, концепция «дырки» и ее описание с помощью феноменологического гамильтониана Латтинжера, концепция элементарных возбуждений и их взаимодействие, кулоновское взаимодействие, эффект экранирования, оптические свойства, переходы типа металл–диэлектрик, представление о Ферми–жидкости и др. актуальные вопросы физики твердых тел.

Предназначено для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению подготовки 140400 «Техническая физика». Также может быть использовано для подготовки студентов по направлению «Электроника и микроэлектроника», а также аспирантами, инженерами и научными работниками, специализирующимися в области опто- и наноэлектроники.

Работа выполнена в рамках реализации Инновационной образовательной программы Санкт-Петербургского государственного политехнического университета «Развитие политехнической системы подготовки кадров в инновационной среде науки и высокотехнологических производств Северо-Западного региона России».

Печатается по решению редакционно-издательского совета Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

© Ипатова И. П., 2008

© Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, 2008

ISBN 978-5-7422-2062-6

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие редактора серии учебных пособий «Квантовая физика твердых тел и размерных структур»	5
Список основных обозначений	9
Введение	13
Часть 1. Зонная теория	15
Глава 1. Общие свойства энергетического спектра электрона в идеальном кристалле	15
1.1. Описание структуры кристалла	15
1.2. Свободные электроны	19
1.3. Электроны в периодическом поле кристаллической решетки	31
1.4. Свойства квазиимпульса	37
1.5. Симметрия обращения времени	46
Глава 2. Методы расчета зонной структуры	48
2.1. Энергетические зоны в приближении сильной связи	48
2.2. Энергетические зоны в приближении слабой связи	55
2.3. Пример двумерной квадратной решетки	64
2.4. Методы численных расчетов зонной структуры	66
Глава 3. Применение симметрии к определению зонной структуры кристаллов	71
3.1. Элементы симметрии	71
3.2. Симметрия квадрата	76
3.3. Математическая формулировка операций симметрии	78
3.4. Точечная симметрия гамильтониана электрона в кристалле	81
3.5. Классификация электронных волновых функций в первой зоне Бриллюэна	83
3.6. Классификация электронных волновых функций в точке Γ для кристалла с симметрией тетраэдра T_d	85
3.7. Классификация электронных волновых функций в точке X зоны Бриллюэна	92
3.8. Модель «пустой» решетки	93

Глава 4. Метод эффективной массы	101
4.1. Приближение эффективной массы: случай невырожденных зон	101
4.2. Приближение эффективной массы для вырожденных зон ...	108
4.3. Учет спин–орбитального взаимодействия	117
4.4. Гамильтониан Латтинжера	123
4.5. Модель Кейна	125
4.6. Понятие дырки	131
Часть 2. Элементарные возбуждения	136
Глава 5. Взаимодействие между электронами	136
5.1. Газовый параметр	136
5.2. Диэлектрическая проницаемость электронного газа	139
5.3. Экранирование поля заряженного примесного центра	146
5.4. Плазменные колебания	150
5.5. Диэлектрическая проницаемость полупроводника	152
5.6. Экситон	154
5.7. Переход Мотта металл – диэлектрик	162
5.8. Сильно легированные полупроводники	165
5.9. Ферми–жидкость	168
Глава 6. Колебания кристаллической решетки	175
6.1. Колебания трехмерной кристаллической решетки	175
6.2. Функция распределения частот	186
6.3. Динамика решетки ионных кристаллов	193
6.4. Соотношение Лиддена–Закса–Теллера	203
6.5. Квантовая теория колебаний	204
6.6. Колебания кристалла с дефектами	208
Глава 7. Взаимодействие электронов с колебаниями решетки	222
7.1. Адиабатическое приближение	222
7.2. Электрон–фононное взаимодействие	226
Библиографический список	233

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА СЕРИИ УЧЕБНЫХ ПОСОБИЙ «КВАНТОВАЯ ФИЗИКА ТВЕРДЫХ ТЕЛ И РАЗМЕРНЫХ СТРУКТУР»

Об авторе этой книги приходится говорить, подводя итоги ее жизни.

Ия Павловна Ипатова родилась 19 декабря 1929 года в г. Смоленске. В 1951 году окончила с отличием Ленинградский государственный университет и поступила в аспирантуру кафедры теоретической физики ЛГУ. После аспирантуры – работа в Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе РАН. В 1955-1963 годах была младшим научным сотрудником. В 1955 году защитила кандидатскую диссертацию ("Об энергетическом спектре электрона в ионном кристалле"), в 1957 году вышла замуж за Я.Ю. Багрова, родила сына Алексея (1958). В должности старшего научного сотрудника (1963-1986) защитила в 1969 году диссертацию на соискание ученой степени доктора физико-математических наук ("Оптические и термодинамические свойства колебаний чистых и дефектных кристаллов"). С 1987 г. – ведущий, с 1992 г. – главный научный сотрудник ФТИ.

В 1955-1962 годах занималась вопросами динамики кристаллической решетки с примесями замещения, в 1965-1968 годах – теорией разделения изотопов (премия Президиума АН). С 1961 года с группой сотрудников разрабатывает теорию рассеяния света носителями тока в полупроводниках, занимается физической теорией неупорядоченных систем, с середины 1980-х годов ею начаты теоретические работы по математическому моделированию физических процессов в полупроводниковой технологии. За цикл работ по проблемам неустойчивости полупроводниковых твердых растворов (1993-2003) удостоена премии им. А.Ф. Иоффе ФТИ.

И.П. Ипатова впервые учла влияние искажения колебательного спектра кристаллов на процесс разделения изотопов в системе водородно-дейтериевых литиевых кристаллов. Она предложила и исследовала механизм резонансного (гигантского) рассеяния света в полупроводниках и полупроводниковых структурах, обусловленный неоднородностями состава легированных полупроводников. Ею создана теория рассеяния

света носителями тока в полупроводниках, обнаружен ряд новых механизмов рассеяния, обусловленных спецификой зонной структуры полупроводников и кинетикой носителей тока. Рассмотрены низкосимметричные твердые растворы типа ZnSSe и установлено, что из-за дисперсии элементарных возбуждений в таких системах существует ранее неизвестное сильное сужение спектральных линий. Выполнено моделирование роста пленок GaAs из хлоридной газотранспортной системы, позволившее улучшить режимы эпитаксиального роста. Выполнен цикл теоретических работ по исследованию упорядочения полупроводниковых твердых растворов. В последние годы жизни И.П. Ипатовой активно работала по созданию теории элементарных возбуждений в наноструктурах.

В 1973 году Ия Павловна была приглашена в Политехнический институт на кафедру физики полупроводников для преподавательской работы, в 1976 году принята на должность профессора, в 1979 году присвоено ученое звание профессора. Основной задачей профессора Ипатовой было усилить теоретическую подготовку инженеров-физиков, создать современный курс квантовой теории твердых тел. С большой ответственностью и тщательностью подошла И.П. к формированию программы курса, к выбору методики изложения. Задача адаптации сложного теоретического материала к студенческой аудитории была решена, на наш взгляд, блестяще.

Показательно в этом отношении использование представлений теории симметрии в физике кристаллов. Обычным инструментом в этом случае является теория групп. Однако вместо изложения теории групп в курсе сделан акцент на наглядные представления о симметрии и на ту физику, которая стоит за математическим аппаратом теории групп. По инициативе И.П. Ипатовой уже при изучении курса физики твердого тела организованы занятия, на которых студенты, основываясь на соображениях симметрии, учатся преобразовывать тензоры и матрицы, описывающие свойства кристаллов. Было выпущено пособие [Винчаков В.Н., Ипатовой И.П. Применение тензоров и матриц в физике твердого тела. – Л.: ЛПИ, 1979, 82 с.], и сегодня используемое на практических занятиях со студентами.

Придя на кафедру, Ия Павловна продолжила традицию подготовки, индивидуальной подготовки физиков-теоретиков из числа студентов кафедры. Выпускники кафедры, ее ученики, кандидаты и доктора наук сегодня работают и в ФТИ им А.Ф. Иоффе, и в Политехническом университете, в других организациях страны и за рубежом.

Границы наших знаний постоянно раздвигаются, курс теории твердого тела развивается также, вбирая в себя те новые идеи, без которых невозможно сегодняшнее понимание свойств твердых тел. Лектор стремился отразить этот прогресс, что происходило естественным путем, поскольку сама Ия Павловна была активным участником развития теории твердого тела. Лекторское мастерство и международный научный авторитет способствовали тому, что И.П.Ипатова неоднократно выступала в качестве приглашенного лектора за рубежом. В одной из командировок написан учебник [Ipatova I.P., Mitin V.V. Introduction to solid state electronics, 1996, Addison–Wesley publ. Co, 354 p.], содержащий некоторые разделы теории твердого тела.

Для И.П. Ипатовой характерным было стремление обеспечить интерес студентов к изучаемому предмету, глубину восприятия материала и постоянное внимание к формированию мировоззрения. Поэтому она пришла к мысли о необходимости коренного изменения содержания курса общей физики, изменения, которое усилило бы мировоззренческую составляющую изучения физики. С 1977 года она берется за чтение курса общей физики. В соавторстве с В.Ф.Мастеровым и Ю.И.Ухановым такой курс был создан, и подготовлена рукопись 3-х томного учебного пособия по курсу. Сегодня опубликованы 2 тома [Ипатова И.П., Мастеров В.Ф., Уханов Ю.И. Курс физики. Т. 1: Механика. Термодинамика. СПб.: Изд-во СПбГТУ, 2001. 388 с.; Т. II: Электромагнитные явления. СПб.: Изд-во СПбГТУ, 2001. 388 с.].

В 1998-2001 гг. кафедра физики полупроводников и наноэлектроники СПбПУ в сотрудничестве с учеными ФТИ им. А.Ф. Иоффе и при поддержке программы "Интеграция" реализовала проект "Новые разделы физики полупроводников" – серия учебных пособий для вузов. Под общей редакцией В.И.Ильина (СПбГТУ) и А.Я. Шика (ФТИ им.А.Ф.Иоффе РАН)". Серия содержит 11 учебных пособий общим объемом 88 печ.л. Одна из книг серии подготовлена с

участием И.П. Ипатовой (Лыков С.Н. Сверхпроводимость полупроводников. Под ред. Ипатовой И.П. СПб.: Изд-во Наука, 2001, 104 с.).

Практически одновременно был выпущен конспект лекций "Ипатова И.П. Квантовая теория твердых тел: Уч. пособие. Часть I. Зонная теория. – СПб.: Изд-во СПбГТУ, 1998. 139с.; Часть II. Элементарные возбуждения. – СПб.: Изд-во СПбГТУ, 1999. 115с.". Эти пособия послужили, частично, теоретическим фундаментом к серии "Новые разделы физики полупроводников". Однако, они вскоре стали библиографической редкостью, тем более что курс "Квантовая теория твердых тел" стал частью теоретической подготовки и студентов кафедры экспериментальной физики СПбГПУ. Поэтому мы с Ией Павловной решили подготовить более основательный теоретический фундамент. Так, опять по программе "Интеграция", появился проект "Квантовая физика твердых тел и размерных структур. Серия учебных пособий для студентов высших учебных заведений под общей редакцией В.И. Ильина (СПбГПУ) и И.П. Ипатовой (ФТИ им. А.Ф.Иоффе)". Согласно проекту созданы рукописи 4-х пособий, в каждом из которых Ия Павловна приняла участие либо в качестве автора, либо редактора.

10 ноября 2003 года Ия Павловна Ипатова погибла под колесами автомобиля в Санкт-Петербурге на проспекте Тореза недалеко от своего дома.

При подготовке рукописи настоящего пособия "Квантовая теория твердых тел" наряду с В.К. Ивановым, работа которого редактором была предложена самой Ией Павловной, к редактированию была подключена О.В. Прошина – ученица И.П., заменявшая ее в качестве лектора во время зарубежных командировок и продолжающая сегодня в СПбГПУ чтение курса "Квантовая теория твердых тел". Ольге Владимировне выпало на долю внести в рукопись последние правки автора, устранить неточности.

Надеюсь, выпуск этого пособия, как и всей серии "Квантовая физика твердых тел и размерных структур", послужит светлой памяти о добром, умном и внимательном человеке – Ие Павловне Ипатовой.

В.И. Ильин, заведующий кафедрой физики полупроводников и наноэлектроники СПбГПУ

СПИСОК ОСНОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

a	постоянная решетки
a_i	базисный вектор
$\mathbf{A}(\mathbf{r})$	векторный потенциал электромагнитной волны
\mathbf{B}	напряженность магнитного поля
c	скорость света
C_n	ось симметрии n -го порядка
$D(E)$	плотность электронных состояний
$D_{ss'}^{\alpha\beta}(\mathbf{q})$	динамическая матрица
$D(\omega)$	функция распределения частот
$-e$	заряд электрона
e^T	эффективный заряд иона
E, E_n	собственные значения энергии
E_{ex}	энергия связи экситона
\mathbf{E}	напряженность электрического поля
$E_j(\mathbf{p})$	энергия электронов в зоне с номером j
E_g	ширина запрещенной зоны
E_F	энергия Ферми, химический потенциал при $T = 0$
$f(E)$	распределение Ферми
$f^{\alpha\beta}(ss')$	силовые постоянные для ионного кристалла
G_i	число элементарных ячеек в направлении i
\hat{H}	оператор Гамильтона
I	операция инверсии
j	индекс, нумерующий энергетические ветви
\mathbf{j}	плотность электрического тока
$\hat{\mathbf{J}}$	оператор полного момента электрона
\mathbf{k}	волновой вектор
k_B	постоянная Больцмана
\mathbf{K}_i	базисный вектор в обратной решетке
L	линейный размер кристалла

$\hat{\mathbf{L}}$	оператор орбитального момента
m_0	масса электрона
m^*	эффективная масса
$(m^{-1})_{\alpha\beta}$	тензор обратной эффективной массы
\mathbf{M}	магнитный момент электрона
M_s	масса атома сорта s
M_μ	кристаллический дипольный момент
n	концентрация электронов
N_c	плотность состояний вблизи дна зоны проводимости
\mathbf{p}	импульс свободного электрона; квазиимпульс электрона в кристалле
\mathbf{p}_F	импульс Ферми
$\hat{\mathbf{p}}$	оператор импульса
\mathbf{p}^{vc}	матричный элемент перехода из валентной зоны в зону проводимости
$P_{\mu\nu}$	электронная поляризуемость
\mathbf{P}	диэлектрическая поляризация
\mathbf{q}	квазиволновой вектор
\mathbf{Q}	плотность потока энергии
\mathbf{r}	радиус–вектор
\bar{r}	среднее расстояние между электронами
r_B	боровский радиус
r_s	радиус экранирования
\mathbf{R}_l	вектор трансляции
$\hat{\mathbf{S}}$	оператор спинового момента
S_n	зеркально–поворотная ось n -го порядка
\tilde{S}	матрица операций симметрии
T	температура
T	кинетическая энергия кристалла
T_d	температура вырождения

$u_{\mathbf{p}}(\mathbf{r})$	модулирующий множитель волновой функции Блоха
\mathbf{u}_{ls}	смещение атома сорта s в l -ой элементарной ячейке кристалла
$U(\mathbf{r})$	периодический потенциал кристаллической решетки
\mathbf{v}	скорость
V	объем
v_0	объем элементарной ячейки
$V(r_s)$	флуктуационный потенциал
\mathbf{w}	приведенный вектор трансляции
$W_l(x)$	функции Ванье
$W_{i \rightarrow f}$	вероятность поглощения фотона
α	коэффициент поглощения
$\gamma(\mathbf{p})$	коэффициент затухания
δ_{ij}	дельта-символ Кронекера
Δ	величина спин-орбитального расщепления
$\Delta(\mathbf{r})$	дельта-функция
$\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)$	диэлектрическая проницаемость
ε^∞	высокочастотная диэлектрическая проницаемость
$\varepsilon(0)$	статическая диэлектрическая проницаемость
$\varepsilon_{\alpha\beta}$	тензор деформации кристалла
μ	приведенная масса
$\mu(T)$	химический потенциал
μ_B	магнетон Бора
σ	плоскость зеркального отражения
$\hat{\sigma}$	матрица Паули
$\varphi(\mathbf{r})$	волновая функция одного электрона
$\varphi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r})$	волновая функция Блоха
Φ	потенциальная энергия кристалла
$\Phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_i \dots)$	волновая функция электронов
$\Phi^{\alpha\beta}(ls, l's')$	силовые постоянные решетки

$\chi(\mathbf{r})$	волновая функция атома
$\chi_{\mu\nu}^{\infty}$	электронная восприимчивость
$\omega_j(\mathbf{q})$	частота фонона с квазиволновым вектором \mathbf{q} для j -ой ветви колебательного спектра
$\omega_{\text{пл.}}$	плазменная частота
ω_{LA}	частота продольных акустических колебаний
ω_{TA}	частота поперечных акустических колебаний
ω_{LO}	частота продольных оптических колебаний
ω_{TO}	частота поперечных оптических колебаний
Ω	мера степени ионности кристалла – плазменная частота с приведенной массой элементарной ячейки
\hbar	постоянная Планка

ВВЕДЕНИЕ

Курс квантовой теории твердого тела является одним из завершающих теоретическую подготовку физиков–исследователей. Изучение курса предполагает знание теоретической физики (статистическая физика, электродинамика, квантовая механика) и физики твердого тела и полупроводников. Пособие содержит конспективное изложение основных разделов квантовой теории твердого тела и обширный дополнительный материал. Курс традиционно читается студентам кафедры физики полупроводников и наноэлектроники и студентам кафедры экспериментальной физики СПбГПУ.

Физика твердого тела – весьма обширная область, основанная на тысячах экспериментальных фактов. В полугодовом курсе охватить все это многообразие невозможно. Поэтому пришлось отказаться от описательного стиля изложения и формировать программу так, чтобы она охватывала помимо основных фактов общие идеи, принципы, терминологию, на которых основана современная физика твердого тела. После освоения курса учащийся должен быть в состоянии читать оригинальные работы и монографии, относящиеся к разделам физики твердого тела, которые не были рассмотрены в лекциях.

В главах 1 – 4 (Часть I пособия) рассматривается зонная теория твердых тел, в которой широко использованы представления теории симметрии для классификации электронных состояний типичных полупроводников. Изложение завершается описанием «модели Кейна», лежащей в основе анализа зонных спектров тетраэдрических и кубических кристаллов. Обсуждается концепция «дырки» и ее описание с помощью феноменологического гамильтониана Латтинжера. Рассмотрена специфика зонной структуры сверхрешеток. Эта часть пособия завершается расчетом зонной структуры электрона в модели пустой решетки кубической симметрии.

В Части II пособия (главы 5 – 7) особое внимание уделено концепции элементарных возбуждений, оказавшейся весьма продуктивной в теории твердого тела. Вопросам взаимодействия элементарных возбуждений посвящена глава 5. В первую очередь рассмотрено кулоновское взаимодействие заряженных носителей тока. Это взаимодействие

определяет эффекты экранирования, экситонные оптические свойства, переходы типа металл – диэлектрик, представления о Ферми–жидкости.

Значительное место уделено в курсе кристаллам с дефектами. Возможные воздействия дефектов на кристаллы многообразны: они определяют и цвет, и прочность, и своеобразные проводящие свойства полупроводников. Сильно легированные полупроводники играют важную роль в современной электронике. Этим вопросам также уделено внимание.

В главе 6 рассмотрены колебания решетки ионных и ковалентных кристаллов. Рассмотрено квантование колебаний решетки и введено понятие фонона. Динамика решетки завершается исследованием локализации фононов на примесях в кристалле, устанавливаются условия появления локальных и квазилокальных колебаний. В последней, 7 главе пособия, рассмотрены разного рода электрон–фононные взаимодействия.

При построении материала пособия существенное внимание уделено обоснованию или доказательству тех или иных результатов теории, основанных иногда на простых вычислениях, а иногда – на анализе экспериментальных данных. Автор не избегает выкладок, так как прямые выводы простых и хорошо известных формул подчас нелегко найти в литературе. Большие усилия направлены на достижение легкости изложения. Учащиеся при этом усваивают основные методы теории твердого тела, учатся делать оценки, проверять тензорные соотношения. Все это в целом развивает научное мышление, необходимое в работе исследователя.

ЧАСТЬ 1. ЗОННАЯ ТЕОРИЯ

1. ОБЩИЕ СВОЙСТВА ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СПЕКТРА ЭЛЕКТРОНА В ИДЕАЛЬНОМ КРИСТАЛЛЕ

1.1. ОПИСАНИЕ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛА

Наиболее важным свойством твердых тел является то, что атомы в них совершают малые тепловые колебания относительно регулярно расположенных в пространстве точек, называемых *узлами кристаллической решетки*. Если отвлечься от малых тепловых колебаний, то получится кристаллическая решетка, состоящая из регулярно расположенных в пространстве атомов. Это состояние отвечает минимуму потенциальной энергии – оно абсолютно устойчиво. Таким образом, в равновесии твердые тела оказываются кристаллическими.

Наряду с кристаллами в природе существуют аморфные твердые тела. В них атомы совершают колебания относительно хаотически расположенных в пространстве точек. Такие тела находятся в *метастабильном* состоянии, которое не соответствует абсолютному минимуму энергии тела. С течением времени эти тела должны кристаллизоваться. Однако соответствующие времена релаксации так велики, что аморфные тела ведут себя как устойчивые в течение больших промежутков времени. Наше последующее описание относится к кристаллическим твердым телам.

Кристаллическая решетка характеризуется пространственной периодичностью, которая отражает *трансляционную симметрию кристалла*. Трансляционная симметрия – это свойство решетки совмещаться сама с собой при *параллельных* переносах на определенные расстояния и в определенных направлениях. Любая кристаллическая решетка может быть определена в пространстве с помощью трансляционных периодов \mathbf{R}_i , направленных вдоль направления переноса и равных по величине длине переноса. Решетка обладает бесконечным множеством трансляционных периодов, но не все они независимы друг от

друга. В трехмерной решетке можно выделить три *основных периода* \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3 , не лежащих в одной плоскости. Тогда всякий другой период \mathbf{R}_l можно представить в виде геометрической суммы трех векторов, из каждый из которых является целым кратным одного из основных периодов

$$\mathbf{R}_l = l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + l_3 \mathbf{a}_3 \quad (1.1.1)$$

где l_1, l_2, l_3 – любые целые числа. Это соотношение позволяет получить любой узел решетки из данного узла путем трансляции. На рис. 1.1.1 изображена двумерная квадратная решетка с базисными векторами \mathbf{a}_1 и \mathbf{a}_2 .

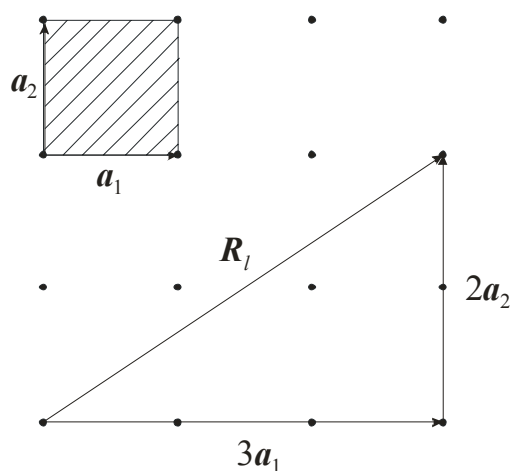


Рис. 1.1.1. Двумерная квадратная решетка с базисными векторами

\mathbf{a}_1 и \mathbf{a}_2

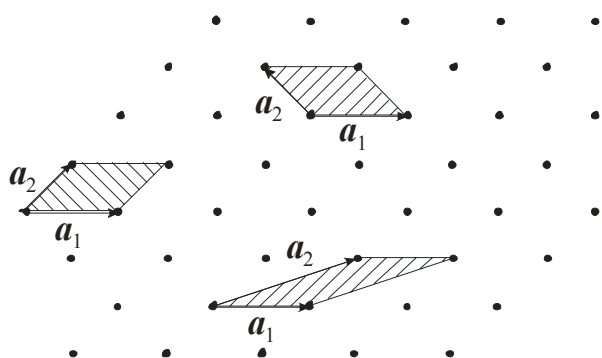


Рис. 1.1.2. Для двумерной квадратной решетки показаны три различных возможных выбора основных периодов \mathbf{a}_1 и \mathbf{a}_2 и три варианта элементарных ячеек

Левый нижний атом на рисунке взят за начало отсчета. Положение правого верхнего атома определяется вектором $\mathbf{R}_l = 3\mathbf{a}_1 + 2\mathbf{a}_2$. Таким же образом можно построить \mathbf{R}_l для любого другого атома решетки. Можно сказать, что соотношение (1.1.1) описывает трансляционную симметрию решетки.

На некопланарных векторах $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ можно построить параллелепипед, объем которого оказывается наименьшим по отношению к объемам, построенным на всех прочих возможных трансляционных периодах. Такой параллелепипед называют *элементарной ячейкой решетки*.

И выбор основных периодов $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$, и соответствующий вид элементарных ячеек не является однозначным. На рис. 1.1.2

показаны три различных выбора основных периодов \mathbf{a}_1 и \mathbf{a}_2 для двумерной косоугольной кристаллической решетки. Заштрихованные параллелограммы являются здесь элементарными ячейками. Однако площади этих параллелограммов оказываются одинаковыми. В трехмерном случае одинаковы объемы разных параллелепипедов, построенных на основных периодах $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$.

Все кристаллические решетки можно представить в виде таких правильно уложенных параллелепипедов, получаемых один из другого путем параллельного переноса. Вершины таких элементарных ячеек представляют собой эквивалентные точки, каждая из которых может быть совмещена с другой путем трансляции. Полный набор точек кристаллической решетки, получающейся с помощью параллельного

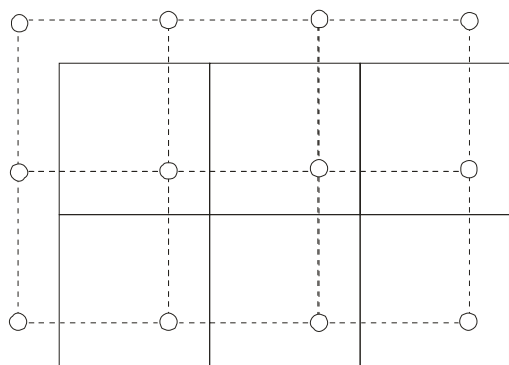


Рис. 1.1.3. Для плоской квадратной решетки показаны две возможных (эквивалентных) решетки Бравэ, отличающихся только выбором начала отсчета

переноса (1.1.1) составляет так называемую *решетку Бравэ*.

Если в элементарной ячейке кристалла имеется только один атом, то удобно именно эти положения атомов рассматривать как узлы решетки Бравэ. Для плоской квадратной решетки с одним атомом в элементарной ячейке такая решетка Бравэ изображена на рис. 1.1.3 пунктирной линией. На этом же рис. 1.1.3 сплошной линией показана другая возможная решетка Бравэ для этого же кристалла, узлы которой

расположены не в атомах. Естественно, что обе решетки Бравэ полностью эквивалентны, и с равным правом могут использоваться для описания трансляционной симметрии кристалла.

Ситуация оказывается не такой простой в сложных кристаллах с несколькими атомами в элементарной ячейке. Рассмотрим двумерную решетку, изображенную на рис. 1.1.4. В узлах 1 и 2 этой решетки находятся одинаковые атомы. Путем трансляции типа (1.1.1) можно перевести атом типа 1 в любое другое положение типа 1. Но никакой

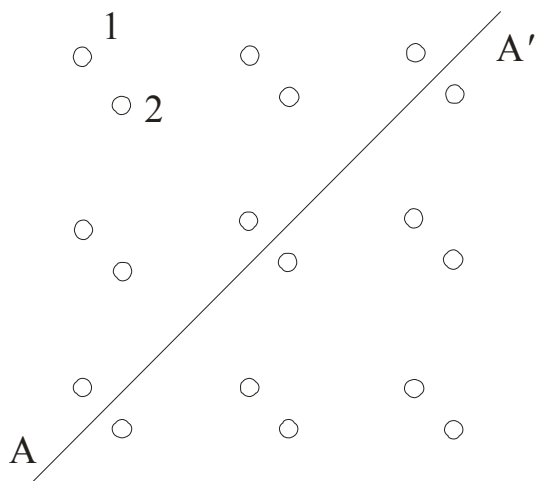


Рис. 1.1.4. Двумерная решетка с двумя атомами в элементарной ячейке, находящимися в положениях 1 и 2

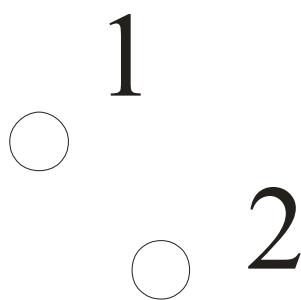


Рис. 1.1.5. Базис решетки на рис. 1.1.4, состоящий из двух атомов

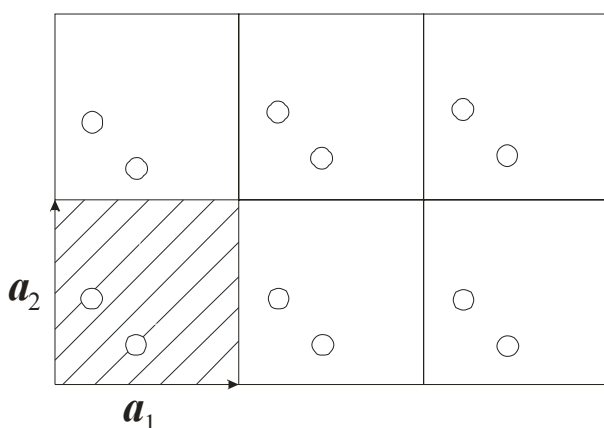


Рис. 1.1.6. Элементарная ячейка и решетка Бравэ двухатомной решетки

трансляцией невозможно получить положение атома типа 2 из положения 1. В этом случае говорят о сложной решетке с базисом. Базисом является пара атомов, показанная на рис. 1.1.5.

В позициях 1 и 2 находятся одинаковые атомы. Чтобы совершить преобразование $1 \rightarrow 2$, необходимо привлечь дополнительные операции симметрии, которые не содержат трансляции. Такими операциями могут быть повороты и отражения в плоскостях симметрии. Например, преобразование $1 \rightarrow 2$ можно осуществить за счет отражения в плоскости, проходящей через линию AA' на рис. 1.1.4. Такие дополнительные преобразования, не содержащие трансляций, называются *точечными преобразованиями*.

Элементарную ячейку рассматриваемого кристалла можно ввести так, как показано на рис. 1.1.6. Трансляцией такой ячейки можно построить весь кристалл. При реализации трансляции количество и расположение атомов внутри ячейки оказывается несущественным. В качестве представителя элементарной ячейки можно взять любую ее точку, например, верхнюю левую вершину ячейки. Этой точкой можно

заменить всю ячейку. Совокупность всех таких точек от всех элементарных ячеек дает решетку Бравэ рассматриваемого кристалла, также показанную на рис. 1.1.6. В рассматриваемом примере это простая квадратная решетка Бравэ.

Расположение атомов внутри элементарной ячейки описывается при этом точечной симметрией.

Таким образом, можно сказать, что кристаллическая решетка обладает разными симметриями: трансляционной симметрией и точечной симметрией, отражающей внутреннюю структуру элементарной ячейки.

1.2. СВОБОДНЫЕ ЭЛЕКТРОНЫ

При рассмотрении электронных свойств твердых тел нас в первую очередь интересует определение энергетического спектра электронов. Электронные уровни энергии можно найти решением уравнения Шредингера для электрона.

При изучении электронных свойств кристалла внутренние электронные оболочки составляющих кристалл атомов рассматриваются вместе с ядром атома, с которым они образуют ионные остовы. Внешние валентные электроны при этом рассматриваются в периодическом поле ионных остовов. Многие физические свойства кристаллов определяются именно этими внешними электронами. Основная задача состоит в нахождении энергетического спектра валентных электронов.

Рассмотрим сначала свободные электроны в кристалле. Стационарное уравнение Шредингера для определения энергии электрона имеет вид:

$$\left\{ \sum_i \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m_0} \right\} \Phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_i, \dots) = \varepsilon \Phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_i, \dots) \quad (1.2.1)$$

здесь $\hat{\mathbf{p}}_i = -i\hbar\nabla$ – импульс i -го свободного электрона. Гамильтониан

$\hat{H} = \sum_i \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m_0}$ является суммой кинетических энергий электронов. Такая

аддитивная форма гамильтониана допускает использование процедуры разделения переменных для решения уравнения Шредингера. При этом

полная электронная волновая функция $\Phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_i, \dots)$ записывается в виде произведения волновых функций отдельных электронов:

$$\Phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_i, \dots) = \varphi(\mathbf{r}_1) \varphi(\mathbf{r}_2) \dots \varphi(\mathbf{r}_i) \dots \quad (1.2.2)$$

и энергия представляется в виде суммы энергий электронов:

$$\varepsilon = \sum_i E_i \quad (1.2.3)$$

Проведя полную процедуру разделения переменных, получаем стационарное уравнение Шредингера для одного электрона:

$$\hat{H}\varphi(\mathbf{r}) = E\varphi(\mathbf{r}), \quad (1.2.4)$$

где

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m_0} \equiv -\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2. \quad (1.2.5)$$

Из этого уравнения следует определить энергию электрона E и его волновую функцию $\varphi(\mathbf{r})$.

Решение любой квантовомеханической задачи на стационарное состояние полезно начать с анализа законов сохранения. Так как оператор импульса электрона $\hat{\mathbf{p}}_i = -i\hbar\nabla$ коммутирует с гамильтонианом уравнения (1.2.4), то есть

$$[\hat{\mathbf{p}}, \hat{H}] = \left[\hat{\mathbf{p}}, \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_0} \right] = 0, \quad (1.2.6)$$

то сохраняющейся величиной для свободного электрона будет его импульс. Коммутатор (1.2.6) эквивалентен следующему уравнению:

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{\mathbf{p}} \rangle = 0,$$

которое означает, что наблюдаемое значение \mathbf{p} не меняется во времени, то есть сохраняется.

Наличие такого интеграла движения как импульс позволяет существенно упростить решение уравнения Шредингера (1.2.4), которое является дифференциальным уравнением второго порядка. Согласно правилам квантовой механики коммутирующие операторы имеют общие

собственные функции. Поэтому, если найти собственную функцию оператора импульса $\hat{\mathbf{p}}$, то она же автоматически является собственной функцией оператора Гамильтона \hat{H} . Уравнения для определения собственных функций и собственных значений оператора $\hat{\mathbf{p}}$ имеют вид:

$$\hat{\mathbf{p}}\varphi(\mathbf{r}) = -(i\hbar\nabla)\varphi = \mathbf{p}\varphi, \quad (1.2.7)$$

где стоящая справа величина \mathbf{p} является собственным значением оператора импульса $\hat{\mathbf{p}}$.

Уравнение (1.2.7) является дифференциальным уравнением первого порядка. Его решение имеет вид:

$$\varphi(\mathbf{r}) = Ae^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}}. \quad (1.2.8)$$

Так как дифференциальное уравнение (1.2.7) линейное, то постоянная A должна определяться из условий нормировки волновой функции $\varphi(\mathbf{r})$.

Так как $\hat{\mathbf{p}}$ коммутирует с \hat{H} , то $\varphi(\mathbf{r})$ является искомой собственной функцией оператора \hat{H} . Подставляя найденное $\varphi(\mathbf{r})$ в уравнение (1.2.4) и выполняя двукратное дифференцирование по \mathbf{r} , найдем энергию свободного электрона:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_0}\nabla^2 \right\} e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} = \frac{p^2}{2m_0} e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} = E e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}},$$

отсюда энергия одного электрона равна

$$E(\mathbf{p}) = \frac{p^2}{2m_0}. \quad (1.2.9)$$

Сохраняющийся импульс \mathbf{p} является квантовым числом. Для свободного электрона в бесконечном пространстве \mathbf{p} – непрерывное квантовое число.

Поместим теперь свободный электрон в кристалл конечного размера, изображенный на рис. 1.2.1. Волновая функция электрона $\varphi(\mathbf{r})$ должна обращаться в нуль на границах и вне образца

$$\varphi(L) = 0. \quad (1.2.10)$$

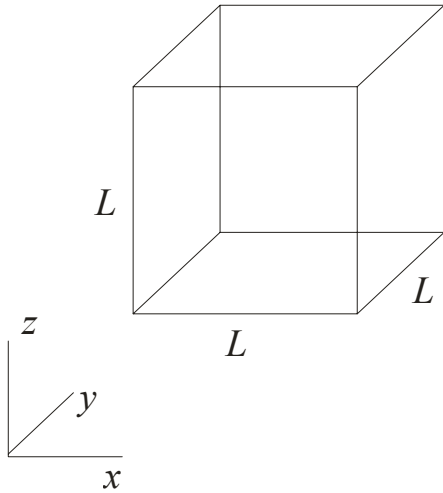


Рис. 1.2.1. Кристалл конечного размера, имеющий форму куба со стороной L

Это означает, что волновая функция электрона в кристалле является стоячей волной. Такое рассмотрение возможно, хотя оно довольно громоздко.

Вычисления существенно упрощаются при использовании *периодических граничных условий Борна–Кармана*, состоящих в том, что волновая функция электрона на противоположных гранях кристалла считается одинаковой. По направлению x имеем

$$\varphi(x, y, z) = \varphi(x+L, y, z). \quad (1.2.11a)$$

Подобные условия накладываются по двум другим направлениям:

$$\varphi(x, y, z) = \varphi(x, y+L, z), \quad (1.2.11b)$$

$$\varphi(x, y, z) = \varphi(x, y, z+L). \quad (1.2.11c)$$

Невозможно зрительно визуализировать все три условия вместе. Граничные условия при этом отличаются от точных условий для стоячих волн. Однако ошибка, допускаемая при замене точных условий приближенными, мала, так как число поверхностных атомов макроскопического тела много меньше числа атомов в объеме этого тела.

Подставим волновую функцию свободного электрона в граничные условия (1.2.11) и получим

$$e^{\frac{i}{\hbar}(p_x x + p_y y + p_z z)} = e^{\frac{i}{\hbar}(p_x (x+L) + p_y y + p_z z)},$$

или, сократив одинаковые множители,

$$1 = e^{\frac{i}{\hbar} p_x L}. \quad (1.2.12)$$

Из (1.2.12) следует, что разрешенными являются только те значения p_x , которые удовлетворяют условию

$$\frac{p_x}{\hbar} = \frac{2\pi}{L} m_x, \quad (1.2.13a)$$

где m_x – положительные или отрицательные целые числа. Аналогичные условия накладываются на компоненты p_y и p_z

$$\frac{p_y}{\hbar} = \frac{2\pi}{L} m_y, \quad \frac{p_z}{\hbar} = \frac{2\pi}{L} m_z. \quad (1.2.13b)$$

Конечный объем превратил непрерывно меняющийся импульс свободного электрона в дискретную величину. Каждый уровень энергии электрона в кристалле конечного размера имеет три квантовых числа размерного квантования: m_x , m_y , m_z . Подставляя значения импульса (1.2.13) в энергию (1.2.9), получим:

$$E(p) = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m_0} = \frac{\hbar^2}{2m_0} \left(\frac{2\pi}{L} \right)^2 (m_x^2 + m_y^2 + m_z^2) = E_1 (m_x^2 + m_y^2 + m_z^2), \quad (1.2.14)$$

где постоянная величина E_1 равна

$$E_1 = \frac{\hbar^2}{2m_0} \left(\frac{2\pi}{L} \right)^2. \quad (1.2.15)$$

Из (1.2.14) видно, что одну и ту же энергию E можно получить из разных наборов квантовых чисел m_x , m_y , m_z . Например,

$$(m_x, m_y, m_z) = \begin{cases} (1,2,3) & (1,3,2) & (2,1,3) \\ (2,3,1) & (3,1,2) & (3,2,1) \end{cases} \quad (1.2.16)$$

дают одну и ту же энергию $14E_1$, то есть имеет место высокая степень вырождения энергетического спектра. Это вырождение связано с эквивалентностью трех координатных осей в пространстве.

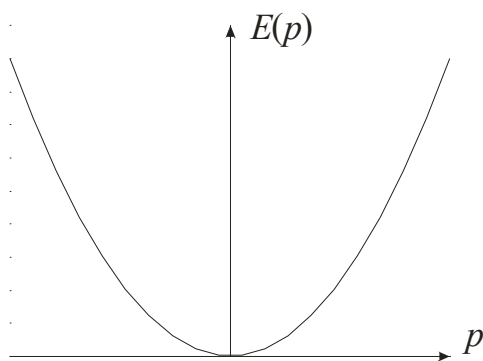


Рис. 1.2.2. Энергия как функция импульса свободного электрона

Существует несколько разных способов для изображения энергии как функции импульса. Самый простой – это графическое изображение зависимости $E(\mathbf{p})$.

Для свободных электронов эта зависимость дается параболой, изображенной на рис. 1.2.2. Другой возможный способ – это изображение поверхностей постоянной энергии.

Для свободных электронов поверхность постоянной энергии, или *изоэнергетическая поверхность*, является сферой

$$E(\mathbf{p}) = \frac{p^2}{2m_0} = \text{Const}, \quad (1.2.17)$$

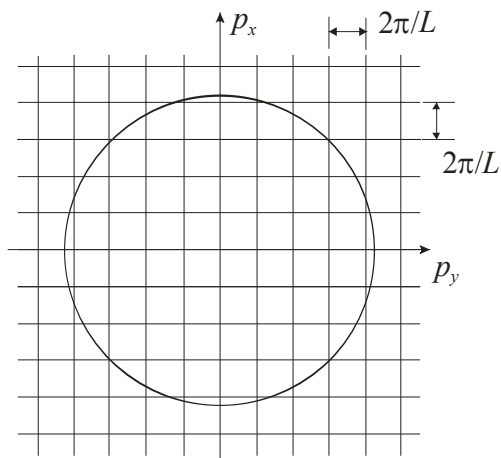


Рис. 1.2.3. Сетка допустимых значений импульса свободного электрона p в кристалле конечного размера

радиус которой определяется массой электрона m_0 .

При высокой степени вырождения энергетического спектра удобно использовать третью возможность, а именно, построить функцию, называемую *плотностью электронных состояний*.

Плотность электронных состояний – это число состояний, приходящееся на единичный интервал энергий. Энергия $E(\mathbf{p})$ изображается в импульсном p -пространстве, по осям которого отложены компоненты импульса p_x, p_y, p_z , см. рис. 1.2.3. Так как импульс, вообще говоря, принимает дискретный набор значений (1.2.13), то концы векторов \mathbf{p} образуют в p -пространстве регулярную сетку допустимых значений \mathbf{p} , соответствующих разным состояниям электрона.

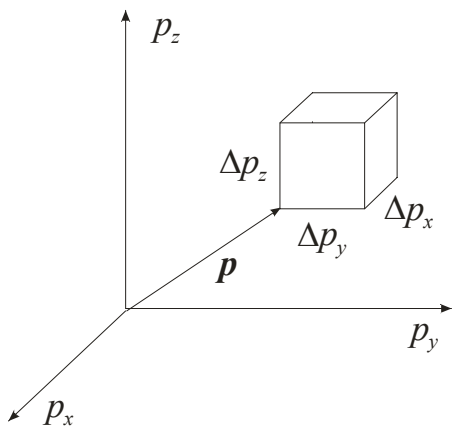


Рис. 1.2.4. Элементарный объем p -пространства $\Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z$ в точке p

Найдем объем p -пространства, приходящийся на одно электронное состояние. Рассмотрим элементарный объем p -пространства $\Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z$, изображенный на рис. 1.2.4. Из рис. 1.2.4 и уравнения (1.2.13) следует, что объем $\Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z$ равен

$$\Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z = \frac{(2\pi\hbar)^3}{L^3} \Delta m_x \Delta m_y \Delta m_z = \frac{(2\pi\hbar)^3}{V}. \quad (1.2.18)$$

Так как m_x, m_y, m_z – целые числа, то $\Delta m_x, \Delta m_y, \Delta m_z = 1$ и $L^3 = V$ – объем кристалла.

Построим поверхности постоянной энергии $E(\mathbf{p}) = \text{Const}$ в p -пространстве и найдем число состояний, находящихся в тонком шаровом слое между поверхностью $E = \text{Const}$ и поверхностью $E + dE = \text{Const}$. Объем этого шарового слоя равен $4\pi p^2 dp$. Полное число состояний dZ в этом слое получится путем деления объема шарового слоя на объем, приходящийся на одно состояние

$$dZ = 2 \cdot 4\pi p^2 dp \frac{1}{(2\pi\hbar/L)^3} = 2 \cdot 4\pi p^2 dp \frac{V}{(2\pi\hbar)^3}.$$

Множитель "2" возникает здесь из-за двух возможных ориентаций спина для каждого состояния. Используя зависимость (1.2.9), выразим $p^2 dp$ через энергию электрона и получим для dZ :

$$dZ = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m_0}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2} dE = D(E) dE.$$

Величина $D(E) = dZ/dE$ является здесь плотностью электронных состояний, равной

$$D(E) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m_0}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2}. \quad (1.2.19)$$

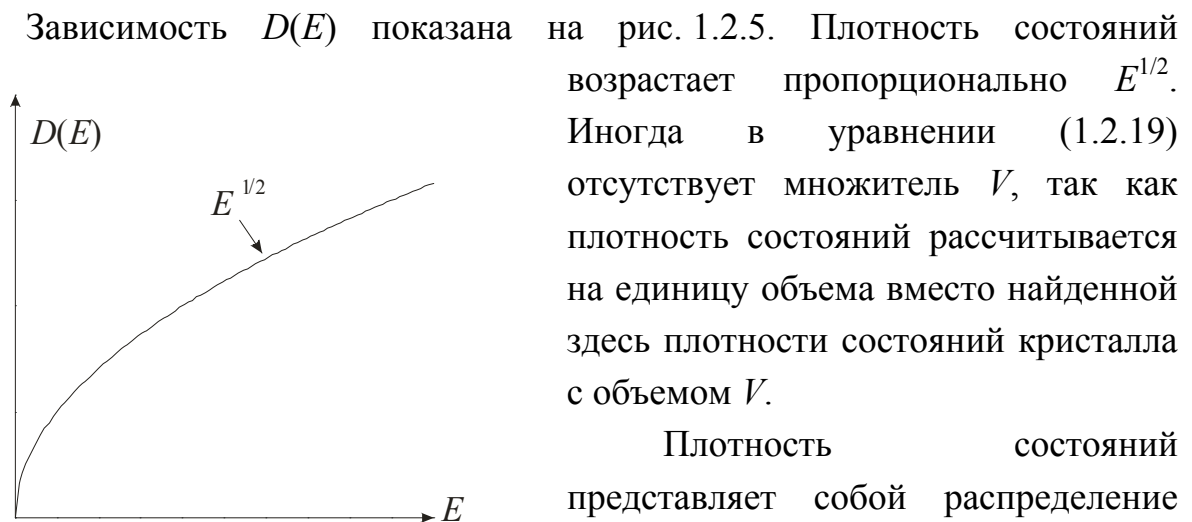


Рис. 1.2.5. Плотность электронных состояний как функция энергии для трехмерного электронного газа

статистическим поведением коллектива электронов. Коллективное описание дается вероятностным статистическим рассмотрением, основанным на концепции температуры.

Статистическое описание электронов основано на следующих двух свойствах. Во-первых, это неразличимость электронов, проистекающая в квантовой механике из-за расплывания волновых пакетов, и, во-вторых, принцип Паули, запрещающий двум электронам находиться в одном квантовом состоянии.

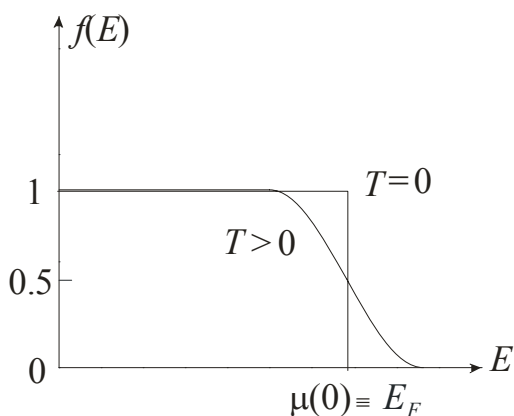
Статистика электронов подчиняется распределению Ферми-Дирака $f(E)$, которое дает вероятность того, что в тепловом равновесии состояние с энергией E электроном занято:

$$f(E(\mathbf{p})) = \frac{1}{e^{\frac{E(p)-\mu(T)}{T}} + 1}. \quad (1.2.20)$$

Величина $\mu(T)$ называется *химическим потенциалом* электрона. Температура в (1.2.20) дана в энергетических единицах, так что T (единицы энергии) = $k_B T$ (градусы Кельвина), где k_B – постоянная Больцмана. Зависимость от температуры входит в (1.2.20) и в явном виде, и через $\mu(T)$.

Химический потенциал $\mu(T)$ определяется обычно из условия того, что полное число электронов N при любой заданной температуре равно

$$N = 2 \sum_p f(E(p)). \quad (1.2.21)$$



Здесь суммирование идет по разрешенным значениям p из (1.2.13), а множитель “2” отражает то, что, согласно принципу Паули, в каждом состоянии может быть только два электрона.

При температуре $T = 0$ функция распределения изображается ступенькой, показанной на рис. 1.2.6:

$$f(0) = \begin{cases} 0, & \text{при } E > \mu(0) \\ 1, & \text{при } E < \mu(0) \end{cases}.$$

Рис. 1.2.6. Зависимость электронной функции распределения Ферми-Дирака от энергии

Это означает, что все состояния с $E < \mu(0)$ заняты электронами, а состояния с $E > \mu(0)$ – пустые. Химический потенциал при нулевой температуре называется *энергией Ферми*

$$\mu(0) \equiv E_F \quad (1.2.22)$$

Энергия Ферми от температуры не зависит и является характеристикой коллектива электронов. Энергия Ферми – это энергия самого высокого занятого электронного уровня при $T = 0$. Ее можно записать через *импульс Ферми* p_F в виде

$$E_F = \frac{\mathbf{p}_F^2}{2m_0}. \quad (1.2.23)$$

Поверхность постоянной энергии, соответствующая (1.2.23), называется *поверхностью Ферми*. Для свободных электронов поверхностью Ферми будет сфера.

Ступенька, соответствующая низкотемпературному распределению, остается хорошо выраженной до тех пор, пока выполняется неравенство

$$T < \mu(0) \equiv E_F, \quad (1.2.24)$$

то есть для достаточно низких температур. При этом входящий в $f(E)$ экспоненциальный множитель $\exp \frac{\mu(0)}{T}$ оказывается большим:

$$e^{\frac{\mu(0)}{T}} \gg 1. \quad (1.2.25)$$

Такое неравенство возможно только при положительных значениях $\mu(0) > 0$. Отметим, что условие (1.2.25) наложено на экспоненту, поэтому если $\mu(0)/T \approx 5-7$, то условие (1.2.25) выполняется хорошо. Электронный газ, описываемый хорошо выраженной ступенькой, называется *вырожденным* электронным газом.

В противоположном случае высоких температур

$$T > \mu(0) \equiv E_F, \quad (1.2.26a)$$

когда большим оказывается экспоненциальный множитель

$$e^{-\frac{\mu(0)}{T}} \gg 1, \quad (1.2.26b)$$

можно пренебречь единицей в знаменателе функции распределения (1.2.20) и получить классическую функцию распределения Больцмана

$$f(E) = \exp \frac{\mu(T)}{T} \exp \left[-\frac{E}{T} \right] = A \exp \left[-\frac{E}{T} \right]. \quad (1.2.27)$$

Неравенство (1.2.26b) выполняется при отрицательных значениях $\mu(T) < 0$.

Здесь $A = e^{\frac{\mu(T)}{T}}$ – нормировочный множитель. Электронный газ, описываемый распределением (1.2.27), называется *невыврожденным* электронным газом.

Условие (1.2.21) позволяет найти концентрацию электронов n :

$$n = \frac{N}{V} = 2 \frac{1}{V} \sum_p f(E(p)). \quad (1.2.28)$$

Для макроскопических тел спектр разрешенных значений \mathbf{p} очень плотный. Этим обстоятельством можно воспользоваться и заменить суммирование по \mathbf{p} интегрированием по p -пространству. Вычисление получающегося интеграла существенно проще вычисления суммы по \mathbf{p} .

Для такой замены используем соотношение (1.2.18), из которого следует, что объем, приходящийся на одно разрешенное состояние равен $(2\pi\hbar)^3 / V$. Плотность значений \mathbf{p} в p -пространстве равна обратной величине $(2\pi\hbar)^3 / V$. Используя эту плотность значений, можно записать сумму по \mathbf{p} в виде интеграла

$$\frac{1}{V} \sum_{\mathbf{p}} f(E(\mathbf{p})) \approx \frac{1}{V} \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3\mathbf{p} f(E(\mathbf{p})). \quad (1.2.29)$$

Соотношение (1.2.29) становится точным, если в нем взять слева и справа $\lim_{V \rightarrow \infty}$, соответствующий макроскопическому телу.

Применив (1.2.29) к соотношению (1.2.28), получим концентрацию в виде

$$n = 2 \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3\mathbf{p} f(E(\mathbf{p})). \quad (1.2.30)$$

В сферических координатах (1.2.30) можно записать как

$$n = 2 \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} 4\pi \int p^2 f(E(p)) dp.$$

Так как f зависит только от энергии, здесь удобно перейти от интегрирования по p к интегрированию по E

$$n = \int f(E) \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_0}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2} dE$$

или

$$n = \int f(E) D(E) dE. \quad (1.2.31)$$

В этом выражении для n множитель $D(E)$ в подынтегральном выражении дает плотность электронных состояний (1.2.19), а $f(E)$ показывает, какие из этих состояний заняты и с какой вероятностью.

Концентрация электронов вырожденного электронного газа при $T=0$ получается путем интегрирования в (1.2.31) от нуля до максимального значения энергии, равного E_F . В пределах интегрирования функция $f(E)$ равна единице. Учтя это, получим

$$n = \int_0^{E_F} D(E) dE = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m_0 E_F}{\hbar^2} \right)^{3/2}. \quad (1.2.32)$$

Из (1.2.32) полезно найти обратную зависимость, справедливую для $T=0$:

$$E_F \equiv \mu(0) = \left(3\pi^2 \right)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m_0} n^{2/3}. \quad (1.2.33)$$

Энергия Ферми пропорциональна концентрации электронов в степени $2/3$.

При конечных низких температурах, удовлетворяющих условию (1.2.25), $\mu(T)$ начинает зависеть от температуры. Эта зависимость дается формулой

$$\mu(T) = E_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{E_F} \right)^2 \right].$$

В силу условия (1.2.24), зависимость от температуры здесь оказывается очень слабой.

Для высоких температур (1.2.26а) концентрация электронов получается подстановкой распределения Больцмана (1.2.27) в (1.2.30)

$$n = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_0}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{\mu(T)}{T}} \int e^{-\frac{E}{T}} E^{1/2} dE.$$

Этот интеграл берется путем подстановки $x = E^{1/2}$ и использования интеграла

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} x^2 dx = \frac{1}{2} \frac{\sqrt{\pi}}{\alpha^{3/2}}.$$

Окончательно имеем

$$n = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_0}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{\mu(T)}{T}} \int e^{-\frac{E}{T}} E^{1/2} dE.$$

Отсюда химический потенциал $\mu(T)$ равен

$$\mu(T) = T \ln \frac{n}{N_c}. \quad (1.2.34)$$

В случае классической статистики $\mu(T)$ довольно сильно зависит от T .

Температура

$$T_d = E_F \quad (1.2.35)$$

называется *температурой вырождения*, так как при ней происходит превращение распределения Ферми–Дирака в классическое распределение Больцмана.

В металлах $n \approx 10^{22} \text{ см}^{-3}$, энергия Ферми $E_F \approx 5 \text{ эВ}$, тогда $T_d = 60 \text{ 000К}$. Отсюда следует, что электронный газ в металлах остается вырожденным вплоть до температуры плавления.

В полупроводниках электронная концентрация меньше, $n \leq 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Кроме того, вместо массы свободного электрона, во всех формулах фигурирует эффективная масса $m^* \approx 0,01m_0$. Соответственно, температура вырождения оказывается в области 100–300К.

1.3. ЭЛЕКТРОН В ПЕРИОДИЧЕСКОМ ПОЛЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ

Учтем теперь периодическую потенциальную энергию $U(\mathbf{r}_i)$, создаваемую ионными остовами. Уравнение Шредингера для электронов принимает при этом вид:

$$\sum_i \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla_i^2 + U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_i, \dots) \right\} \Phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_i, \dots) = \varepsilon \Phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_i, \dots). \quad (1.3.1)$$

Здесь сумма по i берется по всем электронам. Так как гамильтониан имеет вид суммы гамильтонианов отдельных электронов, можно произвести процедуру разделения переменных и снова свести задачу (1.3.1) к одноэлектронному уравнению Шредингера.

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla_i^2 + U(\mathbf{r}) \right\} \varphi(\mathbf{r}) = E \varphi(\mathbf{r}) \quad (1.3.2)$$

Здесь $\varphi(\mathbf{r})$ – волновая функция отдельного электрона, а E – его энергия.

Периодический потенциал кристаллической решетки удовлетворяет условию трансляционной симметрии – он периодичен. Поэтому при замене $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r} + \mathbf{R}_l$ $U(\mathbf{r})$ не должен меняться:

$$U(\mathbf{r} + \mathbf{R}_l) = U(\mathbf{r}) \quad (1.3.3)$$

Здесь \mathbf{R}_l – вектор трансляции из (1.1.1). Наличие трансляционной симметрии у потенциальной энергии $U(\mathbf{r})$ позволяет получить некоторые сведения о волновой функции $\varphi(\mathbf{r})$. Для этого применим операцию трансляции

$$\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r} + \mathbf{R}_l \quad (1.3.4)$$

к уравнению Шредингера (1.3.2) и учтем условие (1.3.3). Получим

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 + U(\mathbf{r}) \right\} \varphi(\mathbf{r} + \mathbf{R}_l) = E \varphi(\mathbf{r} + \mathbf{R}_l). \quad (1.3.5)$$

Уравнение (1.3.2.) и транслированное уравнение (1.3.5) имеют одинаковые гамильтонианы с одним и тем же собственным значением E . При этом

волновые функции, удовлетворяющие этим уравнениям, могут отличаться только постоянным множителем

$$\varphi(\mathbf{r} + \mathbf{R}_l) = C(\mathbf{R}_l)\varphi(\mathbf{r}). \quad (1.3.6)$$

Любая волновая функция должна удовлетворять условию нормировки $\int |\varphi|^2 d^3 \mathbf{r} = 1$, из которого следует

$$|C(\mathbf{R}_l)|^2 = 1$$

или

$$C(\mathbf{R}_l) = e^{i\theta(\mathbf{R}_l)}, \quad (1.3.7)$$

где $\theta(\mathbf{R}_l)$ – вещественная функция трансляции \mathbf{R}_l .

Чтобы установить вид $C(\mathbf{R}_l)$, воспользуемся подходом с позиций симметрии. Для этого применим трансляцию к волновой функции $\varphi(\mathbf{r})$ дважды. Последовательное применение трансляции

$$\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r} + \mathbf{R}_l$$

и, затем,

$$\mathbf{r} + \mathbf{R}_{l'} \rightarrow \mathbf{r} + \mathbf{R}_l + \mathbf{R}_{l'},$$

дает, согласно (1.3.6)

$$\varphi(\mathbf{r} + \mathbf{R}_l + \mathbf{R}_{l'}) = C(\mathbf{R}_{l'})C(\mathbf{R}_l)\varphi(\mathbf{r}). \quad (1.3.8)$$

Одновременная реализация обеих трансляций

$$\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r} + \mathbf{R}_l + \mathbf{R}_{l'},$$

приводит к

$$\varphi(\mathbf{r} + \mathbf{R}_l + \mathbf{R}_{l'}) = C(\mathbf{R}_l + \mathbf{R}_{l'})\varphi(\mathbf{r}). \quad (1.3.9)$$

Так как результаты этих трансляций должны быть одинаковы, сравнивая (1.3.8) и (1.3.9), получим

$$C(\mathbf{R}_l + \mathbf{R}_{l'}) = C(\mathbf{R}_{l'})C(\mathbf{R}_l). \quad (1.3.10)$$

Подставляя в (1.3.10) соотношение (1.3.7), имеем

$$e^{i\theta(\mathbf{R}_{l'})} e^{i\theta(\mathbf{R}_l)} = e^{i\theta(\mathbf{R}_{l'} + \mathbf{R}_l)}. \quad (1.3.11)$$

При перемножении экспонент аргументы функций $\theta(\mathbf{R}_l)$ складываются. Это возможно только если θ является линейной функцией \mathbf{R}_l

$$\theta(\mathbf{R}_l) = \frac{1}{\hbar}(\mathbf{p} \cdot \mathbf{R}_l). \quad (1.3.12)$$

Величина \mathbf{p}/\hbar здесь – коэффициент пропорциональности в линейной зависимости. Так как показатель степени экспоненты должен быть безразмерным, то квантовое число \mathbf{p}/\hbar имеет размерность волнового вектора, а \mathbf{p} имеет размерность импульса. В начале рассмотрения мы показали, что импульс не является сохраняющейся величиной для электрона в периодическом поле решетки (наличие периодического потенциала нарушает однородность пространства). Новое квантовое число \mathbf{p} не является импульсом электрона в обычном понимании и называется *квазиимпульсом*. Ниже мы увидим, что в некоторых отношениях квазиимпульс схож с импульсом, но в некоторых других отношениях он существенно отличается от импульса.

Подстановка (1.3.12) в (1.3.6) дает следующее соотношение

$$\varphi(\mathbf{r} + \mathbf{R}_l) = e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{p} \cdot \mathbf{R}_l} \varphi(\mathbf{r}), \quad (1.3.13)$$

из которого видно, что применение трансляции $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r} + \mathbf{R}_l$ приводит к умножению этой функции на множитель $e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{p} \cdot \mathbf{R}_l}$.

Умножим (1.3.13) на $e^{-\frac{i}{\hbar}\mathbf{p} \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{R}_l)}$, тогда

$$e^{-\frac{i}{\hbar}\mathbf{p} \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{R}_l)} \varphi(\mathbf{r} + \mathbf{R}_l) = e^{-\frac{i}{\hbar}\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} \varphi(\mathbf{r}).$$

Отсюда следует, что функция

$$u_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = e^{-\frac{i}{\hbar}\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} \varphi(\mathbf{r}) \quad (1.3.14)$$

является периодической функцией с периодом кристаллической решетки. Функцию (1.3.14) можно записать в виде

$$\varphi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} u_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}), \quad (1.3.15)$$

где $u_{\mathbf{p}}(\mathbf{r})$ имеет индекс \mathbf{p} , соответствующий квазиимпульсу \mathbf{p} в экспоненте. Квантовое число \mathbf{p} указано и у функции $\varphi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r})$.

Функция (1.3.15) удовлетворяет уравнению Шредингера

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 + U(\mathbf{r}) \right] \varphi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = E(\mathbf{p}) \varphi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}). \quad (1.3.16)$$

И собственные функции $\varphi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r})$, и собственные значения $E(\mathbf{p})$ отмечены квантовым числом \mathbf{p} , которое получено из рассмотрения трансляционной симметрии решетки.

Уравнение (1.3.15) означает, что волновая функция электрона в кристалле является модулированной множителем $u_{\mathbf{p}}(\mathbf{r})$ плоской волной. Этот результат был получен Блохом, и поэтому волновая функция $\varphi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r})$ называется *блоховской волновой функцией*. Функция $u_{\mathbf{p}}(\mathbf{r})$ называется *модулирующей блоховской функцией*.

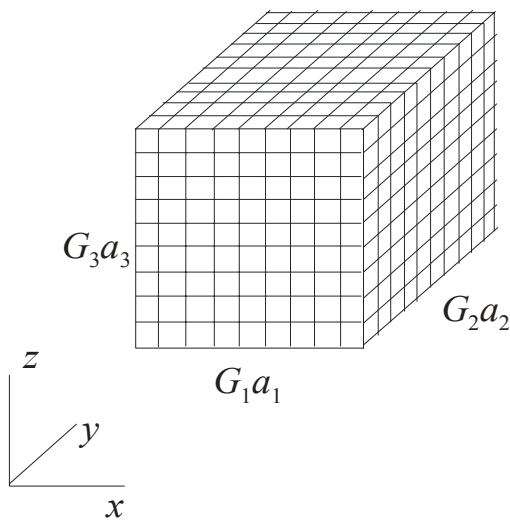


Рис. 1.3.1. Кристалл в форме параллелепипеда, на стороны которого укладываются $G_1 a_1$, $G_2 a_2$, $G_3 a_3$ элементарных ячеек

Возможные значения квазиимпульса \mathbf{p} в кристалле конечного размера с объемом V ограничены *периодическими граничными условиями*, аналогичными условиям (1.2.12). Рассмотрим прямоугольный образец с линейными размерами $L_1 = G_1 a_1$, $L_2 = G_2 a_2$, $L_3 = G_3 a_3$, см. рис. 1.3.1. Здесь G_1 , G_2 , G_3 – число элементарных ячеек вдоль соответствующего ребра образца. Периодические граничные условия для блоховских волновых функций такие же, как это было предположено для свободного электрона в кристалле, уравнения (1.2.12).

$$\varphi_{\mathbf{p}}(x, y, z) = \varphi_{\mathbf{p}}(x + G_1 a_1, y, z), \quad (1.3.17a)$$

$$\varphi_{\mathbf{p}}(x, y, z) = \varphi_{\mathbf{p}}(x, y + G_2 a_2, z), \quad (1.3.17b)$$

$$\varphi_{\mathbf{p}}(x, y, z) = \varphi_{\mathbf{p}}(x, y, z + G_3 a_3). \quad (1.3.17c)$$

Эти условия означают, что волновые функции на противоположных гранях образца одинаковы. Подставляя в (1.3.17а) волновую функцию (1.3.15), получаем

$$e^{\frac{i}{\hbar}[p_x(x+G_1a_1)+p_y y+p_z z]} u_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = e^{\frac{i}{\hbar}[p_x x+p_y y+p_z z]} u_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}).$$

Сокращая одинаковые множители, имеем

$$e^{\frac{i}{\hbar}p_x G_1 a_1} = 1. \quad (1.3.18a)$$

Аналогичные условия следуют из (1.3.16 b,c):

$$e^{\frac{i}{\hbar}p_y G_2 a_2} = 1, \quad e^{\frac{i}{\hbar}p_z G_3 a_3} = 1. \quad (1.3.18b)$$

Из этих условий получим, что компоненты квазиимпульса принимают значения

$$\frac{p_x}{\hbar} = \frac{2\pi}{G_1 a_1} m_x; \quad \frac{p_y}{\hbar} = \frac{2\pi}{G_2 a_2} m_y; \quad \frac{p_z}{\hbar} = \frac{2\pi}{G_3 a_3} m_z, \quad (1.3.19)$$

где m_x, m_y, m_z – положительные и отрицательные целые числа с абсолютными значениями вплоть до соответствующего $G_i, i = 1, 2, 3$. Так как компоненты (1.3.19) имеют большие числа G_i в знаменателях, спектр возможных значений квазиимпульса \mathbf{p} очень плотный. Такое размерное квантование квазиимпульса аналогично квантованию импульса свободного электрона в (1.2.13).

Квазиимпульс не является единственным квантовым числом электрона в кристалле. Имеются также и другие квантовые числа, которые наследуются от квантовых чисел атомов, составляющих кристалл. Мы обозначим эти квантовые числа индексом j и добавим этот значок у энергии $E_j(\mathbf{p})$ и волновой функции $\varphi_{j\mathbf{p}}(\mathbf{r})$. Полная волновая функция будет иметь вид

$$\varphi_{j\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = A e^{-\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} u_{j\mathbf{p}}(\mathbf{r}). \quad (1.3.20)$$

Здесь A – амплитуда волновой функции, определяемая условиями нормировки и ортогональности, следующими из уравнения Шредингера. Эти условия имеют вид

$$\int_V \varphi_{j'p'}^*(\mathbf{r}) \varphi_{jp}(\mathbf{r}) d^3r = \delta_{jj'} \delta_{pp'}. \quad (1.3.21)$$

Интеграл берется по всему объему кристалла; $\delta_{jj'}$ и $\delta_{pp'}$ – символы Кронекера.

Подставим блоховскую волновую функцию (1.3.20) в соотношение ортогональности (1.3.21)

$$A^2 \int_V e^{-\frac{i}{\hbar} \mathbf{p}' \cdot \mathbf{r}} u_{j'p'}^*(\mathbf{r}) e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} u_{jp}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = \delta_{jj'} \delta_{pp'}.$$

Представим интеграл по всему объему кристалла в виде интеграла по одной элементарной ячейке и суммы по всем элементарным ячейкам. Для этого проведем замену переменной

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}' + \mathbf{R}_l,$$

где переменная \mathbf{r}' изменяется только в пределах одной элементарной ячейки с объемом v_0 , а \mathbf{R}_l нумерует элементарные ячейки. Получим

$$A^2 \sum_{\mathbf{R}_l} e^{\frac{i}{\hbar} (\mathbf{p} - \mathbf{p}') \cdot \mathbf{R}_l} \int_{v_0} e^{\frac{i}{\hbar} (\mathbf{p} - \mathbf{p}') \cdot \mathbf{r}'} u_{j'p'}^*(\mathbf{r}') u_{jp}(\mathbf{r}') d^3\mathbf{r}' = \delta_{jj'} \delta_{pp'}$$

Так как интеграл по объему элементарной ячейки v_0 не зависит от номера ячейки l и одинаков для всех \mathbf{R}_l , можно выполнить суммирование по \mathbf{R}_l , воспользовавшись известной формулой

$$\sum_{\mathbf{R}_l} e^{\frac{i}{\hbar} (\mathbf{p} - \mathbf{p}') \cdot \mathbf{R}_l} = G_1 G_2 G_3 \delta_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}.$$

Окончательно имеем

$$A^2 G_1 G_2 G_3 \delta_{\mathbf{p}\mathbf{p}'} \int_{v_0} u_{j'p'}^*(\mathbf{r}') u_{jp}(\mathbf{r}') d^3\mathbf{r}' = A^2 G_1 G_2 G_3 \delta_{jj'} \delta_{pp'}.$$

Отсюда следует, что модулирующая блоховская функция $u_{jp}(\mathbf{r})$ должна удовлетворять условию нормировки и ортогональности при фиксированном значении \mathbf{p}

$$\int_{v_0} u_{j'p}^*(\mathbf{r}') u_{jp}(\mathbf{r}') d^3 \mathbf{r}' = \delta_{jj'}, \quad (1.3.22)$$

а нормировочная постоянная A равна

$$A = \frac{1}{\sqrt{G_1 G_2 G_3}}. \quad (1.3.23)$$

Мы видим, что в блоховской волновой функции экспонента обеспечивает ортогональность по квазиимпульсу \mathbf{p} , а модулирующие блоховские функции дают ортогональность по j .

1.4. СВОЙСТВА КВАЗИИМПУЛЬСА

Перейдем теперь к обсуждению тех свойств квазиимпульса, которые отличают его от импульса.

1. Неоднозначность квазиимпульса.

Соотношение (1.3.13) показывает, что при трансляции $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r} + \mathbf{R}_l$, блоховские волновые функции умножаются на $e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{R}_l}$.

Определим новый вектор \mathbf{K} условием

$$\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_l = 2\pi m, \quad (1.4.1)$$

означающим, что скалярное произведение вектора \mathbf{K} на вектор произвольной трансляции \mathbf{R}_l является целым кратным числа 2π , (m – целые числа).

Рассмотрим блоховскую волновую функцию, квазиимпульс которой равен $(\mathbf{p} + \hbar \mathbf{K})$, и выполним трансляцию этой функции на \mathbf{R}_l , тогда, в силу (1.4.1), имеем

$$\varphi_{\mathbf{p} + \hbar \mathbf{K}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_l) = e^{\frac{i}{\hbar} (\mathbf{p} + \hbar \mathbf{K})(\mathbf{r} + \mathbf{R}_l)} u_{\mathbf{p} + \hbar \mathbf{K}} = e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{R}_l} \varphi_{\mathbf{p} + \hbar \mathbf{K}}(\mathbf{r}). \quad (1.4.2)$$

Сопоставление (1.4.2) и (1.3.13) показывает, что функции $\varphi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r})$ и $\varphi_{\mathbf{p} + \hbar \mathbf{K}}(\mathbf{r})$ приобретают при трансляции одинаковый множитель. Это означает, что они описывают физически неразличимые состояния и должно выполняться условие:

$$\varphi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = \varphi_{\mathbf{p}+\hbar\mathbf{K}}(\mathbf{r}). \quad (1.4.3)$$

Можно сказать, что и квазиимпульсы \mathbf{p} и $\mathbf{p}+\hbar\mathbf{K}$ эквивалентны в том смысле, что они соответствуют одному и тому же состоянию электрона.

Волновая функция $\varphi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r})$ удовлетворяет уравнению Шредингера (1.3.16), а волновая функция $\varphi_{\mathbf{p}+\hbar\mathbf{K}}(\mathbf{r})$ подчиняется уравнению

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 + U(\mathbf{r}) \right] \varphi_{\mathbf{p}+\hbar\mathbf{K}}(\mathbf{r}) = E(\mathbf{p} + \hbar\mathbf{K}) \varphi_{\mathbf{p}+\hbar\mathbf{K}}(\mathbf{r}). \quad (1.4.4)$$

Эти уравнения имеют одинаковые гамильтонианы и одинаковые волновые функции. Чтобы они не противоречили друг другу, следует положить

$$E(\mathbf{p}) = E(\mathbf{p}+\hbar\mathbf{K}). \quad (1.4.5)$$

Мы получили одно из основных соотношений физики твердого тела, означающее, что энергия электрона является периодической функцией квазиимпульса с периодом $\hbar\mathbf{K}$.

Установим теперь физический смысл вектора \mathbf{K} . Для этого запишем его в виде

$$\mathbf{K} = m_1 \mathbf{K}_1 + m_2 \mathbf{K}_2 + m_3 \mathbf{K}_3, \quad (1.4.6)$$

где m – целые числа. Каждый из трех векторов \mathbf{K}_i , $i = 1, 2, 3$, выбран так, чтобы он был перпендикулярен плоскости, образованной двумя векторами трансляции \mathbf{a}_i . Именно, \mathbf{K}_1 перпендикулярен плоскости, в которой лежат \mathbf{a}_2 и \mathbf{a}_3 , а \mathbf{K}_2 перпендикулярен плоскости, в которой лежат \mathbf{a}_1 и \mathbf{a}_3 , и, наконец, \mathbf{K}_3 направлен по нормали к плоскости, в которой лежат \mathbf{a}_1 и \mathbf{a}_2 . Длины векторов \mathbf{K}_i определяются условием

$$(\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{K}_j) = 2\pi\delta_{ij}. \quad (1.4.7)$$

Здесь δ_{ij} – символ Кронекера. Если $i=j$, то скалярное произведение $(\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{K}_i) = 2\pi$, а при $i \neq j$ произведение $(\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{K}_j) = 0$. Уравнение (1.4.7) дает неявную зависимость \mathbf{K}_j от \mathbf{a}_i .

Подставляя \mathbf{K} из (1.4.6) и \mathbf{R}_l из (1.1.1) убеждаемся в том, что вектор \mathbf{K} автоматически удовлетворяет соотношению (1.4.1)

$$\begin{aligned} \mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_l &= (m_1 \mathbf{K}_1 + m_2 \mathbf{K}_2 + m_3 \mathbf{K}_3)(l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + l_3 \mathbf{a}_3) = \\ &= (m_1 l_1 + m_2 l_2 + m_3 l_3) 2\pi = 2\pi m. \end{aligned}$$

Уравнения (1.4.7) можно решить относительно $\mathbf{K}_1, \mathbf{K}_2, \mathbf{K}_3$:

$$\mathbf{K}_1 = \frac{2\pi[\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3]}{\mathbf{a}_1 \cdot [\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3]}, \quad \mathbf{K}_2 = \frac{2\pi[\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1]}{\mathbf{a}_1 \cdot [\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3]}, \quad \mathbf{K}_3 = \frac{2\pi[\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2]}{\mathbf{a}_1 \cdot [\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3]}. \quad (1.4.8)$$

Мы нашли известные из кристаллографии выражения для основных периодов решетки, построенной на векторах $\mathbf{K}_1, \mathbf{K}_2, \mathbf{K}_3$. Такая решетка называется *обратной решеткой*.

Для случая простой кубической решетки (1.4.8) сводится к

$$K_1 = \frac{2\pi}{a_1}(100); \quad K_2 = \frac{2\pi}{a_2}(010); \quad K_3 = \frac{2\pi}{a_3}(001). \quad (1.4.9)$$

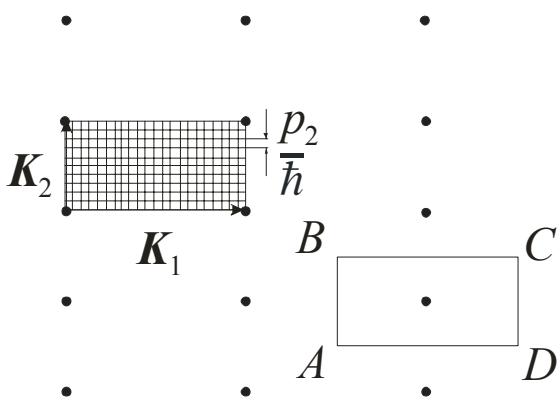


Рис. 1.4.1. Двумерная прямоугольная обратная решетка с базисными векторами K_1 и K_2 . Симметрично выбранная 1-я зона Бриллюэна показана прямоугольником $ABCD$

На рис. 1.4.1 приведен пример прямоугольной обратной решетки, построенной на векторах трансляции \mathbf{K}_1 и \mathbf{K}_2 . Сравнивая значения \mathbf{K}_i из (1.4.9) с разрешенными значениями квазиимпульса из (1.3.19) видим, что весь объем элементарной ячейки обратной решетки однородно заполнен значениями квазиимпульса так, что концы векторов \mathbf{p} образуют мелкую сетку значений внутри элементарной ячейки обратной решетки.

Так как энергия $E(\mathbf{p})$ является периодической функцией квазиимпульса \mathbf{p} с периодом $\hbar\mathbf{K}$, достаточно рассматривать $E(\mathbf{p})$ только внутри элементарной ячейки обратной решетки. Также как и в прямом пространстве, выбор элементарной ячейки в обратной решетке неоднозначен. Обычно ее строят симметричным образом: один из узлов решетки выбирается в качестве начала координат. Это начало соединяется отрезками с ближайшими узлами. Строятся секущие плоскости, перпендикулярные этим отрезкам и

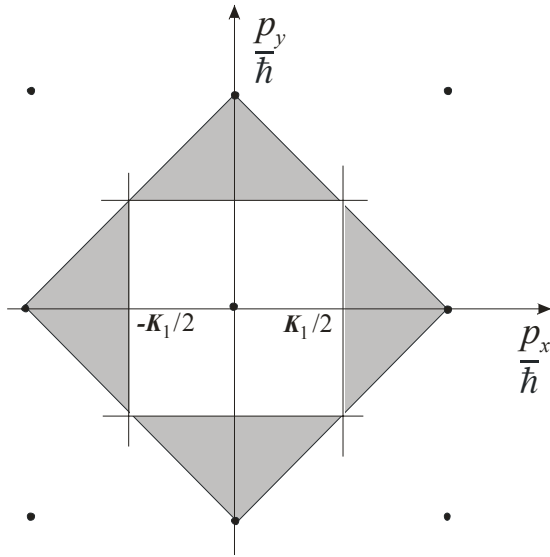


Рис. 1.4.2. Первая (незаштрихованная) и вторая (заштрихованная) зоны Бриллюэна двумерной квадратной решетки

проходящие через их середины. Наименьшая площадь (в трехмерном случае – наименьший объем), заключенный между этими плоскостями, также является элементарной ячейкой. Такая симметричная элементарная ячейка обратной решетки называется *первой зоной Бриллюэна*. Построенная по этому рецепту первая зона Бриллюэна квадратной решетки показана на рис. 1.4.2 незаштрихованным квадратом.

Геометрия 1-й зоны

Бриллюэна описывается уравнением (1.4.1) с $m = 1$, которое является уравнением кристаллической плоскости, показанной на рис. 1.4.3. Все векторы \mathbf{R}_l с концами на одной кристаллической плоскости имеют одинаковые проекции на нормаль к этой плоскости. Эта проекция определяется наименьшим кратным значением \mathbf{K}_1 , соответствующим m_1 . Из рисунка следует, что кристаллическую плоскость можно задать перпендикулярным к ней вектором \mathbf{K} . Именно на этом соответствии плоскостей решетки и нормалей к ним основано построение обратной

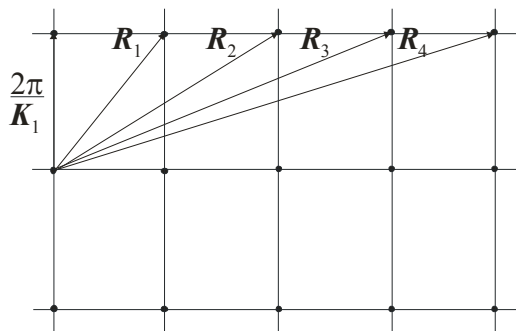


Рис. 1.4.3. Вектор обратной решетки \mathbf{K}_1 , удовлетворяющий условию (1.4.1) направлен по нормали к кристаллической плоскости

решетки по заданной прямой решетки. Если $m=2$, то начало отсчета следует взять среди следующих соседей рассматриваемой плоскости. Перпендикулярные секущие плоскости, проходящие через середины отрезков, соединяющих начало координат с этими соседями, ограничивают новую область, которую называют *второй зоной Бриллюэна*. Она по площади (по

объему в трехмерном случае) равна первой зоне Бриллюэна. Энергия электрона $E(\mathbf{p})$ может изображаться и во второй зоне Бриллюэна. Полагая $m = 3, 4$ и т. д., можно выполнить построение третьей, четвертой и т. д. зон Бриллюэна.

2. Закон сложения квазиимпульсов.

Рассмотрим систему, состоящую из двух невзаимодействующих электронов, находящихся в поле кристаллической решетки. Рассмотрим их как единую систему с волновой функцией $\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \varphi(\mathbf{r}_1)\varphi(\mathbf{r}_2)$, где \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 – координаты первого и второго электронов. При трансляциях

$$\begin{aligned}\mathbf{r}_1 &\rightarrow \mathbf{r}_1 + \mathbf{R}_l, \\ \mathbf{r}_2 &\rightarrow \mathbf{r}_2 + \mathbf{R}_l\end{aligned}\quad (1.4.10)$$

волновая функция $\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ должна, согласно (1.3.12), приобретать множитель $e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\cdot\mathbf{R}_l}$, где \mathbf{p} – квазиимпульс системы двух электронов.

С другой стороны, волновая функция системы из двух невзаимодействующих электронов является произведением волновых функций отдельных электронов $\varphi(\mathbf{r}_1)\varphi(\mathbf{r}_2)$. При трансляциях (1.4.9) и (1.4.10) это произведение приобретает множитель $e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}_1\mathbf{r}_1}e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}_2\mathbf{r}_2}$, где \mathbf{p}_1 и \mathbf{p}_2 – квазиимпульсы отдельных электронов. Трансляция (1.4.10) должна давать один и тот же результат в обоих случаях. Тогда

$$e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\cdot\mathbf{R}_l} = e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}_1\mathbf{r}_1}e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}_2\mathbf{r}_2},$$

Это равенство выполняется, если

$$\mathbf{p} = \mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 \pm \hbar\mathbf{K}, \quad (1.4.11)$$

где учтена возможность добавления вектора $\hbar\mathbf{K}$, удовлетворяющего (1.4.1).

Закон сложения квазиимпульсов учитывает возможность передачи квазиимпульса $\hbar\mathbf{K}$ в решетку как целое, или возможность заимствования $\hbar\mathbf{K}$ от решетки как целого.

Процессы, в которых $\hbar\mathbf{K} = 0$, называются *нормальными процессами*, а процессы с $\hbar\mathbf{K} \neq 0$ называются *процессами переброса*. Процессы переброса играют существенную роль в кинетических явлениях. Без учета процессов переброса, например, оказывается бесконечной теплопроводность решетки.

3. Дальнейшая аналогия и различие между импульсом и квазиимпульсом проявляется при вычислении средней скорости электрона в кристалле. Ее вычисление требует знания оператора скорости $\hat{\mathbf{v}} = \dot{\mathbf{r}}$ в квазиимпульсном p -представлении. Операторы в этом представлении действуют на коэффициенты $C_{j\mathbf{p}}$ разложения произвольной волновой функции $\psi(\mathbf{r})$ по блоховским волновым функциям $\varphi_{j\mathbf{p}}(\mathbf{r})$

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_j \int C_{j\mathbf{p}} \varphi_{j\mathbf{p}}(\mathbf{r}) d^3 p. \quad (1.4.12)$$

Начнем с вычисления оператора координаты \mathbf{r} в квазиимпульсном представлении. Среднее значение координаты \mathbf{r} можно представить, с одной стороны, в виде

$$\bar{\mathbf{r}} = \sum_j \int C_{j\mathbf{p}}^* \hat{\mathbf{r}} C_{j\mathbf{p}} d^3 p. \quad (1.4.13)$$

С другой стороны, это же среднее значение можно вычислить с помощью волновой функции (1.4.12)

$$\bar{\mathbf{r}} = \int \psi^*(\mathbf{r}) \mathbf{r} \psi(\mathbf{r}) d^3 r. \quad (1.4.14)$$

Вычислим $\mathbf{r}\psi(\mathbf{r})$, подставляя $\psi(\mathbf{r})$ из (1.4.12),

$$\hat{\mathbf{r}}\psi(\mathbf{r}) = \sum_j \int C_{j\mathbf{p}} \hat{\mathbf{r}} \varphi_{j\mathbf{p}}(\mathbf{r}) d^3 p. \quad (1.4.15)$$

Используем явное выражение для блоховской волновой функции (1.3.20) и запишем тождество

$$-i\hbar \frac{\partial \varphi_{j\mathbf{p}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{p}} = r \varphi_{j\mathbf{p}}(\mathbf{r}) - i\hbar e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} \frac{\partial u_{j\mathbf{p}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{p}}$$

Выразив отсюда $\mathbf{r} \varphi_{j\mathbf{p}}(\mathbf{r})$, подставим его в (1.4.15)

$$\hat{r}\psi(\mathbf{r}) = \sum_j \int C_{j\mathbf{p}} \cdot \left(-i\hbar \frac{\partial \phi_{j\mathbf{p}}}{\partial \mathbf{p}} + i\hbar e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} \frac{\partial u_{j\mathbf{p}}}{\partial \mathbf{p}} \right) d^3 \mathbf{p}. \quad (1.4.16)$$

В первом слагаемом выполним интегрирование по частям, а во втором слагаемом разложим периодическую функцию $\frac{\partial u_{j\mathbf{p}}}{\partial \mathbf{p}}$ по системе ортогональных функций $u_{j\mathbf{p}}(\mathbf{r})$, удовлетворяющей соотношению ортогональности (1.3.21)

$$\frac{\partial u_{j\mathbf{p}}}{\partial \mathbf{p}} = \sum_{j'} \langle j\mathbf{p} | \hat{\Omega} | j'\mathbf{p} \rangle u_{j'\mathbf{p}}. \quad (1.4.17)$$

Здесь $\langle j\mathbf{p} | \hat{\Omega} | j'\mathbf{p} \rangle$ – коэффициенты разложения, диагональные по \mathbf{p} . Подставляя (1.4.17) в (1.4.16), получим

$$\mathbf{r}\psi(\mathbf{r}) = \sum_j \int \left[\phi_{j\mathbf{p}} i\hbar \frac{\partial C_{j\mathbf{p}}}{\partial \mathbf{p}} + i\hbar \sum_{j'} C_{j'\mathbf{p}} \langle j\mathbf{p} | \hat{\Omega} | j'\mathbf{p} \rangle \phi_{j'\mathbf{p}} \right] d^3 \mathbf{p}. \quad (1.4.18)$$

Во втором слагаемом (1.4.18) удобно переобозначить индексы в сумме следующим образом: $j \leftrightarrow j'$. Тогда

$$\mathbf{r}\psi(\mathbf{r}) = \sum_j \int \left[i\hbar \frac{\partial C_{j\mathbf{p}}}{\partial \mathbf{p}} + i\hbar \sum_{j'} C_{j'\mathbf{p}} \langle j'\mathbf{p} | \hat{\Omega} | j\mathbf{p} \rangle \right] \phi_{j\mathbf{p}} d^3 p.$$

Это соотношение можно записать так:

$$\mathbf{r}\psi(\mathbf{r}) = \sum_j \int [\hat{\mathbf{r}} C_{j\mathbf{p}}] \phi_{j\mathbf{p}} d^3 p,$$

где оператор

$$\hat{\mathbf{r}} = i\hbar \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} + i\hbar \hat{\Omega} \quad (1.4.19)$$

записан в квазиимпульсном представлении. Оператор $\hat{\Omega}$ здесь задан своими матричными элементами $\langle j\mathbf{p} | \hat{\Omega} | j'\mathbf{p} \rangle$. Существенно, что это матрица, диагональная по \mathbf{p} .

Оператор скорости электрона в решетке получается из (1.4.19) согласно правилам дифференцирования по времени в квантовой механике, то есть путем вычисления коммутатора оператора $\hat{\mathbf{r}}$ из (1.4.19) с гамильтонианом электрона \hat{H} . В квазиимпульсном представлении гамильтониан сводится просто к энергии электрона $E(\mathbf{p})$. Поэтому

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{v}} &= \frac{i}{\hbar} [\hat{H}\hat{\mathbf{r}} - \hat{\mathbf{r}}\hat{H}] = \frac{i}{\hbar} [E(p)\hat{\mathbf{r}} - \hat{\mathbf{r}}E(p)] = \\ &= - \left[E(p) \frac{\partial}{\partial p} - \frac{\partial}{\partial p} E(p) \right] - [E(p)\hat{\Omega} - \hat{\Omega}E(p)] = \frac{\partial E(p)}{\partial p} + i\hbar\hat{\Omega}\end{aligned}\quad (1.4.20)$$

Матричные элементы оператора $\hat{\Omega}$ связаны с матричными элементами оператора $\hat{\Omega}$ соотношением

$$\langle j\mathbf{p} | \hat{\Omega} | j'\mathbf{p} \rangle = (E_{j'}(\mathbf{p}) - E_j(\mathbf{p})) \langle j\mathbf{p} | \hat{\Omega} | j'\mathbf{p} \rangle, \quad (1.4.21)$$

из которого видно, что у оператора $\hat{\Omega}$ имеются только недиагональные по номеру j матричные элементы. Ниже мы установим, что номером j нумеруются зоны электронного энергетического спектра. Вклад в матричный элемент оператора $\hat{\Omega}$ дают только межзонные матричные элементы.

Среднее значение скорости электрона равно

$$\bar{\mathbf{v}} = \frac{\partial E(p)}{\partial p}. \quad (1.4.22)$$

Средняя скорость (1.4.22) похожа на среднюю скорость свободного электрона. Существенное отличие оператора скорости (1.4.20) от скорости свободного электрона состоит во вкладе $\hat{\Omega}$ в (1.4.20). Именно этот межзонный вклад в скорость определяет большое число явлений в полупроводниках, где физические явления разворачиваются вблизи запрещенной зоны. К таким явлениям относится, например, вся оптика полупроводников в области края собственного поглощения.

4. Рассмотрим теперь движение электрона в кристалле при наложении однородного электрического поля \mathbf{E} . На электрон действует сила $\mathbf{F} = (-e)\mathbf{E}$, а в гамильтониане появляется дополнительная потенциальная энергия

$$U = -(\mathbf{F} \cdot \mathbf{r}). \quad (1.4.23)$$

Уравнение Шредингера при наличии внешнего поля принимает вид

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 + U(\mathbf{r}) - (\mathbf{F} \cdot \mathbf{r}) \right] \varphi(\mathbf{r}) = E\varphi(\mathbf{r}).$$

Квазиимпульс \mathbf{p} не является при этом сохраняющейся величиной, то есть

$$\hat{\mathbf{p}} = -\frac{i}{\hbar} \mathbf{F}(\hat{\mathbf{r}}\mathbf{p} - \mathbf{p}\hat{\mathbf{r}}) \neq 0.$$

Для вычисления коммутатора воспользуемся полученным выражением для оператора \hat{r} в квазиимпульсном представлении из (1.4.19)

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{p}} &= -\frac{i}{\hbar} \left[\left(\mathbf{F} \cdot i\hbar \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} \right) \mathbf{p} - \mathbf{p} \left(\mathbf{F} \cdot i\hbar \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} \right) \right] - \mathbf{F} [\hat{\mathbf{\Omega}}\mathbf{p} - \mathbf{p}\hat{\mathbf{\Omega}}] = \\ &= \left[\left(\mathbf{F} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} \right) \mathbf{p} - \mathbf{p} \left(\mathbf{F} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} \right) \right] + \mathbf{F} [\hat{\mathbf{\Omega}}\mathbf{p} - \mathbf{p}\hat{\mathbf{\Omega}}] = \\ &= \mathbf{F} [\hat{\mathbf{\Omega}}\mathbf{p} - \mathbf{p}\hat{\mathbf{\Omega}}(\mathbf{p})] \end{aligned} \quad (1.4.24)$$

Оператор $[\hat{\mathbf{\Omega}}\mathbf{p} - \mathbf{p}\hat{\mathbf{\Omega}}(\mathbf{p})] \equiv 0$, так как матрица, составленная из матричных элементов оператора $\hat{\mathbf{\Omega}}$ имеет только матричные элементы, диагональные по \mathbf{p} . Окончательно имеем

$$\hat{\mathbf{p}} = \mathbf{F}. \quad (1.4.25)$$

Оператор производной по времени от квазиимпульса равен силе, действующей на электрон со стороны электрического поля.

Уравнение (1.4.25) внешне похоже на второй закон Ньютона. Однако существенное отличие состоит в том, что \mathbf{F} – внешняя сила, тогда как в уравнениях движения классической механики стоит полная сила. Периодический потенциал кристаллической решетки в этом уравнении отсутствует, так как он уже учтен при определении квазиимпульса.

1.5. СИММЕТРИЯ ОБРАЩЕНИЯ ВРЕМЕНИ

Уравнения движения классической механики содержат вторую производную по времени

$$m_0 \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} = \mathbf{F}.$$

Обращение времени, то есть замена

$$t \rightarrow -t, \quad (1.5.1)$$

не меняет этих классических уравнений. Говорят, что уравнения классической механики *инвариантны относительно обращения времени*.

Зависящее от времени уравнение Шредингера содержит первую производную по времени

$$i\hbar \frac{\partial \psi(r, t)}{\partial t} = \hat{H} \psi(r, t), \quad (1.5.2)$$

где $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 + U(\mathbf{r})$. Поскольку гамильтониан не зависит от времени, в этом уравнении можно выполнить разделение переменных и найти волновую функцию электрона в стационарном состоянии в виде

$$\psi(\mathbf{r}, t) = e^{-\frac{i}{\hbar} E(\mathbf{p})t} \varphi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}), \quad (1.5.3)$$

где $\varphi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r})$ – блоховская волновая функция, удовлетворяющая стационарному уравнению Шредингера (1.3.2).

Уравнение Шредингера (1.5.2) оказывается инвариантным относительно обращения времени, если процедура обращения времени (1.5.1) совершена в комплексно сопряженном уравнении

$$i\hbar \frac{\partial \psi(r, t)}{\partial t} = \hat{H} \psi(r, t). \quad (1.5.4)$$

Здесь аналогично (1.5.3)

$$\psi^*(\mathbf{r}, t) = e^{\frac{i}{\hbar} E(\mathbf{p})t} \varphi_{\mathbf{p}}^*(\mathbf{r}) = e^{-\frac{i}{\hbar} E(\mathbf{p})(-t)} \varphi_{\mathbf{p}}^*(\mathbf{r}). \quad (1.5.5)$$

Видно, что временная эволюция функции $\psi(\mathbf{r}, t)$ одинакова с временной эволюцией $\psi^*(\mathbf{r}, t)$ в направлении $(-t)$. Подставляя (1.5.3) в (1.5.2) и (1.5.5) в

(1.5.4), получим соответствующие стационарные уравнения Шредингера для функций $\varphi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r})$ и $\varphi_{\mathbf{p}}^*(\mathbf{r})$

$$\hat{H}\varphi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = E(\mathbf{p})\varphi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) \quad (1.5.6)$$

и

$$\hat{H}\varphi_{\mathbf{p}}^*(\mathbf{r}) = E(\mathbf{p})\varphi_{\mathbf{p}}^*(\mathbf{r}). \quad (1.5.7)$$

Здесь видно, что $\varphi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r})$ и $\varphi_{\mathbf{p}}^*(\mathbf{r})$ относятся к одному и тому же собственному значению $E(\mathbf{p})$.

С другой стороны, сопряженную волновую функцию

$$\varphi_{\mathbf{p}}^*(\mathbf{r}) = e^{-\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{p}}^*(\mathbf{r})$$

можно тождественно преобразовать к виду

$$\varphi_{\mathbf{p}}^*(\mathbf{r}) = e^{\frac{i}{\hbar}(-\mathbf{p})\cdot\mathbf{r}} u_{-\mathbf{p}}^*(\mathbf{r}) = \varphi_{-\mathbf{p}}^*(\mathbf{r}) \quad (1.5.8)$$

Здесь, в соответствии с определением блоховской волновой функции, введена функция $u_{-\mathbf{p}}^*(\mathbf{r})$, которая имеет тот же индекс $(-\mathbf{p})$, что и показатель экспоненты. Функция $\varphi_{-\mathbf{p}}(\mathbf{r})$ удовлетворяет стационарному уравнению Шредингера

$$\hat{H}\varphi_{-\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = E(-\mathbf{p})\varphi_{-\mathbf{p}}(\mathbf{r}) \quad (1.5.9)$$

с собственным значением $E(-\mathbf{p})$. Используя (1.5.8) можно записать (1.5.9) в виде

$$\hat{H}\varphi_{\mathbf{p}}^*(\mathbf{r}) = E(-\mathbf{p})\varphi_{\mathbf{p}}^*(\mathbf{r}). \quad (1.5.10)$$

Чтобы уравнения (1.5.9) и (1.5.7) не противоречили друг другу, необходимо положить

$$E(\mathbf{p}) = E(-\mathbf{p}). \quad (1.5.11)$$

Мы получили еще одно важное соотношение физики твердого тела, означающее, что энергия электрона является четной функцией квазиимпульса.

2. МЕТОДЫ РАСЧЕТА ЗОННОЙ СТРУКТУРЫ

2.1. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ЗОНЫ В ПРИБЛИЖЕНИИ СИЛЬНОЙ СВЯЗИ

Способность электронных волн де Бройля интерферировать означает, что в энергетическом спектре электронов могут появиться разрешенные и запрещенные зоны, соответствующие конструктивной и деструктивной интерференции этих волн. Существует два *точных* способа решения задачи о зонном спектре электрона, и оба являются методами последовательных приближений по малому параметру.

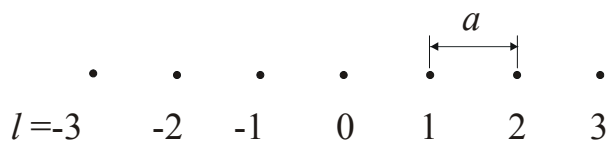


Рис. 2.1.1. Одномерная кристаллическая решетка, состоящая из N атомов, находящихся на расстоянии a друг от друга

При сближении атомов возникает слабое перекрытие волновых функций соседних атомов, которое обеспечивает существование кристалла. Это перекрытие будет рассматриваться в качестве малого возмущения.

Для простоты рассмотрим одномерную кристаллическую решетку, состоящую из N атомов, находящихся на расстоянии a друг от друга, см. рис. 2.1.1. Уравнение Шредингера в одномерном случае принимает вид

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{d^2}{dx^2} + U(x) \right] \varphi(x) = E\varphi(x), \quad (2.1.1)$$

где одномерный периодический потенциал равен

$$U(x) = \sum_l U(x - la). \quad (2.1.2)$$

Точное решение такого уравнения должно быть, согласно § 1.3, блоховской волновой функцией $\varphi(x) = e^{\frac{i}{\hbar} px} u_p(x)$. Если искать такие

Начнем с метода, в котором в качестве нулевого приближения рассматриваются *свободные атомы*. Энергия и волновая функция электрона в атоме считаются известными величинами нулевого приближения. При

функции в виде разложения по атомным функциям нулевого приближения, то соответствующие ряды оказываются плохо сходящимися. Сходимость рядов улучшается, если в качестве волновых функций нулевого приближения взять такие линейные комбинации атомных функций, чтобы при трансляции эти линейные комбинации приобретали характерный для блоховской волновой функции множитель $e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\cdot\mathbf{R}_l} = e^{\frac{i}{\hbar}pla}$. Для этого воспользуемся функциями Ванье:

$$W_l(x) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_p e^{-\frac{i}{\hbar}pla} \varphi_p(x), \quad (2.1.3)$$

в которых суммирование идет по значениям квазиимпульса p в пределах первой зоны Бриллюэна

$$-\frac{\pi}{a} \leq \frac{p}{\hbar} \leq \frac{\pi}{a}. \quad (2.1.4)$$

Обратное по отношению к (2.1.3) преобразование позволяет выразить блоховскую волновую функцию $\varphi_p(x)$ в виде разложения по функциям Ванье

$$\varphi_p(x) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l e^{\frac{i}{\hbar}pla} W_l(x). \quad (2.1.5)$$

Справедливость этих преобразований проверим, подставляя в (2.1.5) выражение (2.1.3). Тогда имеем

$$\varphi_p(x) = \frac{1}{N} \sum_p \varphi_{p'}(x) \sum_l e^{\frac{i}{\hbar}(p-p')la}. \quad (2.1.6)$$

Решеточная сумма равна $\sum_l e^{\frac{i}{\hbar}(p-p')la} = N\delta_{pp'}$, где $\delta_{pp'}$ – символ Кронекера. Тогда из (2.1.6) имеем

$$\varphi_p(x) = \sum_{p'} \varphi_{p'}(x) \delta_{pp'} \equiv \varphi_p(x).$$

Важным свойством функций Ванье с разными значками l является их ортогональность. Действительно, условие ортогональности записывается как

$$\int W_l^*(x)W_{l'}(x)dx = \frac{1}{N} \sum_{pp'} e^{\frac{i}{\hbar}pla} e^{\frac{i}{\hbar}p'l'a} \int \varphi_p^*(x)\varphi_{p'}(x)dx = \frac{1}{N} \sum_p e^{\frac{i}{\hbar}pla} e^{-\frac{i}{\hbar}p'l'a} \delta_{pp'}.$$

Блоховские функции $\varphi_p(x)$ ортогональны согласно уравнению (1.3.21). Учитывая, что число разных значений квазиимпульса p в пределах первой зоны Бриллюэна равно $N = G_1G_2G_3$, получим

$$\int W_l^*(x)W_{l'}(x)dx = \frac{1}{N} \sum_p e^{\frac{i}{\hbar}p(l-l')a} = \delta_{ll'} \quad (2.1.7)$$

Еще одно важное свойство функций Ванье состоит в том, что $W_l(x)$ локализованы вблизи узла с номером l . Поэтому это хорошее представление для атомных волновых функций. Для свободного электрона волновая функция записывается обычным образом $\varphi_p(x) = e^{\frac{i}{\hbar}px}$. Соответствующая функция Ванье имеет вид

$$W_l(x) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_p e^{-\frac{i}{\hbar}p(la-x)}. \quad (2.1.8)$$

В этой функции экспонента быстро осциллирует и дает нулевое значение $W_l(x)$ по всем значениям p в пространстве, за исключением точек $x = la$. В точках $x = la$ имеют место острые пики, и, следовательно, функция Ванье представляет собой δ -функцию

$$W_l(x) = \delta(la-x).$$

Для электрона в кристалле $\varphi_p(x) = e^{\frac{i}{\hbar}px} u_p(x)$ и $W_l(x)$ имеет пик, размазанный вблизи точки $x = la$. Именно такая локализация функций Ванье вблизи узлов решетки обеспечивает *малое перекрытие* волновых функций атомов в соседних узлах решетки.

Наконец, из определения (2.1.3) следует, что все функции $W_l(x)$ сводятся к одной и той же функции $W_0(x)$ со сдвинутым аргументом.

$$W_l(x) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_p e^{-\frac{i}{\hbar} pla} \varphi_p(x) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_p e^{-\frac{i}{\hbar} p(la-x)} u_p(x).$$

Вследствие периодичности $u_p(x)$ имеем

$$W_l(x) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_p e^{-\frac{i}{\hbar} p(la-x)} u_p(la-x),$$

и далее, по определению $W_l(x)$, получаем

$$W_l(x) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_p \varphi_p(x-la) = W_0(x-la). \quad (2.1.9)$$

Подставим блоховскую волновую функцию в виде (2.1.5) в уравнение Шредингера (2.1.1)

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{d^2}{dx^2} \left[\sum_{l'} e^{\frac{i}{\hbar} pl'a} W_{l'}(x) \right] + \sum_l U(x-la) \left[\sum_{l'} e^{\frac{i}{\hbar} pl'a} W_{l'}(x) \right] = E \left[\sum_{l'} e^{\frac{i}{\hbar} pl'a} W_{l'}(x) \right].$$

Для анализа уравнения удобно во втором слагаемом слева выделить слагаемое с $l = l'$ и записать уравнение Шредингера в виде

$$\begin{aligned} & \sum_{l'} \left[-\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{d^2}{dx^2} + U(x-l'a) \right] W_{l'}(x) e^{\frac{i}{\hbar} pl'a} + \\ & + \sum_{l' \neq l} \left[\sum_l U(x-la) - U(x-l'a) \right] W_{l'}(x) e^{\frac{i}{\hbar} pl'a} = \\ & = E \sum_{l'} W_{l'}(x) e^{\frac{i}{\hbar} pl'a}. \end{aligned} \quad (2.1.10)$$

Второе слагаемое, содержащее произведение

$$\left[\sum_l U(x-la) - U(x-l'a) \right] W_{l'}(x),$$

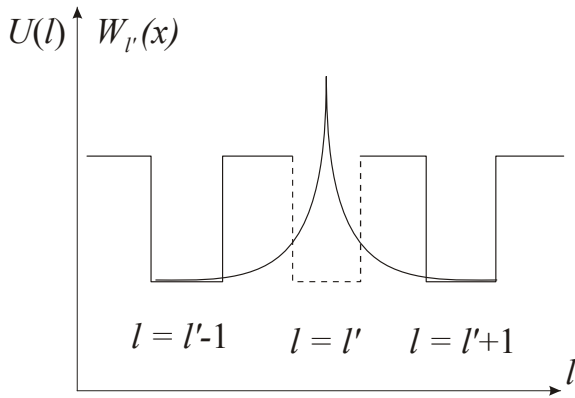


Рис. 2.1.2. Потенциальная энергия $U(l)$ одномерной решетки с одной отсутствующей потенциальной ямой. Здесь же изображена функция Ванье $W_l(x)$

всегда мало: в случае, когда $l = l'$, обращается в нуль квадратная скобка; если $l \neq l'$, то на узле l мала функция $W_{l'}(x)$ с $l' \neq l$. На рис. 2.1.2 изображена потенциальная энергия решетки с отсутствующей потенциальной ямой в узле с номером $l = l'$. Этот потенциал соответствует разности, стоящей в квадратных скобках в (2.1.10). Здесь же изображена функция $W_{l'}(x)$, имеющая острый пик при $l = l'$ и почти обращающаяся в нуль при $l \neq l'$, то есть на всех других узлах.

Именно малость второго члена в уравнении (2.1.10) позволяет применить к его решению метод последовательных приближений.

Представим для этого волновую функцию $W_l(x)$ и соответствующую энергию E в виде разложений

$$W_l = W_l^{(0)} + W_l^{(1)} + \dots$$

$$E = E^{(0)} + E^{(1)} + \dots,$$

которые подставим в уравнение (2.1.10). В нулевом приближении пренебрегаем в (2.1.10) малым вторым слагаемым и получим уравнение нулевого приближения

$$\sum_{l'} \left[-\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{d^2}{dx^2} + U(x - l'a) \right] W_{l'}^{(0)} e^{\frac{i}{\hbar} p l' a} = E^{(0)} \sum_{l'} W_{l'}^{(0)} e^{\frac{i}{\hbar} p l' a}.$$

Этому уравнению удовлетворяет волновая функция $\psi(x)$ изолированного атома в узле l' . Энергия $E^{(0)}$ соответствует уровню энергии электрона в изолированном атоме E_0 , то есть $E^{(0)} = E_0$. При этом функциям Ванье $W_{l'}^{(0)}$ соответствуют атомные волновые функции:

$$W_{l'}^{(0)} = \Psi(x - l'a). \quad (2.1.11)$$

Уравнение первого приближения имеет вид

$$\begin{aligned} \sum_{l'} \left[-\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{d^2}{dx^2} + U(x-l'a) \right] W_{l'}^{(1)}(x) e^{\frac{i}{\hbar} pl'a} - E^{(0)} \sum_l W_l^{(1)}(x) e^{\frac{i}{\hbar} pl'a} = \\ = E^{(1)} \sum_{l'} W_{l'}^{(0)}(x) e^{\frac{i}{\hbar} pl'a} - \sum_{l'} h_{l'}(x) W_{l'}^{(0)}(x) e^{\frac{i}{\hbar} pl'a}, \end{aligned} \quad (2.1.12)$$

где введено обозначение $h_{l'}(x) = \left[\sum_l U(x-la) - U(x-l'a) \right]$. Это неоднородное дифференциальное уравнение второго порядка для определения волновых функций первого приближения $W_{l'}^{(1)}(x)$. Такое уравнение имеет решение только в том случае, если его правая часть ортогональна решению соответствующего однородного уравнения с теми же граничными условиями. Эти граничные условия состоят в обращении $W_l(x)$ в нуль на бесконечности. Соответствующим решением однородного уравнения является $W_0^{(0)} = \psi(x)$.

Условие ортогональности имеет вид

$$\int W_0^{(0)*}(x) \left[E^{(1)} \sum_{l'} W_{l'}^{(0)}(x) e^{\frac{i}{\hbar} pl'a} - \sum_{l'} h_{l'}(x) W_{l'}^{(0)}(x) e^{\frac{i}{\hbar} pl'a} \right] dx = 0,$$

где функция $W_0^{(0)}(x)$ соответствует узлу с номером $l = 0$.

Из этого уравнения находим поправку к энергии первого порядка

$$E^{(1)} = \frac{\sum_{l'} e^{\frac{i}{\hbar} pl'a} \int h_{l'}(x) W_{l'}^{(0)}(x) W_0^{(0)*}(x) dx}{\sum_l e^{\frac{i}{\hbar} pla} \int W_l^{(0)}(x) W_0^{(0)*}(x) dx}.$$

Введя следующие обозначения для матричного элемента

$$h(l') = \int h_{l'}(x) W_{l'}^{(0)}(x) W_0^{(0)*}(x) dx$$

и интеграла перекрытия

$$I(l) = \int W_l^{(0)}(x) W_0^{(0)*}(x) dx = \int W_0^{(0)}(x-la) W_0^{(0)*}(x) dx,$$

получим:

$$E^{(1)}(p) = \frac{\sum_{l'} h(l') e^{\frac{i}{\hbar} p l' a}}{\sum_l I(l) e^{\frac{i}{\hbar} p l a}}. \quad (2.1.13)$$

Атомные волновые функции нулевого приближения всегда можно взять вещественными. При этом выполняются равенства:

$$h(l) = h(-l) \quad (2.1.14)$$

и

$$I(l) = I(-l). \quad (2.1.15)$$

Покажем это на примере $I(l)$. Используя свойство функций Ванье (2.1.9), запишем интеграл перекрытия следующим образом:

$$I(l) = \int W_0^{(0)}(x - la) W_0^{(0)}(x) dx.$$

Замена переменной $x - la = x'$ позволяет преобразовать $I(l)$ следующим образом:

$$I(l) = \int W_0^{(0)}(x') W_0^{(0)}(x' + la) dx' = I(-l)$$

и получить равенство (2.1.15).

Функции $h(l)$ и $I(l)$ быстро убывают с ростом l , так как перекрытие волновых функций предполагается малым. Поэтому в суммах по l в $E^{(1)}$ учтем только ближайших соседние узлы, то есть возьмем узлы с номерами $l = 0, \pm 1$ и получим поправку к энергии первого порядка как функцию квазиимпульса:

$$E^{(1)}(p) = \frac{h(0) + h(1)e^{\frac{i}{\hbar} p a} + h(-1)e^{-\frac{i}{\hbar} p a}}{I(0) + I(1)e^{\frac{i}{\hbar} p a} + I(-1)e^{-\frac{i}{\hbar} p a}} = \frac{h(0) + h(1)2 \cos\left(\frac{p}{\hbar} a\right)}{I(0) + I(1)2 \cos\left(\frac{p}{\hbar} a\right)}. \quad (2.1.16)$$

Здесь величины $I(0) = 1$ и $h(0)$ имеют величину порядка $U(a)$. Величины $h(1)$ и $I(1)$ при этом малы как $U(a)\psi(a)/\psi(0)$. Разложив знаменатель в ряд и

отбросив слагаемые высших порядков малости, получим для энергии $E^{(1)}(p)$ выражение:

$$E^{(1)}(p) = \frac{1}{I(0)} \left\{ h(0) + \frac{2}{I(0)} [-h(0)I(1) + h(1)I(0)] \cos\left(\frac{p}{\hbar}a\right) \right\}. \quad (2.1.17)$$

Из (2.1.17) следует, что энергия – периодическая функция квазиимпульса p с периодом $2\pi\hbar/a$, то есть с периодом обратной решетки. Эта энергия – четная функция квазиимпульса. Таким образом, дискретный атомный уровень $E^{(0)}$ оказывается уширенным в полосу, определяемую уравнением (2.1.17). Ширина разрешенной полосы зависит от степени перекрытия волновых функций и оказывается малой. Поэтому метод сильной связи хорошо описывает зоны переходных металлов и зоны некоторых окислов, имеющих узкие разрешенные зоны.

Поскольку описанное уширение является малой величиной, полосы, соответствующие разным атомным уровням, не перекрываются. При этом возникает зонная структура энергетического спектра электрона в кристалле, которая качественно соответствует картине, полученной в приближении почти свободных электронов.

Для точного расчета функции $E(p)$ используют более сложные методы, которые кратко обсуждаются ниже.

2.2. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ЗОНЫ В ПРИБЛИЖЕНИИ СЛАБОЙ СВЯЗИ

Второй метод, позволяющий получить зонную структуру электронного спектра, состоит в рассмотрении почти свободных электронов, для которых периодический потенциал $U(\mathbf{r})$ рассматривается как малое возмущение, наложенное на движение свободных электронов.

Стационарное уравнение Шредингера имеет стандартный вид

$$\left[\widehat{H}^{(0)} + U(\mathbf{r}) \right] \varphi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = E(\mathbf{p}) \varphi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}), \quad (2.2.1)$$

где $\widehat{H}^{(0)} = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2$ – гамильтониан свободных электронов. Потенциальная

энергия $U(\mathbf{r})$ рассматривается как малое возмущение. В нулевом приближении, когда $U(\mathbf{r})=0$, уравнение (2.2.1) сводится к уравнению Шредингера для свободных электронов (1.2.4). Решение уравнения (1.2.4) было получено в § 1.2. Оно имеет вид (1.2.8) и (1.2.9). В нашем случае это волновая функция и энергия нулевого приближения

$$\varphi_{\mathbf{p}}^{(0)}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}}; \quad E^{(0)}(\mathbf{p}) = \frac{p^2}{2m_0}. \quad (2.2.2)$$

Периодический потенциал кристаллической решетки удобно представить в виде ряда Фурье

$$U(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}} U_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}}, \quad (2.2.3)$$

где \mathbf{K} – вектор обратной решетки, а $U_{\mathbf{K}}$ – коэффициент разложения. Можно показать, что (2.2.3) – это общий вид периодической функции $U(\mathbf{r})$. Операция трансляции $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r} + \mathbf{R}_l$ в потенциальной энергии (2.2.3) дает

$$U(\mathbf{r} + \mathbf{R}_l) = \sum_{\mathbf{K}} U_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K} \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{R}_l)}. \quad (2.2.4)$$

Учитывая определение вектора обратной решетки (1.4.1), получим из (2.2.4) условие периодичности

$$U(\mathbf{r} + \mathbf{R}_l) = U(\mathbf{r}).$$

Метод стационарной теории возмущений позволяет найти поправки к волновой функции и энергии (2.2.2).

Поправка первого порядка к энергии – это среднее значение возмущения, вычисленное по волновым функциям нулевого приближения (2.2.2)

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= \langle \mathbf{p} | U(\mathbf{r}) | \mathbf{p} \rangle = \frac{1}{V} \int e^{-\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} \sum_{\mathbf{K}} U_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} d^3 r = \\ &= \sum_{\mathbf{K}} U_{\mathbf{K}} \frac{1}{V} \int e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} d^3 r = \sum_{\mathbf{K}} U_{\mathbf{K}} \Delta(\mathbf{K}) = U_0. \end{aligned} \quad (2.2.5)$$

Мы использовали здесь следующее определение дельта-функции $\Delta(\mathbf{K})$:

$$\int e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} d^3r = V\Delta(\mathbf{K}) = \begin{cases} 1 & (\mathbf{K}=0) \\ 0 & (\mathbf{K} \neq 0) \end{cases}. \quad (2.2.6)$$

Константа U_0 сдвигает начало отсчета энергии и не приводит к зависимости энергии электрона от квазиимпульса \mathbf{p} . Следовательно, нужно вычислить следующую поправку к энергии. Во втором порядке теории возмущений по $U(\mathbf{r})$ имеем

$$E^{(2)} = \sum_{\mathbf{p}'} \frac{|\langle \mathbf{p}' | U(\mathbf{r}) | \mathbf{p} \rangle|^2}{E^{(0)}(\mathbf{p}) - E^{(0)}(\mathbf{p}')}. \quad (2.2.7)$$

Входящий в (2.2.7) недиагональный матричный элемент возмущения $U(\mathbf{r})$ равен

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{p}' | U(\mathbf{r}) | \mathbf{p} \rangle &= \frac{1}{V} \int e^{-\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}'\cdot\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{K}} U_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} d^3r = \\ &= \sum_{\mathbf{K}} U_{\mathbf{K}} \frac{1}{V} \int e^{\frac{i}{\hbar}(-\mathbf{p}'+\hbar\mathbf{K}+\mathbf{p})\cdot\mathbf{r}} d^3r \end{aligned}$$

Используя (2.2.6), окончательно получим

$$\langle \mathbf{p}' | U(\mathbf{r}) | \mathbf{p} \rangle = \sum_{\mathbf{K}} U_{\mathbf{K}} \Delta\left(-\frac{\mathbf{p}'}{\hbar} + \mathbf{K} + \frac{\mathbf{p}}{\hbar}\right),$$

аналогичное вычисление дает выражение для комплексно-сопряженного матричного элемента

$$\langle \mathbf{p}' | U(\mathbf{r}) | \mathbf{p} \rangle^* = \sum_{\mathbf{K}} U_{\mathbf{K}}^* \Delta\left(\frac{\mathbf{p}'}{\hbar} - \mathbf{K} - \frac{\mathbf{p}}{\hbar}\right).$$

Подставляя оба матричных элемента в энергию (2.2.7), найдем

$$E^{(2)}(\mathbf{p}) = \sum_{\mathbf{p}'} \sum_{\mathbf{K}, \mathbf{K}'} U_{\mathbf{K}} U_{\mathbf{K}'}^* \frac{\Delta\left(-\frac{\mathbf{p}'}{\hbar} + \mathbf{K} + \frac{\mathbf{p}}{\hbar}\right) \Delta\left(\frac{\mathbf{p}'}{\hbar} - \mathbf{K}' - \frac{\mathbf{p}}{\hbar}\right)}{E^{(0)}(\mathbf{p}) - E^{(0)}(\mathbf{p}')}$$

Используем одну из дельта-функций для вычисления суммы по \mathbf{p}' :

$$E^{(2)}(\mathbf{p}) = \sum_{\mathbf{K}} \sum_{\mathbf{K}'} U_{\mathbf{K}} U_{\mathbf{K}'}^* \frac{\Delta(\mathbf{K} - \mathbf{K}')}{E^{(0)}(\mathbf{p}) - E^{(0)}(\mathbf{p} + \hbar\mathbf{K})},$$

при помощи оставшейся дельта-функции вычислим сумму по \mathbf{K}' . С учетом того, что $U_{\mathbf{K}} = U_{-\mathbf{K}}^*$, получим поправку к энергии во втором порядке теории возмущений:

$$E^{(2)}(\mathbf{p}) = \sum_{\mathbf{K}} |U_{\mathbf{K}}|^2 \frac{1}{E^{(0)}(\mathbf{p}) - E^{(0)}(\mathbf{p} - \hbar\mathbf{K})}. \quad (2.2.8)$$

Условия применимости этого решения – малость возмущения $U_{\mathbf{K}}$ по отношению к разности энергий в знаменателе (2.2.8)

$$\frac{U_{\mathbf{K}}}{E^{(0)}(\mathbf{p}) - E^{(0)}(\mathbf{p} - \hbar\mathbf{K})} \ll 1. \quad (2.2.9)$$

Однако из (2.2.8) следует, что в \mathbf{p} -пространстве имеются точки, для которых выполняется соотношение

$$E^{(0)}(\mathbf{p}) = E^{(0)}(\mathbf{p} - \hbar\mathbf{K}) \quad (2.2.10)$$

Поправка к энергии $E^{(2)}$ в этих точках становится бесконечно большой, и требование (2.2.9) не выполняется.

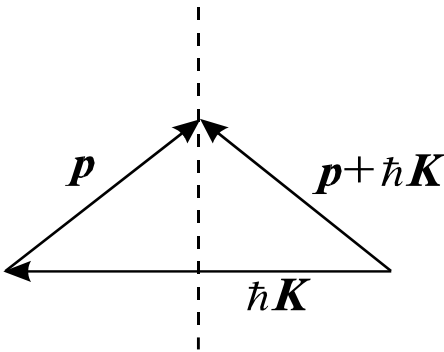


Рис. 2.2.1. Геометрия условия (2.2.10)

Условие (2.2.10) имеет следующий геометрический смысл: оно означает, что концы векторов \mathbf{p} и $\mathbf{p} - \hbar\mathbf{K}$ лежат на прямой, перпендикулярной вектору $\hbar\mathbf{K}$ и проходящей через его середину, см. рис. 2.2.1. Указанная прямая является границей зоны Бриллюэна. Условие (2.2.10) можно записать в виде

$$\frac{p^2}{2m_0} = \frac{p^2 - 2(\mathbf{p} \cdot \hbar\mathbf{K}) + \hbar^2 K^2}{2m_0}.$$

Отсюда следует, что

$$|\mathbf{p}| \cos \theta = \frac{\hbar K}{2},$$

где θ – угол между векторами \mathbf{p} и $\hbar\mathbf{K}$. Для наименьшего значения \mathbf{K} , которое соответствует $m = \pm 1$ в уравнении (1.4.1), последнее уравнение принимает вид

$$p \cos \theta = \frac{\hbar\pi}{a}. \quad (2.2.11)$$

Мы получили условие Брэгга для отражения электронов от атомной плоскости. Получилось, что периодический потенциал $U(\mathbf{r})$ приводит к брэгговскому отражению электронов от плоскости, перпендикулярной вектору $\hbar\mathbf{K}$ и проведенной через его середину. Другими словами, происходит отражение электронов от границ первой зоны Бриллюэна.

Чтобы найти энергию электрона вблизи границы зоны Бриллюэна следует воспользоваться измененным вариантом теории возмущений, который учитывает вырождение электронных уровней энергии (2.2.10) на границе зоны Бриллюэна.

Введем для удобства следующие обозначения: $E_1^{(0)} = E^{(0)}(\mathbf{p})$ и $E_2^{(0)} = E^{(0)}(\mathbf{p} - \hbar\mathbf{K})$. Соответствующие волновые функции равны

$$\varphi_1^{(0)} = \frac{1}{V} e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}}; \quad \varphi_2^{(0)} = \frac{1}{V} e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}-\hbar\mathbf{K})\cdot\mathbf{r}}. \quad (2.2.12)$$

Волновая функция нулевого приближения берется в виде линейной комбинации функций (2.2.12)

$$\varphi_{\mathbf{p}}^{(0)} = C_1\varphi_1^{(0)} + C_2\varphi_2^{(0)}. \quad (2.2.13)$$

Подставляя функцию (2.2.13) в уравнение (2.2.1) получим

$$\left[\widehat{H}^{(0)} + U(\mathbf{r}) \right] (C_1\varphi_1^{(0)} + C_2\varphi_2^{(0)}) = E (C_1\varphi_1^{(0)} + C_2\varphi_2^{(0)}). \quad (2.2.14)$$

Умножая (2.2.14) слева на функцию $\varphi_1^{(0)*}$ и интегрируя по объему, получим

$$\int \varphi_1^{(0)*} (\widehat{H}^{(0)} + U) (C_1\varphi_1^{(0)} + C_2\varphi_2^{(0)}) d^3r = E \int \varphi_1^{(0)*} (C_1\varphi_1^{(0)} + C_2\varphi_2^{(0)}) d^3r.$$

Используя уравнение нулевого приближения $\widehat{H}^{(0)}\varphi_1^{(0)} = E_1^{(0)}\varphi_1^{(0)}$ и принимая во внимание условия ортогональности волновых функций $\varphi_1^{(0)}$ и $\varphi_2^{(0)}$, найдем уравнение для коэффициентов C_1 и C_2

$$E_1^{(0)}C_1 + U_{11}C_1 + U_{12}C_2 = EC_1. \quad (2.2.15)$$

Здесь $U_{ik} = \int d^3r \varphi_i^{(0)*} U(\mathbf{r}) \varphi_k^{(0)}$, $i, k = 1, 2$. Умножение уравнения (2.2.14) на $\varphi_2^{(0)*}$ и интегрирование по объему кристалла дает при учете $\widehat{H}^{(0)}\varphi_2^{(0)} = E_2^{(0)}\varphi_2^{(0)}$ и условий ортогональности еще одно уравнение

$$E_2^{(0)}C_2 + U_{22}C_2 + U_{21}C_1 = EC_2. \quad (2.2.16)$$

Уравнения (2.2.15) и (2.2.16) являются системой линейных уравнений для определения коэффициентов C_1 и C_2 . Такая система разрешима, если определитель, составленный из ее коэффициентов, равен нулю

$$\begin{vmatrix} E_1^{(0)} + U_{11} - E & U_{12} \\ U_{21} & E_2^{(0)} + U_{22} - E \end{vmatrix} = 0. \quad (2.2.17)$$

Уравнения (2.2.17) – это характеристические уравнения для определения энергии $E = E(\mathbf{p})$.

Используя волновые функции (2.2.12) и разложение (2.2.4) для периодического потенциала $U(\mathbf{r})$, мы можем выписать матричные элементы, входящие в (2.2.17)

$$\begin{aligned} U_{11} &= U_{22} = U_0 \\ U_{12} &= \sum_{\mathbf{K}'} U_{\mathbf{K}'} \Delta(\mathbf{K}' - \mathbf{K}) = U_{\mathbf{K}} \\ U_{21} &= U_{-\mathbf{K}} = U_{\mathbf{K}}^* \end{aligned}$$

Преобразуем детерминант (2.2.17) в алгебраическое уравнение

$$E^2 - (E_1^{(0)} + E_2^{(0)} + 2U_0)E + (E_1^{(0)} + U_0)(E_2^{(0)} + U_0) - |U_{\mathbf{K}}|^2 = 0. \quad (2.2.18)$$

Решение этого квадратного уравнения имеет вид

$$E_{\pm}(\mathbf{p}) = U_0 + \frac{1}{2} \left(E^{(0)}(\mathbf{p} - \hbar \mathbf{K}) + E^{(0)}(\mathbf{p}) \right) \pm \sqrt{\frac{1}{4} \left[E^{(0)}(\mathbf{p} - \hbar \mathbf{K}) - E^{(0)}(\mathbf{p}) \right]^2 + |U_{\mathbf{K}}|^2}. \quad (2.2.19)$$

Величина U_0 определяет начало отсчета энергии, и мы ее всюду в дальнейшем будем опускать.

Исследуем теперь полученное решение вблизи точки $\mathbf{p} = 0$. При $\mathbf{p} \rightarrow 0$ разность невозмущенных значений энергии велика

$$\left[E^{(0)}(\mathbf{p} - \hbar \mathbf{K}) - E^{(0)}(\mathbf{p}) \right]^2 \gg |U_{\mathbf{K}}|^2.$$

Следовательно, под знаком корня в (2.2.19) можно пренебречь величиной $|U_{\mathbf{K}}|^2$. Имеем два решения

$$\begin{aligned} E_+(\mathbf{p}) &= E_{\mathbf{p} - \hbar \mathbf{K}}^{(0)} \Big|_{\mathbf{p} \rightarrow 0} = E_{\hbar \mathbf{K}}^{(0)} \\ E_-(\mathbf{p}) &= E_{\mathbf{p}}^{(0)} \Big|_{\mathbf{p} \rightarrow 0} = 0 \end{aligned} \quad (2.2.20)$$

Коэффициенты C_1 и C_2 в волновой функции нулевого приближения получаются путем подстановки $E_-(\mathbf{p})$ в первое уравнение системы

$$E^{(0)}(\mathbf{p})C_1 + U_{\mathbf{K}}C_2 = E^{(0)}(\mathbf{p})C_1,$$

из чего следует, что

$$C_2 = 0.$$

Условие нормировки $|C_1|^2 + |C_2|^2 = 1$ дает

$$|C_1|^2 = 1$$

Волновая функция (2.2.13) оказывается равной

$$\varphi_-^{(0)} = \varphi_1^{(0)} = e^{-\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}}.$$

Аналогичным образом подстановка $E_+(\mathbf{p})$ во второе уравнение системы дает вторую волновую функцию

$$\varphi_+^{(0)} = \varphi_2^{(0)} = e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p} - \hbar\mathbf{K}) \cdot \mathbf{r}}.$$

Обе полученные энергии $E_-(\mathbf{p})$ и $E_+(\mathbf{p})$ показаны на рис. 2.2.2 при $\mathbf{p} = 0$.

Найдем теперь энергию электрона вблизи границы первой зоны Бриллюэна, где, согласно (2.2.11) имеет место сильное брэгговское отражение. В этом случае разность невозмущенных энергий под знаком корня в (2.2.19) мала по сравнению с $U_{\mathbf{K}}$, то есть

$$\left[E^{(0)}(\mathbf{p} - \hbar\mathbf{K}) - E^{(0)}(\mathbf{p}) \right]^2 \ll |U_{\mathbf{K}}|^2 \text{ при } |\mathbf{p}| \approx \frac{\hbar|\mathbf{K}|}{2}$$

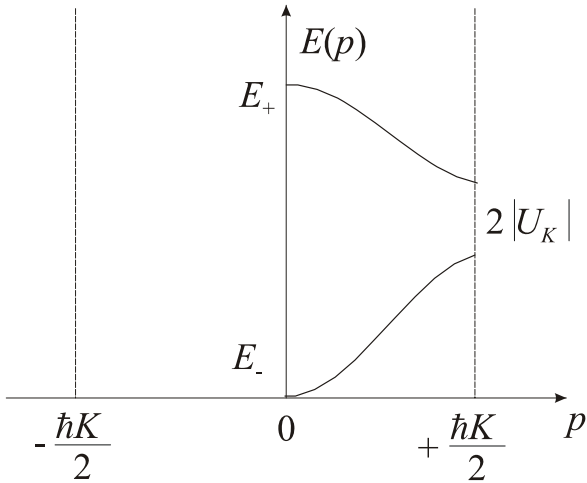


Рис. 2.2.2. Электронные зоны в 1-й зоне Бриллюэна в приближении почти свободных электронов

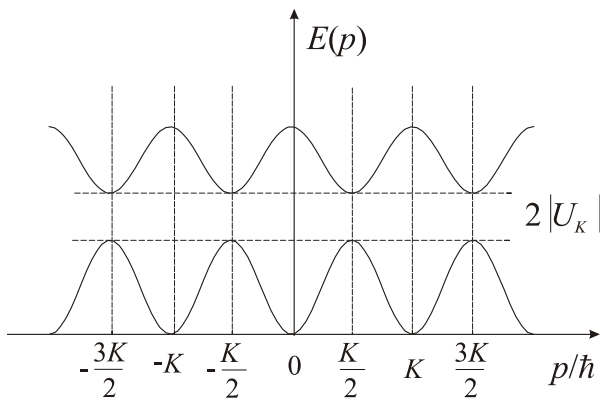


Рис. 2.2.3. Полный электронный зонный спектр в приближении почти свободных электронов

Этой разностью можно пренебречь, и тогда энергии равны

$$\begin{aligned} E_+ &= E^{(0)}\left(\frac{\hbar\mathbf{K}}{2}\right) + |U_{\mathbf{K}}|, \\ E_- &= E^{(0)}\left(\frac{\hbar\mathbf{K}}{2}\right) - |U_{\mathbf{K}}|. \end{aligned} \quad (2.2.21)$$

Значения этих энергий очень близки, они расщеплены на малую величину $2|U_{\mathbf{K}}|$, см. рис. 2.2.2. Уровень E_+ расположен выше невозмущенного значения $E^{(0)}(\hbar\mathbf{K}/2)$, а уровень E_- находится ниже этого значения. На границе зоны Бриллюэна возник запрещенный интервал энергий шириной $2|U_{\mathbf{K}}|$, то есть появилась запрещенная зона.

В Главе 1 было установлено, что энергия электрона в кристалле является периодической и четной функцией квазиимпульса. Чтобы полностью описать найденный спектр, $E(\mathbf{p})$ на рис. 2.2.2 следует периодически продолжить в область

положительных и отрицательных значений p и получить полный энергетический спектр в форме, показанной на рис. 2.2.3. На рисунке хорошо видна запрещенная полоса шириной $2|U_K|$.

Периодическая структура энергии электрона дает несколько возможностей для описания зонной структуры.

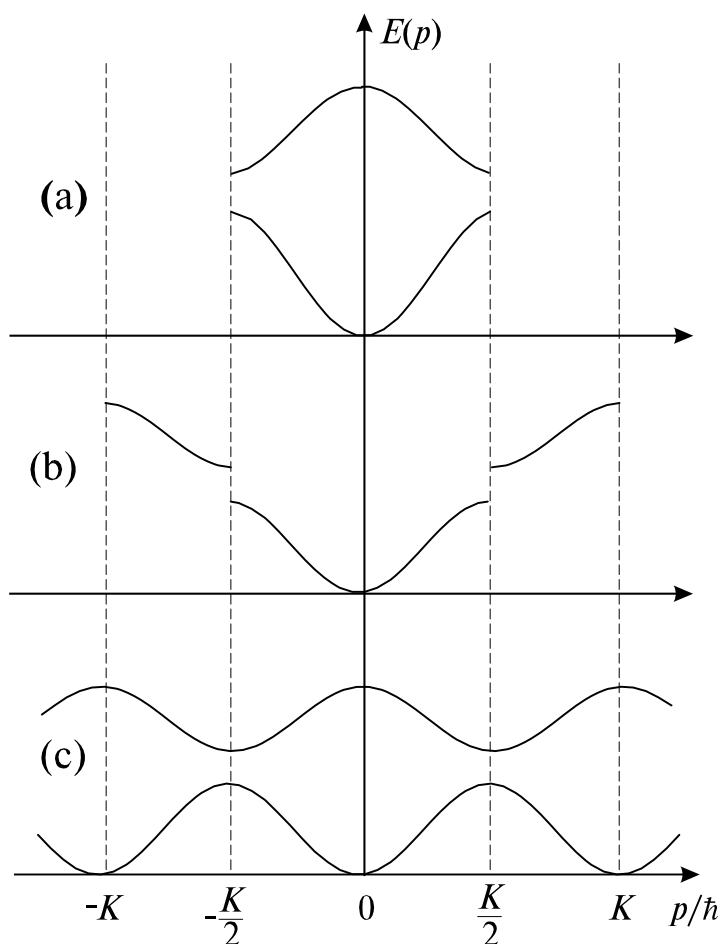


Рис. 2.2.4. Энергетические зоны в (a) приведенной, (b) расширенной и (c) повторяющейся схемах зон Бриллюэна

взять в разных зонах Бриллюэна. В частности, можно взять представителя нижней энергетической зоны в первой зоне Бриллюэна, второй энергетической зоны - во второй зоне Бриллюэна, то есть в интервалах

$$-\frac{3}{2}K \leq \frac{p}{\hbar} \leq -\frac{1}{2}K \quad \text{и} \quad +\frac{1}{2}K \leq \frac{p}{\hbar} \leq +\frac{3}{2}K.$$

Эта схема изображена на рис. 2.2.4b в пределах каждой из зон Бриллюэна.

1. Схема *приведенных зон* Бриллюэна.

В силу периодичности энергии как функции квазиимпульса достаточно взять представителя каждой энергетической полосы в ограниченном интервале квазиимпульсов в первой зоне Бриллюэна

$$-\frac{K}{2} \leq \frac{p}{\hbar} \leq +\frac{K}{2}. \quad (2.2.22)$$

Этой схемой часто пользуются в физике полупроводников. Соответствующий зонный спектр изображен на рис. 2.2.4a.

2. Схема *расширенных зон* Бриллюэна.

Представителя каждой энергетической зоны можно

3. Схема повторяющихся зон Бриллюэна.

Энергия электрона в каждой разрешенной полосе – периодическая функция квазиимпульса, который можно рассматривать в полном интервале изменения квазиимпульса

$$-\infty < p < +\infty.$$

Схема повторяющихся зон показана на рис. 2.2.4с. Она оказывается удобной для описания внутрizonных свойств. Ее часто используют в металлах.

2.3. ПРИМЕР ДВУМЕРНОЙ КВАДРАТНОЙ РЕШЕТКИ

Рассмотрим двумерную решетку с симметрией квадрата, 1-я и 2-я зоны Бриллюэна которой изображены на рис. 1.4.2. Построим первую и вторую зоны Бриллюэна для этой решетки по правилам, обсуждавшимся в § 2.2. Выберем один из атомов решетки за начало отсчета. Соединим его с ближайшими соседями, изображенными пустыми кружками, прямыми линиями. Через середины соединяющих ближайшие узлы отрезков проведем перпендикулярные этим отрезкам линии, которые пересекаются друг с другом. Образовавшийся при этом незаштрихованный квадрат, в центре которого расположено начало отсчета, является 1-ой зоной Бриллюэна квадратной решетки.

Для построения 2-ой зоны Бриллюэна, соединим центральный узел со следующими соседями, показанными черными кружками на рис. 1.4.2. Проведя перпендикулярные линии через середины соединяющих отрезков, получим вторую зону Бриллюэна, которая состоит из четырех заштрихованных участков. Из построений на рис. 1.4.2 ясно, что площади первой и второй зон Бриллюэна одинаковы.

Используя имеющуюся информацию об энергетическом спектре почти свободных электронов из § 2.2, построим в этих зонах Бриллюэна изоэнергетические кривые. Вблизи центра зон Бриллюэна, далеко от границ, спектр электронов невозмущен, и описывается зависимостью

$$E = \frac{p^2}{2m_0}. \quad (2.3.1)$$

Изоэнергетические кривые имеют форму окружностей $p^2/2m_0 = \text{Const}$.

Начиная с некоторого значения E , окружности перестают вмещаться в 1-ю зону Бриллюэна. Границы первой зоны Бриллюэна отражают электроны, и на границе возникает область запрещенных энергий шириной $2|U_{\mathbf{K}}|$. Из-за отражения на границах скорость электрона обращается в нуль

$$\mathbf{v}|_{boundary} = \nabla_{\mathbf{p}} E(\mathbf{p}) = \frac{\partial E(\mathbf{p})}{\partial \mathbf{p}} = 0. \quad (2.3.2)$$

Из (2.3.2) следует, что изоэнергетические кривые приближаются к границам 1-ой зоны Бриллюэна по нормали. Получается картина разорванных окружностей, причем величины разрывов равны $2|U_{\mathbf{K}}|$. На рис. 2.3.1 представлена зонная картина в схеме расширенных зон Бриллюэна.

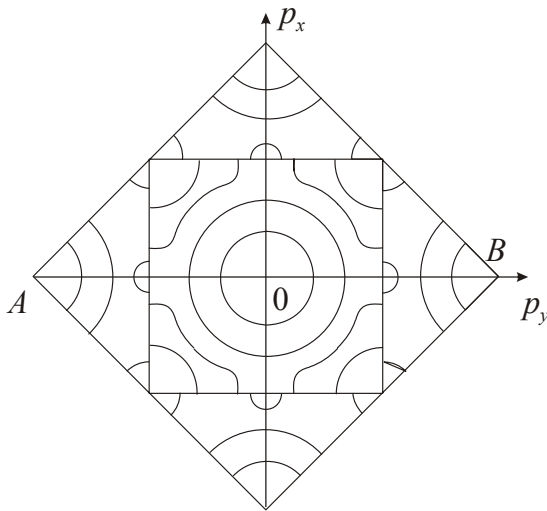


Рис. 2.3.1. Зонная картина в схеме расширенных зон Бриллюэна для двумерной квадратной решетки

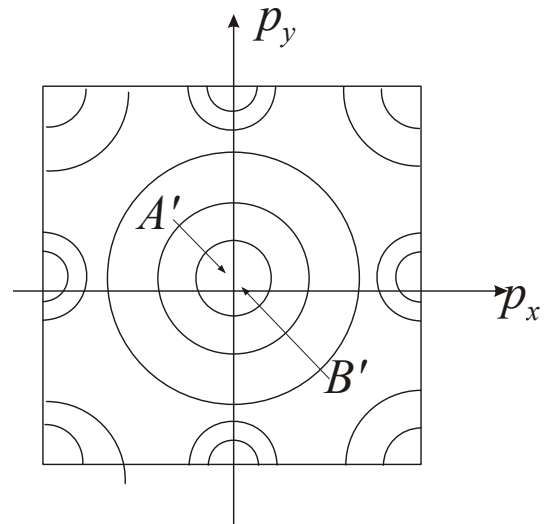


Рис. 2.3.2. Зонная картина в схеме приведенных зон Бриллюэна для двумерной квадратной решетки

Чтобы получить описание этого же энергетического спектра в эквивалентной схеме приведенных зон, нужно сместить все участки изоэнергетических кривых из 2-ой зоны Бриллюэна на величину $\hbar\mathbf{K}$ так, чтобы они попали в интервал квазиимпульсов, соответствующих первой зоне Бриллюэна. При этом точка A на рис. 2.3.1 займет положение A' на рис. 2.3.2, а точка B из рис. 2.3.1 окажется в положении B' рис. 2.3.2. Вторая зона

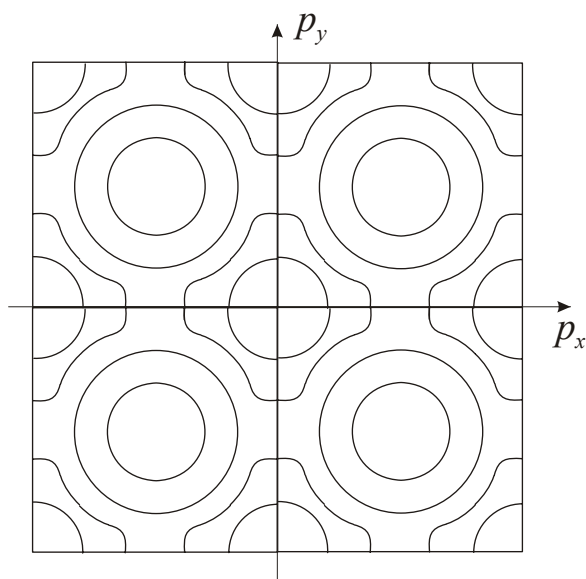


Рис. 2.3.3. Зонная картина в схеме повторяющихся зон Бриллюэна для двумерной квадратной решетки

Бриллюэна в нашей двумерной картине оказывается вторым листом в схеме приведенных зон.

Свойства рассматриваемых твердых тел определяются степенью заполнения уровней энергии внутри изоэнергетических поверхностей. В случае полупроводников, где концентрации электронов невелики, заполняются состояния только внутри окружностей, расположенных внутри первой зоны Бриллюэна. Если же речь идет о металле, где концентрация электронов велика, то заполнены энергетические состояния вблизи границ первой зоны

Бриллюэна. Изоэнергетические поверхности металлов оказываются поверхностями сложной формы.

Рассмотрим теперь схему повторяющихся зон для нашей квадратной решетки. Для этого выполним периодическое повторение в \mathbf{p} -пространстве зонного спектра, имеющегося в первой зоне Бриллюэна, рис. 2.3.3. Именно так выглядят изоэнергетические поверхности (поверхности Ферми) металлов соответствующей симметрии.

2.4. МЕТОДЫ РАСЧЕТОВ ЗОННОЙ СТРУКТУРЫ

Периодический потенциал большинства реальных кристаллов имеет значение, промежуточное между случаями сильной и слабой связи. Поэтому зонный энергетический спектр получают при помощи численных методов расчета.

Все эти методы относятся к так называемым вариационным методам, основная идея которых состоит в следующем. Волновая функция электрона в кристалле записывается как линейная комбинация некоторых уже известных функций, например, волновых функций атомов $\chi_i(\mathbf{r})$, составляющих кристалл. Такая волновая функция называется *пробной* функцией.

$$\varphi_{np.}(\mathbf{r}) = \sum_i a_i \chi_i(\mathbf{r}). \quad (2.4.1)$$

Здесь значок i означает совокупность квантовых чисел атома. Точная волновая функция для электрона в кристалле $\varphi(\mathbf{r})$ является решением уравнения Шредингера

$$\widehat{H}\varphi(\mathbf{r}) = E(\mathbf{p})\varphi(\mathbf{r}). \quad (2.4.2)$$

Задачу на определение собственных значений энергии $E(\mathbf{p})$ можно сформулировать эквивалентным образом как определение экстремального значения интеграла

$$\int \varphi^*(\mathbf{r})(\widehat{H} - E(\mathbf{p}))\varphi(\mathbf{r})d^3r = 0.$$

Заменив в этом выражении $\varphi(\mathbf{r})$ на $\varphi_{np.}(\mathbf{r})$, мы можем минимизировать получающийся при этом функционал $\Phi(\varphi_{np.})$

$$\Phi(\varphi_{np.}) = \int \varphi_{np.}^*(\widehat{H} - E)\varphi_{np.}d^3r = \min.$$

Условие минимума функционала имеет вид

$$\frac{\partial \Phi}{\partial a_i} = 0.$$

Коэффициенты a_i определяются из этих уравнений. Получаемые таким образом коэффициенты a_i обеспечивают минимум функционала $\Phi(\varphi_{np.})$ и наиболее близкое к истинному значению энергии E .

Различные численные методы расчетов отличаются и выбором периодического потенциала $U(\mathbf{r})$, и выбором пробной функции $\varphi_{np.}(\mathbf{r})$.

а. По-видимому, наиболее давно известен подход, в котором в качестве функций $\chi_i(\mathbf{r})$ взяты атомные волновые функции. Этот метод называется *методом линейной комбинации атомных орбиталей* (LCAO). Атомные функции являются сильно осциллирующими функциями. Они плохо описывают поведение электронов вдали от атомных остовов. Соответственно, не слишком хорошими были результаты численных расчетов.

в. Метод ячеек. В этом методе каждый атом рассматривается как центр некоторой сферы. Ищется решение для отдельной сферы $\varphi(\mathbf{r}, \mathbf{R}_l)$, см. рис. 2.4.1. Затем на полученное решение накладывается граничное условие, которое сшивает решения в разных сферах

$$\left. \frac{\partial \varphi}{\partial r} \right|_{r=r_0} = 0,$$

где r_0 – радиус сферы. Сшивание сферически симметричных решений производится в области между атомами, где поведение электрона, который почти свободен, должно описываться плавной функцией. При этом результаты расчетов зонной структуры также не оказались удовлетворительными.

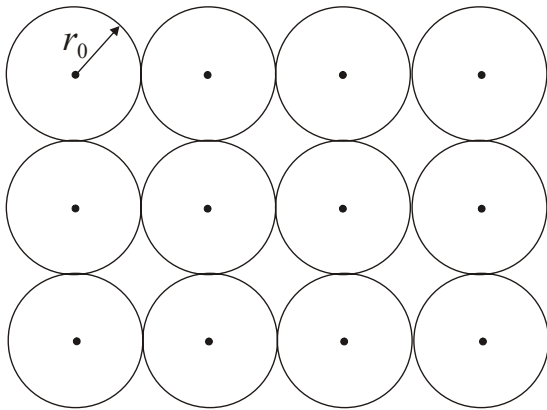


Рис. 2.4.1. Схема метода ячеек для расчета зонной структуры кристалла

с. Следующий метод носит название метода *присоединенных плоских волн* (Augmented Plane Waves = APW). Это был первый метод, в котором пробные волновые функции конструировались вблизи атома из атомных волновых функций, а поведение электрона между атомами описывалось присоединенной плоской волной. Такая конструкция пробной функции $\varphi_{\text{пр.}}(\mathbf{r})$ существенно улучшила результаты.

д. Дальнейшее усовершенствование было получено в методе ортогонализированных плоских волн (Ortogonalized Plane Waves = OPW). Процедура расчета была улучшена по отношению к APW–методу тем, что плавная часть волновой функции выбиралась в виде такой линейной комбинации плоских волн, которая ортогональна осциллирующим атомным функциям. Наилучшие расчеты зонного спектра получены именно этим методом.

В качестве примера обсудим упрощенный вариант метода ортогонализированных плоских волн, получивший название метода *псевдопотенциала*.

Задача формулируется как задача на собственные значения следующего уравнения

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_0} + U(\mathbf{r}) \right] \varphi_{\mathbf{p}} = E(\mathbf{p})\varphi_{\mathbf{p}}. \quad (2.4.3)$$

Волновая функция выбирается в форме

$$\varphi_{\mathbf{p}} = \Psi_{\mathbf{p}} + \sum_n b_{\mathbf{p}n} \chi_n, \quad (2.4.4)$$

где $\Psi_{\mathbf{p}}$ – плавная функция, являющаяся линейной комбинацией плоских волн, χ_n – осциллирующая атомная волновая функция ионного остова, удовлетворяющая уравнению Шредингера для свободного атома

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \chi_n = E_n \chi_n. \quad (2.4.5)$$

Здесь $V(\mathbf{r})$ – потенциальная энергия атома, $b_{\mathbf{p}n}$ – коэффициент разложения.

Полная волновая функция $\varphi_{\mathbf{p}}$ должна быть ортогональна всем атомным волновым функциям χ_n

$$\int \chi_n^*(\mathbf{r}) \varphi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) d^3 r = 0. \quad (2.4.6)$$

Подставляя (2.4.4) в (2.4.6), получим

$$\int \chi_n^* \left(\Psi_{\mathbf{p}} + \sum_n b_{\mathbf{p}n} \chi_n \right) d^3 r = 0. \quad (2.4.7)$$

Так как атомные волновые функции χ_n ортогональны, из (2.4.7) можно определить коэффициенты $b_{\mathbf{p}n}$

$$b_{\mathbf{p}n} = -\int \chi_n^*(\mathbf{r}) \Psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) d^3 r. \quad (2.4.8)$$

Подставляя волновую функцию (2.4.4) в уравнение (2.4.3), получим

$$\widehat{H} \Psi_{\mathbf{p}} + \widehat{H} \sum_n b_{\mathbf{p}n} \chi_n = E(\mathbf{p}) \Psi_{\mathbf{p}} + E(\mathbf{p}) \sum_n b_{\mathbf{p}n} \chi_n.$$

Теперь учтем, что в окрестности ядра периодический потенциал кристаллической решетки сводится к потенциальной энергии атома

$$U(\mathbf{r}) \cong V(\mathbf{r}). \quad (2.4.9)$$

В этом приближении можно воспользоваться уравнением (2.4.5). Собирая слагаемые с суммой по n , получим

$$\hat{H}\Psi_{\mathbf{p}} + \sum_n (E_n - E(\mathbf{p})) b_{\mathbf{p}n} \chi_n = E(\mathbf{p})\Psi_{\mathbf{p}}.$$

Подставляя сюда $b_{\mathbf{p}n}$ из уравнения (2.4.8), получим

$$\hat{H}\Psi_{\mathbf{p}} + \sum_n (E_n - E(\mathbf{p})) \left[\int \Psi_{\mathbf{p}} \chi_n^* d^3r \right] \chi_n = E(\mathbf{p})\Psi_{\mathbf{p}}. \quad (2.4.10)$$

Второй член в этом уравнении имеет форму интегрального оператора, действующего на $\Psi_{\mathbf{p}}$. Так как $E_n < E(\mathbf{p})$, то есть энергия связанного состояния электрона меньше его энергии зонного состояния, то это слагаемое имеет положительный знак и соответствует отталкиванию электрона от атомного остова. Притяжение к атомному остову оказывается в значительной степени компенсировано этим отталкиванием. Частичная компенсация притяжения атомного остова означает, что волновая функция электрона становится более плавной. Математически решение уравнения (2.4.3) мы заменили решением уравнения (2.4.10) с эффективным потенциалом, который достаточно мал даже в области ионного остова. Волновая функция $\Psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r})$ плохо описывает поведение электрона в области ионного остова. Но энергия электрона $E(\mathbf{p})$ получается достаточно точной.

3. ПРИМЕНЕНИЕ СИММЕТРИИ К ОПРЕДЕЛЕНИЮ ЗОННОЙ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ

3.1. ЭЛЕМЕНТЫ СИММЕТРИИ

Использование свойств симметрии существенно упрощает расчеты зонной структуры. Знание симметрии кристалла позволяет найти число электронных энергетических уровней в зоне Бриллюэна, установить степень вырождения этих уровней, получить различные правила отбора.

В Главе 2 мы обсудили следствия трансляционной симметрии кристалла. Но знания о трансляционной симметрии часто оказывается недостаточно. В каждом кристалле имеются некоторые эквивалентные направления, вдоль которых его макроскопические физические свойства одинаковы. Трансляция является параллельным переносом, она не изменяет направлений и не может описать эквивалентные направления. Как это уже обсуждалось в § 1.1, для полного описания к трансляционной симметрии нужно добавить дополнительные операции симметрии – повороты и отражения в плоскости.

Если кристалл конечного размера переходит сам в себя путем поворота или отражения в плоскости, то эти повороты и отражения описывают *точечную симметрию* кристалла. Название “точечная симметрия” следует из того, что оси всех поворотов и плоскости отражения должны пересекаться в одной точке. Наличие такой неподвижной точки гарантирует, что при этих поворотах и отражениях нет трансляционного параллельного переноса в кристалле. Так как точечная симметрия отражает одинаковость макроскопических свойств кристалла вдоль эквивалентных направлений, ее часто называют *макроскопической симметрией направлений*.

Рассмотрим основные элементы симметрии.

а. Поворот вокруг оси.

Если кристалл переходит сам в себя путем поворота на угол $2\pi/n$ вокруг проходящей через кристалл оси, то говорят, что кристалл имеет *ось симметрии n -го порядка*. Ее обычно обозначают C_n . Здесь n может принимать только целые значения $n = 1, 2, 3, \dots$. Значению $n = 1$ соответст-

вует поворот на угол 2π . Этот поворот эквивалентен повороту на нулевой угол. Таким образом, операция C_1 означает тождественное преобразование. Его принято обозначать буквой E .

Повторяя поворот C_n два, три, и т. д. раз, мы получаем повороты на углы

$$C_n^2 = 2\frac{2\pi}{n}, \quad C_n^3 = 3\frac{2\pi}{n}, \quad C_n^n = n\frac{2\pi}{n} = 2\pi. \quad (3.1.1)$$

Выполняя поворот n раз, мы получим начальное положение тела. Это означает, что C_n^n является тождественным преобразованием: $C_n^n = E$.

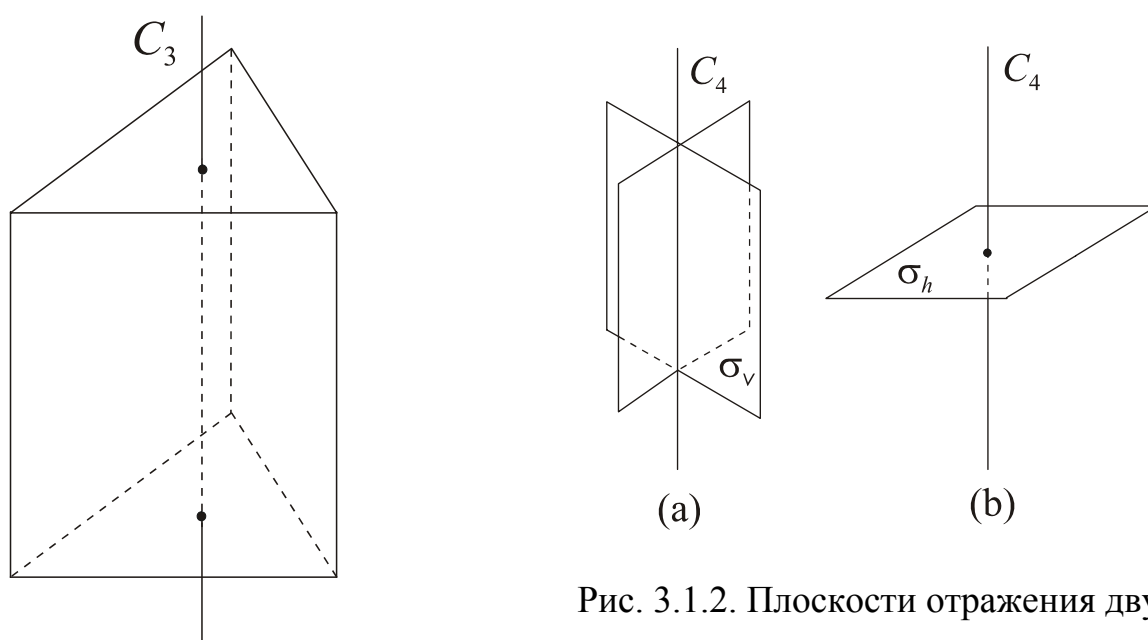


Рис. 3.1.1. Трехгранная призма имеет симметрию C_3

Рис. 3.1.2. Плоскости отражения двух типов: (а) плоскость σ_v проходит через ось симметрии C_4 . (б) плоскость σ_h перпендикулярна оси C_n

Для примера рассмотрим операцию C_3 . Изображенная на рис. 3.1.1 призма имеет симметрию C_3 . Симметрия C_3 соответствует трем поворотам

$$C_3 = \frac{2\pi}{3} = 120^\circ; \quad C_3^2 = 2\frac{2\pi}{3} = 240^\circ; \quad C_3^3 = 3\frac{2\pi}{3} = E. \quad (3.1.2)$$

Поворот C_3^3 сводится к тождественному преобразованию E .

в. Плоскость симметрии.

Если тело преобразуется само в себя при зеркальном отражении в

плоскости, то эта плоскость называется *плоскостью зеркального отражения*. Ее обозначают буквой σ . Повторное отражение в плоскости возвращает тело в исходное положение и σ^2 сводится к тождественному преобразованию E .

Имеется два разных типа плоскостей отражения. Если плоскость отражения содержит ось вращения, см. рис. 3.1.2, то ее обозначают σ_v . Если плоскость отражения перпендикулярна оси C_n , то ее обозначают σ_h .

с. Зеркально–поворотная ось.

Последовательное выполнение поворота C_n и отражения σ_h в плоскости, перпендикулярной C_n , дает новую операцию симметрии S_n , называемую *зеркально–поворотной осью n -го порядка*.

$$S_n = \sigma_h C_n = C_n \sigma_h. \quad (3.1.3)$$

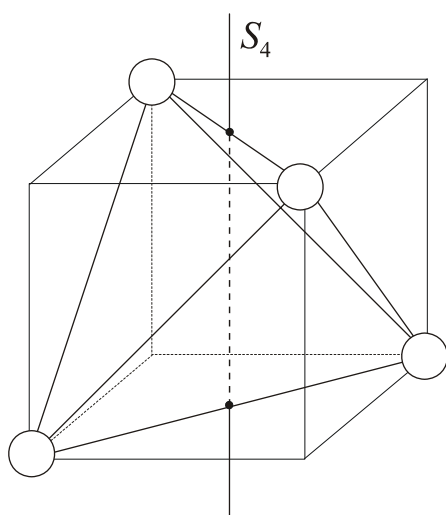


Рис. 3.1.3. Молекула, имеющая симметрию S_4

На рис. 3.1.3 изображена молекула, атомы которой расположены в вершинах тетраэдра. Она имеет симметрию S_4 . Повороты на угол $2\pi/4 = 90^\circ$, относительно вертикальной оси с последующим отражением σ_h переводят молекулу саму в себя.

Операция S_n является новой по отношению к C_n и σ_h операцией симметрии только при четном n . Будучи повторенной n раз, операция S_n^n сводится к тождественному преобразованию только при четных n

$$S_n^n = \sigma_h^n C_n^n = E.$$

Для нечетных чисел n , S_n^n сводится к простому зеркальному отражению

$$S_n^n = \sigma_h^n C_n^n = \sigma_h.$$

Оно не является новой операцией симметрии. Важным частным случаем является зеркально–поворотная ось второго порядка S_2

$$S_2 = \sigma_h C_2.$$

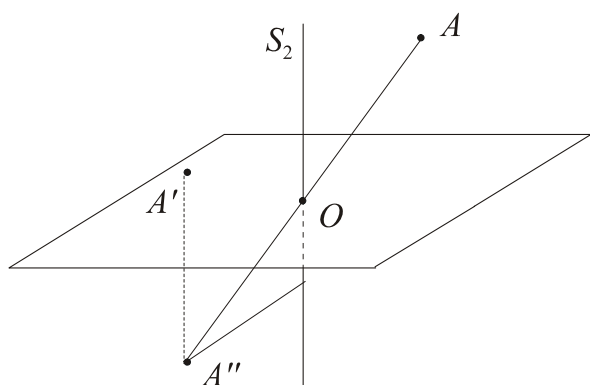


Рис. 3.1.4. Операция инверсии относительно точки O

проходящей через A и неподвижное начало O , так что

$$|OA''| = |OA|.$$

Если операцию инверсии применить к радиус-вектору точки $\mathbf{r} = (x, y, z)$, то все компоненты вектора \mathbf{r} изменят свои направления на обратные:

$$I(x, y, z) = (-x, -y, -z) \equiv (\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}). \quad (3.1.5)$$

В (3.1.5) использовано удобное принятое в кристаллографии обозначение, когда минусы ставятся над координатами, а не перед ними. Принято записывать инверсию в векторной форме следующим образом:

$$I\mathbf{r} = -\mathbf{r} = \bar{\mathbf{r}}. \quad (3.1.6)$$

Этим исчерпывается возможный набор точечных операций симметрии.

Для кристаллов все операции точечной симметрии должны сосуществовать с трансляционной симметрией. Это накладывает ограничения на возможный набор осей симметрии. Условию совместимости удовлетворяют только оси *второго, третьего, четвертого* и *шестого* порядка. В отличие от кристалла, молекула может иметь ось симметрии любого порядка. При попытке составить плоскую решетку из пятиугольников, можно увидеть, что пятиугольники не примыкают друг к другу и между ними остаются пустоты. Плоская решетка с осью пятого порядка не получается.

Возможные типы симметрии решеток Бравэ по отношению к поворотам и отражениям, совместимым с трансляционной симметрией,

классифицируются по *кристаллическим системам*. В трехмерном пространстве имеется всего семь кристаллических систем, которые реализуются четырнадцатью решетками Бравэ. В двумерных системах, например, на поверхности кристалла, имеются 5 типов решеток Бравэ.

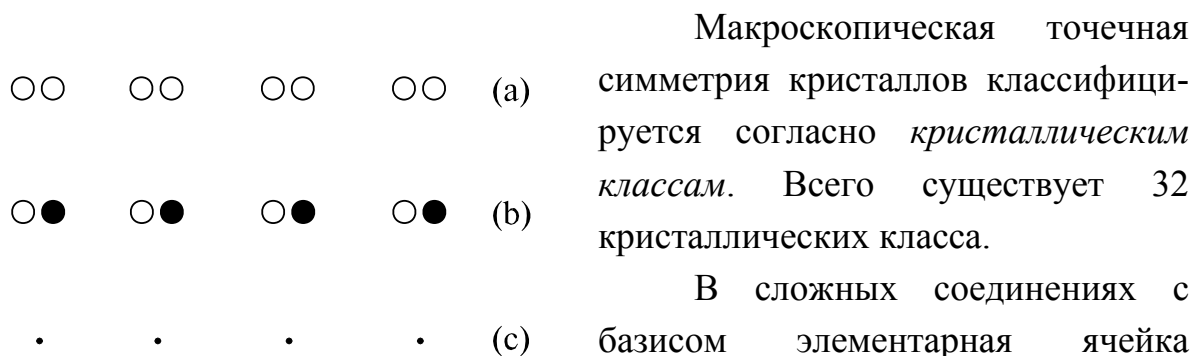


Рис. 3.1.5. Симметрия одномерного кристалла (а) с двумя одинаковыми атомами в элементарной ячейке, (b) с двумя разными атомами в элементарной ячейке, (с) одинаковая решетка Бравэ этих кристаллов

В сложных соединениях с базисом элементарная ячейка содержит больше одного атома. Точечная симметрия при этом может быть ниже симметрии решетки Бравэ. Рассмотрим пример одномерного кристалла с двумя одинаковыми атомами в элементарной ячейке, см. рис. 3.1.5а. Здесь

же изображен одномерный кристалл, состоящий из двух разных атомов в элементарной ячейке, см. рис. 3.1.5b. Кристалл типа (а) имеет центр инверсии в элементарной ячейке, а у кристалла типа (b) центра инверсии нет. Его симметрия ниже, чем у кристалла типа (а). В то же время оба эти кристалла имеют одинаковую решетку Бравэ, показанную на рис. 3.1.5с.

Знания типа решетки Бравэ и кристаллического класса все еще недостаточно для полного описания симметрии кристалла. Кристаллы обладают еще *микроскопической симметрией*, которая переводит все точки кристалла (не только узлы решетки) в самих себя. Эта микроскопическая симметрия называется *пространственной симметрией* кристалла.

При рассмотрении пространственной симметрии в дополнение к простым вращениям и отражениям появляются более сложные элементы симметрии, которые являются результатом вращения и непримитивной трансляции, такой, что само вращение уже не является операцией симметрии. Например, кубические кристаллические решетки *Ge* и *Si*

имеют нетривиальную трансляцию на одну четверть диагонали куба. Комбинация вращения с последующим перемещением вдоль этой оси приводит к появлению *винтовой оси*. Зеркальное отражение в плоскости с последующей трансляцией в этой же плоскости приводит к *плоскости скольжения*.

Полный набор элементов симметрии кристалла называется *пространственной группой симметрии кристалла*. Всего существует 230 пространственных групп. Они были найдены Е.С. Федоровым в 1895 г.

3.2. СИММЕТРИЯ КВАДРАТА

Чтобы понять принципы определения симметрии кристаллов, найдем полный набор операций симметрии квадрата. Симметрия квадрата – это симметрия реальной поверхности некоторых кристаллов. Чтобы описать симметрию квадрата, нужно найти *минимальный* набор операций симметрии. Мы найдем эти операции, применяя их к радиус–вектору \mathbf{r} , проведенному из центра квадрата в произвольную точку 1, взятую на поверхности квадрата, см. рис. 3.2.1.

Имеется, во–первых, тождественное преобразование E , которое переводит вектор \mathbf{r} сам в себя. При этом вектор \mathbf{r} занимает на рисунке то же положение 1.

Квадрат имеет ось симметрии четвертого порядка C_4 ,

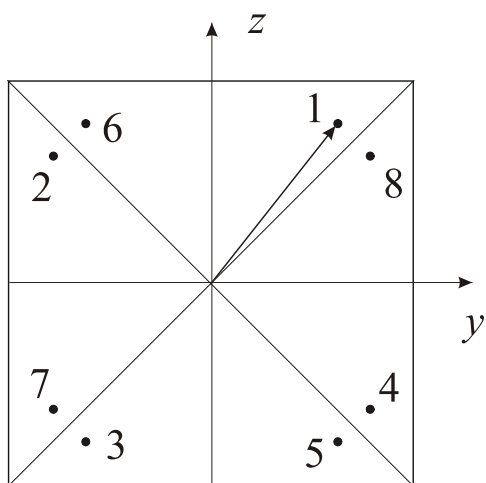


Рис. 3.2.1. Квадрат в прямом координатном пространстве

перпендикулярную его поверхности и проходящую через его центр. Операция C_4 означает, что все четыре поворота C_4 , C_4^2 , C_4^3 переводят квадрат сам в себя. Операция C_4 (поворот на 90°) переводит проекции вектора $\mathbf{r} = (y, z)$ в $(z, -y)$, и \mathbf{r} занимает при этом позицию 2 на рис. 3.2.1. Операция $C_4^2 \equiv C_2$ (поворот на 180°) переводит $\mathbf{r} = (y, z)$ в $(-y, -z)$. Вектор \mathbf{r} при этом переходит в положение 3 на рисунке. Операция C_4^3 (поворот на

270°) преобразует $\mathbf{r} = (y, z)$ в $(-z, y)$, а радиус–вектор \mathbf{r} занимает положение 4.

Через середины противоположных сторон квадрата проходят две оси второго порядка, называемые U_2 . Вращение на 180° вокруг горизонтальной оси U_2 превращает $\mathbf{r} = (y, z)$ в $(y, -z)$. Вектор \mathbf{r} занимает при этом позицию 5. Вращение вокруг второй, вертикальной оси U_2 , приводит к преобразованию $\mathbf{r} = (y, z)$ в $(-y, z)$. Позиция 1 переходит при этом в позицию 6.

У квадрата имеются также две оси второго порядка, проходящие через его диагонали. Они называются U_2' . Один из этих поворотов переводит $\mathbf{r} = (y, z)$ в $(-z, -y)$. Радиус–вектор \mathbf{r} при этом переходит в положение 7. Поворот на 180° вокруг второй диагонали превращает $\mathbf{r} = (y, z)$ в (z, y) , а \mathbf{r} переходит в положение 8.

Таблица 3.2.1. Операции симметрии квадрата.

E	y, z	y, z	1
C_4	y, z	$z, -y$	2
$C_4^2 \equiv C_2$	y, z	$-y, -z$	3
C_4^3	y, z	$-z, y$	4
$2U_2$	y, z	$y, -z$	5
	y, z	$-y, z$	6
$2 U_2'$	y, z	$-y, -z$	7
	y, z	z, y	8

На рис. 3.2.1 видно, что на поверхности квадрата имеется всего восемь эквивалентных положений конца радиус–вектора \mathbf{r} , которые мы нашли путем применения операций симметрии. Это означает, что мы нашли полный набор операций симметрии квадрата.

В принципе, имеются еще и другие операции симметрии, которые переводят квадрат сам в себя. Например, зеркальные отражения в плоскостях, перпендикулярных плоскости квадрата и проходящих через его диагонали. Однако это избыточные операции, поскольку они не приводят к появлению дополнительных эквивалентных положений радиус–вектора \mathbf{r} на поверхности квадрата. Операции симметрии, приведенные в табл. 3.2.1, составляют минимальный возможный набор операций симметрии квадрата, другими словами, это *группа симметрии квадрата*.

Подобная процедура, выполненная для тетраэдра, приводит к 24 эквивалентным положениям радиус–вектора произвольной точки \mathbf{r} внутри тетраэдра. Это означает, что группа симметрии тетраэдра состоит из 24 операций симметрии. Для куба подобным образом можно найти 48 эквивалентных положения радиус–вектора \mathbf{r} произвольной точки внутри куба. То есть группа симметрии куба состоит из 48 операций симметрии.

3.3. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФОРМУЛИРОВКА ОПЕРАЦИЙ СИММЕТРИИ

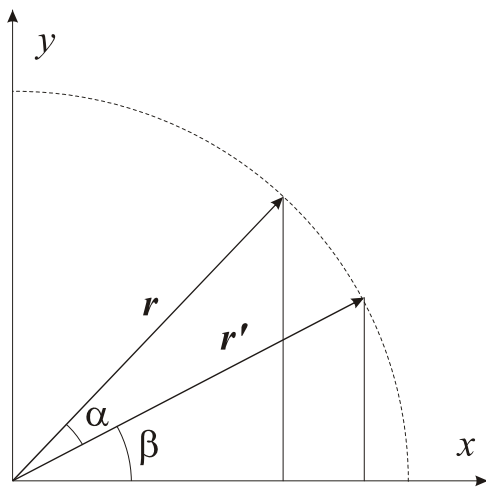


Рис. 3.3.1. Поворот твердого тела на угол α относительно оси z

Операции симметрии удобно описывать матрицами. Удобство связано с тем, что последовательное применение операций симметрии описывается перемножением матриц, представляющих эти операции симметрии.

Рассмотрим, например, вращение тела на угол α вокруг оси z . Будем рассматривать движение некоторой точки тела с радиус–вектором $\mathbf{r}' = (x', y', z')$ в новое положение $\mathbf{r} = (x, y, z)$. Из рис. 3.3.1 следует, что

$$\frac{x'}{|\mathbf{r}'|} = \cos \beta \quad \text{и} \quad \frac{y'}{|\mathbf{r}'|} = \sin \beta, \quad (3.3.1)$$

и

$$\frac{x}{|\mathbf{r}|} = \cos(\alpha + \beta) \quad \text{и} \quad \frac{y}{|\mathbf{r}|} = \sin(\alpha + \beta). \quad (3.3.2)$$

Так как при повороте $|\mathbf{r}'| = |\mathbf{r}|$, получим из (3.3.2) с использованием (3.3.1):

$$\begin{aligned} x &= x' \cos \alpha - y' \sin \alpha \\ y &= x' \sin \alpha + y' \cos \alpha \\ z &= z'. \end{aligned} \quad (3.3.3)$$

Вещественная и ортогональная матрица, составленная из коэффициентов уравнений (3.3.3)

$$\tilde{S}(\alpha) = \begin{pmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha & 0 \\ \sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (3.3.4)$$

дает полное описание этого поворота.

Вращение в противоположном направлении на угол $(-\alpha)$ описывается обратной матрицей \tilde{S}^{-1} , которая определяется соотношением

$$\tilde{S}\tilde{S}^{-1} = \tilde{I},$$

где \tilde{I} – единичная матрица. Поворот вокруг оси z на 90° описывается матрицей

$$\tilde{S}(90^\circ, z) = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Повороту на 180° вокруг оси z соответствует матрица

$$\tilde{S}(180^\circ, z) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Отражению в плоскости zOy соответствует матрица

$$\tilde{S}(\sigma) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

В форме матрицы \tilde{S} можно записать любую операцию симметрии, которая переводит координату \mathbf{r}' в новую координату \mathbf{r}

$$\mathbf{r} = \tilde{S} \mathbf{r}'. \quad (3.3.4)$$

Обратное преобразование также является операцией симметрии тела

$$\mathbf{r}' = \tilde{S}^{-1} \mathbf{r}. \quad (3.3.5)$$

Если $f(\mathbf{r})$ – функция, описывающая физические свойства тела, тогда применение операции симметрии к этой функции означает, что операция симметрии \tilde{S} применяется к ее аргументу \mathbf{r} :

$$\tilde{S}^{-1} f(\mathbf{r}) = f(\tilde{S}^{-1} \mathbf{r}). \quad (3.3.6)$$

Применим преобразование \tilde{S} к гамильтониану $\hat{H}(\mathbf{r})$ не зависящего от времени уравнения Шредингера для изолированного атома в точке \mathbf{R}_l

$$\hat{H}(\mathbf{r})\varphi = E\varphi,$$

где

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_l|}. \quad (3.3.7)$$

Кинетическая энергия, первое слагаемое в (3.3.7), содержит оператор

$$\nabla^2 = (\nabla \cdot \nabla) = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

и является скалярным произведением двух векторов “набла”. При повороте \tilde{S} оба вектора в скалярном произведении поворачиваются одинаково и скалярное произведение не меняется:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \tilde{S}^{-1} \nabla^2 = -\frac{\hbar^2}{2m_0} (\nabla')^2,$$

то есть кинетическая энергия в координатах x', y', z' и в координатах x, y, z имеет одинаковый функциональный вид.

Рассмотрим потенциальную энергию гамильтониана (3.3.7) и применим операцию \tilde{S} к знаменателю $U(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l)$:

$$\tilde{S}^{-1} (\mathbf{r} - \mathbf{R}_l)^2 = \tilde{S}^{-1} \left[(x - X_l)^2 + (y - Y_l)^2 + (z - Z_l)^2 \right].$$

Подставляя сюда преобразования (3.3.3) видим, что

$$\tilde{S}^{-1} (\mathbf{r} - \mathbf{R}_l)^2 = (x' - X'_l)^2 + (y' - Y'_l)^2 + (z' - Z'_l)^2 = (\mathbf{r}' - \mathbf{R}'_l)^2.$$

Потенциальная энергия в новых переменных выглядит так же, как и в старых.

Говорят, что гамильтониан $\hat{H}(\mathbf{r})$ инвариантен относительно преобразования \tilde{S} . Или, иначе, преобразование \tilde{S} является преобразованием симметрии, оставляющим гамильтониан $\hat{H}(\mathbf{r})$ инвариантным.

Подобно $\widehat{H}(\mathbf{r})$ ведут себя при преобразованиях симметрии далеко не все функции. Рассмотрим, например, функцию $f(x, y) = (x - y)^2$. Применим к этой функции преобразование (3.3.3), задаваемое матрицей (3.3.4), и получим

$$\tilde{S}^{-1}(x - y)^2 = [x'(\cos \alpha - \sin \alpha) - y'(\sin \alpha + \cos \alpha)]^2.$$

От новых (штрихованных) переменных рассматриваемая функция зависит иначе, чем от старых (нештрихованных). Поэтому такая функция не является инвариантной относительно преобразования (3.3.3).

3.4. ТОЧЕЧНАЯ СИММЕТРИЯ ГАМИЛЬТониАНА ЭЛЕКТРОНА В КРИСТАЛЛЕ

Рассмотрим влияние точечной симметрии кристалла на электрон в периодическом поле кристаллической решетки. Уравнение Шредингера для такого электрона имеет вид

$$\widehat{H}(\mathbf{r})\varphi_{j\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = E_j(\mathbf{p})\varphi_{j\mathbf{p}}(\mathbf{r}), \quad (3.4.1)$$

где

$$\widehat{H}(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m_0}\nabla^2 + U(\mathbf{r}).$$

Пусть \tilde{S} – операция симметрии рассматриваемого кристалла. Применим преобразование симметрии \tilde{S} к уравнению Шредингера (3.4.1):

$$\widehat{H}(\tilde{S}^{-1}\mathbf{r})\varphi_{j\mathbf{p}}(\tilde{S}^{-1}\mathbf{r}) = E_j(\mathbf{p})\varphi_{j\mathbf{p}}(\tilde{S}^{-1}\mathbf{r}). \quad (3.4.2)$$

Действие преобразования \tilde{S}^{-1} на \mathbf{r} определяется соотношением (3.3.5).

Рассмотрим гамильтониан $\widehat{H}(\tilde{S}^{-1}\mathbf{r})$. Кинетическая энергия в гамильтониане содержит скалярное произведение $\nabla^2 \equiv (\nabla \cdot \nabla)$, которое не меняется при поворотах, отражениях и трансляциях. Потенциальная энергия $U(\tilde{S}^{-1}\mathbf{r})$ по определению обладает полной симметрией решетки, и она не меняется при применении операций симметрии: $U(\mathbf{r}) = \tilde{S}^{-1}U(\mathbf{r}) = U(\tilde{S}^{-1}\mathbf{r}) =$

$U(\mathbf{r}')$. Таким образом, полный гамильтониан не меняется при применении операций точечной симметрии \tilde{S} :

$$\hat{H}(\mathbf{r}) = \tilde{S}^{-1} \hat{H}(\mathbf{r}) = \hat{H}(\tilde{S}^{-1} \mathbf{r}) = \hat{H}(\mathbf{r}'). \quad (3.4.3)$$

Подставляя (3.4.3) в (3.4.2), получим уравнение

$$\hat{H}(\mathbf{r}) \varphi_{j\mathbf{p}}(\tilde{S}^{-1} \mathbf{r}) = E_j(\mathbf{p}) \varphi_{j\mathbf{p}}(\mathbf{r}), \quad (3.4.4)$$

в котором гамильтониан тот же, что и в (3.4.1).

Применение операции симметрии \tilde{S}^{-1} к блоховской волновой функции $\varphi_{j\mathbf{p}}(\mathbf{r})$ дает

$$\varphi_{j\mathbf{p}}(\tilde{S}^{-1} \mathbf{r}) = e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \tilde{S}^{-1} \mathbf{r}} u_{j\mathbf{p}}(\tilde{S}^{-1} \mathbf{r}). \quad (3.4.5)$$

Показатель экспоненты в этой блоховской волновой функции имеет вид скалярного произведения $(\mathbf{p} \cdot \tilde{S}^{-1} \mathbf{r})$, которое остается инвариантным относительно поворотов и отражений. Применим операцию \tilde{S} к обоим векторам скалярного произведения:

$$(\mathbf{p} \cdot \tilde{S}^{-1} \mathbf{r}) = (\tilde{S} \mathbf{p} \cdot \tilde{S} \tilde{S}^{-1} \mathbf{r}) = (\tilde{S} \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}). \quad (3.4.6)$$

Здесь использовано тождество $\tilde{S} \tilde{S}^{-1} = \tilde{I}$ и получено выражение, в котором операция \tilde{S} применяется к квазиимпульсу \mathbf{p} .

Подставляя (3.4.6) в (3.4.5), имеем

$$\varphi_{j\mathbf{p}}(\tilde{S}^{-1} \mathbf{r}) = e^{\frac{i}{\hbar} \tilde{S} \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} u_{j\mathbf{p}}(\tilde{S}^{-1} \mathbf{r}). \quad (3.4.7)$$

При определении блоховской волновой функции в (1.3.15) мы условились ставить у модулирующего блоховского множителя тот же значок квазиимпульса, что и в экспоненте блоховской функции. Следовательно, (3.4.7) нужно переписать в виде

$$\varphi_{j\mathbf{p}}(\tilde{S}^{-1} \mathbf{r}) = e^{\frac{i}{\hbar} \tilde{S} \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} u'_{j\tilde{S}\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = \varphi'_{j\tilde{S}\mathbf{p}}(\mathbf{r}), \quad (3.4.8)$$

где новая модулирующая блоховская волновая функция $u'_{j\tilde{S}\mathbf{p}}(\mathbf{r})$ имеет индекс $\tilde{S} \mathbf{p}$, который стоит в показателе экспоненты. Уравнение Шредингера (3.4.4)

принимает при этом вид

$$\widehat{H}(\mathbf{r})\varphi_{j\tilde{\mathbf{p}}}(\mathbf{r}) = E_j(\mathbf{p})\varphi_{j\tilde{\mathbf{p}}}(\mathbf{r}). \quad (3.4.9)$$

С другой стороны, уравнение Шредингера для волновой функции $\varphi_{j\tilde{\mathbf{p}}}(\mathbf{r})$ можно записать в виде

$$\widehat{H}(\mathbf{r})\varphi_{j\tilde{\mathbf{p}}}(\mathbf{r}) = E_j(\tilde{\mathbf{p}})\varphi_{j\tilde{\mathbf{p}}}(\mathbf{r}). \quad (3.4.10)$$

Уравнения (3.4.9) и (3.4.10) не противоречат друг другу, если выполняется равенство:

$$E_j(\mathbf{p}) = E_j(\tilde{\mathbf{p}}). \quad (3.4.11)$$

Уравнение (3.4.11) означает, что энергия электрона как функция квазиимпульса имеет полную точечную симметрию кристаллической решетки.

Соотношение (3.4.11) означает также, что симметрия обратной решетки та же, что и симметрия решетки в прямом пространстве. Соотношение (3.4.11) является третьим общим соотношением для энергии электрона наряду с уравнениями (1.4.5) и (1.5.11). Эти три соотношения составляют основу для понимания структуры электронных энергетических уровней в твердых телах.

3.5. КЛАССИФИКАЦИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ ВОЛНОВЫХ ФУНКЦИЙ В ПЕРВОЙ ЗОНЕ БРИЛЛЮЭНА

Уравнения (3.4.11) позволяют выполнить классификацию уровней энергии электрона и соответствующих волновых функций в различных точках 1-ой зоны Бриллюэна. Например, рассмотрим 1-ую зону Бриллюэна для двумерной квадратной решетки, симметрия которой была проанализирована в § 3.2.

Рассмотрим решетку с симметрией квадрата. Из соотношения (3.4.11) следует, что обратная решетка имеет ту же симметрию квадрата, которую имеет прямая решетка, см. рис. 3.5.1. Конец произвольного вектора \mathbf{p} в первой зоне Бриллюэна может занимать в \mathbf{p} -пространстве согласно табл. 3.2.1 восемь эквивалентных положений, показанных на рис. 3.5.1 точками.

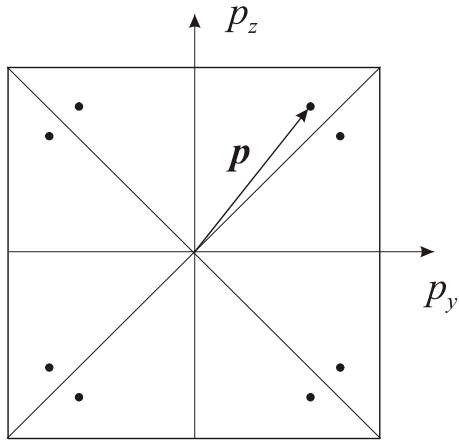


Рис. 3.5.1. Первая зона Бриллюэна двумерной кристаллической решетки с симметрией квадрата. Показано восемь эквивалентных положений произвольного вектора \mathbf{p}

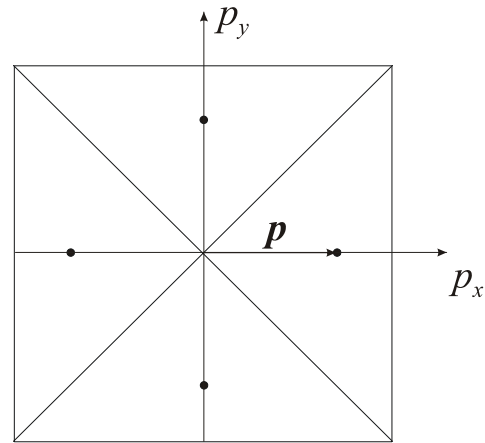


Рис. 3.5.2. Четыре эквивалентных положения вектора \mathbf{p} на осях симметрии 2-го порядка

Восемь эквивалентных положений \mathbf{p} определяют восемь различных волновых функций, относящихся к энергии $E(\mathbf{p})$. Такое восьмикратное вырождение должно учитываться при решении уравнения Шредингера (3.4.1) в произвольной точке первой зоны Бриллюэна. Характеристический определитель типа (2.2.17), из которого определяют энергию электрона, является в этом случае матрицей (8x8). У кристалла с симметрией тетраэдра имеется 24 операции симметрии, и, соответственно, 24 эквивалентных положения конца вектора \mathbf{p} , проведенного в произвольную точку в первой зоне Бриллюэна. Характеристический определитель при этом является матрицей (24x24), и расчет энергии требует трудоемких расчетов.

Задача несколько упрощается для специальных точек с высокой симметрией в 1-ой зоне Бриллюэна, которые расположены на осях симметрии квадрата. Примеры таких точек приведены на рис. 3.5.2. В этом случае имеется всего 4 эквивалентных положения вектора \mathbf{p} . Это приводит к четырехкратному вырождению энергии $E(\mathbf{p})$, то есть четыре разные волновые функции соответствуют четырем эквивалентным точкам квадрата и имеют одну энергию. Характеристическое уравнение для вычисления $E(\mathbf{p})$ является определителем (4x4).

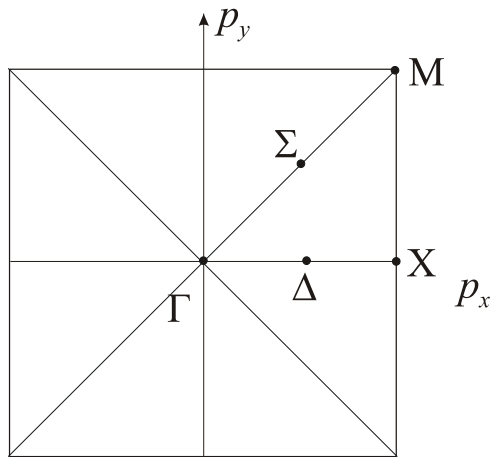


Рис. 3.5.3. Точки симметрии квадрата

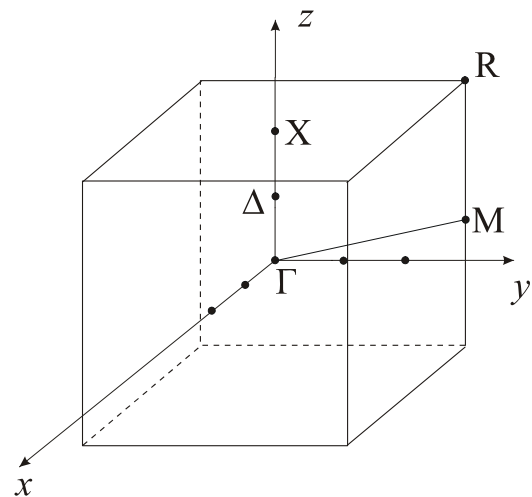


Рис. 3.5.4. Точки симметрии куба

Наиболее простой для рассмотрения является центральная точка зоны Бриллюэна Γ , в которой $\mathbf{p} = 0$. Вектор $\mathbf{p} = 0$ не имеет других эквивалентных положений, и поэтому энергия в этой центральной точке оказывается невырожденной по \mathbf{p} .

Такое преимущество точек симметрии в зоне Бриллюэна всегда используется при численных расчетах энергии электрона в кристалле. Сами точки симметрии имеют стандартные названия: Γ – это точка в центре квадрата, X – середина стороны квадрата и т. п. Точки симметрии квадрата показаны на рис. 3.5.3. Стандартные обозначения точек симметрии кубической гранецентрированной решетки показаны на рис. 3.5.4.

Симметрия 1-ой зоны Бриллюэна и рассмотренное вырождение уровней энергии электрона являются следствием трансляционной симметрии кристалла. Но кристалл обладает также точечной симметрией, которую следует рассмотреть, вообще говоря, для каждой точки симметрии.

3.6. КЛАССИФИКАЦИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ ВОЛНОВЫХ ФУНКЦИЙ В ТОЧКЕ Γ ДЛЯ КРИСТАЛЛА С СИММЕТРИЕЙ ТЕТРАЭДРА T_d

Классификация волновых функций в точке Γ оказывается наиболее простой, поскольку точка $\mathbf{p} = 0$ не имеет эквивалентных положений в зоне Бриллюэна и остается неподвижной при любых преобразованиях симметрии. Но, с другой стороны, именно точка Γ обладает полной точечной симметрией кристалла.

Тетраэдр, изображенный на рис. 3.6.1, имеет следующие элементы точечной симметрии – имеется 6 плоскостей отражения, одна из которых заштрихована на рис. 3.6.1а. Три зеркально–поворотные оси S_4 связывают средние точки противоположных ребер. Также имеются четыре оси C_3 и тождественное преобразование E . На рис. 3.6.1b изображен тетраэдр, вписанный в куб, а на рис. 3.6.1с все элементы симметрии тетраэдра показаны в кубе. Указана также система координат с началом в центре куба. Все операции симметрии тетраэдра рассматриваются ниже по отношению к этим осям координат.

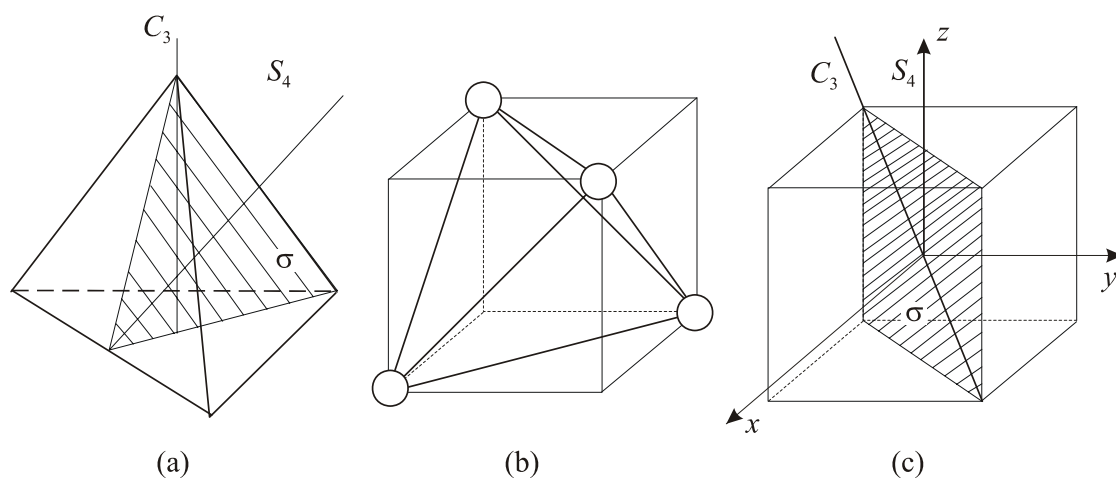


Рис. 3.6.1. Элементы симметрии тетраэдра. (а) в тетраэдре, (б) тетраэдр, вписанный в куб, (с) в кубе

Таблица 3.6.1. Операции симметрии тетраэдра.

Операция симметрии	Преобразование осей
E	$xyz \rightarrow xyz$
6σ	$xyz \rightarrow \begin{cases} xzy, x\bar{z}\bar{y}, zyx \\ \bar{z}y\bar{x}, yxz, \bar{y}x\bar{z} \end{cases}$
$4C_3, 4C_3^2$	$xyz \rightarrow \begin{cases} yzx, \bar{y}z\bar{x}, \bar{y}z\bar{x}, yz\bar{x} \\ zxy, \bar{z}\bar{x}y, z\bar{x}y, \bar{z}\bar{x}y \end{cases}$
$3S_4, 3S_4^3$	$xyz \rightarrow \begin{cases} \bar{x}z\bar{y}, \bar{x}z\bar{y}, \bar{z}y\bar{x} \\ \bar{z}y\bar{x}, yxz, \bar{y}x\bar{z} \end{cases}$
$3S_4^2 = 3C_2$	$xyz \rightarrow x\bar{y}\bar{z}, \bar{x}y\bar{z}, \bar{x}y\bar{z}$

Тождественное преобразование E не меняет координатных осей. Эта операция изображена в первой строке табл. 3.6.1. Одна из операций σ ,

изображенная на рис. 3.6.1с, переводит оси (xyz) в оси (yxz) . Всего имеется 6 таких операций. Результат их действия на оси координат приведен во второй строке табл. 3.6.1. Операция C_3 преобразует координаты осей циклическим образом: $(xyz) \rightarrow (yzx)$. Таких операций четыре в соответствии с числом диагоналей куба. Результат действия C_3 на оси координат приведен в третьей строке табл. 3.6.1. Зеркально–поворотных осей имеется три. Операция S_4 означает, что имеются операции $3S_4$, $3S_4^2$, $3S_4^3$, причем $3S_4^2 \equiv 3C_4^2\sigma^2 = 3C_2$ сводится к $3C_2$. Результат применения операции S_4 приведен в четвертой и пятой строках табл. 3.6.1. Знак “–”, появляющийся при преобразованиях, ставится над координатой.

Всего у тетраэдра имеется 24 операции симметрии, из которых разнотипных только 5. Зона Бриллюэна кристалла с симметрией тетраэдра имеет, согласно уравнению (3.4.11), симметрию тетраэдра.

Знание полного набора операций симметрии в точке $\mathbf{p} = 0$ зоны Бриллюэна позволяет продвинуться еще дальше в рассмотрении решений стационарного уравнения Шредингера (3.4.1) в точке $\mathbf{p} = 0$ зоны Бриллюэна

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 + U(\mathbf{r}) \right] u_{j0}(\mathbf{r}) = E_j(0) u_{j0}(\mathbf{r}). \quad (3.6.1)$$

В точке $\mathbf{p} = 0$ блоховская волновая функция сводится к модулирующей блоховской функции $u_{j0}(\mathbf{r})$. Применяя по очереди все 24 операции симметрии из табл. 3.6.1 к уравнению (3.6.1) мы увидим, что гамильтониан $\hat{H}(\mathbf{r})$, согласно (3.4.3) остается неизменным при этих преобразованиях. Волновая функция $u_{j0}(\mathbf{r})$ может вести себя иначе.

Чтобы понять поведение волновых функций $u_{j0}(\mathbf{r})$ при преобразованиях симметрии, можно использовать сходство возможных угловых зависимостей электронных волновых функций и известных из математики угловых зависимостей ортогональных полиномов. Это сходство возникает из-за того, что волновые функции, подобно ортогональным полиномам наименьшей степени, ортогональны друг другу. Условие ортогональности реализуется за счет угловых зависимостей волновых функций. Имеется несколько возможных рисунков поведения волновых функций.

а. Пусть энергия электрона в кристалле $E_j(0)$ такова, что соответствующая волновая функция остается неизменной при применении всех 24 операций симметрии из табл. 3.6.1, то есть

$$u_{j0}(\mathbf{r}) = \tilde{S}^{-1}u_{j0}(\mathbf{r}) = u_{j0}(\tilde{S}^{-1}\mathbf{r}) = u_{j0}(\mathbf{r}'). \quad (3.6.2)$$

Это означает, что $u_{j0}(\mathbf{r})$ является инвариантной функцией, не меняющейся при любых поворотах и отражениях. Такая функция должна быть либо константой, либо зависеть только от модуля радиус-вектора $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$. Назовем эту функцию $f_1(|\mathbf{r}|)$:

$$u_{j0}(\mathbf{r}) = f_1(|\mathbf{r}|). \quad (3.6.3)$$

В этом случае только одна волновая функция (3.6.3) соответствует энергии $E_j(0)$. Такой уровень энергии является *невырожденным*. Инвариантная волновая функция типа (3.6.3) называется волновой функцией типа Γ_1 . Примером функции такого типа является волновая функция s -состояния электрона в атоме водорода $\varphi_{\text{атом}} = Ae^{-\frac{r}{r_0}}$, где r_0 – боровский радиус. Волновая функция электрона в кристалле для модели сильной связи имеет вид $\varphi_{\text{кристалл}} = A \cos\left(\frac{2\pi}{a}x\right) \cos\left(\frac{2\pi}{a}y\right) \cos\left(\frac{2\pi}{a}z\right)$. Функции $\varphi_{\text{атом}}$ и $\varphi_{\text{кристалл}}$ имеют разный функциональный вид, но одинаково ведут себя при применении преобразований точечной симметрии.

б. Другой уровень энергии $E_{j_1}(0)$ может соответствовать волновой функции, которая при преобразованиях симметрии \tilde{S} преобразуется как полином первой степени x . Такая функция имеет вид

$$u_{j_10}^{(1)}(\mathbf{r}) = f_2(|\mathbf{r}|)x, \quad (3.6.4)$$

где $f_2(|\mathbf{r}|)$ зависит только от модуля $|\mathbf{r}|$. Некоторые операции симметрии из табл. 3.6.1 преобразуют координату x в y , другие – x переводят в z . Это означает, что наряду с функцией (3.6.4) должны существовать две другие функции

$$u_{j_10}^{(2)}(\mathbf{r}) = f_2(|\mathbf{r}|)y \quad \text{и} \quad u_{j_10}^{(3)}(\mathbf{r}) = f_2(|\mathbf{r}|)z. \quad (3.6.5)$$

Все три функции ортогональны волновой функции (3.6.3). При применении операций симметрии тетраэдра три функции (3.6.4) и (3.6.5), относящиеся к

одному и тому же уровню энергии $E_{j_1}(0)$, переходят одна в другую. Уровень $E_{j_1}(0)$ оказывается трехкратно вырожденным. Волновые функции такого типа называются функциями Γ_{15} . Примером таких функций является волновая функция p -состояния в атоме водорода. Для электрона в кристалле так ведет себя $\varphi_{\text{кристалл}} = A \cos\left(\frac{2\pi}{a}x\right) \cos\left(\frac{2\pi}{a}y\right) \cos\left(\frac{2\pi}{a}z\right)$.

с. Уровень энергии $E_{j_2}(0)$ может иметь волновую функцию с угловой зависимостью, соответствующей следующему ортогональному полиному x^2 . Из табл. 3.6.1 преобразований тетраэдра следует, что применение операций симметрии к функции x^2 порождает функции типа y^2 и z^2 . Однако новые волновые функции должны быть ортогональны всем ранее полученным. Следовательно, мы можем использовать только такие полиномы второго порядка, которые ортогональны радиальной комбинации $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$, которая уже использована в волновой функции (3.6.3). Математическая процедура построения ортогональных полиномов приводит к двум независимым полиномам второго порядка: $x^2 - y^2$ и $z^2 - \frac{1}{2}(x^2 + y^2)$. Соответствующие волновые функции можно записать в виде

$$u_{j_20}^{(1)}(\mathbf{r}) = f_3(|\mathbf{r}|)(x^2 - y^2). \quad (3.6.6)$$

$$u_{j_20}^{(2)}(\mathbf{r}) = f_3(|\mathbf{r}|) \left[z^2 - \frac{1}{2}(x^2 + y^2) \right] \quad (3.6.7)$$

Уровень энергии $E_{j_2}(0)$ оказывается дважды вырожденным. Такие функции называются функциями типа Γ_{12} .

Таблица 3.6.2. Электронные волновые функции в точке Γ кристалла с симметрией T_d .

Типы волновых функций	Угловые зависимости
Γ_1	1
Γ_{15}	x, y, z
Γ_{12}	$(x^2 - y^2), z^2 - \frac{1}{2}(x^2 + y^2)$
Γ_2	$x^4(y^2 - z^2) + y^4(z^2 - x^2) + z^4(x^2 - y^2)$
Γ_{25}	$x(y^2 - z^2); y(z^2 - x^2); z(x^2 - y^2)$

Так как табл. 3.6.1 содержит только пять разных типов операций симметрии, можно установить пять разных волновых функций, которые имеют пять разных угловых зависимостей. Эти пять угловых зависимостей приведены в табл. 3.6.2.

Наше рассмотрение выполнено для кристалла с симметрией тетраэдра T_d . Из набора операций симметрии тетраэдра можно получить операции симметрии куба путем добавления центра инверсии $I \equiv S^2$. У куба сохраняются все 24 операции симметрии тетраэдра из табл. 3.6.1.

Новые 24 операции симметрии, которых нет у тетраэдра, получаются умножением каждой операции из табл. 3.6.1 на инверсию. Полный набор операций симметрии куба содержит 48 преобразований. Эти 48 операций можно отнести к 10 разным классам с разными угловыми зависимостями. Поэтому в кубических кристаллах возможны 10 разных волновых функций, угловые зависимости которых построены по принципу ортогональных полиномов и приведены в табл. 3.6.2 и 3.6.3.

Таблица 3.6.3. Электронные волновые функции в точке Γ кристалла с кубической симметрией, отсутствующие у кристаллов с симметрией T_d .

Типы волновых функций	Угловые зависимости
Γ_2'	xyz
Γ_{25}'	$yz; zx; xy;$
Γ_{12}'	$xyz(x^2 - y^2); xyz(x^2 - z^2)$
Γ_1'	$xyz[x^4(y^2 - z^2) + y^4(z^2 - x^2) + z^4(x^2 - y^2)]$
Γ_{15}'	$yz(y^2 - z^2); zx(z^2 - x^2); xy(x^2 - y^2)$

Такое же построение волновых функций можно выполнить и в других точках зоны Бриллюэна, имеющих более низкую симметрию, чем точка Γ .

Примером использования угловых зависимостей из табл. 3.6.2 и 3.6.3 может служить анализ симметрии матричных элементов межзонных оптических переходов в полупроводниках.

При наличии поля внешней электромагнитной волны оператор импульса электрона $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$ заменяется обобщенным импульсом $\left(\hat{\mathbf{p}} + \frac{e}{c}\mathbf{A} \right)$,

где \mathbf{A} – векторный потенциал электромагнитной волны. Энергия электрона приобретает вид:

$$\frac{(\hat{\mathbf{p}} + \frac{e}{c}\mathbf{A})^2}{2m_0} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_0} + \frac{e}{m_0c}\mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{p}} + \frac{e^2}{2m_0c^2}\mathbf{A}^2. \quad (3.6.8)$$

Второе слагаемое в этом выражении зависит и от импульса электрона $\hat{\mathbf{p}}$ и от векторного потенциала электромагнитной волны. Этот член представляет собой взаимодействие электрона с электромагнитной волной.

Вероятность оптического перехода электрона из валентной зоны в зону проводимости под действием электромагнитной волны определяется матричным элементом взаимодействия из (3.6.8):

$$\mathbf{p}^{vc} = \frac{e}{m_0c}\mathbf{A} \int u_{c0}^*(\mathbf{r}) \hat{\mathbf{p}} u_{v0}(\mathbf{r}) d^3r. \quad (3.6.9)$$

Использование угловых зависимостей волновых функций $u_{j0}(\mathbf{r})$ из таблиц операций симметрии поможет установить, является ли данный переход разрешенным или запрещенным, то есть позволяет установить оптические правила отбора.

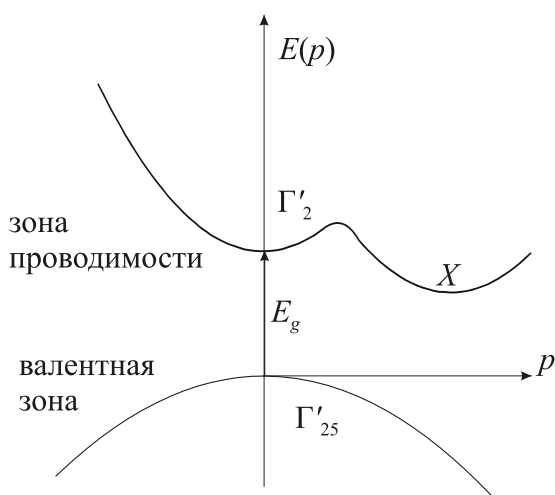


Рис. 3.6.2. Вертикальный оптический переход в *Si*

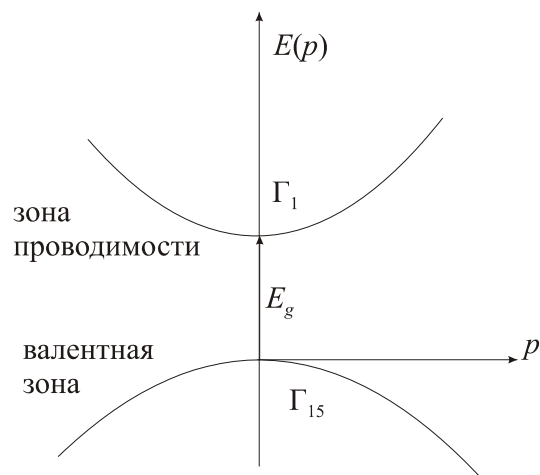


Рис. 3.6.3. Вертикальный оптический переход в прямозонном полупроводнике (*GaAs*)

Рассмотрим пример кремния, вертикальный оптический переход в котором происходит в точке Γ между зонами с симметрией Γ_{25}' и Γ_{15}' , см.

рис. 3.6.2. Соответствующие волновые функции приведены в табл. 3.6.2 и 3.6.3. Подставим волновые функции в матричный элемент (3.6.8):

$$p_x^{vc} = \frac{e}{m_0c} A_x \int [yz] \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) [yz(y^2 - z^2)] d^3r. \quad (3.6.9)$$

Подынтегральное выражение в (3.6.9) является нечетной функцией переменной x . Поэтому операция инверсии, входящая в набор преобразований симметрии кубического кристалла симметрии O_h , меняет знак подынтегрального выражения. Матричный элемент оказывается равным самому себе с обратным знаком, то есть он обращается в нуль. Такой же анализ показывает, что равными нулю оказываются две оставшиеся компоненты матричного элемента – $p_y^{vc} = 0$ и $p_z^{vc} = 0$. Оптический переход оказывается запрещенным.

Рассмотрим другой пример кристалла GaAs, имеющего симметрию T_d . Симметрия зон GaAs показана на рис. 3.6.3. Волновые функции зоны проводимости имеют симметрию Γ_1 , а валентная зона трехкратно вырождена и имеет симметрию Γ_{15} . Волновые функции следует взять в этом случае из табл. 3.6.2. X -компонента матричного элемента имеет вид:

$$p_x^{vc} = \frac{e}{m_0c} A_x \int [x] \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) [1] d^3r. \quad (3.6.10)$$

Применяя поочередно все операции симметрии тетраэдра из табл. 3.6.1, убеждаемся, что четная подынтегральная волновая функция не меняет знака под действием этих операций. Матричный элемент (3.6.10) отличен от нуля, и соответствующий оптический переход оказывается разрешенным.

3.7. КЛАССИФИКАЦИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ ВОЛНОВЫХ ФУНКЦИЙ В ТОЧКЕ X ЗОНЫ БРИЛЛЮЭНА

Точка X расположена в середине грани первой зоны Бриллюэна кубического кристалла, изображенной на рис. 3.7.1. Симметрия точки X ниже, чем симметрия точки Γ . Это симметрия прямой призмы с квадратным основанием. Соответствующий набор операций симметрии можно получить из операций симметрии квадрата (табл. 3.2.1), к которым добавлены операции симметрии, полученные умножением каждой операции симметрии

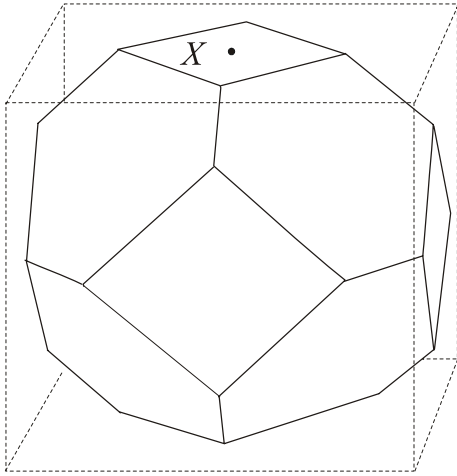


Рис. 3.7.1. Точка X в 1-й зоне Бриллюэна кубического кристалла

связано с более низкой симметрией точки X. Однако угловые зависимости некоторых волновых функций точки X совпадают с угловыми зависимостями в точке Г.

квадрата на инверсию. Получается всего 10 разнотипных операций симметрии.

Используя процедуру построения ортогональных полиномов, можно построить 10 разных угловых зависимостей волновых функций, которые приведены в табл. 3.7.1.

Сопоставляя табл. 3.7.1 с табл. 3.6.2 и 3.6.3, видим, что степень вырождения уровней энергии электрона в точке X гораздо ниже степени вырождения в точке Г. Это

Таблица 3.7.1. Электронные волновые функции в точке X кристалла с кубической симметрией.

Типы волновых функций	Угловые зависимости	Типы волновых функций	Угловые зависимости
X ₁	1	X ₁ '	$xyz(x^2 - y^2)$
X ₂	$x^2 - y^2$	X ₂ '	xyz
X ₃	xy	X ₃ '	$z(x^2 - y^2)$
X ₄	$xy(x^2 - y^2)$	X ₄ '	z
X ₅	$yz; zx$	X ₅ '	$x; y$

3.8. МОДЕЛЬ «ПУСТОЙ» РЕШЕТКИ

Определяющая роль трансляционной симметрии в формировании электронного зонного спектра ярко проявляется в расчетах зонного спектра в модели “пустой” решетки. Эта модель основана на том, что, с одной стороны, периодический потенциал решетки берется равным нулю:

$$U(\mathbf{r}) = 0,$$

а, с другой стороны, энергия свободного электрона (1.2.9) и его волновая функция (1.2.8) подчиняются условиям (1.4.5) и (1.5.11), соответственно, следующим из трансляционной симметрии и симметрии обращения времени. Энергия должна быть периодической функцией квазиимпульса с периодом, равным вектору обратной решетки \mathbf{K} , то есть

$$E(\mathbf{p}) = \frac{(\mathbf{p} - \hbar\mathbf{K})^2}{2m_0}. \quad (3.8.1)$$

Волновая функция оказывается при этом равной

$$\varphi(\mathbf{r}) = e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p} - \hbar\mathbf{K}) \cdot \mathbf{r}} = e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} e^{-\frac{i}{\hbar}\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}}. \quad (3.8.2)$$

Здесь множитель $u_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = e^{-\frac{i}{\hbar}\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}}$ является модулирующей блоховской функцией, удовлетворяющей в силу (1.3.14) условию периодичности решетки. В (3.8.2) импульс свободного электрона считается заключенным в 1-ую зону Бриллюэна,

$$-\frac{K}{2} = -\frac{\pi}{a} \leq \frac{p_{\alpha}}{\hbar} \leq +\frac{\pi}{a} = +\frac{K}{2}, \quad (3.8.3)$$

показанную на рис. 3.8.1. Энергия свободного электрона изображена на этом рисунке параболой (тонкая линия). Энергия $E(\mathbf{p})$ для интервала (3.8.3) соответствует $\mathbf{K} = 0$. Это нижняя энергетическая полоса, для которой $\mathbf{K} = 0$.

Значениям квазиимпульса из интервалов

$$-\frac{\hbar K}{2} = -\frac{\pi}{a} \leq \frac{p_{\alpha}}{\hbar} \leq +\frac{\pi}{a} = +\frac{\hbar K}{2} \quad (3.8.4)$$

соответствует энергетическая полоса AB и CD из 2-ой зоны Бриллюэна в схеме расширенных зон. Трансляцией на вектор $\hbar\mathbf{K} = \frac{2\pi\hbar}{a}$ кривые AB и CD

можно переместить в положения AB' и CD' в первой зоне Бриллюэна. При этом получается вторая энергетическая полоса в 1-ой зоне Бриллюэна,

которая соответствует $\hbar\mathbf{K} = \frac{2\pi\hbar}{a}$. Участки параболы из 3-ей зоны

Бриллюэна, соответствующей

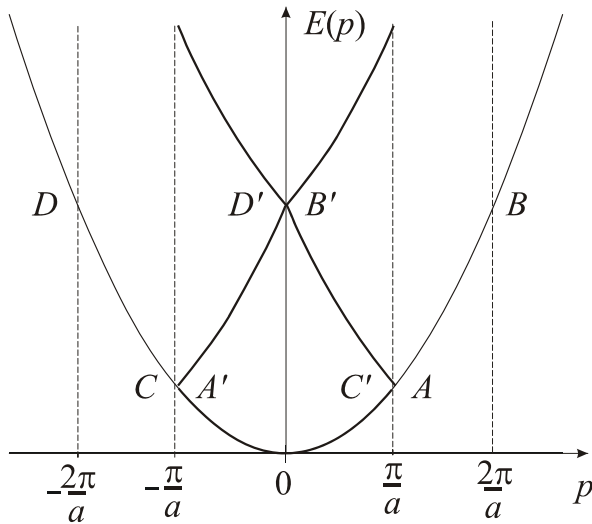


Рис. 3.8.1. Зонный спектр свободного электрона в модели “пустой” решетки

$$-\frac{2\pi}{a} \leq \frac{p_\alpha}{\hbar} \leq -\frac{\pi}{a} \quad \text{и} \quad +\frac{\pi}{a} \leq \frac{p_\alpha}{\hbar} \leq \frac{2\pi}{a}$$

также могут быть перемещены в 1-ую зону Бриллюэна сдвигом на $\mathbf{K} = \frac{2\pi}{a}$. Таким способом получается

энергетический спектр $E(\mathbf{p})$, показанный в 1-ой зоне Бриллюэна жирной линией. Разные энергетические полосы нумеруются

при этом индексом \mathbf{K} , который в схеме “пустой” решетки является номером энергетической полосы. Для вычисления энергии удобно

ввести безразмерные переменные \tilde{p}_α и \tilde{K}_α следующим образом

$$p_\alpha = \frac{2\pi\hbar}{a} \tilde{p}_\alpha, \quad (3.8.5)$$

$$\hbar K_\alpha = \frac{2\pi\hbar}{a} \tilde{K}_\alpha. \quad (3.8.6)$$

Согласно уравнениям (1.3.19), (1.4.9) в 1-й зоне Бриллюэна безразмерный квазиимпульс имеет значения

$$-\frac{1}{2} \leq \tilde{p}_\alpha \leq +\frac{1}{2}, \quad (3.8.7)$$

а безразмерный вектор обратной решетки принимает целочисленные значения

$$\tilde{K} = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (3.8.8)$$

В новых безразмерных переменных энергия (3.8.1) принимает вид

$$E(\mathbf{p}) = \left(\frac{2\pi\hbar}{a} \right)^2 \left[\frac{(\tilde{p}_x - \tilde{K}_x)^2}{2m_0} + \frac{(\tilde{p}_y - \tilde{K}_y)^2}{2m_0} + \frac{(\tilde{p}_z - \tilde{K}_z)^2}{2m_0} \right].$$

Для дальнейших вычислений удобно также ввести безразмерную энергию

$$\tilde{E}(\mathbf{p}) = 2m_0 \left(\frac{a}{2\pi\hbar} \right)^2 E(\mathbf{p}), \quad (3.8.9)$$

определяемую безразмерными числами

$$\tilde{E}(p) = (\tilde{p}_x - \tilde{K}_x)^2 + (\tilde{p}_y - \tilde{K}_y)^2 + (\tilde{p}_z - \tilde{K}_z)^2. \quad (3.8.10)$$

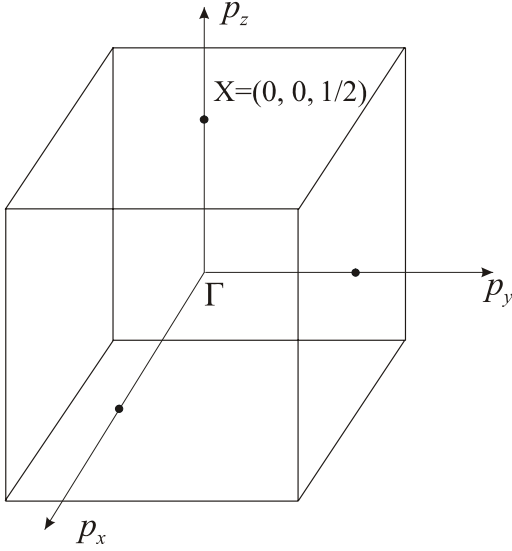


Рис. 3.8.2. Первая зона Бриллюэна кристалла с симметрией простой кубической решетки

Исследуем симметрию энергетического спектра для простой кубической решетки. Первая зона Бриллюэна такой решетки имеет форму куба, изображенного на рис. 3.8.2. Точки симметрии Γ и X имеют для этого куба следующие безразмерные координаты:

$$\Gamma: \quad \tilde{p} = (0, 0, 0),$$

$$X: \quad \tilde{p} = \left(0, 0, \frac{1}{2} \right).$$

1. Начнем расчет с точки Γ , в которой $\tilde{p} = (0, 0, 0)$. Энергия (3.8.10) имеет в этой точке вид

$$\tilde{E}(p) = (\tilde{K}_x)^2 + (\tilde{K}_y)^2 + (\tilde{K}_z)^2. \quad (3.8.11)$$

Наименьшее значение этой энергии достигается в точке Γ при

$$\tilde{K} = (0, 0, 0). \quad (3.8.12)$$

Подставляя (3.8.12) в (3.8.11), получим

$$\tilde{E}(p) = 0. \quad (3.8.13)$$

Соответствующая волновая функция (3.8.2) при $\mathbf{p} = 0$ и $\mathbf{K} = 0$ имеет вид

$$\varphi_{00} = e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p} - \hbar\mathbf{K}) \cdot \mathbf{r}} \Big|_{\mathbf{p}, \mathbf{K} = 0} = 1. \quad (3.8.14)$$

Это невырожденное состояние типа Γ_1 из табл. 3.6.2. Изобразим эту нулевую энергию, соответствующую $\tilde{K} = (0, 0, 0)$, $\tilde{p} = 0$ точкой на рис. 3.8.3.

2. В точке X первой зоны Бриллюэна $\tilde{p} = (0, 0, 1/2)$. Энергия (3.8.10) равна

$$\tilde{E}(p) = (\tilde{K}_x)^2 + (\tilde{K}_y)^2 + \left(\frac{1}{2} - \tilde{K}_z\right)^2. \quad (3.8.15)$$

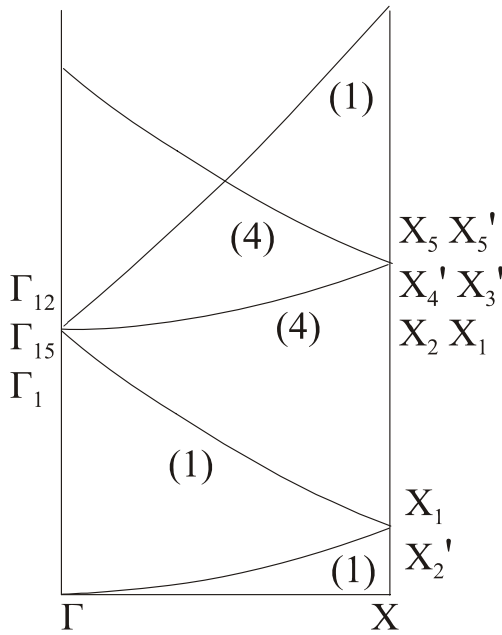


Рис. 3.8.3. Энергетические зоны электрона в простой кубической решетке в модели “пустой” решетки. Цифры над кривыми показывают степень вырождения соответствующих зон

Отправляясь от точки Γ и двигаясь к точке X с координатами $\tilde{p} = (0, 0, 1/2)$, найдем $\tilde{E}(\mathbf{p})$ для $\tilde{K} = (0, 0, 0)$ из (2.5.15). Получим

$$\tilde{E}(p) = \frac{1}{4}. \quad (3.8.16)$$

Изобразим эту энергию на рис. 3.8.3 для точки X .

Соответствующая волновая функция равна

$$\varphi_{0p} = e^{\frac{i}{\hbar} \frac{2\pi\hbar z}{a} \frac{z}{2}} = e^{i \frac{\pi}{a} z}. \quad (3.8.17)$$

Посмотрим, нет ли еще одной волновой функции, соответствующей энергии $\tilde{E}(\mathbf{p}) = \frac{1}{4}$. Из (3.8.15) следует, что такую энергию дает

$$\tilde{K} = (0, 0, 1), \quad (3.8.18)$$

соответствующее следующей энергетической полосе. Волновая функция для $\tilde{K} = (0, 0, 1)$ имеет вид

$$\varphi_{1p} = e^{-\frac{i}{\hbar} \frac{2\pi\hbar z}{a} \frac{z}{2}} = e^{-i \frac{\pi}{a} z}. \quad (3.8.19)$$

Возможная для точки X симметрия волновых функций приведена в табл. 3.7.1. Из функций (3.8.17) и (3.8.19) можно построить линейные комбинации вида

$$X_4' \sim z; \quad \varphi_1 = \sin \frac{\pi z}{a} \quad (3.8.19a)$$

и

$$X_1 \sim 1; \quad \varphi_2 = \cos \frac{\pi z}{a}. \quad (3.8.19b)$$

Функция (3.8.19а) преобразуется при преобразованиях симметрии кубического кристалла как $[z]$, а функция (3.8.19b) – как $[1]$. Таким образом, энергия (3.8.11) имеет двукратное вырождение.

3. Соединим энергию для точек Γ ($\tilde{p} = (0,0,0)$) и X ($\tilde{p} = \left(0,0,\frac{1}{2}\right)$) плавной линией, качественно передающей зависимость $\tilde{E}(p)$ для нижней энергетической полосы.

Вернемся снова в точку Γ и найдем, чему равна энергия $\tilde{E}(p)$ для полосы с $\tilde{K} = (0,0,1)$ из уравнения (3.8.11). Получим

$$\tilde{E}(p) = 1. \quad (3.8.20)$$

Изобразим эту энергию на рис. 3.8.3. Такую же точно энергию имеют энергетические полосы с шестью разными значениями \tilde{K}

$$\begin{aligned} \tilde{K} &= (0,0,1); \quad \tilde{K} = (0,1,0); \quad \tilde{K} = (1,0,0); \\ \tilde{K} &= (0,0,\bar{1}); \quad \tilde{K} = (0,\bar{1},0); \quad \tilde{K} = (\bar{1},0,0) \end{aligned} \quad (3.8.21)$$

Следовательно, энергия (3.8.20) шестикратно вырождена. Из шести соответствующих экспонент типа (3.8.2) можно построить шесть разных волновых функций, преобразующихся по правилам табл. 3.6.2.

$$\begin{aligned} \varphi(\Gamma_{12}) &= \begin{cases} \cos\left(\frac{2\pi}{a}x\right) - \cos\left(\frac{2\pi}{a}y\right) \\ \cos\left(\frac{2\pi}{a}z\right) - \frac{1}{2}\left[\cos\left(\frac{2\pi}{a}x\right) + \cos\left(\frac{2\pi}{a}y\right)\right] \end{cases} \\ \varphi(\Gamma_{15}) &= \begin{cases} \sin\frac{2\pi}{a}x \\ \sin\frac{2\pi}{a}y \\ \sin\frac{2\pi}{a}z \end{cases} \quad (3.8.22) \\ \varphi(\Gamma_1) &= \cos\left(\frac{2\pi}{a}x\right) + \cos\left(\frac{2\pi}{a}y\right) + \cos\left(\frac{2\pi}{a}z\right) \end{aligned}$$

Первые из этих функций преобразуются как $[x^2 - y^2]$ и $\left[z^2 - \frac{1}{2}(x^2 + y^2)\right]$.

Им соответствует двукратно вырожденный уровень с симметрией Γ_{12} . Следующие три волновые функции соответствуют трехкратно вырожденному уровню с симметрией Γ_{15} . Наконец, последняя волновая функция соответствует уровню с симметрией Γ_1 .

4. Найдем энергию в точке X, соответствующую следующим четырем значениям \tilde{K} из (3.8.21)

$$\begin{aligned} \tilde{K} &= (0,1,0); & \tilde{K} &= (1,0,0); \\ \tilde{K} &= (0,\bar{1},0); & \tilde{K} &= (\bar{1},0,0) \end{aligned} \quad (3.8.23)$$

Она равна

$$\tilde{E}(p) = 1\frac{1}{4}. \quad (3.8.24)$$

Энергия (3.8.24) оказывается четырехкратно вырожденной.

Значения $\tilde{K} = (0,0,1)$; $\tilde{K} = (0,0,\bar{1})$ дают энергию

$$\tilde{E}(p) = 2\frac{1}{4}.$$

5. Состояния с векторами

$$\begin{aligned} \tilde{K} &= (1,0,1); & \tilde{K} &= (\bar{1},0,1); \\ \tilde{K} &= (0,1,1); & \tilde{K} &= (0,\bar{1},1) \end{aligned}$$

дают в точке Γ

$$\tilde{E}(p) = 2.$$

Такая процедура может быть продолжена и дальше.

Следующий шаг состоит в том, что нужно соединить энергии в точке Γ с соответствующими энергиями в точке X. Такую экстраполяцию можно делать только для энергий, отвечающих одинаковой симметрии. Для этого используются таблицы симметрии волновых функций. табл. 3.6.2 дает такую симметрию для точки Γ , а табл. 3.7.1 дает симметрию волновых функций в точке X. Из сопоставления таблиц видно, что волновые функции в точке X соответствуют части волновых функций в точке Γ . Соединить можно только энергию полос с совместной симметрией (имеющих одинаковые волновые функции) – энергию полосы с симметрией Γ_1 с энергией полосы с симметрией X_1 . Точка X_4' имеет общую симметрию с Γ_{15} , у них также

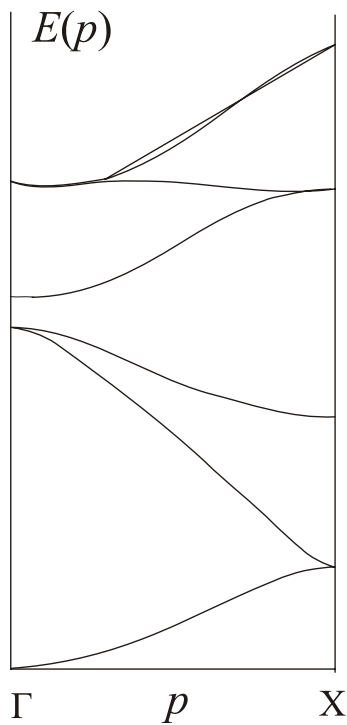


Рис. 3.8.4. Реальный зонный спектр германия, имеющего кубическую симметрию O_h

X_1 и X_4' , а в точке Γ появятся щели между линиями, соответствующими волновым функциям типа Γ_{12} , Γ_{15} и Γ_1 .

Вырождение, связанное с точечной симметрией кристалла Γ_{15} или Γ_{12} , при этом останется. В соответствии с такой картиной говорят о *случайном* вырождении, которое снимается наложением $U(\mathbf{r})$. Вырождение, связанное с точечной симметрией кристалла и остающееся при наложении $U(\mathbf{r})$ называется *существенным*. Совпадение энергий для состояний разной симметрии, например, X_1 и X_4' , является следствием использованной для расчета модели пустой решетки.

Сравнение зонного спектра на рис. 3.8.3 с реальным спектром Ge на рис. 3.8.4, показывает, что модель пустой решетки “схватывает” основные черты зонного спектра и позволяет найти степень вырождения уровней.

имеются одинаковые волновые функции. Такие условия совместности нужно учитывать для всех зон.

Полная картина энергетического спектра изображена на рис. 3.8.3. Цифры в скобках над каждой линией означают степень вырождения соответствующего уровня. Полученный спектр отличается высокой степенью вырождения уровней энергии. В точке Γ одинаковую энергию имеет шестикратно вырожденный уровень, относящийся к трем разным симметриям $2\Gamma_{12}$, $3\Gamma_{15}$ и Γ_1 . Аналогично, в точке X двукратно вырожденный уровень соответствует симметриям X_1 и X_4' .

Если включить слабый периодический потенциал $U(\mathbf{r})$, то зоны с разной симметрией расщепятся, и возникнет запрещенная зона. Щель появится в точке X между состояниями

4. МЕТОД ЭФФЕКТИВНОЙ МАССЫ

4.1. ПРИБЛИЖЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОЙ МАССЫ: СЛУЧАЙ НЕВЫРОЖДЕННЫХ ЗОН

Для полного определения энергетического спектра электрона в кристалле $E(\mathbf{p})$, вообще говоря, требуется численное решение уравнения Шредингера. Ситуация несколько упрощается в случае полупроводников, в которых концентрации носителей тока (электронов) невелики по сравнению с металлами. Эти электроны занимают энергетические уровни вблизи дна зоны проводимости или вблизи потолка валентной зоны. Зонную структуру полупроводника вблизи экстремума энергии в зоне Бриллюэна можно установить на основании соображений симметрии. Условие экстремума имеет вид:

$$\frac{\partial E_j(\mathbf{p})}{\partial \mathbf{p}} = 0. \quad (4.1.1)$$

Такой экстремум может иметь место в любой точке зоны Бриллюэна. Однако в известных случаях экстремум случается в таких точках \mathbf{p}_0 , где условие (4.1.1) совместимо с симметрией точки \mathbf{p}_0 .

Рассмотрим снова независящее от времени уравнение Шредингера для электрона в периодическом поле кристаллической решетки

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 + U(\mathbf{r}) \right] \varphi_{j\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = E_j(\mathbf{p}) \varphi_{j\mathbf{p}}(\mathbf{r}). \quad (4.1.2)$$

Подставим блоховскую волновую функцию $\varphi_{j\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} u_{j\mathbf{p}}(\mathbf{r})$ в уравнение (4.1.2). Дифференцирование этой функции в операторе кинетической энергии выполним с помощью следующего соотношения векторного анализа

$$\nabla^2 f(\mathbf{r})\chi(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r})\nabla^2\chi(\mathbf{r}) + \chi(\mathbf{r})\nabla^2 f(\mathbf{r}) + 2\nabla f(\mathbf{r})\nabla\chi(\mathbf{r}),$$

и получим:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 + U(\mathbf{r}) + \frac{p^2}{2m_0} - i \frac{\hbar}{m_0} (\mathbf{p} \cdot \nabla) \right] u_{j\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = E_j(\mathbf{p}) u_{j\mathbf{p}}(\mathbf{r}). \quad (4.1.3)$$

Пусть экстремум энергии имеет место в точке Γ ($\mathbf{p} = 0$) зоны Бриллюэна. Блоховская волновая функция $\phi_{j\mathbf{p}}(\mathbf{r})$ сводится в этой точке к модулирующей блоховской волновой функции $u_{j0}(\mathbf{r})$, которая удовлетворяет уравнению

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 + U(\mathbf{r}) \right] u_{j0}(\mathbf{r}) = E_j(0) u_{j0}(\mathbf{r}). \quad (4.1.4)$$

Уравнение (4.1.4) совпадает с уравнением (4.1.2). Волновые функции $u_{j0}(\mathbf{r})$ составляют полный ортонормированный набор функций, удовлетворяющих условию

$$\int u_{j'0}^*(\mathbf{r}) u_{j0}(\mathbf{r}) d^3r = \delta_{jj'}. \quad (4.1.5)$$

Будем рассматривать уравнение (4.1.4) для точки $\mathbf{p} = 0$ в качестве уравнения нулевого приближения, решение которого нам известно. Обозначим гамильтониан нулевого приближения как

$$\widehat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 + U(\mathbf{r}) \quad (4.1.6)$$

Сравнивая (4.1.4) с (4.1.3), выделим в (4.1.3) члены, зависящие от \mathbf{p} . Вблизи точки $\mathbf{p} = 0$ эти члены малы и могут рассматриваться в качестве малого возмущения \widehat{H}'

$$\widehat{H}' = \frac{p^2}{2m_0} - i \frac{\hbar}{m_0} (\mathbf{p} \cdot \nabla) \quad (4.1.7)$$

к гамильтониану уравнения (4.1.4).

Используя теорию стационарных возмущений из квантовой механики, найдем поправки к энергии $E_j(0)$ от гамильтониана (4.1.7), квадратичные по квазиимпульсу электрона \mathbf{p} .

В первом порядке теории возмущений поправка к энергии имеет вид:

$$E_j^{(1)}(\mathbf{p}) = \langle j0 | \widehat{H} | j0 \rangle = \int u_{j0}^*(\mathbf{r}) \left[\frac{p^2}{2m_0} - i \frac{\hbar}{m_0} (\mathbf{p} \cdot \nabla) \right] u_{j0}(\mathbf{r}) d^3r. \quad (4.1.8)$$

Запишем скалярное произведение во втором слагаемом (4.1.8) в виде $(\mathbf{p} \cdot \nabla) = p^\alpha \nabla^\alpha$, где по повторяющемуся значку $\alpha = x, y, z$ идет суммирование. Используя соотношение ортогональности (4.1.5), получим:

$$E_j^{(1)}(\mathbf{p}) = \frac{p^2}{2m_0} - i \frac{\hbar}{m_0} p^\alpha \langle j0 | \nabla^\alpha | j0 \rangle. \quad (4.1.9)$$

Для кубического кристалла, где имеется центр инверсии (*Ge, Si*), волновые функции $u_{j0}(\mathbf{r})$ являются либо четными, либо нечетными функциями. Подынтегральная функция оказывается нечетной, и второе слагаемое в (4.1.9) при этом обращается в нуль. Для кристалла без центра инверсии (*InSb, GaAs*) линейный по \mathbf{p} член в (4.1.9) сохраняется. Наличие такого слагаемого в энергии $E_j(\mathbf{p})$ означает, что экстремум энергии сдвинут из точки $\mathbf{p} = 0$ на величину этого линейного члена. Ниже мы будем рассматривать кристаллы кубической симметрии, в которых линейные по \mathbf{p} слагаемые обращаются в нуль. Для кубических кристаллов поправка первого порядка равна

$$E_j^{(1)}(p) = \frac{p^2}{2m_0}. \quad (4.1.10)$$

Имеется еще один вклад в энергию $E_j(\mathbf{p})$, который тоже квадратичен по \mathbf{p} . Это поправка к зоне с номером j , возникающая за счет учета возможных переходов во все другие зоны. Она получается во втором порядке теории возмущений:

$$E_j^{(2)}(\mathbf{p}) = \frac{\hbar^2}{m_0^2} \sum_{j' \neq j} \frac{|\langle j0 | (\mathbf{p} \cdot \nabla) | j'0 \rangle|^2}{E_j(0) - E_{j'}(0)}.$$

Полная энергия с точностью до p^2 запишется в виде

$$E_j(\mathbf{p}) = E_j(0) + \frac{p^2}{2m_0} + \frac{\hbar^2}{m_0^2} \sum_{j' \neq j} \frac{|\langle j0 | (\mathbf{p} \cdot \nabla) | j'0 \rangle|^2}{E_j(0) - E_{j'}(0)}. \quad (4.1.11)$$

Учитывая, что оператор ∇ не является самосопряженным и перестановка обкладок этого оператора приводит к перемене знака, запишем квадрат модуля матричного элемента в виде

$$\left| \langle j0 | (\mathbf{p} \cdot \nabla) | j'0 \rangle \right|^2 = -p^\alpha p^\beta \langle j0 | \nabla^\alpha | j'0 \rangle \langle j'0 | \nabla^\beta | j0 \rangle. \quad (4.1.12)$$

Здесь по повторяющимся значкам подразумевается суммирование. Подставляя (4.1.12) в (4.1.11), получим энергию в виде

$$E_j(p) = E_j(0) + \frac{1}{2} p^\alpha p^\beta (m^{-1})_{\alpha\beta}, \quad (4.1.13)$$

где

$$(m^{-1})_{\alpha\beta} = \frac{1}{m_0} \delta_{\alpha\beta} - \frac{2\hbar^2}{m_0^2} \sum_{j' \neq j} \frac{\langle j0 | \nabla^\alpha | j'0 \rangle \langle j'0 | \nabla^\beta | j0 \rangle}{E_j(0) - E_{j'}(0)}. \quad (4.1.14)$$

Соотношение (4.1.13) описывает параболическую зависимость энергии $E_j(\mathbf{p})$. Оно имеет размерность энергии. В правой части (4.1.13) стоит произведение векторов $p^\alpha p^\beta$. Коэффициентом пропорциональности между скаляром (энергия) и произведением компонент векторов $p^\alpha p^\beta$ согласно правилам векторной алгебры должен быть тензор второго ранга, имеющий размерность обратной массы. Этот коэффициент пропорциональности $(m^{-1})_{\alpha\beta}$ называется *тензором обратной эффективной массы*. Изоэнергетическая поверхность, соответствующая (4.1.13), является *эллипсоидом*.

Точка Γ обладает полной точечной симметрией кубического кристалла. В кубическом кристалле (*Ge*, *Si*) или в тетраэдрическом (*GaAs*) имеются три взаимно перпендикулярные оси четвертого порядка. Изоэнергетическая поверхность должна преобразовываться сама в себя в результате поворотов C_4 . Главные оси тензора второго ранга $(m^{-1})_{\alpha\beta}$ совпадают с тремя осями четвертого порядка. При такой симметрии все три главных значения матрицы $(m^{-1})_{\alpha\beta}$ равны друг другу

$$(m^{-1})_{11} = (m^{-1})_{22} = (m^{-1})_{33} = \frac{1}{m^*},$$

то есть тензор обратной эффективной массы сводится к скаляру

$$(m^{-1})_{\alpha\beta} = \frac{1}{m^*} \delta_{\alpha\beta}.$$

Обратная эффективная масса (4.1.14) принимает при этом вид

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{m_0} + \frac{2\hbar^2}{m_0^2} \sum_{j' \neq j} \frac{|\langle j0 | \nabla^\alpha | j'0 \rangle|^2}{E_j(0) - E_{j'}(0)}. \quad (4.1.15)$$

Зависимость энергии от квазиимпульса оказывается при этом параболической.

$$E_j(\mathbf{p}) = \frac{p^2}{2m^*}, \quad (4.1.16)$$

с эффективной массой (4.1.15), определяемой межзонными виртуальными переходами электронов. Наибольший вклад в m^* дает переход из зоны j в ближайшую к ней зону j' . Изоэнергетические поверхности $E_j(\mathbf{p}) = \text{const}$ для

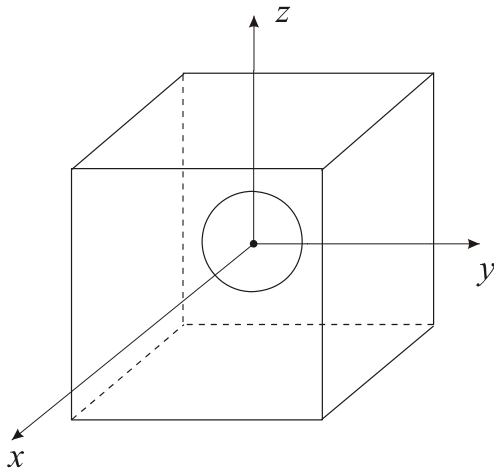


Рис. 4.1.1. Сферическая изоэнергетическая поверхность для полупроводника, имеющего минимум энергии в точке Γ зоны Бриллюэна (*GaAs*)

(4.1.16) имеют вид сфер. Зависимость энергии от квазиимпульса оказывается изотропной и параболической, см. рис. 4.1.1. Сферическая зависимость энергии E от \mathbf{p} обнаружена, например, в *GaAs*. Эффективная масса измерена, она оказалась равной $m^* = 0,066m_0$.

В некоторых материалах кубической симметрии, например в *Ge* или *Si*, экстремум энергии имеет место не в центре зоны Бриллюэна, а в некоторой другой точке \mathbf{p}_0 . Энергия электрона тогда принимает вид:

$$E(\mathbf{p}) = E(\mathbf{p}_0) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} (m^{-1})_{\alpha\beta} (p - p_0)^\alpha (p - p_0)^\beta. \quad (4.1.17)$$

Точечная симметрия точки \mathbf{p}_0 ниже симметрии точки Γ ($\mathbf{p} = 0$). Поверхности постоянной энергии (4.1.17) при этом не сферы, а эллипсоиды, симметрия которых определяется симметрией точки \mathbf{p}_0 .

Рассмотрим пример Ge, который имеет кубическую симметрию O_h . Экстремум энергии находится в точке \mathbf{p}_0 , расположенной на диагонали куба вблизи границы зоны Бриллюэна. Такая точка называется точкой L . Диагонали куба являются осями третьего порядка C_3 . Поэтому эллипсоиды оказываются эллипсоидами вращения относительно оси C_3 . Две другие главные оси эллипсоида можно выбрать в плоскости, перпендикулярной оси C_3 . Энергия электрона (4.1.17) оказывается при этом равной

$$E_j(\mathbf{p}) = \frac{(p^x - p_0^x)^2 + (p^y - p_0^y)^2}{2m_1} + \frac{(p^z - p_0^z)^2}{2m_2}. \quad (4.1.18)$$

В (4.1.18) учтено, что для эллипсоида вращения два главных значения матрицы (4.1.14) совпадают и равны m_1^{-1} , а третье оказывается другим – равным m_2^{-1} .

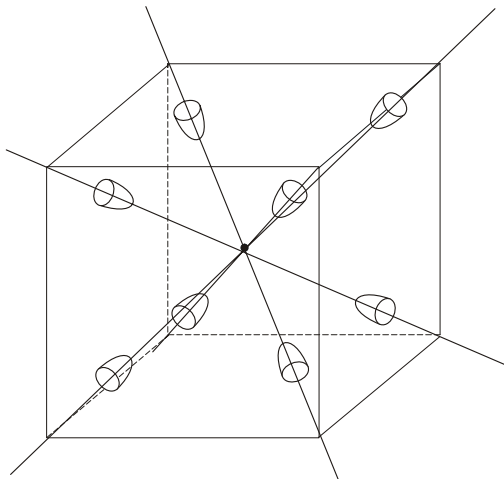


Рис. 4.1.2. Восемь эквивалентных эллипсоидов, составляющих изоэнергетическую поверхность для полупроводника с минимумом энергии в точке L зоны Бриллюэна (Ge)

В 1-ой зоне Бриллюэна Ge имеется восемь эквивалентных точек L -типа, имеющих одинаковую симметрию. Соответственно, должно быть восемь эквивалентных положений экстремумов в зоне Бриллюэна, см. рис. 4.1.2. Каждый эллипсоид имеет симметрию более низкую, чем симметрия куба, но совокупность восьми эллипсоидов дает полную симметрию O_h . Так как точки L расположены на границах зоны Бриллюэна, только половина каждого из восьми эллипсоидов

попадает внутрь первой зоны. Компоненты тензора эффективной массы для германия равны:

$$m_1 = m_2 = 0,082m_0; \quad m_3 = 1,59m_0. \quad (4.1.19)$$

Для случая Si , также имеющего симметрию куба O_h , экстремумы энергии расположены на оси C_4 , которая проходит через средние точки противоположных граней куба. Имеются три эквивалентных оси и шесть эквивалентных положений экстремумов в зоне Бриллюэна. Вблизи минимумов поверхность имеет форму эллипсоидов вращения. Каждый отдельный эллипсоид не имеет полной симметрии куба, но совокупность шести эллипсоидов уже обладает этой симметрией. Энергетический спектр электронов в Si изображен на рис. 4.1.3. Эффективные массы в кремнии равны:

$$m_1 = m_2 = 0,98m_0; \quad m_3 = 0,19m_0. \quad (4.1.20)$$

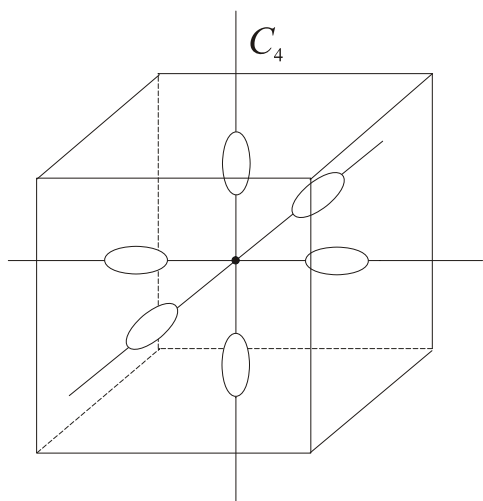


Рис. 4.1.3. Шесть эквивалентных эллипсоидов, составляющих изоэнергетическую поверхность для полупроводника с минимумом энергии в точке X зоны Бриллюэна

Полупроводники с зонной структурой такого типа часто называют *многодолинными полупроводниками*, а эллипсоиды вблизи экстремумов называются *долинами*.

Уравнение (4.1.15) позволяет выполнить оценку эффективной массы с помощью простых соображений размерности. Входящий в уравнение (4.1.15) матричный элемент имеет размерность

$$\left[\langle j0 | -i\hbar \nabla^\alpha | j'0 \rangle \right] = \left[\frac{\hbar}{a} \right], \quad \text{где } a -$$

постоянная решетки. Расстояние между энергетическими зонами,

стоящее в знаменателе, равно по порядку величины ширине запрещенной зоны: $E(0) - E_{j'}(0) \approx E_g$. Подставляя эти оценки в (4.1.15), получим:

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{m_0} + \frac{\hbar^2}{m_0^2 E_g a^2}, \quad \text{или} \quad \frac{m_0}{m^*} = 1 + \frac{\hbar^2}{a^2 m_0 E_g}.$$

Из этого соотношения видна зависимость эффективной массы m^* от постоянной решетки a и от ширины запрещенной зоны E_g . Множитель

$\frac{\hbar^2}{a^2 m_0}$ имеет размерность энергии.

Малый параметр использованной нами теории возмущений имеет вид отношения средней энергии электрона к ширине запрещенной зоны:

$$\frac{\langle E_j(\mathbf{p}) \rangle}{E_g} \ll 1. \quad (4.1.21)$$

Для невырожденного электронного газа средняя энергия электрона имеет порядок величины $\langle E_j(\mathbf{p}) \rangle = T$. Для вырожденного электронного газа $\langle E_j(\mathbf{p}) \rangle = E_F$. Из (4.1.21) следует, что приближение эффективной массы хорошо описывает электроны вблизи минимумов энергии. Именно такова ситуация в полупроводниках, где метод эффективной массы является основным методом построения энергетического спектра электронов.

4.2. МЕТОД ЭФФЕКТИВНОЙ МАССЫ ДЛЯ ВЫРОЖДЕННЫХ ЗОН

Экспериментальные исследования совместно с теоретическими расчетами показывают, что валентные зоны наиболее важных полупроводников, таких как Ge , Si , A^3B^5 , вырождены в центре первой зоны Бриллюэна, то есть в точке Γ . Вычисление эффективной массы требует в этом случае использования теории возмущений для вырожденного уровня.

Исходное уравнение Шредингера при этом остается прежним уравнением (4.1.3). Для дальнейших преобразований его удобно записать в виде:

$$\left[\widehat{H}_0 + \widehat{H}' \right] u_{j\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = E_j(\mathbf{p}) u_{j\mathbf{p}}(\mathbf{r}). \quad (4.2.1)$$

Гамильтонианы \widehat{H}_0 и \widehat{H}' здесь определены формулами (4.1.6) и (4.1.7), соответственно.

Пусть в нулевом приближении в точке Γ ($\mathbf{p} = 0$) имеется вырожденная валентная зона E_0 с кратностью вырождения s . Уравнения Шредингера нулевого приближения для вырожденных зон имеют вид

$$\widehat{H}^{(0)} u_{s0}(\mathbf{r}) = E_0 u_{s0}(\mathbf{r}), \quad (4.2.2)$$

и для всех прочих невырожденных зон, пронумерованных индексом j ,

$$\widehat{H}^{(0)} u_{j0}(\mathbf{r}) = E_{j0} u_{j0}(\mathbf{r}). \quad (4.2.3)$$

Мы ищем квадратичную по квазиимпульсу поправку к энергии E_0 от гамильтониана \widehat{H}' из (4.1.7). Согласно правилам теории возмущений для вырожденного уровня, волновую функцию нулевого приближения следует записать в виде разложения по волновым функциям для точки Γ :

$$u_0 = \sum_s c_s u_{s0} + \sum_j b_j u_{j0}, \quad (4.2.4)$$

где c_s – коэффициенты разложения для вырожденного уровня, а b_j – коэффициенты разложения для всех невырожденных уровней. Подставляя волновую функцию (4.2.4) в уравнение Шредингера (4.2.1), домножая его на волновую функцию u_{s0}^* и интегрируя по всему пространству, получим с учетом уравнений нулевого приближения (4.2.2) и (4.2.3):

$$E_0 c_s + \sum_{s'} \langle s | \widehat{H}' | s' \rangle c_{s'} + \sum_j \langle s | \widehat{H}' | j \rangle b_j = E_0(\mathbf{p}) c_s. \quad (4.2.5)$$

Аналогично, умножением уравнения (4.2.1) на u_{j0}^* и интегрированием по всему пространству, получим второе уравнение

$$E_{j0} b_j + \sum_s \langle j | \widehat{H}' | s \rangle c_s + \sum_{j'} \langle j | \widehat{H}' | j' \rangle b_{j'} = E_0(\mathbf{p}) b_j. \quad (4.2.6)$$

Уравнения (4.2.5) и (4.2.6) являются линейной системой уравнений для определения коэффициентов c_s и b_j . При реализации процедуры последовательных приближений матричные элементы по волновым

функциям невырожденных уровней $\langle j|\widehat{H}'|j'\rangle$ в каждом следующем приближении приобретают знаменатель $\frac{1}{E_{j0}-E_{j'0}} \approx \frac{1}{E_g}$. В то же время, матричные элементы по волновым функциям вырожденного уровня $\langle s'|\widehat{H}'|s\rangle$ знаменателя такого типа не приобретают. Поэтому в уравнении (4.2.6) можно пренебречь членом с $\langle j|\widehat{H}'|j'\rangle$ по малому параметру метода эффективной массы $\frac{\langle E_j(\mathbf{p})\rangle}{E_g} \ll 1$. Тогда из уравнения (4.2.6) можно найти коэффициенты b_j :

$$b_j = -\frac{\sum_{s'} \langle j|\widehat{H}'|s'\rangle c_{s'}}{E_j(0) - E_0(\mathbf{p})}. \quad (4.2.7)$$

Подставляя выражение (4.2.7) в (4.2.5), имеем:

$$\sum_{s'} \left\{ (E_0 - E_0(\mathbf{p})) \delta_{ss'} + \left[\langle s|\widehat{H}'|s'\rangle - \sum_j \frac{\langle s|\widehat{H}'|j\rangle \langle j|\widehat{H}'|s'\rangle}{E_{j0} - E_0(\mathbf{p})} \right] \right\} c_{s'} = 0. \quad (4.2.8)$$

Система уравнений (4.2.5), (4.2.6) имеет решение, если определитель системы (4.2.8) равен нулю, то есть

$$\left\| (E_0 - E_0(\mathbf{p})) \delta_{ss'} + \left[\langle s|\widehat{H}'|s'\rangle - \sum_j \frac{\langle s|\widehat{H}'|j\rangle \langle j|\widehat{H}'|s'\rangle}{E_{j0} - E_0(\mathbf{p})} \right] \right\| = 0. \quad (4.2.9)$$

Уравнение (4.2.9) – это характеристическое алгебраическое уравнение для определения энергии $E_0(\mathbf{p})$ в квадратичном по \mathbf{p} приближении. Входящий в это уравнение матричный элемент $\langle s|\widehat{H}'|s'\rangle$ имеет вид:

$$\langle s|\widehat{H}'|s'\rangle = \frac{p^2}{2m_0} \delta_{ss'} - i \frac{\hbar}{m_0} p^\alpha \langle s|\nabla^\alpha|s'\rangle \quad (4.2.10)$$

Наше рассмотрение по-прежнему относится к кристаллу кубической симметрии, имеющему центр инверсии. Для такого кристалла волновые функции u_{s0} и $u_{s'0}$, по которым вычисляется этот матричный элемент,

относятся к вырожденному уровню и обладают одинаковой четностью. В силу нечетности подынтегральной функции матричный элемент $\langle s | \nabla^\alpha | s' \rangle$ во втором слагаемом (4.2.10) обращается в нуль. Определитель (4.2.9) приобретает вид:

$$\left\| \left(E_0 - E_0(\mathbf{p}) + \frac{p^2}{2m_0} \right) \delta_{ss'} - \frac{\hbar^2}{m_0^2} p^\alpha p^\beta \sum_j \frac{\langle s | \nabla^\alpha | j \rangle \langle j | \nabla^\beta | s' \rangle}{E_{j0} - E_0(\mathbf{p})} \right\| = 0. \quad (4.2.11)$$

Удобно ввести в это уравнение матрицу $D_{ss'}^{\alpha\beta}$ следующим образом:

$$D_{ss'}^{\alpha\beta} \equiv \frac{\hbar^2}{m_0^2} \sum_j \frac{\langle s | \nabla^\alpha | j \rangle \langle j | \nabla^\beta | s' \rangle}{E_{j0} - E_0(\mathbf{p})}. \quad (4.2.12)$$

Матрица $D_{ss'}^{\alpha\beta}$ является тензором второго ранга по значкам $\alpha, \beta = x, y, z$, имеющим размерность обратной массы. Определитель (4.2.11) запишется через $D_{ss'}^{\alpha\beta}$ в виде

$$\left\| \left(E_0 - E_0(\mathbf{p}) + \frac{p^2}{2m_0} \right) \delta_{ss'} - p^\alpha p^\beta D_{ss'}^{\alpha\beta} \right\| = 0. \quad (4.2.13)$$

Размерность определителя в (4.2.13) равна $(s \times s)$, то есть определяется степенью вырождения уровня с энергией E_0 .

Найдем явный вид матрицы $D_{ss'}^{\alpha\beta}$ для случая трехкратно вырожденной валентной зоны Ge , обладающей симметрией $\Gamma_{25'}$. В табл. 3.6.3. приведены угловые зависимости волновых функций зоны, имеющей симметрию $\Gamma_{25'}$. Этот уровень трехкратно вырожден, а три волновые функции нумеруются индексом $s = 1, 2, 3$ и имеют симметрию тензора второго ранга:

$$\begin{aligned} u_1^{(0)} &= [yz], \\ u_2^{(0)} &= [zx], \\ u_3^{(0)} &= [xy]. \end{aligned} \quad (4.2.14)$$

С помощью этих волновых функций найдем отличные от нуля матричные элементы, входящие в $D_{ss'}^{\alpha\beta}$ из выражения (4.2.12).

Преобразуем матрицу (4.2.12) к виду, удобному для применения соображений симметрии. Учтем, что стоящая в знаменателе (4.2.12) разность энергий является скаляром, который не меняется при преобразованиях симметрии кристалла. Заменяем разность $E_{j0} - E_0(\mathbf{p})$ на E_g . Преобразованиям симметрии в $D_{ss'}^{\alpha\beta}$ подвергаются операторы ∇^α и ∇^β . Удобно сделать свертку матричных элементов следующим образом:

$$\sum_j \langle s | \nabla^\alpha | j \rangle \langle j | \nabla^\beta | s' \rangle = \langle s | \nabla^\alpha \nabla^\beta | s' \rangle, \quad (4.2.15)$$

и записать $D_{\alpha\beta}^{ss'}$ в форме, удобной для применения операций симметрии:

$$D_{\alpha\beta}^{ss'} \cong \frac{\hbar^2}{m_0^2 E_g} \sum_j \langle s | \nabla^\alpha \nabla^\beta | s' \rangle.$$

Рассмотрим диагональную матрицу $D_{\alpha\beta}^{11}$, соответствующую значениям $s = s' = 1$ и подставим в матричный элемент первую функцию из (4.2.14):

$$D_{11}^{\alpha\beta} \cong \frac{\hbar^2}{m_0^2 E_g} \sum_j \langle [yz] | \nabla^\alpha \nabla^\beta | [yz] \rangle.$$

Покажем, что при $\alpha \neq \beta$ элемент $D_{ss'}^{\alpha\beta}$ равен нулю. Возьмем, например, $\alpha = x$ и $\beta = z$. Тогда

$$D_{11}^{xz} \cong \frac{\hbar^2}{m_0^2 E_g} \sum_j \langle [yz] | \nabla^x \nabla^z | [yz] \rangle. \quad (4.2.16)$$

Применим к D_{11}^{xz} каждую из операций симметрии \tilde{S} кубического кристалла. Возьмем, например, преобразование $\tilde{S}(x, \bar{y}, \bar{z})$, переводящее $(x, y, z) \rightarrow (x, -y, -z)$. Производя такое преобразование в подынтегральной функции (4.2.16) видим, что

$$\tilde{S}(x, \bar{y}, \bar{z}) \langle [yz] | \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial}{\partial z} | [yz] \rangle = - \langle [yz] | \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial}{\partial z} | [yz] \rangle,$$

то есть эта компонента матрицы D_{11}^{xz} меняет знак при применении операции симметрии $\tilde{S}(x, \bar{y}, \bar{z})$. С другой стороны, матрица D_{xz}^{11} должна оставаться неизменной при применении операций симметрии, так как она определяет энергию системы. Отсюда следует, что

$$\left\langle [yz] \left| \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial}{\partial z} \right| [yz] \right\rangle = 0,$$

и, следовательно, матричный элемент D_{11}^{xz} равен нулю. Таким же образом можно показать, что $D_{11}^{yz} = D_{11}^{xy} = 0$. Мы доказали, что матрица $D_{11}^{\alpha\beta}$ имеет только диагональные матричные элементы с $\alpha = \beta$:

$$D_{11}^{\alpha\beta} = D_{11}^{\alpha\alpha} \delta_{\alpha\beta}. \quad (4.2.17)$$

Из структуры подынтегрального выражения в (4.2.16) следует, что в $D_{11}^{\alpha\alpha}$ возможны два разных типа матричных элементов. Имеются матричные элементы, в которых $\alpha = y$ или $\alpha = z$ фигурирует в волновой функции $[yz]$. Обозначим такие элементы D_{11}^{yy} и D_{11}^{zz} через M :

$$\frac{\hbar^2}{m_0^2} \frac{1}{E_g} \left\langle [yz] \left| \nabla^y \nabla^y \right| [yz] \right\rangle = \frac{\hbar^2}{m_0^2} \frac{1}{E_g} \left\langle [yz] \left| \nabla^z \nabla^z \right| [yz] \right\rangle = M. \quad (4.2.18)$$

Во-вторых, имеются матричные элементы, в которых $\alpha = x$, при этом x не стоит в волновой функции $[yz]$. Обозначим такой элемент матрицы D_{11}^{xx} через L :

$$\frac{\hbar^2}{m_0^2} \frac{1}{E_g} \left\langle [yz] \left| \nabla^x \nabla^x \right| [yz] \right\rangle = L. \quad (4.2.19)$$

Всю информацию о $D_{11}^{\alpha\alpha}$ можно собрать из (4.2.17), (4.2.18) и (4.2.19) и ее объединить в следующем выражении:

$$D_{11}^{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} \left[L \delta_{\alpha x} + M (\delta_{\alpha y} + \delta_{\alpha z}) \right]. \quad (4.2.20)$$

Другие диагональные матричные элементы с $s = s' = 2$ и $s = s' = 3$ можно исследовать при помощи симметрии аналогичным образом. Они равны, соответственно,

$$D_{22}^{\alpha\beta} = \langle [zx] | \nabla^\alpha \nabla^\beta | [zx] \rangle = \delta_{\alpha\beta} [L\delta_{\alpha y} + M(\delta_{\alpha x} + \delta_{\alpha z})] \quad (4.2.21)$$

и

$$D_{33}^{\alpha\beta} = \langle [xy] | \nabla^\alpha \nabla^\beta | [xy] \rangle = \delta_{\alpha\beta} [L\delta_{\alpha z} + M(\delta_{\alpha x} + \delta_{\alpha y})]. \quad (4.2.22)$$

Рассмотрим теперь недиагональный матричный элемент с $s = 1$ и $s' = 2$. Используя первую и вторую волновые функции из (4.2.14), получим:

$$D_{12}^{\alpha\beta} = \frac{\hbar^2}{m_0^2} \frac{1}{E_g} \langle [yz] | \nabla^\alpha \nabla^\beta | [zx] \rangle. \quad (4.2.23)$$

Применяя операции симметрии \tilde{S} кубического кристалла к подынтегральному выражению в (4.2.23), увидим, что матричный элемент не меняет знак при преобразованиях симметрии кристалла только если $\alpha = x$ и $\beta = y$. Обозначим этот матричный элемент через N . Тогда

$$D_{12}^{\alpha\beta} = \frac{\hbar^2}{m_0^2} \frac{1}{E_g} \langle [yz] | \nabla^x \nabla^y | [zx] \rangle = N \delta_{\alpha x} \delta_{\beta y}. \quad (4.2.24)$$

Аналогично записываются и другие недиагональные матричные элементы:

$$D_{12}^{\alpha\beta} = D_{21}^{\alpha\beta}, \quad D_{13}^{\alpha\beta} = D_{31}^{\alpha\beta}, \quad D_{23}^{\alpha\beta} = D_{32}^{\alpha\beta}.$$

Теперь удобно выписать полную энергию $p^\alpha p^\beta D_{ss'}^{\alpha\beta}$, входящую в характеристическое уравнение (4.2.13), которое в случае трехкратного вырождения является матрицей (3×3) . Выполняя суммирование по повторяющимся значкам α, β , получим:

$$p^\alpha p^\beta D_{ss'}^{\alpha\beta} = \begin{vmatrix} M(p_y^2 + p_z^2) + Lp_x^2 & Np_x p_y & Np_x p_z \\ Np_y p_x & M(p_x^2 + p_z^2) + Lp_y^2 & Np_y p_z \\ Np_x p_z & Np_y p_z & M(p_x^2 + p_y^2) + Lp_z^2 \end{vmatrix}. \quad (4.2.25)$$

Подстановка (4.2.25) в (4.2.13) дает характеристическое уравнение для определения энергии трехкратно вырожденной зоны кристалла *Ge* вблизи точки Γ зоны Бриллюэна.

Рассмотрение можно несколько упростить, если искать энергию для некоторых направлений высокой симметрии. Найдем зависимость энергии

$E_0(\mathbf{p})$ для направления \mathbf{p} , параллельного $[100]$ в кубическом кристалле. Для этого направления компоненты квазиимпульса \mathbf{p} равны $p_y = p_z = 0$ и $p_x = p$. В этом случае матрица (4.2.25) упрощается, и характеристическое уравнение принимает вид:

$$\begin{vmatrix} Lp^2 - E & 0 & 0 \\ 0 & Mp^2 - E & 0 \\ 0 & 0 & Mp^2 - E \end{vmatrix} = 0, \quad (4.2.26)$$

где $E = E_0(\mathbf{p}) - \frac{p^2}{2m_0}$. Раскрывая определитель, получим:

$$(Lp^2 - E)(Mp^2 - E)^2 = 0. \quad (4.2.27)$$

Три решения уравнения (4.2.27) имеют вид:

$$E_{1,2} = Mp^2; \quad E_3 = Lp^2. \quad (4.2.28)$$

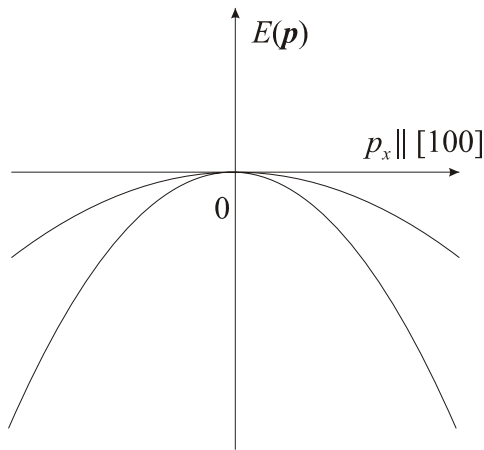


Рис. 4.2.1. Зависимость энергии от квазиимпульса, направленного по оси симметрии, для случая трехкратно вырожденной валентной зоны (*GaAs*, *Ge*, *Si*)

Уровень энергии, соответствующий решению $E_1 = E_2$ двукратно вырожден, а энергия E_3 отличается от них, так как $M \neq L$. Зависимость энергии от квазиимпульса p_x имеет вид, качественно изображенный на рис. 4.2.1. Матричные элементы M и L играют здесь роль компонент тензора обратной эффективной массы.

Рассмотрим теперь решения уравнения (4.2.13) с $s = 1, 2, 3$ для направления \mathbf{p} вдоль $[110]$. Это направление диагонали квадрата, для

которого $p_x = p_y \equiv \frac{p}{\sqrt{2}}$ и $p_z = 0$. Характеристическое уравнение (4.2.13)

с учетом (4.2.25) принимает в этом случае следующий вид:

$$\begin{vmatrix} Mp_y^2 + Lp_x^2 - E & Np_x p_y & 0 \\ Np_x p_y & Mp_x^2 + Lp_y^2 - E & 0 \\ 0 & 0 & M(p_x^2 + p_y^2) - E \end{vmatrix} = 0. \quad (4.2.29)$$

Раскрывая этот определитель, получим два уравнения для определения энергии E :

$$Mp^2 - E = 0;$$

$$\left[(M + L) \frac{p^2}{2} - E \right]^2 - \left(N \frac{p^2}{2} \right)^2 = 0$$

Энергия E принимает значения

$$\begin{aligned} E_1 &= Mp^2 \\ E_{2,3} &= (M + L \pm N) \frac{p^2}{2} \end{aligned} \quad (4.2.30)$$

В направлении $[110]$ все три энергетические зоны оказываются невырожденными. Качественная зависимость E от \mathbf{p} приведена на рис. 4.2.2.

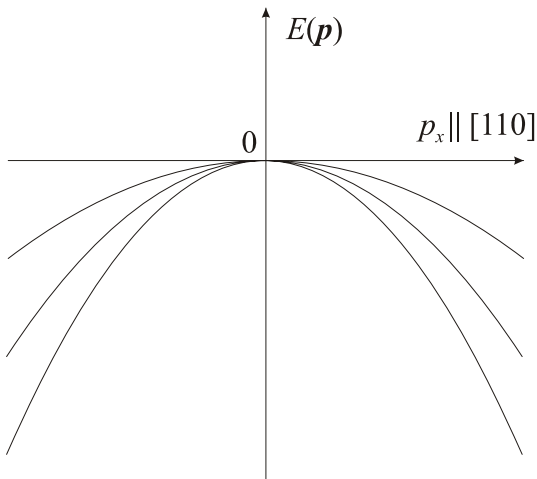


Рис. 4.2.2. Зависимость энергии от квазиимпульса, направленного по $[110]$, для случая трехкратно вырожденной валентной зоны ($GaAs$, Ge , Si)

Качественная зависимость E от \mathbf{p} приведена на рис. 4.2.2.

Комбинации матричных элементов M и L здесь также играют роль компонент тензора обратной эффективной массы. Величины N , M и L обычно не вычисляются, а остаются параметрами теории, подлежащими определению из сравнения полученных зависимостей (4.2.28) и (4.2.30) с экспериментальными данными. Одним из самых надежных методов определения параметров N , M и L является метод циклотронного резонанса.

4.3. УЧЕТ СПИН–ОРБИТАЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Полученная в § 4.2 структура вырожденной зоны все еще не отражает реальной зонной структуры полупроводника. Дело в том, что в формировании зонного спектра полупроводников существенную роль играет полный момент импульса электрона в атоме $\hat{\mathbf{J}}$, состоящий из орбитального момента $\hat{\mathbf{L}}$ и спинового момента $\hat{\mathbf{S}}$. Орбитальное движение электрона в атоме создает магнитное поле, которое, в свою очередь, действует на магнитный момент, соответствующий спину электрона $\hat{\mathbf{S}}$. Такое взаимное влияние носит в квантовой механике название *спин–орбитального взаимодействия*. Вообще говоря, спин–орбитальное взаимодействие имеет релятивистскую природу, и поэтому его вклад мал как отношение $\left(\frac{v}{c}\right)^2$.

Однако при рассмотрении вырожденных зон это взаимодействие может привести к расщеплению этих зон, то есть к качественному изменению зонной структуры.

Электрон в кристалле движется в электрическом поле \mathbf{E} , создаваемом периодическим потенциалом кристаллической решетки U :

$$\mathbf{E} = -\frac{1}{(-e)}\nabla U. \quad (4.3.1)$$

Здесь отрицательная величина заряда электрона учтена в явном виде и e – величина положительная.

В системе координат, связанной с движущимся электроном, возникает магнитное поле

$$\mathbf{B} = \frac{1}{c}[\mathbf{E} \times \mathbf{v}], \quad (4.3.2)$$

где \mathbf{v} – скорость электрона. Это магнитное поле действует на магнитный момент электрона \mathbf{M} , который связан со спином электрона $\hat{\mathbf{S}}$ следующим соотношением:

$$\mathbf{M} = \frac{(-e)\hbar}{m_0 c} \hat{\mathbf{S}},$$

где $\gamma = \frac{(-e)\hbar}{m_0c}$ – гиромагнитное отношение для спина.

Потенциальная энергия магнитного момента электрона \mathbf{M} в магнитном поле \mathbf{B} равна

$$U_M = -\mathbf{B} \cdot \mathbf{M}. \quad (4.3.3)$$

Если $\mathbf{B} = (0, 0, B)$ направлено по оси z , то потенциальная энергия равна

$$U_M = -B_z M_z. \quad (4.3.4)$$

В квантовой механике показано, что z -компонента спина электрона \hat{S} квантована согласно правилу

$$S_z = \pm \frac{\hbar}{2}. \quad (4.3.5)$$

Соответствующая z -проекция магнитного момента на ось z равна

$$M_z = \pm \frac{(-e)\hbar}{m_0c} S_z. \quad (4.3.6)$$

В теории релятивистского электрона Паули показано, что спин удобно описывать матрицами Паули $\hat{\sigma}$, которые связаны со спиновым моментом \hat{S} следующим образом:

$$\hat{S} = \frac{\hbar}{2} \hat{\sigma}, \quad (4.3.7)$$

где векторный оператор $\hat{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$ имеет матричные составляющие

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}; \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}; \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Эти матрицы действуют на спиновые волновые функции,

$$\uparrow = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}; \downarrow = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (4.3.8)$$

соответствующие двум возможным значениям проекции спина. Действие матриц Паули (4.3.7) на волновые функции (4.3.8) определяется стандартными правилами матричного умножения:

$$\begin{aligned}
\hat{\sigma}_x \uparrow &= \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \downarrow \\
\hat{\sigma}_y \uparrow &= \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = i \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = i \downarrow . \\
\hat{\sigma}_z \uparrow &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \uparrow
\end{aligned} \tag{4.3.9}$$

Из (4.3.9) следует, что $\hat{\sigma}_x$ и $\hat{\sigma}_y$ осуществляют переворот спина, а матрица $\hat{\sigma}_z$ оставляет спин неизменным. Магнитный момент \mathbf{M} записывается через матрицы Паули следующим образом:

$$\mathbf{M} = -\frac{e\hbar}{2m_0c} \hat{\boldsymbol{\sigma}}.$$

Подставляя \mathbf{M} в потенциальную энергию (4.3.3) и используя (4.3.1) и (4.3.2), получим спин–орбитальное взаимодействие в виде

$$\hat{H}_{c.o.} = \frac{\hbar}{2m_0^2c^2} \hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot [\nabla U(\mathbf{r}) \times (-i\hbar\nabla)]. \tag{4.3.10}$$

Полуклассический способ получения спин–орбитального взаимодействия привел к тому, что оно получилось в два раза больше того, которое получается в точной теории Дирака релятивистского электрона. Ниже мы введем поправочный множитель 1/2 в (4.3.10).

Стационарное уравнение Шредингера с учетом спин–орбитального взаимодействия имеет вид:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 + U(\mathbf{r}) + \frac{\hbar}{4m_0^2c^2} \left(\hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot [\nabla U(\mathbf{r}) \times (-i\hbar\nabla)] \right) \right\} \varphi(\mathbf{r}) = E\varphi(\mathbf{r}). \tag{4.3.11}$$

Подставляя сюда блоховскую волновую функцию (1.3.20), получим:

$$\begin{aligned}
&\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 + U(\mathbf{r}) + \frac{p^2}{2m_0} - i\frac{\hbar}{m_0} (\mathbf{p} \cdot \nabla) + \frac{\hbar}{4m_0^2c^2} \left(\hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot [\nabla U(\mathbf{r}) \times \mathbf{p}] \right) + \right. \\
&\left. + \frac{\hbar}{4m_0^2c^2} \left(\hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot [\nabla U(\mathbf{r}) \times (-i\hbar\nabla)] \right) \right\} u_{j0}(\mathbf{r}) = Eu_{j0}(\mathbf{r})
\end{aligned} \tag{4.3.12}$$

Здесь последние два члена в гамильтониане являются спин–орбитальным взаимодействием. Покажем, что первый член в спин–орбитальном взаимодействии много меньше второго. Порядковая оценка второго члена может быть получена из среднего по блоховским волновым функциям значения оператора импульса, которое определяется значением квазиимпульса на границе зоны Бриллюэна:

$$\int d^3r u_{j0}^* (-i\hbar\nabla) u_{j0} \approx \frac{\pi}{a}.$$

Порядковая оценка такого же типа для первого члена дает квазиимпульс электрона вблизи дна зоны проводимости:

$$\int d^3r u_{j0}^* \mathbf{p} u_{j0} \approx \mathbf{p}.$$

Отношение этих матричных элементов оказывается малым по параметру (4.1.20), который используется в методе эффективной массы. Ниже мы пренебрежем первым малым вкладом по сравнению со вторым.

Вернемся теперь к получению зонного спектра германия, имеющего валентную зону с симметрией Γ'_{25} . С учетом спина три волновые функции (4.2.13), соответствующие трехкратно вырожденной валентной зоне германия, должны быть заменены волновыми функциями, учитывающими спин электрона. Этих функций шесть, в соответствии с двумя возможными значениями спина:

$$\begin{aligned} u_1^{(0)} &= [yz] \uparrow & u_4^{(0)} &= [yz] \downarrow \\ u_2^{(0)} &= [zx] \uparrow & u_5^{(0)} &= [zx] \downarrow \\ u_3^{(0)} &= [xy] \uparrow & u_6^{(0)} &= [xy] \downarrow \end{aligned} \quad (4.3.13)$$

Волновую функцию электрона в нулевом приближении следует представить в виде линейной комбинации шести функций (4.3.13). Соответствующее характеристическое уравнение для определения энергии шестикратно вырожденной в точке Γ зоны содержит определитель (6×6) , состоящий из 36 элементов. Весь анализ зонной картины схож с тем, который был выполнен в § 4.2 без учета спин–орбитального взаимодействия. Новыми оказываются матричные элементы спин–орбитального взаимодействия. Запишем входящее

в $\widehat{H}_{c.o.}$ скалярно–векторное произведение в компонентах и получим:

$$\begin{aligned} \langle i | \widehat{H}_{c.o.} | f \rangle = \int u_i^* \left[\left(\frac{\partial U}{\partial y} \frac{\partial}{\partial z} - \frac{\partial U}{\partial z} \frac{\partial}{\partial y} \right) \widehat{\sigma}_x + \left(\frac{\partial U}{\partial z} \frac{\partial}{\partial x} - \frac{\partial U}{\partial x} \frac{\partial}{\partial z} \right) \widehat{\sigma}_y + \right. \\ \left. + \left(\frac{\partial U}{\partial x} \frac{\partial}{\partial y} - \frac{\partial U}{\partial y} \frac{\partial}{\partial x} \right) \widehat{\sigma}_z \right] u_f d^3r \end{aligned} \quad (4.3.14)$$

Используя таблицу операций симметрии кубического кристалла, выполним анализ симметрии входящих в характеристическое уравнение матричных элементов. Рассмотрим для примера матричный элемент $\langle 1 | \widehat{H}_{c.o.} | 6 \rangle$, соответствующий второму слагаемому в (4.3.14):

$$\langle 1 | \widehat{H}_{c.o.} | 6 \rangle \cong \langle [yz] \uparrow \left| \left(\frac{\partial U}{\partial z} \frac{\partial}{\partial x} - \frac{\partial U}{\partial x} \frac{\partial}{\partial z} \right) \widehat{\sigma}_y \right| [xy] \downarrow \rangle.$$

Рассмотрим действие оператора $\widehat{\sigma}_y$ на волновую функцию $[xy] \downarrow$. Оператор $\widehat{\sigma}_y$ действует только на спиновый множитель \downarrow по правилу (4.3.9), то есть $\widehat{\sigma}_y$ переворачивает спин. Нормировка спиновых волновых функций дает $\langle \uparrow | \uparrow \rangle = 1$. Анализ координатной части матричного элемента выполняется также, как и в предыдущем параграфе. Этот анализ показывает, что матричный элемент $\langle 1 | \widehat{H}_{c.o.} | 6 \rangle$ отличен от нуля. Его стандартное обозначение Δ :

$$\langle 1 | \widehat{H}_{c.o.} | 6 \rangle \cong \langle [yz] \left| \left(\frac{\partial U}{\partial z} \frac{\partial}{\partial x} - \frac{\partial U}{\partial x} \frac{\partial}{\partial z} \right) \right| [xy] \rangle \equiv \Delta. \quad (4.3.15)$$

Матричный элемент другого типа $\langle 1 | \widehat{H}_{c.o.} | 3 \rangle$ равен

$$\langle 1 | \widehat{H}_{c.o.} | 3 \rangle \cong \langle [yz] \uparrow \left| \left(\frac{\partial U}{\partial z} \frac{\partial}{\partial x} - \frac{\partial U}{\partial x} \frac{\partial}{\partial z} \right) \widehat{\sigma}_y \right| [xy] \uparrow \rangle.$$

В этом матричном элементе в результате действия $\widehat{\sigma}_y \uparrow = i \downarrow$ возникает соотношение ортогональности спиновых волновых функций вида $\langle \uparrow | \downarrow \rangle = 0$.

Этот матричный элемент равен нулю.

Из 36 матричных элементов оператора $\widehat{H}_{c.o.}$ отличными от нуля оказываются только 12:

$$H_{12} = H_{21}; H_{43} = H_{34}; H_{53} = H_{35};$$

$$H_{45} = H_{54}; H_{16} = H_{61}; H_{62} = H_{26}.$$

Последовательная реализация метода приводит к выводу о том, что две из шести вырожденных зон отщепляются вниз по энергии на величину Δ .

Причина такого отщепления зон понятна из генезиса зонной структуры, начинающегося с классификации уровней энергии атомов, составляющих кристалл. Так, например, валентная зона *Ge* возникает из p -состояния валентных электронов атома *Ge*. В p -состоянии с квантовыми числами $l = 1$, $s = 1/2$ оператор полного момента импульса электрона $\widehat{\mathbf{J}} = \widehat{\mathbf{L}} + \widehat{\mathbf{S}}$ имеет собственные значения $J = 1/2; 3/2$.

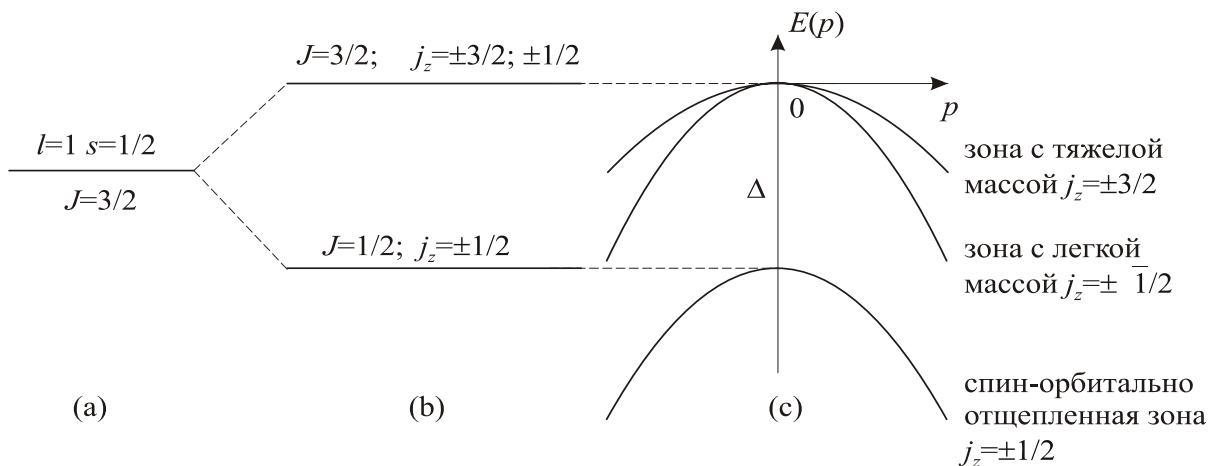


Рис. 4.3.1. Генезис зонной структуры типичного полупроводника кубической (*Ge*, *Si*) или тетраэдрической (*GaAs*) симметрии.

(а) Уровень энергии атома с полным моментом импульса $J = 3/2$.

(б) Расщепление уровня атома с $J = 3/2$ при учете спин-орбитального взаимодействия

(в) Структура валентной зоны при учете спин-орбитального взаимодействия. Показана нижняя спин-орбитально отщепленная зона, отстоящая от потолка валентной зоны на величину Δ

Соответствующий уровень энергии атома вырожден, см. рис. 4.3.1а. При учете спин–орбитального взаимодействия в атоме этот уровень энергии атома расщепляется на два уровня, находящихся на расстоянии Δ друг от друга, см. рис. 4.3.1b. Верхний из этих уровней соответствует моменту импульса $\hat{\mathbf{J}} = 3/2$. Составляющая по оси z этого момента импульса равна $J_z = \pm 3/2; \pm 1/2$; Этот уровень остается двукратно вырожденным. Нижний уровень атома имеет момент $\hat{\mathbf{J}} = 1/2$, а z -компонента равна $J_z = \pm 1/2$, см. рис. 4.3.1с. В кристалле возникает нижняя спин–орбитально отщепленная зона, которая отстоит от потолка валентной зоны на величину Δ , появившуюся в результате спин–орбитального расщепления уровней атома *Ge*.

4.4. ГАМИЛЬТониан ЛАТТИНЖЕРА

Если расстояние Δ от потолка валентной зоны до спин–орбитально отщепленной зоны велико по сравнению с кинетической энергией электрона, то верхняя, четырехкратно вырожденная зона и спин–орбитально отщепленная зона могут считаться независимыми.

Латтинжер предложил феноменологическое описание четырехкратно вырожденной валентной зоны тяжелых и легких частиц, основанное на соображениях симметрии. Четырехкратно вырожденная в точке Γ зона соответствует полному моменту импульса $\hat{\mathbf{J}} = 3/2$, которому соответствуют проекции $J_z = \pm 3/2; \pm 1/2$. Соображения размерности и симметрии кубического кристалла, в котором три направления вдоль осей x, y, z эквивалентны, позволяют записать гамильтониан, являющийся квадратичной и изотропной функцией квазиимпульса \mathbf{p} . Энергия электрона – это величина скалярная. В задаче помимо вектора $\hat{\mathbf{p}}$ фигурирует еще вектор момента импульса $\hat{\mathbf{J}}$. Из $\hat{\mathbf{p}}$ и $\hat{\mathbf{J}}$ можно построить в квадратичном по \mathbf{p} приближении скалярный оператор \hat{H}_L :

$$\hat{H}_L = -\frac{1}{2m_0} \left[(\gamma_1 + \frac{5}{2}\gamma_2) \hat{\mathbf{p}}^2 - 2\gamma_2 (\hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{J}})^2 \right]. \quad (4.4.1)$$

Здесь γ_1 и γ_2 – так называемые параметры Латтинжера. Выберем

квазиимпульс $\mathbf{p} = (0, 0, p_z)$ в направлении оси z и рассмотрим это направление как ось квантования момента импульса. В этом случае можно подставить значения $J_z = \pm 3/2; \pm 1/2$ в уравнение Шредингера $\hat{H}_L \psi = E \psi$ и найти два значения энергии электрона в валентной зоне:

$$E_{3/2}(\mathbf{p}) = -\frac{p_z^2}{2m_0}(\gamma_1 - 2\gamma_2) \quad \text{при} \quad J_z = \pm \frac{3}{2}$$

и

$$(4.4.2)$$

$$E_{1/2}(\mathbf{p}) = -\frac{p_z^2}{2m_0}(\gamma_1 + 2\gamma_2) \quad \text{при} \quad J_z = \pm \frac{1}{2}$$

Из (4.4.2) видно, что в выбранной геометрии энергия является квадратичной функцией p_z с отрицательной эффективной массой электрона в валентной зоне:

$$m_{\text{тяж.}} = -\frac{m_0}{\gamma_1 - 2\gamma_2},$$

$$m_{\text{легк.}} = -\frac{m_0}{\gamma_1 + 2\gamma_2}.$$

$$(4.4.3)$$

где $|m_{\text{тяж.}}| > |m_{\text{легк.}}|$.

Так как обратная эффективная масса является второй производной от энергии по квазиимпульсу, отрицательные значения масс (4.4.3) соответствуют тому, что валентная зона имеет максимум в точке Γ .

Двукратно вырожденная спин-орбитально отщепленная зона соответствует значениям момента импульса $\hat{\mathbf{J}} = 1/2, J_z = \pm 1/2$. Эта зона имеет простую параболическую зависимость энергии от квазиимпульса:

$$E_{\Delta}(\mathbf{p}) = -\Delta - \frac{p^2}{2m^*}.$$

Здесь Δ – щель в спектре, возникающая за счет спин-орбитального взаимодействия. Эта зона также имеет максимум в точке Γ .

4.5. МОДЕЛЬ КЕЙНА

Роль спин–орбитального взаимодействия возрастает при переходе к соединениям из более тяжелых атомов. Для *Ge* и *Si* величина Δ меньше ширины запрещенной зоны E_g . Из табл. 4.5.1 видно, что в *Ge* роль спин–орбитального взаимодействия больше, чем в более легком *Si*. Имеются еще более тяжелые материалы, в которых Δ оказывается больше E_g . Таким материалом является, например, *InSb*, в котором $\Delta = 0.9$ эВ, а $E_g = 0.17$ эВ. Это означает, что для таких материалов наряду с трехкратно вырожденной валентной зоной следует учитывать влияние близко расположенной зоны проводимости. При этом можно пренебречь всеми прочими зонами. Такой подход получил название модели Кейна.

Таблица 4.5.1. Величина спин-орбитального взаимодействия и ширина запрещенной зоны для *Ge* и *Si*.

Элемент	Спин–орбитальное взаимодействие Δ (эВ)	Запрещенная зона E_g (эВ)
<i>Ge</i>	0.29	0.7
<i>Si</i>	0.044	1.2

В отличие от германия, кристалл *InSb* имеет симметрию T_d . Валентная зона такого кристалла также трехкратно вырождена, но симметрией этой зоны в точке Γ является симметрия типа Γ_{15} . Это означает, что согласно табл. 3.6.2, волновые функции электрона преобразуются при преобразованиях симметрии кристалла как компоненты радиус–вектора $\mathbf{r} = (x, y, z)$. Волновая функция зоны проводимости имеет сферическую симметрию Γ_1 .

В нулевом приближении имеется четыре зоны: – трехкратно вырожденная валентная зона и зона проводимости. Этим четырём зонам соответствуют четыре волновых функции. В гамильтониане учитывается спин–орбитальное взаимодействие, поэтому каждой из этих функций следует приписать возможное значение спина электрона. Угловые зависимости для полного набора функций нулевого приближения в модели Кейна запишутся так:

$$\begin{aligned}
u_1^{(0)} &= [1] \uparrow & u_5^{(0)} &= [1] \downarrow \\
u_2^{(0)} &= [x] \uparrow & u_6^{(0)} &= [x] \downarrow \\
u_3^{(0)} &= [y] \uparrow & u_7^{(0)} &= [y] \downarrow \\
u_4^{(0)} &= [z] \uparrow & u_8^{(0)} &= [z] \downarrow
\end{aligned} \tag{4.5.1}$$

Уравнения Шредингера нулевого приближения имеют вид

$$\begin{aligned}
\widehat{H}^{(0)} u_0 &= E_c u_0, \\
\widehat{H}^{(0)} u_0 &= E_v u_0,
\end{aligned}$$

здесь E_c – положение дна зоны проводимости, а E_v – положение потолка валентной зоны.

При наличии четырех близко расположенных зон волновая функция нулевого приближения записывается в виде линейной комбинации восьми волновых функций (4.5.1):

$$u_0 = \sum_{s=1}^8 c_s u_s.$$

Система линейных уравнений для определения восьми коэффициентов c_s и характеристическое уравнение для определения энергий получаются таким же образом, как и в §§ 4.2, 4.3.

Так как уравнение Шредингера линейное, то любая линейная комбинация восьми волновых функций (4.5.1) также является решением уравнения Шредингера. Можно воспользоваться этим свойством и записать волновые функции в виде собственных функций оператора момента импульса \hat{J} :

$$\begin{aligned}
u_1^{(0)} &= [1] \downarrow; & u_5^{(0)} &= [1] \uparrow; \\
u_2^{(0)} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(x - iy) \uparrow; & u_6^{(0)} &= -\frac{1}{\sqrt{2}}(x + iy) \downarrow; \\
u_3^{(0)} &= z \downarrow; & u_7^{(0)} &= z \uparrow; \\
u_4^{(0)} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(x + iy) \uparrow; & u_8^{(0)} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(x - iy) \downarrow
\end{aligned} \tag{4.5.2}$$

характеристический определитель, из которого определяется энергия, имеет размеры (8×8) . Он состоит из матричных элементов по волновым функциям (4.5.2). При этом возникают матричные элементы следующих типов:

$$P = -i \frac{\hbar}{m_0} \left\langle [1] \uparrow \left| \frac{\partial}{\partial z} \right| z \uparrow \right\rangle \neq 0,$$

$$\frac{\Delta}{3} = \frac{i\hbar}{4m_0^2 c^2} \left\langle [x] \uparrow \left| \left(\frac{\partial U}{\partial x} \frac{\partial}{\partial y} - \frac{\partial U}{\partial y} \frac{\partial}{\partial x} \right) \hat{\sigma}_z \right| [y] \uparrow \right\rangle \neq 0,$$

$$\left\langle [1] \uparrow \left| \left(\frac{\partial U}{\partial x} \frac{\partial}{\partial y} - \frac{\partial U}{\partial y} \frac{\partial}{\partial x} \right) \hat{\sigma}_z \right| z \uparrow \right\rangle = 0.$$

Волновые функции (4.5.2) осуществляют частичную диагонализацию характеристической матрицы (8×8) , состоящую из 64 элементов и приводят ее к блочно–диагональному виду:

$$\left\| \begin{array}{cc} \langle s | H' - E | s' \rangle & 0 \\ 0 & \langle s | H' - E | s' \rangle \end{array} \right\| = 0,$$

где блоки (4×4) имеют вид:

$$\langle s | H' - E | s \rangle = \left\| \begin{array}{cccc} E_c - E & 0 & pP & 0 \\ 0 & E_v - \frac{\Delta}{3} - E & \frac{\sqrt{2}}{3} \Delta & 0 \\ pP & \frac{\sqrt{2}}{3} \Delta & E_v - E & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_v + \frac{\Delta}{3} - E \end{array} \right\| = 0. \quad (4.5.3)$$

Раскрывая определитель в характеристическом уравнении (4.5.3), получим алгебраическое уравнение четвертого порядка для определения энергий четырех зон:

$$(E_v + \frac{\Delta}{3} - E) \left[(E_c - E)(E_v - \frac{\Delta}{3} - E)(E_v - E) - \right. \\ \left. - (pP)^2 (E_v - \frac{\Delta}{3} - E) - 2 \left(\frac{\Delta}{3} \right)^2 (E_c - E) \right] = 0. \quad (4.5.4)$$

Первый корень этого уравнения равен:

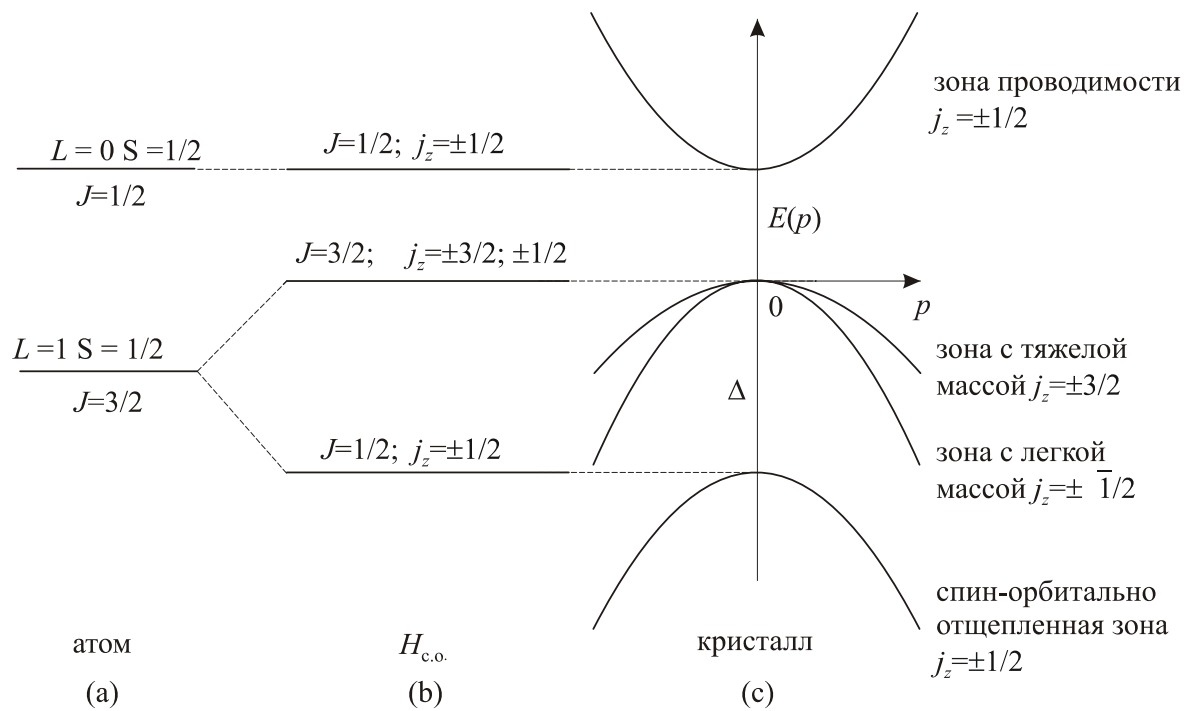


Рис. 4.5.1. Генезис зонной структуры полупроводника в четырехзонной модели Кейна.

(а) Уровни энергии атома с полным моментом импульса $J = 1/2$ и $J = 3/2$.

(б) Расщепление уровней атома при учете спин-орбитального взаимодействия.

(с) Типичная зонная структура полупроводника при учете спин-орбитального взаимодействия для четырехзонной модели Кейна

$$E_1 = E_v + \frac{\Delta}{3}. \quad (4.5.5)$$

Из (4.5.5) видно, что положение потолка валентной зоны E_v сдвигается в результате нашей процедуры вверх на величину $\Delta/3$. Выберем это новое положение потолка валентной зоны за начало отсчета энергии, то есть положим $E_v + \frac{\Delta}{3} = 0$. Положение дна зоны проводимости, отсчитанное от этого нового начала будет равно $E_c - E_g$, где E_g – это реальная ширина запрещенной зоны, см. рис. 4.5.1. Положим $E_c = E_g$ и $E_v = -\frac{\Delta}{3}$ в уравнении (4.5.4):

$$E \left[(E_g - E) \left(\frac{2\Delta}{3} + E \right) \left(\frac{\Delta}{3} + E \right) + (pP)^2 \left(\frac{2\Delta}{3} + E \right) - 2 \left(\frac{\Delta}{3} \right)^2 (E_g - E) \right] = 0. \quad (4.5.6)$$

Уравнение (4.5.6) имеет решение

$$E_1 = 0. \quad (4.5.7)$$

Выполнив алгебраические преобразования, получим из (4.5.6)

$$(E_g - E)E(\Delta + E) + (pP)^2 \left(\frac{2\Delta}{3} + E \right) = 0. \quad (4.5.8)$$

Не будем решать уравнение (4.5.8) точно, а получим его решения в разных областях энергетического спектра. Найдем сначала решение в области энергий вблизи дна зоны проводимости, то есть при $E \approx E_g$. В этой области в предположении, что $\Delta \gg E_g$, (pP) уравнение (4.5.8) упрощается и сводится к виду

$$E^2 - EE_g - \frac{2}{3}(pP)^2 = 0.$$

Решения этого квадратного уравнения имеют вид:

$$E_{2,3} = \frac{E_g}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{E_g}{2} \right)^2 + \frac{2}{3}(pP)^2}. \quad (4.5.9)$$

Еще одно решение найдем в области спин-орбитально отщепленной зоны при $E \approx -\Delta$. В этой области уравнение (4.5.8) принимает вид:

$$-\Delta(\Delta + E_g)(\Delta + E) + (pP)^2 \left(\frac{2\Delta}{3} - \Delta \right) = 0.$$

Отсюда находим четвертый корень характеристического уравнения:

$$E_4 = -\Delta - \frac{(pP)^2}{3(\Delta + E_g)}. \quad (4.5.10)$$

Выпишем теперь все четыре решения в порядке убывания их величин:

$$E_2 = E_c(\mathbf{p}) = \frac{p^2}{2m_0} + \frac{E_g}{2} + \sqrt{\left(\frac{E_g}{2} \right)^2 + \frac{2}{3}(pP)^2}, \quad (4.5.11a)$$

$$E_1 = E_{v1}(\mathbf{p}) = \frac{p^2}{2m_0} \approx 0, \quad (4.5.11b)$$

$$E_3 = E_{v2}(\mathbf{p}) = \frac{p^2}{2m_0} + \frac{E_g}{2} - \sqrt{\left(\frac{E_g}{2}\right)^2 + \frac{2}{3}(pP)^2}, \quad (4.5.11c)$$

$$E_4 = E_{v3}(\mathbf{p}) = \frac{p^2}{2m_0} - \Delta - \frac{(pP)^2}{3(\Delta + E_g)}. \quad (4.5.11d)$$

Слагаемое $\frac{p^2}{2m_0}$ появилось в формулах (4.5.11) из определения энергии

$E = E_0(\mathbf{p}) - \frac{p^2}{2m_0}$. Этим слагаемым можно пренебречь в силу его малости, так как обычно эффективная масса оказывается много меньше массы свободного электрона, то есть $m^* \ll m_0$.

Матричные элементы Δ и P определяются обычно из сопоставления с экспериментом. Наиболее важным свойством полученных решений (4.5.11) является непараболическая зависимость энергий $E_c(\mathbf{p})$ и $E_{v2}(\mathbf{p})$ от квазиимпульса \mathbf{p} . Такой непараболический спектр характерен для всех соединений A^3B^5 . Он возникает вследствие малости ширины запрещенной зоны, из-за которой электронные состояния зоны проводимости и валентной зоны перемешаны.

При нашем упрощенном подходе энергия зоны тяжелых дырок $E_{v1}(\mathbf{p})$ оказалась постоянной величиной порядка нуля. Нужно дополнительно учесть другие, невырожденные зоны, чтобы получить зависимость E_{v1} от \mathbf{p} . Энергия Δ в спин-орбитально отщепленной зоне $E_{v3}(\mathbf{p})$ является прямой мерой спин-орбитального взаимодействия в кристалле.

Для модели Кейна можно построить такую же схему зонной структуры, которая была приведена на рис. 4.3.1. Эта схема изображена на рис. 4.5.1. Зона проводимости кристалла возникает из уровня атома с орбитальным квантовым числом $L = 0$. Так как спин электрона равен $1/2$, то полный момент импульса для такого уровня равен $\hat{\mathbf{J}} = 1/2$. При включении спин-орбитального взаимодействия этот уровень не расщепляется. При объединении атомов в кристалл из него получается двукратно вырожденная

зона проводимости, которой соответствуют проекции полного момента $J_z = \pm 1/2$.

4.6. ПОНЯТИЕ ДЫРКИ

В Главе 3 было показано, что в точке Γ зоны Бриллюэна энергия электрона $E(\mathbf{p})$ имеет максимум, отвечающий потолку валентной зоны. Соответствующая обратная эффективная масса в простейшем изотропном случае $\frac{1}{m^*} = \frac{\partial^2 E(\mathbf{p})}{\partial \mathbf{p}^2}$ оказывается отрицательной. Такова ситуация в валентных зонах полупроводников, рассмотренная в §§ 4.3, 4.5. Энергия электрона вблизи потолка валентной зоны в изотропном случае равна

$$E(\mathbf{p}_e) = E_v - \frac{p_e^2}{2m^*}, \quad (4.6.1)$$

где \mathbf{p}_e – квазиимпульс электрона, а энергия E_v соответствует положению потолка валентной зоны.

Ниже показано, что электроны в полностью заполненной валентной зоне не дают вклада ни в плотность электрического тока, ни в плотность потока энергии электронов. Только наличие незаполненных электронных состояний дает и электрический ток и плотность потока энергии.

Квазиимпульс электрона \mathbf{p}_e принимает в зоне Бриллюэна согласно (2.2.22) равное число положительных и отрицательных значений. Поэтому полный квазиимпульс заполненной зоны равен нулю:

$$\sum \mathbf{p}_e = 0.$$

Электронная плотность тока \mathbf{j}_e равна умноженной на заряд электрона ($-e$) сумме скоростей электронов в заполненных состояниях:

$$\mathbf{j}_e = (-e)2 \sum_{\mathbf{p}_e} \mathbf{v}(\mathbf{p}_e). \quad (4.6.2)$$

Множитель “2” соответствует двум электронам с противоположно направленными спинами в каждом \mathbf{p}_e – состоянии. Можно разбить (4.6.2) на сумму по положительным и отрицательным значениям \mathbf{p}_e :

$$\mathbf{j}_e = (-e)2 \left[\sum_{\mathbf{p}_e > 0} \mathbf{v}(\mathbf{p}_e) + \sum_{\mathbf{p}_e < 0} \mathbf{v}(\mathbf{p}_e) \right] \quad (4.6.3)$$

Делая во втором слагаемом замену переменной $\mathbf{p}_e \rightarrow -\mathbf{p}_e$ и используя выражение (1.4.22) для средней скорости электрона, получим:

$$\mathbf{v}(-\mathbf{p}_e) = \frac{\partial E(-\mathbf{p}_e)}{\partial(-\mathbf{p}_e)} = -\frac{\partial E(\mathbf{p}_e)}{\partial(\mathbf{p}_e)} = -\mathbf{v}(\mathbf{p}_e). \quad (4.6.4)$$

При получении (4.6.4) мы воспользовались свойством четности энергии как функции квазиимпульса (1.5.11). Подставив (4.6.4) в (4.6.3) получим, что полная плотность тока в заполненной зоне равна нулю:

$$\mathbf{j}_e = (-e)2 \left[\sum_{\mathbf{p}_e > 0} \mathbf{v}(\mathbf{p}_e) + \sum_{\mathbf{p}_e > 0} \mathbf{v}(-\mathbf{p}_e) \right] = 0. \quad (4.6.5)$$

Аналогично можно показать, что в полностью заполненной зоне тождественно равна нулю плотность потока энергии:

$$\mathbf{Q} = \sum_{\mathbf{p}_e} E(\mathbf{p}_e) \mathbf{v}(\mathbf{p}_e) \equiv 0. \quad (4.6.6)$$

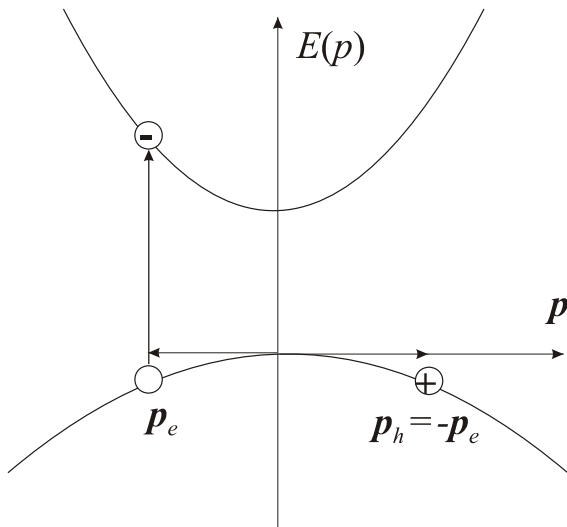


Рис. 4.6.1. Квазиимпульс дырки

$$\mathbf{p}_h = -\mathbf{p}_e$$

Ситуация меняется коренным образом, если в валентной зоне имеются пустые электронные состояния. Пусть один электрон возбужден с квазиимпульсом \mathbf{p}_e из валентной зоны в зону проводимости. Вся валентная зона приобретает при этом квазиимпульс $(-\mathbf{p}_e)$. Рассмотрение почти заполненной зоны можно существенно упростить, если ввести представление о “дырке”. Дыркой называется пустое состояние в валентной зоне. Полный

квазиимпульс *всей* валентной зоны с одним отсутствующим электроном равен $(-\mathbf{p}_e)$. Именно его и приписывают дырке, см. рис. 4.6.1:

$$\mathbf{p}_h = -\mathbf{p}_e. \quad (4.6.7)$$

Покажем, что незаполненное состояние валентной зоны дает вклад в плотность электрического тока. Пусть пустым является электронное состояние с квазиимпульсом \mathbf{p}'_e и спином $S_z = \uparrow$. Состояние с тем же квазиимпульсом \mathbf{p}'_e и противоположным спином $S_z = \downarrow$ остается заполненным. Плотность электронного тока в этом случае равна:

$$\mathbf{j}_e = (-e) \left[2 \sum_{\mathbf{p}_e \neq \mathbf{p}'_e} \mathbf{v}(\mathbf{p}_e) + \mathbf{v}(\mathbf{p}'_e) \right]. \quad (4.6.8)$$

Здесь первый член дает вклад полностью занятых состояний валентной зоны, а второе слагаемое – это вклад электронного состояния \mathbf{p}'_e с неспаренным спином $S_z = \downarrow$.

Дополним сумму в первом члене (4.6.8) слагаемым с $\mathbf{v}(\mathbf{p}'_e)$ и $S_z = \uparrow$ и вычтем такое же слагаемое:

$$\mathbf{j}_e = (-e) \left[2 \sum_{\substack{\mathbf{p}_e \\ \text{полная}}} \mathbf{v}(\mathbf{p}_e) - \mathbf{v}(\mathbf{p}'_e) \right]. \quad (4.6.9)$$

Первое слагаемое в (4.6.9) обращается в нуль в соответствии с (4.6.5). Окончательное выражение для плотности тока имеет вид:

$$\mathbf{j}_e = e\mathbf{v}(\mathbf{p}'_e). \quad (4.6.10)$$

Это уравнение означает, что плотность тока в валентной зоне с одним отсутствующим электроном равна плотности тока положительно заряженной частицы, соответствующей вакантному состоянию с \mathbf{p}'_e и движущейся со скоростью $\mathbf{v}(\mathbf{p}'_e)$. Эта положительно заряженная частица и есть дырка.

Анализ плотности потока энергии \mathbf{Q} позволяет получить соотношение между энергией электрона и энергией дырки. В валентной зоне с одним отсутствующим электроном вместо (4.6.6) имеется:

$$\mathbf{Q} = 2 \sum_{\mathbf{p}_e \neq \mathbf{p}'_e} E(\mathbf{p}_e)\mathbf{v}(\mathbf{p}_e) + E(\mathbf{p}'_e)\mathbf{v}(\mathbf{p}'_e).$$

Дополняя первое слагаемое отсутствующим членом и вычитая такой же член, найдем:

$$\mathbf{Q} = 2 \sum_{\substack{\mathbf{p}_e \\ \text{полная}}} E(\mathbf{p}_e) \mathbf{v}(\mathbf{p}_e) - E(\mathbf{p}'_e) \mathbf{v}(\mathbf{p}'_e). \quad (4.6.11)$$

Первое слагаемое в (4.6.11) равно нулю согласно (4.6.6). Плотность потока энергии оказывается равной

$$\mathbf{Q} = -E(\mathbf{p}'_e) \mathbf{v}(\mathbf{p}'_e). \quad (4.6.12)$$

Плотность потока энергии в валентной зоне с одним отсутствующим электроном равна по величине и противоположна по направлению плотности потока энергии частицы с энергией $-E(\mathbf{p}'_e)$ и скоростью $\mathbf{v}(\mathbf{p}'_e)$. Таким образом, энергия валентного состояния приписывается дырке:

$$E(\mathbf{p}_h) = -E(\mathbf{p}_e). \quad (4.6.13)$$

Из (4.6.13) ясно, что дырка имеет минимум энергии у потолка валентной зоны, и соответствующая кривизна $\frac{\partial^2 E(\mathbf{p}_e)}{\partial \mathbf{p}_e^2}$ оказывается положительной, см.

рис. 4.6.2. Это означает, что эффективная масса дырки положительна. Таким образом, использование представления о дырке дает адекватное описание электронной валентной зоны с отсутствующим электроном.

Из (4.6.13) следует, что гамильтониан Латтинжера из (4.4.1) становится положительным для дырки. Соответствующие отрицательные эффективные массы электрона из (4.4.3) становятся положительными эффективными массами тяжелых и легких дырок.

Из уравнений (4.6.7) и (4.6.13) найдем соотношение между скоростью электрона и скоростью дырки:

$$\mathbf{v}_h(\mathbf{p}_h) = \frac{dE(\mathbf{p}_h)}{d\mathbf{p}_h} = \frac{-dE(\mathbf{p}_h)}{-d\mathbf{p}_h} = \frac{dE(\mathbf{p}_e)}{d\mathbf{p}_e} = \mathbf{v}(\mathbf{p}_e). \quad (4.6.14)$$

Скорость дырки равна скорости электрона в валентной зоне. Подставляя $\mathbf{v}(\mathbf{p}_e)$ из (4.6.14) в (4.6.10) и используя (4.6.13), получим окончательное выражение для плотности тока дырок:

$$\mathbf{j}_h = (+e) \mathbf{v}(\mathbf{p}_h), \quad (4.6.15)$$

и для плотности потока энергии дырок:

$$\mathbf{Q}_h = E(\mathbf{p}_h) \mathbf{v}(\mathbf{p}_h). \quad (4.6.16)$$

Начало отсчета электронной энергии взято у потолка валентной зоны, поэтому энергия дырки имеет вид:

$$E(\mathbf{p}_h) = E_v + \frac{p_h^2}{2m_h}. \quad (4.6.17)$$

Концепция дырки является весьма полезной при рассмотрении электрических или оптических явлений, которые разыгрываются у потолка валентной зоны. Очень удобно говорить о газе электронов в зоне проводимости и о газе дырок в валентной зоне. Однако сходство в описании электронов и дырок не является полным. Электроны – это реальные частицы, которые существуют в вакууме, дырки представляют пустые электронные состояния в валентной зоне. Их нет в вакууме. Их часто называют квазичастицами.

ЧАСТЬ II. ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ

5. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕЖДУ ЭЛЕКТРОНАМИ

5.1. Газовый параметр

До сих пор мы обсуждали только одноэлектронную модель: каждый отдельно взятый электрон рассматривался в поле кристаллической решетки.

Включим теперь в гамильтониан кулоновскую энергию взаимодействия электронов и установим физический параметр, позволяющий найти границы, в рамках которых учет кулоновского взаимодействия становится необходимым.

Газ считается идеальным, когда потенциальная энергия взаимодействия электронов оказывается по порядку величины меньше их кинетической энергии:

$$\frac{e^2}{\bar{r}} < \frac{p^2}{2m_0}.$$

Здесь \bar{r} – среднее расстояние между электронами. В металлах электронные концентрации достигают величин порядка 10^{22} см^{-3} , и электронный газ сильно вырожден вплоть до температуры плавления. Электронный газ в металле можно считать идеальным при выполнении соотношения

$$\frac{e^2}{\bar{r}} < \frac{p_F^2}{2m_0}. \quad (5.1.1)$$

Здесь величина p_F – импульс Ферми, определяющий кинетическую энергию электронов. Используя соотношение неопределенностей из квантовой механики

$$p_F \sim \frac{\hbar}{\bar{r}},$$

запишем (5.1.1) в виде

$$\bar{r} < \frac{\hbar^2}{m_0 e^2} \equiv r_B. \quad (5.1.2)$$

Из (5.1.2) следует, что электронный газ в металле идеален в случае, когда среднее расстояние между электронами меньше боровского радиуса $r_B = \frac{\hbar^2}{m_0 e^2}$. Параметр (5.1.2) называется “газовым параметром”.

Среднее расстояние между электронами связано с концентрацией электронов следующим соотношением

$$\frac{1}{n} = \frac{V}{N} = \frac{4}{3} \pi \bar{r}^3, \quad (5.1.3)$$

которое следует из предположения, что средний объем, приходящийся на один электрон равен объему сферы с радиусом $\bar{r} \sim n^{-1/3}$. Подставляя \bar{r} из (5.1.3) в (5.1.2), запишем газовый параметр через концентрацию электронов n

$$nr_B^3 > 1. \quad (5.1.4)$$

Неравенство (5.1.4) позволяет найти концентрацию, выше которой электронный газ в металле идеален

$$n > \left(\frac{m_0 e^2}{\hbar^2} \right)^3 \sim 10^{25} \text{ см}^{-3}. \quad (5.1.5)$$

Обычные электронные плотности в металлах ($\sim 10^{22} \text{ см}^{-3}$) оказываются на три порядка ниже тех концентраций, при которых вырожденный газ может стать идеальным. Таким образом, в земных условиях электронный газ в металлах не является идеальным. Электронные концентрации достигают величин 10^{25} см^{-3} в экзотических условиях, реализующихся на звездах, которые носят название “белых карликов”.

Из (5.1.5) следует, что вырожденный электронный газ металла становится тем более идеальным, чем выше концентрация электронов, то есть чем он более плотный. Это свойство вырожденного газа следует из того, что потенциальная энергия с увеличением n растет как $n^{1/3}$, а

кинетическая энергия при этом растет быстрее – как $n^{2/3}$.

Обсудим теперь ситуацию в вырожденном полупроводнике. Существенное отличие от металлов возникает за счет того, что в кинетической энергии вместо m_0 стоит эффективная масса m^* , которая часто оказывается много меньше массы свободного электрона m_0 . Кроме того, кулоновская потенциальная энергия в полупроводнике ослаблена за счет наличия диэлектрической проницаемости полупроводника ϵ . Газовый параметр для вырожденного полупроводника имеет вид

$$\frac{e^2}{\epsilon \bar{r}} < \frac{p_F^2}{2m^*}.$$

Оценка, аналогичная выполненной для металлов, дает

$$\bar{r} < \frac{\hbar^2}{m_0 e^2} \left(\epsilon \frac{m_0}{m^*} \right) = r_B \left(\epsilon \frac{m_0}{m^*} \right). \quad (5.1.6)$$

Здесь множитель в круглых скобках передает отличие вырожденного полупроводника от металла. Используя (5.1.5), имеем

$$nr_B^3 \left(\epsilon \frac{m_0}{m^*} \right)^3 > 1. \quad (5.1.7)$$

Для $m^* \approx 0,01m_0$ и $\epsilon \approx 10$, получим численную оценку для допустимых концентраций

$$n > 10^{17} \text{ см}^{-3}. \quad (5.1.8)$$

Из (5.1.8) следует, что условие идеальности для полупроводников выполняется в широком интервале вполне реальных концентраций.

Осталось рассмотреть случай невырожденного электронного газа в полупроводниках. Для невырожденного газа кинетическая энергия определяется только температурой. Поэтому условие идеальности принимает вид

$$\frac{e^2}{\epsilon \bar{r}} < T. \quad (5.1.9)$$

Напомним, что у нас температура измеряется в энергетических единицах. Из (5.1.9) следует, что невырожденный электронный газ в полупроводнике

идеален при

$$n < \left(\frac{T\varepsilon}{e^2} \right)^3. \quad (5.1.10)$$

При комнатной температуре $T \sim 10^{-14}$ эрг, $\varepsilon \sim 10$. Тогда получим численную оценку для концентрации в виде:

$$n < 10^{17} \text{ см}^{-3}. \quad (5.1.11)$$

Из (5.1.9) и (5.1.10) следует, что в невырожденном полупроводнике существует область достаточно низких концентраций, в которой электронный газ идеален.

5.2. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ ЭЛЕКТРОННОГО ГАЗА

Довольно много усилий было потрачено в свое время на изучение газа электронов с кулоновским взаимодействием. Качественно было известно, что однородное в среднем электронное облако претерпевает флуктуации электронной плотности. Кулоновское поле так медленно убывает с расстоянием, что флуктуация заряда в данной точке кристалла вызывает перераспределение зарядов даже в самых удаленных точках газа. Такая далекая корреляция в движении электронов не позволяет им сближаться слишком сильно и создает вблизи каждого данного электрона разреженное облако других электронов.

Условие локального равновесия в кристалле требует выполнения нейтральности в любой макроскопически малой области. Нейтральность в кристалле выполняется за счет положительно заряженных ионных остовов. Поэтому в области разреженного облака, окружающего каждый данный электрон, “просвечивает” положительный заряд ионных остовов. Этот положительный заряд компенсирует кулоновское электрическое поле электрона везде, кроме малой окрестности электрона. Получается, что два электрона взаимодействуют только тогда, когда они находятся на малом расстоянии друг от друга, то есть через короткодействующий *экранированный потенциал*.

Сложность построения теории такого экранированного потенциала состоит в том, что такое теоретическое рассмотрение должно быть *самосогласованным*: – нужно найти потенциал, дающий такие электронные состояния и плотность заряда, которые приводят к исходному потенциалу. Корректные результаты можно получить в той области концентраций, где выполняется газовый параметр. В этой области можно воспользоваться теорией возмущений. Полученные результаты пригодны для полупроводников, где газовый параметр (5.1.7) или (5.1.10) имеет место. В металлах неравенства (5.1.2) или (5.1.4) не выполняются, и требуется принципиально иной подход для рассмотрения взаимодействующих электронов.

Рассмотрим отклик электронного газа на потенциал $U(\mathbf{r},t)$, созданный электронной флуктуацией заряда. Этот потенциал можно разложить в ряд Фурье. При этом в линейной теории можно рассматривать влияние только одной Фурье–компоненты потенциала, то есть взять $U(\mathbf{r},t)$ в виде

$$U(\mathbf{r},t) = U_{\mathbf{q}} e^{-i\omega t + i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} + U_{\mathbf{q}} e^{i\omega t - i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}, \quad (5.2.1)$$

где $U_{\mathbf{q}}$ – вещественная Фурье–компонента. Вычислим флуктуацию электронного заряда, созданную потенциалом (5.2.1). Рассмотрим для этого временное уравнение Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r},t)}{\partial t} = \left[\hat{H}^{(0)} + U(\mathbf{r},t) \right] \psi(\mathbf{r},t). \quad (5.2.2)$$

Здесь $\hat{H}^{(0)} = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2$ – гамильтониан свободного электрона. Так как в полупроводниках выполняется газовый параметр (5.1.4), то флуктуационный потенциал $U(\mathbf{r},t)$ можно рассматривать как малое возмущение. Волновые функции нулевого приближения имеют вид стационарных волновых функций свободного электрона

$$\psi_{\mathbf{p}}^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{-\frac{i}{\hbar} E(\mathbf{p})t} e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{p}\cdot\mathbf{r}}. \quad (5.2.3)$$

В начальном состоянии $|\psi_{\mathbf{p}}^{(0)}|^2$ от времени не зависит, и электронный газ находится в равновесии. При наличии возмущения $U(\mathbf{r},t)$, зависящего от

времени, волновую функцию 1-го приближения можно получить при помощи известной из квантовой механики теории возмущений, зависящей от времени. Эта функция имеет вид

$$\psi_{\mathbf{p}}^{(1)} = \sum_{\mathbf{p}'} a_{\mathbf{p}'\mathbf{p}}^{(1)}(t) \psi_{\mathbf{p}'}^{(0)}, \quad (5.2.4)$$

где

$$a_{\mathbf{p}'\mathbf{p}}^{(1)}(t) = - \frac{\langle \mathbf{p}' | U_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} | \mathbf{p} \rangle e^{i(\omega_{\mathbf{p}'\mathbf{p}} - \omega)t}}{\hbar(\omega_{\mathbf{p}'\mathbf{p}} - \omega)} - \frac{\langle \mathbf{p}' | U_{\mathbf{q}} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} | \mathbf{p} \rangle e^{i(\omega_{\mathbf{p}'\mathbf{p}} + \omega)t}}{\hbar(\omega_{\mathbf{p}'\mathbf{p}} + \omega)}. \quad (5.2.5)$$

Здесь $\hbar\omega_{\mathbf{p}'\mathbf{p}} = E^{(0)}(\mathbf{p}') - E^{(0)}(\mathbf{p})$. Найдем входящие в (5.2.5) матричные элементы по волновым функциям нулевого приближения (5.2.3)

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{p}' | U_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} | \mathbf{p} \rangle &= U_{\mathbf{q}} \frac{1}{V} \int e^{-\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}'\cdot\mathbf{r}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} d^3r = \\ &= U_{\mathbf{q}} \delta(-\mathbf{p}' + \mathbf{p} + \hbar\mathbf{q}) \\ \langle \mathbf{p}' | U_{\mathbf{q}} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} | \mathbf{p} \rangle &= U_{\mathbf{q}} \delta(-\mathbf{p}' + \mathbf{p} - \hbar\mathbf{q}) \end{aligned}$$

Подставляя эти матричные элементы в (5.2.5) и вычисляя сумму по \mathbf{p}' при помощи δ -функций, найдем поправку к волновой функции $\psi_{\mathbf{p}}^{(1)}$ в виде:

$$\psi_{\mathbf{p}}^{(1)} = - \left[\frac{U_{\mathbf{q}} e^{i(\omega_{\mathbf{p}+\hbar\mathbf{q},\mathbf{p}} - \omega)t}}{E^{(0)}(\mathbf{p} + \hbar\mathbf{q}) - E^{(0)}(\mathbf{p}) - \hbar\omega} \psi_{\mathbf{p}+\hbar\mathbf{q}}^{(0)} + \frac{U_{\mathbf{q}} e^{i(\omega_{\mathbf{p}-\hbar\mathbf{q},\mathbf{p}} + \omega)t}}{E^{(0)}(\mathbf{p} - \hbar\mathbf{q}) - E^{(0)}(\mathbf{p}) + \hbar\omega} \psi_{\mathbf{p}-\hbar\mathbf{q}}^{(0)} \right]. \quad (5.2.6)$$

Подставляя волновые функции (5.2.3) в (5.2.6), получим:

$$\psi_{\mathbf{p}}^{(1)} = - \left[\frac{U_{\mathbf{q}} e^{-i\omega t} e^{-\frac{i}{\hbar} E^{(0)}(\mathbf{p})t}}{E^{(0)}(\mathbf{p} + \hbar\mathbf{q}) - E^{(0)}(\mathbf{p}) - \hbar\omega} e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p} + \hbar\mathbf{q}) \cdot \mathbf{r}} + \frac{U_{\mathbf{q}} e^{i\omega t} e^{-\frac{i}{\hbar} E^{(0)}(\mathbf{p})t}}{E^{(0)}(\mathbf{p} - \hbar\mathbf{q}) - E^{(0)}(\mathbf{p}) + \hbar\omega} e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p} - \hbar\mathbf{q}) \cdot \mathbf{r}} \right] \frac{1}{\sqrt{V}} \quad (5.2.7)$$

Полная волновая функция равна:

$$\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}, t) = \psi_{\mathbf{p}}^{(0)}(\mathbf{r}, t) + \psi_{\mathbf{p}}^{(1)}(\mathbf{r}, t). \quad (5.2.8)$$

Величина $e |\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}, t)|^2$ является плотностью электронного заряда. Помимо электронов в узлах кристаллической решетки находятся положительно заряженные ионные остовы. Будем для простоты считать, что этот положительный заряд распределен в пространстве равномерно. В целом, система, состоящая из кристалла и электронов, электрически нейтральна. Вычислим локальную флуктуацию плотности заряда $\delta\rho(\mathbf{r}, t)$, созданную потенциалом $U(\mathbf{r}, t)$

$$\delta\rho(\mathbf{r}, t) = -e \sum_{\mathbf{p}} \left(|\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}, t)|^2 - 1 \right). \quad (5.2.9)$$

Второй член в круглых скобках представляет здесь однородно распределенный положительный заряд, необходимый для сохранения электронейтральности системы. Суммирование по \mathbf{p} в (5.2.9) ведется по всем заполненным электронным состояниям. Подставим $\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}, t)$ из (5.2.8) в (5.2.9) и получим:

$$\delta\rho(\mathbf{r}, t) = -e \sum_{\mathbf{p}} \left(\left[\psi_{\mathbf{p}}^{(0)} + \psi_{\mathbf{p}}^{(1)} \right]^* \left[\psi_{\mathbf{p}}^{(0)} + \psi_{\mathbf{p}}^{(1)} \right] - 1 \right).$$

Учитывая условие нормировки волновых функций нулевого приближения $\sum_{\mathbf{p}} \psi_{\mathbf{p}}^{(0)*} \psi_{\mathbf{p}}^{(0)} = 1$, получим флуктуацию электронной плотности $\delta\rho(\mathbf{r}, t)$ в виде

$$\delta\rho(\mathbf{r},t) = -e \sum_{\mathbf{p}} \left[\psi_{\mathbf{p}}^{(0)*} \psi_{\mathbf{p}}^{(1)} + \psi_{\mathbf{p}}^{(1)*} \psi_{\mathbf{p}}^{(0)} \right]. \quad (5.2.10)$$

В (5.2.10) мы сохранили только линейные члены по возмущению $U(\mathbf{r},t)$ и пренебрегли членами второго порядка малости, которые содержат произведение $\psi_{\mathbf{p}}^{(1)} \psi_{\mathbf{p}}^{(1)*}$.

Следующий шаг состоит в подстановке $\psi_{\mathbf{p}}^{(0)}$ из (5.2.3) и $\psi_{\mathbf{p}}^{(1)}$ из (5.2.7). Удобно также ввести множителем под знак суммы по \mathbf{p} фермиевскую функцию распределения $f(\mathbf{p})$. При этом можно вести суммирование не только по заполненным, а по всем состояниям \mathbf{p} . Занятые состояния отбираются при этом автоматически функцией $f(\mathbf{p})$.

$$\delta\rho(\mathbf{r},t) = -\frac{e}{V} \sum_{\mathbf{p}} \left[\frac{f(\mathbf{p})}{E^{(0)}(\mathbf{p}) - E^{(0)}(\mathbf{p} + \hbar\mathbf{q}) + \hbar\omega} + \frac{f(\mathbf{p})}{E^{(0)}(\mathbf{p}) - E^{(0)}(\mathbf{p} - \hbar\mathbf{q}) - \hbar\omega} \right] U_{\mathbf{q}} e^{-i\omega t + i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} + \text{к.с.} \quad (5.2.11)$$

Произведем во втором слагаемом (5.2.11) следующую замену переменной суммирования $(\mathbf{p} - \hbar\mathbf{q}) \rightarrow \mathbf{p}'$, тогда $\mathbf{p} \rightarrow (\mathbf{p}' + \hbar\mathbf{q})$. При этом $\delta\rho(\mathbf{r},t)$ примет более компактный вид:

$$\delta\rho(\mathbf{r},t) = -\frac{e}{V} \sum_{\mathbf{p}} \frac{f(\mathbf{p}) - f(\mathbf{p} + \hbar\mathbf{q})}{E^{(0)}(\mathbf{p}) - E^{(0)}(\mathbf{p} + \hbar\mathbf{q}) + \hbar\omega} U_{\mathbf{q}} e^{-i\omega t + i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} + \text{к.с.} \quad (5.2.12)$$

Найденная флуктуация электронного заряда (изменение электронной плотности, связанное с наложением затравочного потенциала) создает потенциал $\delta U(\mathbf{r},t)$, который можно определить из уравнения Пуассона

$$\nabla^2 \delta U(\mathbf{r},t) = -4\pi e \delta\rho(\mathbf{r},t). \quad (5.2.13)$$

В рассматриваемой нами линейной теории можно считать, что $\delta U(\mathbf{r},t)$ меняется в пространстве и времени также, как и $U(\mathbf{r},t)$, а именно, можно положить

$$\delta U(\mathbf{r},t) = \delta U_{\mathbf{q}} e^{-i\omega t + i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} + \delta U_{\mathbf{q}} e^{i\omega t - i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}. \quad (5.2.14)$$

Подставим (5.2.14) в (5.2.13) и получим

$$q^2 \delta U_{\mathbf{q}} = \frac{4\pi e^2}{V} \sum_{\mathbf{p}} \frac{f(\mathbf{p}) - f(\mathbf{p} + \hbar \mathbf{q})}{E^{(0)}(\mathbf{p}) - E^{(0)}(\mathbf{p} + \hbar \mathbf{q}) + \hbar \omega} U_{\mathbf{q}}, \quad (5.2.15)$$

или

$$\delta U_{\mathbf{q}} = \frac{4\pi e^2}{Vq^2} \sum_{\mathbf{p}} \frac{f(\mathbf{p}) - f(\mathbf{p} + \hbar \mathbf{q})}{E^{(0)}(\mathbf{p}) - E^{(0)}(\mathbf{p} + \hbar \mathbf{q}) + \hbar \omega} U_{\mathbf{q}}. \quad (5.2.16)$$

Такова потенциальная энергия, связанная с перераспределением заряда, обусловленным действием потенциала $U(\mathbf{r}, t)$.

Чтобы сделать наше рассмотрение *самосогласованным*, следует предположить, что найденная в выражении (5.2.16) флуктуация потенциала $\delta U(\mathbf{r}, t)$ равна исходному “затравочному” потенциалу $U(\mathbf{r}, t)$, который и вызвал перераспределение электронного заряда.

Условие самосогласования имеет вид

$$U(\mathbf{r}, t) = \delta U(\mathbf{r}, t). \quad (5.2.17)$$

Это условие определяет собственное поведение электронного газа при наличии межэлектронного взаимодействия.

Если к электронному газу приложено внешнее поле $W(\mathbf{r}, t)$, то исходный затравочный потенциал складывается из $W(\mathbf{r}, t)$ и $\delta U(\mathbf{r}, t)$

$$U(\mathbf{r}, t) = W(\mathbf{r}, t) + \delta U(\mathbf{r}, t). \quad (5.2.18)$$

Выполним Фурье–преобразование этого уравнения и подставим $\delta U_{\mathbf{q}}$ из (5.2.16). Фурье–компонента внешнего поля определяется соотношением

$$W(\mathbf{r}, t) = W_{\mathbf{q}} e^{-i\omega t + i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} + W_{\mathbf{q}} e^{i\omega t - i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}. \quad (5.2.19)$$

Фурье–компонента $U(\mathbf{r}, t)$ дана соотношением (5.2.1). Фурье–компонента условия согласования (5.2.18) принимает вид

$$U_{\mathbf{q}} = W_{\mathbf{q}} + \frac{4\pi e^2}{Vq^2} \sum_{\mathbf{p}} \frac{f(\mathbf{p}) - f(\mathbf{p} + \hbar \mathbf{q})}{E^{(0)}(\mathbf{p}) - E^{(0)}(\mathbf{p} + \hbar \mathbf{q}) + \hbar \omega} U_{\mathbf{q}}. \quad (5.2.20)$$

Из (5.2.20) найдем $U_{\mathbf{q}}$

$$U_{\mathbf{q}} = \frac{W_{\mathbf{q}}}{1 - \frac{4\pi e^2}{Vq^2} \sum_{\mathbf{p}} \frac{f(\mathbf{p}) - f(\mathbf{p} + \hbar \mathbf{q})}{E^{(0)}(\mathbf{p}) - E^{(0)}(\mathbf{p} + \hbar \mathbf{q}) + \hbar \omega}}. \quad (5.2.21)$$

В знаменателе (5.2.21) стоит величина, которая является диэлектрической проницаемостью электронного газа

$$\varepsilon(\mathbf{q}, \omega) = 1 - \frac{4\pi e^2}{Vq^2} \sum_{\mathbf{p}} \frac{f(\mathbf{p}) - f(\mathbf{p} + \hbar\mathbf{q})}{E^{(0)}(\mathbf{p}) - E^{(0)}(\mathbf{p} + \hbar\mathbf{q}) + \hbar\omega}. \quad (5.2.22)$$

Удобно записать (5.2.21) через $\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)$. Тогда действующий на электрон эффективный потенциал $U_{\mathbf{q}}$ оказывается равным внешнему потенциалу $W_{\mathbf{q}}$, деленному на диэлектрическую проницаемость $\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)$

$$U_{\mathbf{q}} = \frac{W_{\mathbf{q}}}{\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)}. \quad (5.2.23)$$

Рассмотрим пример постоянного электрического поля, действующего на электронный газ. Для вычисления отклика газа на внешнее постоянное поле следует положить в $\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)$ из (5.2.22) частоту $\omega = 0$ и рассмотреть предел $\mathbf{q} \rightarrow 0$.

Чтобы найти $\varepsilon(\mathbf{q}, \omega) \Big|_{\substack{\mathbf{q} \rightarrow 0; \\ \omega = 0}}$, надо разложить в (5.2.22) и числитель, и знаменатель в ряд по \mathbf{q}

$$f(\mathbf{p}) - f(\mathbf{p} + \hbar\mathbf{q}) \cong -\hbar\mathbf{q} \frac{\partial f(\mathbf{p})}{\partial E(\mathbf{p})} \frac{\partial E(\mathbf{p})}{\partial \mathbf{p}} \quad (5.2.24)$$

и

$$E^{(0)}(\mathbf{p}) - E^{(0)}(\mathbf{p} + \hbar\mathbf{q}) \cong -\hbar\mathbf{q} \frac{\partial E(\mathbf{p})}{\partial \mathbf{p}}. \quad (5.2.25)$$

Подставив эти разложения в (5.2.22), получим для диэлектрической проницаемости

$$\varepsilon(\mathbf{q}, \omega) \Big|_{\substack{\mathbf{q} \rightarrow 0; \\ \omega = 0}} = 1 + \frac{4\pi e^2}{Vq^2} \sum_{\mathbf{p}} \left(-\frac{\partial f(\mathbf{p})}{\partial E(\mathbf{p})} \right). \quad (5.2.26)$$

Отсюда следует, что $\varepsilon(\mathbf{q}, \omega) \rightarrow \infty$ при $\mathbf{q} \rightarrow 0$. Эффективная потенциальная энергия $U_{\mathbf{q}}$ из (5.2.23) при этом обращается в нуль:

$$U_{\mathbf{q}} = \frac{W_{\mathbf{q}}}{\varepsilon(\mathbf{q}, 0)} \Big|_{\mathbf{q} \rightarrow 0} \rightarrow 0. \quad (5.2.27)$$

Это означает, что внешнее постоянное электрическое поле полностью компенсируется поляризационными эффектами в газе электронов. Мы получили здесь *электростатическое экранирование* постоянного электрического поля.

5.3. ЭКРАНИРОВАНИЕ ПОЛЯ ЗАРЯЖЕННОГО ПРИМЕСНОГО ЦЕНТРА

Доноры и акцепторы в полупроводниках являются заряженными примесями с кулоновской потенциальной энергией, равной

$$W(\mathbf{r}) = \frac{e^2}{|\mathbf{r}|}. \quad (5.3.1)$$

Потенциальная энергия $W(\mathbf{r})$ играет здесь роль внешнего потенциала. Нас интересует экранирование этого потенциала электронным газом.

Фурье–компоненту примесного кулоновского потенциала можно получить, если вычислить интеграл

$$I = \frac{1}{V} \int \frac{1}{|\mathbf{r}|} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r} - \alpha r} d^3r, \quad (5.3.2)$$

в котором в подынтегральное выражение добавлен множитель $e^{-\alpha r}$, обеспечивающий хорошую сходимость интеграла. Для вычисления этого интеграла удобно воспользоваться сферическими координатами и представить I в виде

$$I = 2\pi \int_0^{\infty} r dr \int_{-1}^{+1} dx e^{-i|\mathbf{q}||\mathbf{r}|x - \alpha r} = \frac{2\pi}{-iq} \left[\frac{1}{i(q - i\alpha)} + \frac{1}{i(q + i\alpha)} \right] = \frac{4\pi}{q^2 + \alpha^2}. \quad (5.3.3)$$

Полагая в (5.3.3) вспомогательную величину α равной нулю, получим Фурье–компоненту кулоновского потенциала в виде

$$W_{\mathbf{q}} = \frac{4\pi e^2}{q^2} \frac{1}{V}. \quad (5.3.4)$$

Примесный потенциал (5.3.1) является статическим. Поэтому при рассмотрении условия самосогласования (5.2.18) следует положить в $\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)$

частоту ω равной нулю. Так как, с другой стороны, $W(\mathbf{r})$ зависит от координаты \mathbf{r} , зависимость ε от \mathbf{q} следует сохранить.

1. В случае вырожденного электронного газа диэлектрическую функцию (5.2.26) можно представить в виде

$$\varepsilon(\mathbf{q}, 0) = 1 + \frac{4\pi e^2}{q^2} \frac{2}{(2\pi\hbar)^3} \int \left(-\frac{\partial f(\mathbf{p})}{\partial E(\mathbf{p})} \right) d^3 p, \quad (5.3.5)$$

где сумма по \mathbf{p} заменена интегралом по правилу (1.2.29). В случае вырожденного электронного газа, когда функция распределения изображается ступенькой, производная $\left(-\frac{\partial f(\mathbf{p})}{\partial E(\mathbf{p})} \right)$ сводится с хорошей точностью к δ -функции

$$\left(-\frac{\partial f(\mathbf{p})}{\partial E(\mathbf{p})} \right) \approx \delta(E - E_F). \quad (5.3.6)$$

Подставляя (5.3.6) в (5.3.5), используя закон дисперсии (1.2.9) и выполняя интегрирование с помощью δ -функции, получим

$$\varepsilon(\mathbf{q}, 0) = 1 + \frac{4\pi e^2}{q^2} \frac{2}{(2\pi\hbar)^3} 2\pi(2m_0)^{3/2} E_F^{1/2}. \quad (5.3.7)$$

Плотность вырожденного электронного газа n связана с энергией Ферми E_F соотношением (1.2.33). Поэтому можно записать (5.3.7) через электронную плотность n :

$$\varepsilon(\mathbf{q}, 0) = 1 + \frac{4\pi e^2}{q^2} \frac{n}{E_F} \frac{3}{2} = 1 + \frac{\lambda_{\text{выр.}}^2}{q^2}, \quad (5.3.8)$$

где

$$\lambda_{\text{выр.}}^2 = 4\pi e^2 \frac{n}{E_F} \frac{3}{2}. \quad (5.3.9)$$

2. Для невырожденного электронного газа функция распределения $f(\mathbf{p})$ сводится к распределению Больцмана (1.2.27). Входящая в (5.3.5)

производная от функции распределения в этом случае равна $\left(-\frac{\partial f(\mathbf{p})}{\partial E(\mathbf{p})}\right)$.

Подставляя производную в $\varepsilon(\mathbf{q}, 0)$ из (5.3.5), имеем

$$\varepsilon(\mathbf{q}, 0) = 1 + \frac{4\pi e^2}{q^2} \frac{2}{(2\pi\hbar)^3} \frac{1}{T} \int f(\mathbf{p}) d^3 p. \quad (5.3.10)$$

Так как концентрацию электронов можно записать в виде

$$n = \frac{2}{(2\pi\hbar)^3} \int f(\mathbf{p}) d^3 p,$$

то (5.3.10) принимает вид

$$\varepsilon(\mathbf{q}, 0) = 1 + \frac{4\pi e^2}{q^2} \frac{n}{T} = 1 + \frac{\lambda_{\text{нев.}}^2}{q^2}, \quad (5.3.11)$$

где

$$\lambda_{\text{нев.}}^2 = 4\pi e^2 \frac{n}{T}. \quad (5.3.12)$$

Фурье–компонента экранированного кулоновского потенциала из (5.2.23) ведет себя следующим образом

$$U_{\mathbf{q}} = \frac{W_{\mathbf{q}}}{\varepsilon(\mathbf{q}, 0)} = \frac{4\pi e^2}{q^2 + \lambda^2} \frac{1}{V}. \quad (5.3.13)$$

В длинноволновом пределе $q \rightarrow 0$, и полюс в $\varepsilon(\mathbf{q}, 0)$ компенсируется полюсом в $W_{\mathbf{q}}$. Это приводит к исчезновению дальнедействующей части исходного кулоновского потенциала.

Обратным преобразованием Фурье можно найти *экранированный кулоновский потенциал* $U(\mathbf{r})$ в виде

$$U(\mathbf{r}) = \frac{e^2}{|\mathbf{r}|} e^{-\lambda r}. \quad (5.3.14)$$

Из (5.3.14) следует, что при $\mathbf{r} = 0$ этот потенциал ведет себя как кулоновский потенциал, а при больших \mathbf{r} он “обрезан” на длине $\sim \lambda^{-1}$. По этой причине величину λ^{-1} называют радиусом экранирования $r_s = \lambda^{-1}$. Для вырожденного электронного газа радиус экранирования равен

$$r_s^2 \text{ вып.} = \frac{E_F}{4\pi e^2 n} \frac{2}{3}. \quad (5.3.15)$$

В классическом невырожденном электронном газе имеем

$$r_s^2 \text{ нев.} = \frac{T}{4\pi e^2 n}. \quad (5.3.16)$$

Изменение примесного потенциала, обусловленное перераспределением электронного заряда, называется *электростатическим экранированием примесного потенциала*. В обоих случаях радиус экранирования убывает с ростом концентрации электронов. В металлах концентрация электронов имеет порядок величины 10^{22} см^{-3} , и радиус экранирования достигает величин порядка межатомных расстояний. В полупроводниках концентрации

электронов меняются в широком интервале от 10^{16} см^{-3} до 10^{20} см^{-3} . Соответственно, радиус экранирования оказывается больше постоянной решетки кристалла.

В классическом случае радиус экранирования (5.3.16) был получен в теории сильных электролитов Дебаем и Хюккелем. Его часто называют радиусом экранирования Дебая–Хюккеля.

Превращение дальнедействующего кулоновского потенциала (5.3.1) в короткодействующий экранированный кулоновский потенциал (5.3.14) происходит за счет экранирующего



Рис. 5.3.1. Сравнение кулоновского и экранированного кулоновского потенциалов

действия электронного газа с межэлектронным взаимодействием. На рис. 5.3.1 приведена зависимость от r для кулоновского и экранированного кулоновского потенциалов. Уменьшение радиуса действия экранированного потенциала по сравнению с кулоновским существенно уменьшает вероятность рассеяния электронов на примесях.

5.4. ПЛАЗМЕННЫЕ КОЛЕБАНИЯ

Важным следствием электрон–электронного взаимодействия является существование *коллективных плазменных колебаний* в электронной системе. Чтобы найти частоту этих колебаний, рассмотрим условие самосогласования (5.2.17), которое описывает собственное внутреннее поведение электронной системы.

Подставим $\delta U_{\mathbf{q}}$ из (5.2.16) в условие самосогласования (5.2.17) и получим:

$$U_{\mathbf{q}} = \frac{4\pi e^2}{Vq^2} \sum_{\mathbf{p}} \frac{f(\mathbf{p}) - f(\mathbf{p} + \hbar\mathbf{q})}{E^{(0)}(\mathbf{p}) - E^{(0)}(\mathbf{p} + \hbar\mathbf{q}) + \hbar\omega} U_{\mathbf{q}}.$$

Сопоставляя с (5.2.22), найдем, что

$$\varepsilon(\mathbf{q}, \omega) U_{\mathbf{q}} = 0.$$

Так как “затравочный” потенциал $U_{\mathbf{q}} \neq 0$ по определению, то условие самосогласования сводится к уравнению $\varepsilon(\mathbf{q}, \omega) = 0$, или

$$\varepsilon(\mathbf{q}, \omega) = 1 - \frac{4\pi e^2}{Vq^2} \sum_{\mathbf{p}} \frac{f(\mathbf{p}) - f(\mathbf{p} + \hbar\mathbf{q})}{E^{(0)}(\mathbf{p}) - E^{(0)}(\mathbf{p} + \hbar\mathbf{q}) + \hbar\omega} = 0. \quad (5.4.1)$$

Найдем из уравнения (5.4.1) ту частоту, на которой система самовозбуждается. На этой частоте электронный газ с взаимодействием дает неопределенно большой отклик на наложенное поле такой частоты. Другими словами, в системе при этом существуют самоподдерживающиеся осцилляции.

Частота собственных колебаний, являющаяся решением уравнения (5.4.1), называется *плазменной частотой*. Чтобы найти эту частоту, удобно ввести в уравнение (5.4.1) новые переменные суммирования: $\mathbf{p}' = \mathbf{p} - \hbar\mathbf{q}$.

Заменив затем \mathbf{p}' на $-\mathbf{p}$, и учтя, что $E^{(0)}(\mathbf{p}) = E^{(0)}(-\mathbf{p})$ и $f(\mathbf{p}) = f(-\mathbf{p})$, получим:

$$\varepsilon(\mathbf{q}, \omega) = 1 + \frac{4\pi e^2}{Vq^2} \sum_{\mathbf{p}} f(\mathbf{p}) \left[\frac{1}{E^{(0)}(\mathbf{p} + \hbar\mathbf{q}) - E^{(0)}(\mathbf{p}) + \hbar\omega} + \frac{1}{E^{(0)}(\mathbf{p} + \hbar\mathbf{q}) - E^{(0)}(\mathbf{p}) - \hbar\omega} \right] = 0, \quad (5.4.2)$$

или

$$\varepsilon(\mathbf{q}, \omega) = 1 + \frac{4\pi e^2}{Vq^2} \sum_{\mathbf{p}} 2f(\mathbf{p}) \frac{E^{(0)}(\mathbf{p} + \hbar\mathbf{q}) - E^{(0)}(\mathbf{p})}{\left[E^{(0)}(\mathbf{p} + \hbar\mathbf{q}) - E^{(0)}(\mathbf{p}) \right]^2 - (\hbar\omega)^2} = 0. \quad (5.4.3)$$

И эксперимент, и теоретические оценки показывают, что плазменная частота оказывается высокой по отношению к частотам, соответствующим электронным энергиям

$$\hbar\omega \gg E^{(0)}(\mathbf{p} + \hbar\mathbf{q}) - E^{(0)}(\mathbf{p}) \quad (5.4.4)$$

Это условие позволяет пренебречь разностью электронных энергий в знаменателе (5.4.3). Имея в виду длинноволновое поведение электронной системы, в числителе (5.4.3) выполним разложение по малым величинам \mathbf{q}

$$E^{(0)}(\mathbf{p} + \hbar\mathbf{q}) - E^{(0)}(\mathbf{p}) = \hbar\mathbf{q} \frac{\partial E^{(0)}(\mathbf{p})}{\partial \mathbf{p}} + \frac{1}{2} \hbar^2 \mathbf{q}^2 \frac{\partial^2 E^{(0)}(\mathbf{p})}{\partial \mathbf{p}^2}. \quad (5.4.5)$$

В этом разложении мы сохраняем члены 2-го порядка по \mathbf{q} , так как первый член разложения дает при подстановке в (5.4.3) вклад, обращающийся в нуль

$$\sum_{\mathbf{p}} f(\mathbf{p}) \frac{\partial E(\mathbf{p})}{\partial \mathbf{p}} = 0. \quad (5.4.6)$$

Теперь

$$\varepsilon(\mathbf{q}, \omega) = 1 - \frac{4\pi e^2}{Vq^2} \sum_{\mathbf{p}} 2f(\mathbf{p}) \frac{\hbar\mathbf{q} \frac{\partial E^{(0)}(\mathbf{p})}{\partial \mathbf{p}} + \frac{1}{2} \hbar^2 \mathbf{q}^2 \frac{\partial^2 E^{(0)}(\mathbf{p})}{\partial \mathbf{p}^2}}{(\hbar\omega)^2} = 0. \quad (5.4.7)$$

Учитывая здесь (5.4.6), окончательно получим

$$\varepsilon(\mathbf{q}, \omega) = 1 - \frac{4\pi e^2}{Vq^2} \sum_{\mathbf{p}} f(\mathbf{p}) \frac{\hbar^2 \mathbf{q}^2 \frac{\partial^2 E^{(0)}(\mathbf{p})}{\partial \mathbf{p}^2}}{(\hbar\omega)^2} = 0. \quad (5.4.8)$$

В уравнении (5.4.8) $\frac{\partial^2 E^{(0)}(\mathbf{p})}{\partial \mathbf{p}^2} = \frac{1}{m^*}$ и $\frac{1}{V} \sum_{\mathbf{p}} f(\mathbf{p}) = n$. Диэлектрическая

функция принимает вид

$$\varepsilon(\mathbf{q}, \omega) = 1 - \frac{4\pi n e^2}{m^* \omega^2} = 0. \quad (5.4.9)$$

Плазменная частота, определяемая уравнением (5.4.9), равна

$$\omega_{\text{пл.}}^2 = \frac{4\pi n e^2}{m^*}. \quad (5.4.10)$$

Плазменные колебания – это коллективные колебания электронной зарядовой плотности. Порядковая оценка показывает, что $\omega_{\text{пл.}}$ в металлах достигает значений относящихся к ультрафиолетовой области. В полупроводниках плазменная частота существенно ниже и имеет порядок мЭВ, то есть она имеет порядок величин частот оптических колебаний кристаллической решетки.

Квантование плазменных колебаний согласно правилам квантовой механики приводит к квантам этих колебаний, называемым *плазмонами*.

Из уравнения (5.4.9) следует, что при $\omega < \omega_{\text{пл.}}$ диэлектрическая проницаемость электронного газа отрицательна, то есть $\varepsilon < 0$. Соответствующий показатель преломления $\kappa = \sqrt{\varepsilon}$ оказывается мнимым. Это приводит к полному отражению электромагнитной волны такой частоты от поверхности образца. Когда $\omega > \omega_{\text{пл.}}$, то $\varepsilon > 0$, и материал оказывается прозрачным для электромагнитной волны. Это явление наблюдается в УФ–диапазоне в металлах и в ИК–диапазоне в полупроводниках.

5.5. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ ПОЛУПРОВОДНИКА

Полученное в предыдущих параграфах выражение для диэлектрической функции $\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)$ электронного газа описывает внутризонный вклад. Однако физические свойства полупроводников в значительной мере определяются межзонными переходами, которые также дают вклад в диэлектрическую проницаемость.

Найдем вклад в диэлектрическую проницаемость для электронов, описываемых блоховскими волновыми функциями, причем воспользуемся описанием зонной структуры, основанным на модели пустой решетки. В этой модели энергетические зоны нумеруются вектором обратной решетки \mathbf{K} .

Теория возмущений, зависящих от времени, позволяет вычислить диэлектрическую проницаемость зонного электрона^{*)}

$$\varepsilon(\mathbf{q}, \omega) = 1 + \frac{4\pi e^2}{Vq^2} \sum_{\mathbf{p}, \mathbf{K}} \frac{\left| \langle \mathbf{p} | e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} | \mathbf{p} + \hbar\mathbf{q} + \hbar\mathbf{K} \rangle \right|^2 (f(\mathbf{p}) - f(\mathbf{p} + \hbar\mathbf{q} + \hbar\mathbf{K}))}{E^{(0)}(\mathbf{p} + \hbar\mathbf{q} + \hbar\mathbf{K}) - E(\mathbf{p}) - \hbar\omega}. \quad (5.5.1)$$

Если состояние с квазиимпульсом \mathbf{p} и номером зоны $\mathbf{K} = 0$ в (5.5.1) заполнено, то состояние $\mathbf{p} + \hbar\mathbf{q} + \hbar\mathbf{K}$ оказывается свободным. Стоящая в знаменателе разность энергий

$$E(\mathbf{p} + \hbar\mathbf{q} + \hbar\mathbf{K}) - E(\mathbf{p}) \approx E_g \quad (5.5.2)$$

оказывается величиной порядка ширины запрещенной зоны E_g .

Матричный элемент в числителе (5.5.1) можно оценить из следующего правила сумм^{**)}

$$\sum_{\mathbf{K}, \mathbf{p}} (E(\mathbf{p} + \hbar\mathbf{q} + \hbar\mathbf{K}) - E(\mathbf{p})) \left| \langle \mathbf{p} | e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} | \mathbf{p} + \hbar\mathbf{q} + \hbar\mathbf{K} \rangle \right|^2 = \frac{\hbar^2 q^2}{2m_0}. \quad (5.5.3)$$

Используя порядковую оценку (5.5.2), получим

$$\sum_{\mathbf{K}, \mathbf{p}} \left| \langle \mathbf{p} | e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} | \mathbf{p} + \hbar\mathbf{q} + \hbar\mathbf{K} \rangle \right|^2 \approx \frac{1}{E_g} \frac{\hbar^2 q^2}{2m_0}. \quad (5.5.4)$$

Подставим (5.5.2) и (5.5.4) в $\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)$ из (5.5.1) и найдем межзонный вклад в статическую (то есть при $\omega = 0$) диэлектрическую проницаемость

$$\begin{aligned} \varepsilon(\mathbf{q}, 0) &= 1 + \frac{4\pi e^2}{q^2} \frac{1}{E_g} \frac{\hbar^2 q^2}{2m_0} \frac{2n}{E_g} = \\ &= 1 + \frac{4\pi n e^2}{m_0} \frac{\hbar^2}{E_g^2} = 1 + \left(\frac{\hbar\omega_{\text{пл.}}}{E_g} \right)^2, \end{aligned} \quad (5.5.5)$$

где $\omega_{\text{пл.}}$ – плазменная частота, определяемая формулой (5.4.10). Из выражения (5.5.5) следует, что в отличие от внутризонного вклада (5.2.22) в

^{*)} Л.Д. Ландау, И.М. Лифшиц. “Квантовая механика”, т. III, М.: Наука, 1974.

^{**)} Вывод правила сумм (5.5.3) можно найти в книге Дж. Займан. “Принципы теории твердого тела”, М.: Мир, 1974, стр.188.

диэлектрическую проницаемость $\epsilon(\mathbf{q}, \omega)$, межзонный вклад стремится при $\mathbf{q} \rightarrow 0$ к некоторой постоянной величине. Межзонный вклад тем больше, чем меньше ширина запрещенной зоны. За счет межзонного вклада (5.5.5) экранирование в полупроводнике существенно отличается от экранирования в электронном газе. Внешний потенциал W оказывается просто деленным на величину ϵ из (5.5.5) и, тем самым, ослабленным. Полного экранирования, которое имеет место в электронном газе, не происходит.

5.6. ЭКСИТОН

Учет кулоновского взаимодействия между носителями в полупроводниках приводит к весьма своеобразным оптическим свойствам этих материалов. Полупроводники и диэлектрики прозрачны для электромагнитных волн с энергиями $\hbar\omega$, меньшими ширины запрещенной зоны. При $\hbar\omega = E_g$ начинается межзонное поглощение света, связанное с переходами электронов из заполненной валентной зоны в зону проводимости. Поглощение фотона $\hbar\omega$ сопровождается при этом рождением электронно-дырочной пары. Качественная зависимость коэффициента поглощения α от частоты падающего света для межзонного поглощения изображена на рис. 5.6.1.

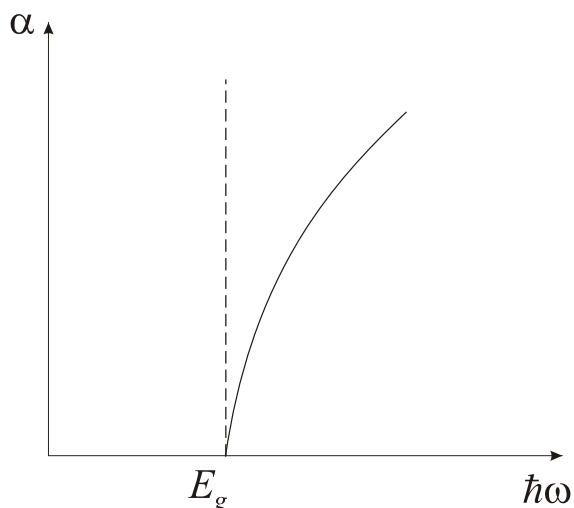


Рис. 5.6.1. Качественная зависимость коэффициента межзонного поглощения

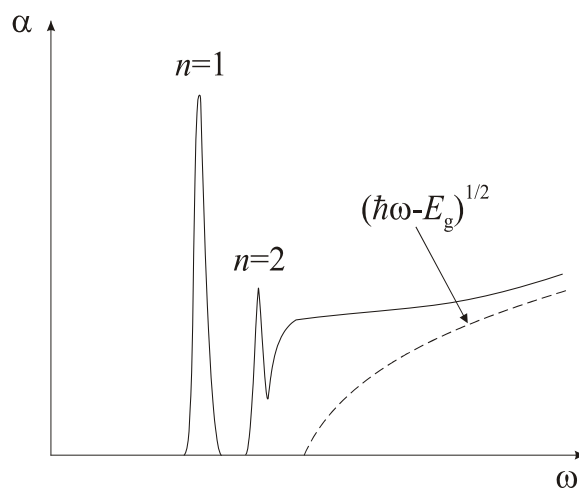


Рис. 5.6.2. Качественная картина края межзонного поглощения в полупроводниках

Однако реальные спектры поглощения вблизи края имеют существенно более сложную структуру, приведенную на рис. 5.6.2. Сейчас уже твердо установлено, что ответственным за эту структуру является слабое кулоновское взаимодействие (притяжение) возникших в процессе поглощения электрона и дырки.

Рассмотрим процесс поглощения в полупроводнике с простыми невырожденными зонами. В начальном состоянии в кристалле имеется фотон с энергией $\hbar\omega$, а свободных электронов и дырок нет. Начальное состояние можно описать волновой функцией

$$\Psi_i = \Delta(\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h), \quad (5.6.1)$$

где \mathbf{r}_e , \mathbf{r}_h – координаты электрона и дырки, соответственно. Запись выражения (5.6.1) через Δ -функцию отражает то обстоятельство, что в начальном состоянии электрон и дырка в валентной зоне находятся близко друг от друга, в области порядка размеров элементарной ячейки.

В конечном состоянии фотон исчезает и появляется электронно-дырочная пара. Если не учитывать кулоновского взаимодействия электрона и дырки, то волновая функция конечного состояния будет произведением блоховских волновых функций электрона и дырки

$$\Psi_f = e^{i\mathbf{p}_e \cdot \mathbf{r}_e} u_{c\mathbf{p}_e}(\mathbf{r}_e) e^{i\mathbf{p}_h \cdot \mathbf{r}_h} u_{v\mathbf{p}_h}(\mathbf{r}_h), \quad (5.6.2)$$

где \mathbf{p}_e и \mathbf{p}_h – квазиимпульсы электрона и дырки. При поглощении кванта света выполняется закон сохранения импульса

$$\hbar\mathbf{k} = \mathbf{p}_e + \mathbf{p}_h, \quad (5.6.3)$$

где $\hbar\mathbf{k}$ – это импульс фотона с волновым вектором \mathbf{k} . Квазиимпульсы электрона или дырки имеют порядок величины \hbar/a , соответствующий их значениям на границе первой зоны Бриллюэна. Импульс света $\hbar\mathbf{k}$ мал по сравнению с этими квазиимпульсами, то есть

$$\hbar\mathbf{k} \ll \mathbf{p}_e, \mathbf{p}_h.$$

В законе сохранения (5.6.3) можно пренебречь импульсом фотона, тогда имеем

$$\mathbf{p}_e = -\mathbf{p}_h = \mathbf{p}. \quad (5.6.4)$$

С учетом (5.6.4) волновая функция (5.6.2) принимает вид

$$\Psi_f = e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\cdot(\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h)} u_{cp}(\mathbf{r}_e) u_{vp}(\mathbf{r}_h). \quad (5.6.5)$$

Если имеется кулоновское взаимодействие электрона с дыркой, то квазиимпульсы \mathbf{p}_e и \mathbf{p}_h не являются больше квантовыми числами (сохраняющимися величинами). В этом случае волновую функцию конечного состояния следует представить в виде суперпозиции состояний вида (5.6.5)

$$\Psi_f = \sum_{\mathbf{p}} C_{\mathbf{p}} e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\cdot(\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h)} u_{cp}(\mathbf{r}_e) u_{vp}(\mathbf{r}_h). \quad (5.6.6)$$

Кулоновское взаимодействие электрона и дырки в полупроводнике является слабым. Соответственно, мал импульс, переданный при поглощении системе электрон–дырка. По этой причине суперпозиция (5.6.6) содержит только малые значения \mathbf{p}

$$p \ll p_{max} \approx \pi/a.$$

Рассмотрим теперь взаимодействие электромагнитной волны с электроном (или дыркой). При наличии электромагнитной волны, характеризуемой векторным потенциалом \mathbf{A} , импульс частицы изменяется в соответствии со следующим правилом:

$$\mathbf{p}_e \rightarrow \left(\mathbf{p}_e + \frac{e}{c} \mathbf{A} \right).$$

Соответственно, энергия электрона принимает вид:

$$\frac{\mathbf{p}_e^2}{2m_0} \rightarrow \frac{\left(\mathbf{p}_e + \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2}{2m_0} = \frac{\mathbf{p}_e^2}{2m_0} + \frac{e}{m_0 c} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}_e + \frac{e^2}{2m_0 c^2} \mathbf{A}^2. \quad (5.6.7)$$

Второе слагаемое в (5.6.7) содержит и поле электромагнитной волны \mathbf{A} , и импульс электрона \mathbf{p}_e . Это слагаемое и соответствует электрон–фотонному взаимодействию, ответственному за оптический переход.

Вероятность поглощения фотона $W_{i \rightarrow f}$ определяется известной из квантовой механики вероятностью перехода под действием возмущения,

периодически зависящего от времени

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{i \rightarrow f}|^2 \rho(E_f), \quad (5.6.8)$$

где $V_{i \rightarrow f}$ – матричный элемент перехода из начального состояния в конечное, а $\rho(E_f)$ – плотность конечных электронных состояний.

Аналогичное взаимодействие дырки с полем электромагнитной волны дает вклад в коэффициент поглощения того же знака и порядка величины, что и электронное взаимодействие. Поэтому ниже мы рассмотрим лишь электронный вклад в (5.6.8).

При вычислении вероятности электронного перехода из валентной зоны в зону проводимости модулирующие блоховские функции $u_{cpe}(\mathbf{r}_e)$ и $u_{vp_h}(\mathbf{r}_h)$ можно взять равными их значениям вблизи дна зоны проводимости и потолка валентной зоны $u_{c0}(\mathbf{r}_e)$ и $u_{v0}(\mathbf{r}_h)$, соответственно. Волновая функция (5.6.6) принимает при этом вид

$$\Psi_f = u_{c0}(\mathbf{r}_e) u_{v0}(\mathbf{r}_h) \sum_{\mathbf{p}} C_{\mathbf{p}} e^{i\mathbf{p} \cdot (\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h)} = u_{c0}(\mathbf{r}_e) u_{v0}(\mathbf{r}_h) \Phi(\mathbf{R}), \quad (5.6.9)$$

где

$$\begin{aligned} \mathbf{R} &= \mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h, \\ \Phi(\mathbf{R}) &= \sum_{\mathbf{p}} C_{\mathbf{p}} e^{i\mathbf{p} \cdot \mathbf{R}}. \end{aligned} \quad (5.6.10)$$

Функция $\Phi(\mathbf{R})$ является разложением в ряд Фурье функции относительного движения электрона и дырки. В приближении эффективной массы для электрона и дырки эта функция определяется водородоподобным уравнением

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\mathbf{R}}^2 - \frac{e^2}{\epsilon R} \right] \Phi(\mathbf{R}) = E \Phi(\mathbf{R}), \quad (5.6.11)$$

где $\mu = \frac{m_e m_h}{m_e + m_h}$ – приведенная масса электрона и дырки.

Решение уравнения (5.6.11) известно из квантовой механики. Для дискретного спектра имеем следующее выражение для энергии:

$$E = -\frac{\mu e^4}{2\hbar^2 \varepsilon^2} \frac{1}{n^2} = -E_{ex} \frac{1}{n^2}. \quad (5.6.12)$$

Величина E_{ex} – это энергия связи электрона и дырки, образующих водородоподобный “атом”. Квантовое число n принимает целочисленные значения. Эта водородоподобная частица носит название *экситона*.

Волновая функция относительного движения электрона и дырки в основном состоянии равна

$$\Phi(\mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{\pi r_B^3}} \exp\left[-\frac{\mathbf{R}}{r_B}\right]. \quad (5.6.13)$$

Здесь $r_B = \frac{\hbar^2 \varepsilon}{\mu e^2} = 0,53 \left(\frac{m_0}{\mu}\right) \varepsilon$, А. При $n = 1$ функция $\Phi(\mathbf{R})$ – это функция $1s$ -состояния атома водорода. Порядковая оценка E_{ex} показывает, что

$$\frac{e^2}{\varepsilon r_B} \approx \left(\frac{m_0 e^4}{\hbar^2}\right) \frac{\mu}{m_0} \frac{1}{\varepsilon^2} \approx 13,5 \frac{\mu}{m_0} \frac{1}{\varepsilon^2} \text{ эВ} \approx 10^{-2} \text{ эВ}. \quad (5.6.14)$$

Множитель в круглых скобках в (5.6.14) – это энергия связи атома водорода, равная по величине 13,6 эВ. Множитель $\frac{\mu}{m_0} \frac{1}{\varepsilon^2}$ в полупроводнике мал, так

что в целом энергия связи электрона и дырки оказывается величиной порядка 10^{-2} эВ, то есть много меньше энергии связи атома водорода. Соответствующий радиус этого водородоподобного состояния велик и составляет десятки боровских радиусов атома водорода.

При связывании электрона и дырки выделяется энергия порядка 0,01 энергии связи атома водорода. Возникает серия уровней под дном зоны проводимости, соответствующих различным значениям главного квантового числа n . Зона проводимости играет при этом роль сплошного спектра, соответствующего ионизации экситона.

Наше рассмотрение не содержит энергии поступательного движения экситона как целого. Мы пренебрегли кинетической энергией экситона, когда отбросили в законе сохранения импульса (5.6.3) импульс фотона. В оптических переходах участвуют только экситоны с практически равным нулю полным импульсом.

Матричный элемент взаимодействия электрона и дырки со световой волной равен

$$V_{i \rightarrow f} = \frac{e}{m_0 c} \int \Psi_i^*(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) (\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}_e) \Psi_f(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) d^3 r_e d^3 r_h.$$

Подставляя волновые функции (5.6.1) и (5.6.6), получим

$$\begin{aligned} V_{i \rightarrow f} &= \frac{e}{m_0 c} \sum_{\mathbf{p}} C_{\mathbf{p}} \int \Delta(\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h) (\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}_e) u_{c0}(\mathbf{r}_e) u_{v0}(\mathbf{r}_h) d^3 r_e d^3 r_h = \\ &= \frac{e}{m_0 c} \sum_{\mathbf{p}} C_{\mathbf{p}} P_{cv}^{(0)} = \frac{e}{m_0 c} \Phi(0) P_{cv}^{(0)} \end{aligned}$$

Здесь матричный элемент взаимодействия электромагнитной волны с электроном равен:

$$P_{cv}^{(0)} = \int (\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}_e) u_{c0}(\mathbf{r}_e) u_{v0}(\mathbf{r}_e) d^3 r_e$$

и

$$\Phi(0) = \sum_{\mathbf{p}} C_{\mathbf{p}}.$$

Вероятность поглощения кванта света согласно (5.6.8) равна

$$W_{i \rightarrow f} = B |\Phi(0)|^2 |P_{cv}^{(0)}|^2 \rho(E_f), \quad (5.6.15)$$

где коэффициент B содержит все численные множители. Матричный элемент $P_{cv}^{(0)}$ из (5.6.15) определяет, является ли данный оптический переход разрешенным в рассматриваемом дипольном приближении. Если $P_{cv}^{(0)} = 0$, то рассматриваемый переход в дипольном приближении запрещен.

а. Переходы в дискретный спектр.

Для дискретного спектра плотность состояний сводится к совокупности Δ -функций вида

$$\rho(E_f) = \sum_n \Delta(E - E_n). \quad (5.6.16)$$

Функция $\Phi(0)$ отлична от нуля только для s -состояний экситона, соответствующих $n = 1, 2, 3, \dots$. Квадрат ее модуля равен

$$|\Phi(0)|^2 = \frac{1}{\pi r_B^3 n^3}. \quad (5.6.17)$$

Это весьма жесткое правило отбора – разрешенными оказываются переходы только в s -состояния экситона. Для p, d -состояний $|\Phi(0)|^2 = 0$.

Подставляя (5.6.16) и (5.6.17) в (5.6.15) видим, что оптический спектр поглощения состоит из набора дискретных линий, соответствующих переходам на уровни, расположенные под дном зоны проводимости

$$E_n = E_g - E_{ex} \frac{1}{n^2}. \quad (5.6.18)$$

Интенсивность этих линий I , согласно (5.6.17), зависит от главного квантового числа n по закону

$$I \propto |\Phi(0)|^2 \propto \frac{1}{n^3}. \quad (5.6.19)$$

По мере увеличения n , расстояние между уровнями энергии из (5.6.18) уменьшается, и плотность уровней растет. Расстояние между соседними уровнями, соответствующими большим номерам n , меняется по закону

$$\Delta E \propto \frac{1}{(n+1)^2} - \frac{1}{n^2} \propto \frac{1}{n^3}.$$

Коэффициент поглощения α определяется плотностью состояний, приходящихся на единичный интервал энергии, то есть отношением интенсивности линии из (5.6.19) к энергетическому расстоянию между линиями ΔE

$$\alpha \propto \frac{|\Phi(0)|^2}{\Delta E} \propto \frac{n^{-3}}{n^{-3}} \propto Const. \quad (5.6.20)$$

Линии в этой части спектра размыты за счет взаимодействия с фононами. Они сливаются при этом в сплошной континуум.

в. Переходы в сплошной спектр.

В области сплошного спектра (в зоне проводимости) плотность электронных состояний определяется согласно (1.2.19) корнем квадратным из их энергии:

$$\rho(E_f) = \sqrt{\hbar\omega - E_g}. \quad (5.6.21)$$

Функция $\Phi(\mathbf{R})$ в области сплошного спектра имеет довольно сложный вид. Однако величина $|\Phi(0)|^2$ известна из квантовой механики и равна

$$|\Phi(0)|^2 = \frac{2\pi\xi}{1 - e^{-2\pi\xi}},$$

где $\xi = \sqrt{\frac{E_{ex}}{\hbar\omega - E_g}} > 0$ для сил притяжения, которое имеет место для электрона и дырки. Коэффициент поглощения, согласно (5.6.20), равен по порядку величины

$$\alpha \propto \frac{\xi}{1 - e^{-2\pi\xi}} \sqrt{\hbar\omega - E_g}.$$

Вблизи края поглощения ($\hbar\omega \leq E_g$) величина ξ велика и стоящую в знаменателе экспоненту можно разложить в ряд: $(1 - e^{-x})|_{x \gg 1} \approx 1$. Получаем, что здесь

$$\alpha \sim Const. \quad (5.6.22)$$

Вблизи края эта константа сшивается с той, что получена в области дискретного спектра в (5.6.20).

При $\hbar\omega \gg E_g$, величина $\xi \ll 1$, и можно воспользоваться разложением $(1 - e^{-x})|_{x \ll 1} \approx x$, тогда

$$\alpha \propto \sqrt{\hbar\omega - E_g}, \quad (5.6.23)$$

то есть вдали от края поглощения коэффициент поглощения α определяется плотностью электронных состояний свободных электронов.

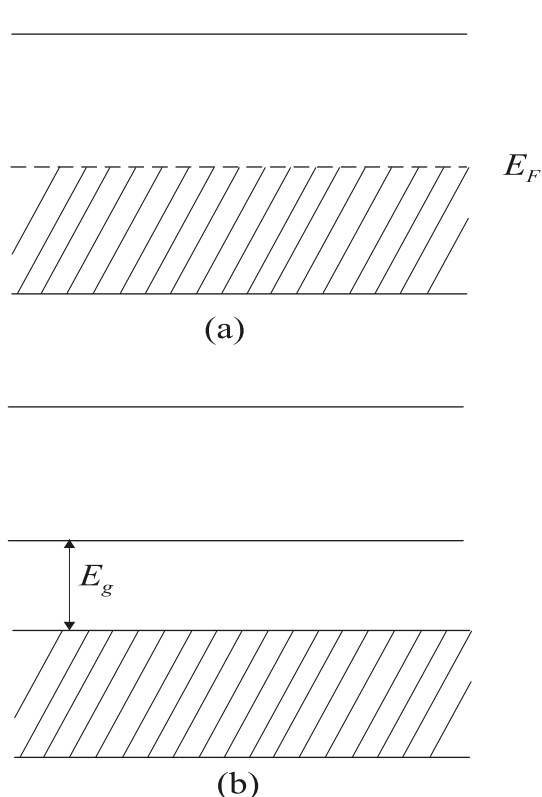
Оценки показывают, что выражение для коэффициента поглощения (5.6.23) применимо вдали от края поглощения при $\hbar\omega - E_g > 50E_{ex}$.

Большинство экспериментов по поглощению относится к области вблизи края, где кулоновское взаимодействие весьма существенно. Абсолютные значения α зависят от конкретного вида зонной структуры и волновых функций. Полученная нами в (5.6.20) и (5.6.22) константа имеет порядок величины $\alpha \approx 10^3 \div 10^4 \text{ см}^{-1}$. Качественная картина экситонного поглощения показана на рис. 5.6.2.

Экситон, о котором идет речь в этом параграфе, называется *экситоном большого радиуса, или экситоном Мотта*.

История открытия экситона тесно связана с историей ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН. Идея экситона была теоретически сформулирована Я.И. Френкелем, работавшим в ФТИ, еще в 1931 году. Он усмотрел возможность для возбужденного состояния атома мигрировать по кристаллу благодаря наличию трансляционной симметрии. Частицу, соответствующую такому рода волне возбуждения, Френкель назвал экситоном. Согласно идее Френкеля, электрон возбужденного атома оказывается локализованным вблизи своего ионного остова. Это – *экситон малого радиуса, или экситон Френкеля*. Такие экситоны наблюдаются в молекулярных кристаллах. В полупроводнике взаимодействие возбужденного электрона с остовом ослаблено в меру диэлектрической проницаемости ϵ , и мы имеем экситон Мотта большого радиуса.

5.7. ПЕРЕХОД МОТТА МЕТАЛЛ–ДИЭЛЕКТРИК



Диэлектрики и металлы принято различать по поведению низкотемпературной проводимости. Металлы имеют наполовину заполненную зону проводимости, см. рис. 5.7.1а. В такой системе даже при $T \rightarrow 0$ имеется отличная от нуля проводимость σ . Связано это с тем, что даже самой низкой температуры достаточно, чтобы возбудить тепловым способом электроны на расположенные над энергией Ферми E_F незаполненные уровни, переходы между которыми осуществляют ток в кристалле.

В диэлектрике при $T \rightarrow 0$ заполненная валентная зона и пустая

Рис. 5.7.1. Схема зонной структуры:
(а) полупроводника, (б) металла

зона проводимости отделены запрещенной зоной E_g , см. рис. 5.7.1б. При низкой температуре все состояния нижней – валентной зоны – заполнены, а в зоне проводимости носителей тока нет. В таком материале при $T \rightarrow 0$ проводимость отсутствует, то есть $\sigma = 0$. Для получения электрона в токовом состоянии необходимо преодолеть барьер, равный величине энергии запрещенной зоны E_g . Проводимость (собственная) появляется при достаточно высоких температурах, при которых осуществляется тепловой заброс носителей в зону проводимости.

Имея в виду такую классификацию, можно рассмотреть одномерный кристалл, построенный из атомов с валентностью 1, см. рис. 5.7.2. В зоне

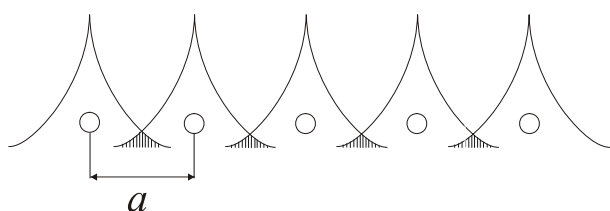


Рис. 5.7.2. Перекрывание волновых функций атомов в одномерной решетке, построенной из одновалентных атомов

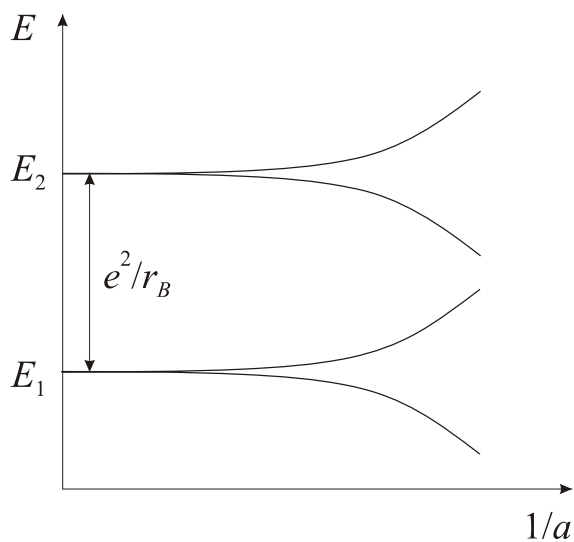


Рис. 5.7.3. Сравнение энергий электрона проводимости с учетом межэлектронного взаимодействия (E_2) и без него (E_1)

проводимости такого кристалла имеется $2G^3$ уровней, соответствующих G значениям квазиимпульса, определяемым соотношениями (1.3.19) для 1-ой зоны Бриллюэна. Множитель "2" показывает, что в каждое из этих состояний можно поместить два электрона с противоположными спинами. В одновалентном материале полное число электронов равно числу элементарных ячеек G^3 . Если эти G^3 электронов поместить в зону проводимости с $2G^3$ уровнями, то при $T = 0$ зона проводимости окажется заполненной наполовину. Такой материал является металлом с зонной структурой, качественно изображенной на рис. 5.7.1.а. Ширина зоны проводимости J определяется степенью перекрывания волновых функций соседних атомов. Области перекрывания волновых функций показаны на рис. 5.7.2 штриховкой.

Интеграл перекрытия J , характеризующий ширину зоны проводимости, был получен нами методом сильной связи в конце § 2.1.

Проводимость такого одноатомного металла реализуется за счет перемещения свободного электрона проводимости от одного узла решетки к другому. Такому токовому состоянию соответствует энергия электрона E_1 , показанная на рис. 5.7.3 как функция обратного межатомного расстояния a^{-1} . При уменьшении постоянной решетки уровень E_1 расщепляется в зону. Учтем теперь, что на каждом атоме имеется один “свой” электрон. Если учесть взаимодействие между электронами, то становится понятным, что электрон проводимости отталкивается “своим” электроном атома. Токовое состояние электрона проводимости при этом реализуется с учетом энергии кулоновского отталкивания этих двух электронов $\propto e^2/r_B$, где r_B – боровский радиус локализации электрона проводимости. Энергия токового состояния E_2 оказывается при этом на e^2/r_B выше энергии одноэлектронного токового состояния E_1 , так как к E_1 добавляется положительная энергия отталкивания двух электронов. Эта энергия также показана на рис. 5.7.3. Чтобы реализовать токовое состояние E_2 , необходимо преодолеть барьер e^2/r_B , показанный на рис. 5.7.3.

Описанное увеличение энергии токового состояния проявляется только в том случае, когда e^2/r_B сравнимо или больше ширины разрешенной зоны, то есть когда выполняется условие

$$\frac{e^2}{r_B} \geq J. \quad (5.7.1)$$

Неравенство (5.7.1) означает, что потенциальная энергия отталкивания e^2/r_B больше или порядка кинетической энергии электрона в зоне проводимости, определяемой интегралом перекрытия J , см. рис. 5.7.4а. Для образования токового состояния здесь необходимо преодолеть барьер e^2/r_B . Такой материал ведет себя как диэлектрик. Его проводимость равна нулю при $T \rightarrow 0$. Если же энергия e^2/r_B мала по сравнению с кинетической энергией J , (см. рис. 5.7.4б)

$$\frac{e^2}{r_B} \ll J, \quad (5.7.2)$$

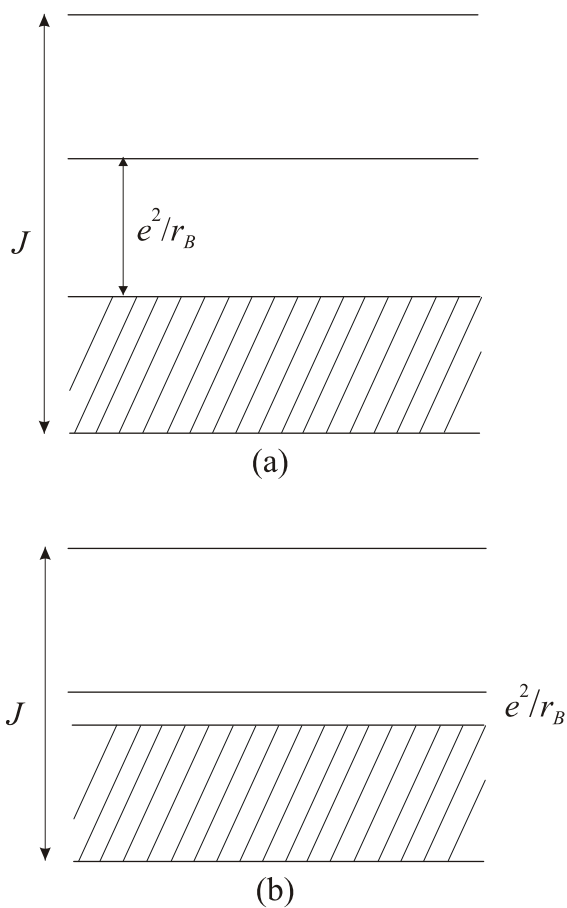


Рис. 5.7.4. Зонная структура полупроводника:
(а) в диэлектрическом и (б) металлическом состоянии

то потенциальный барьер пренебрежимо мал. При этом реализуется токовое состояние одноэлектронного типа E_1 . Материал оказывается металлом, у которого $\sigma \neq 0$ даже при $T \rightarrow 0$.

Мотт рассмотрел мысленный эксперимент, в котором постоянная решетки a менялась от малых значений ($a^{-1} \rightarrow \infty$) до больших значений ($a^{-1} \rightarrow 0$). Изменение a меняет величину интеграла перекрытия J , который мал при больших a , и, наоборот, велик для малых значений a . При переходе от малых a к большим a меняется соотношение кинетической и потенциальной энергии электрона от (5.7.1) до (5.7.2). Большим a (малое перекрытие) соответствует диэлектрик, а при малых a (большое перекрытие) реализуется металлическое состояние. Такой переход от металлического состояния к диэлектрику и был назван Моттом *переходом металл–диэлектрик*.

В реальной жизни мы не умеем менять постоянную решетки, но используя эффект экранирования в полупроводниках, можно реализовать ситуации, при которых в полупроводнике переход металл–диэлектрик осуществляется. Пример такого перехода рассмотрен в следующем параграфе.

5.8. СИЛЬНО ЛЕГИРОВАННЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ

При введении достаточно высоких концентраций доноров или акцепторов в полупроводник можно получить концентрации электронов или дырок, значительно превышающие равновесные концентрации в собственных материалах. Эти носители также в состоянии осуществлять

разные варианты экранирования ионных остовов кристалла, подобно тому, как осуществлялось экранирование заряженных примесей, рассмотренное в § 5.3.

Радиус экранирования ионного остова, как в случае вырожденного, так и в случае невырожденного электронного газа, согласно (5.3.15) и (5.3.16), обратно пропорционален концентрации электронов. Меняя уровень легирования полупроводника, и, тем самым, меняя концентрацию носителей тока n , можно реализовать разные варианты экранирования.

При некоторой концентрации носителей радиус экранирования r_s может быть меньше боровского радиуса локализации электронов r_B

$$r_s < r_B. \quad (5.8.1)$$

При этом связанное состояние электрона проводимости на ионном остова не реализуется, так как боровская орбита находится на таком расстоянии от ионного остова, где потенциальная энергия этого остова практически равна нулю. Токовый электрон может свободно перемещаться от одного узла кристаллической решетки к другому. Материал ведет себя как металл.

При уменьшении концентрации электронов радиус экранирования r_s растет; он может стать больше боровского радиуса r_B

$$r_s > r_B. \quad (5.8.2)$$

В этом случае электрон проводимости может локализоваться на ионном остова в состоянии с боровским радиусом r_B . Токовый электрон уже не может свободно перемещаться по кристаллу. Для реализации токового состояния ему необходимо преодолеть барьер e^2/r_B . Этот материал – диэлектрик (полупроводник). Таким образом, меняя уровень легирования, а тем самым концентрацию электронов, можно осуществлять переход из металлического состояния в диэлектрическое.

Параметр реализации металлического состояния легированного полупроводника (5.8.1) можно преобразовать в газовый параметр (5.1.7), означающий, что электронный газ может рассматриваться как идеальный газ свободных электронов. Поэтому полупроводники, в которых выполняется условие (5.1.7), часто называют *сильно легированными полупроводниками*.

Наличие высокой концентрации легирующих примесей замещения нарушает трансляционную симметрию кристалла. Нарушенной должна быть

и картина зонного спектра полупроводника. Рассмотрим влияние легирующих примесей замещения на зонную структуру сильно легированного материала.

Легированный полупроводник характеризуется некоторой средней концентрацией примесей. Как и во всякой неупорядоченной системе имеются флуктуации концентрации примесей, характеризующие отклонение от среднего значения.

В статистической физике показано, что в системе из большого числа частиц N средний квадрат флуктуации числа частиц в некотором объеме равен числу частиц

$$\overline{(N - \bar{N})^2} = N. \quad (5.8.3)$$

Здесь \bar{N} – среднее число частиц в рассматриваемом объеме. Рассмотрим флуктуацию числа примесей в объеме кристалла R^3 , где R – линейный размер взятого объема. Полное число примесей в этом объеме равно

$$N = nR^3, \quad (5.8.4)$$

где n – концентрация примесей. Средний квадрат флуктуации числа частиц согласно (5.8.3) равен

$$\overline{(N - \bar{N})^2} = nR^3. \quad (5.8.5)$$

Флуктуация числа частиц равна, соответственно, $\sqrt{nR^3}$. Избыточные флуктуационные заряды в количестве $\sqrt{nR^3}$ создают дополнительную кулоновскую потенциальную энергию

$$V(R) = \frac{e^2}{R} (nR^3)^{1/2}. \quad (5.8.6)$$

Эта потенциальная энергия меняет потенциальный рельеф, связанный с периодическим потенциалом кристаллической решетки. Из (5.8.6) видно, что при $R \rightarrow \infty$ потенциал $V(R) \rightarrow \infty$. Однако здесь не учтено, что при наличии газового параметра (5.1.7) происходит экранирование кулоновского потенциала (5.8.6). Флуктуации с большими размерами $R > r_s$ будут полностью экранированы. Слишком глубоких ям среди (5.8.6) не будет. Максимально допустимый флуктуационный потенциал равен

$$V(r_s) = \frac{e^2}{r_s} (nr_s^3)^{1/2}. \quad (5.8.7)$$

Подставляя сюда r_s из (5.3.15) для вырожденного электронного газа, получим

$$V(r_s) = E_F \left(\frac{\bar{r}}{r_s} \right)^{3/2}. \quad (5.8.8)$$

Обсуждавшаяся в параграфе 5.3 теория экранирования заряженной примеси применима при выполнении неравенства

$$\bar{r} < r_s,$$

означающего, что на длине экранирования имеется достаточное количество электронов для осуществления экранирования.

Из (5.8.7) и (5.8.8) следует, что флуктуационный потенциал $V(r_s)$, искажающий периодический потенциал кристаллической решетки, мал по сравнению с имеющейся в зоне проводимости энергией Ферми E_F . Таким

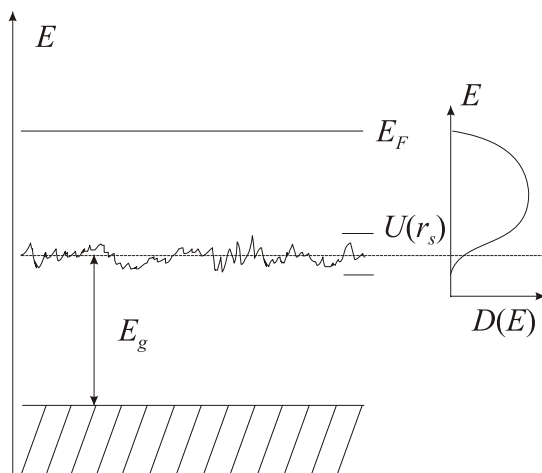


Рис. 5.8.1. Влияние флуктуаций концентрации примесей на зонную структуру сильно легированого полупроводника: $U(r_s) \ll E_F$

образом, создаваемые флуктуациями числа примесей электронные состояния под дном зоны проводимости формируют короткий “хвост” плотности состояний $D(E)$ в запрещенную зону E_g , см. вставку на рис. 5.8.1.

При исследовании перехода металл–диэлектрик (полупроводник) производят компенсацию образца и уменьшают концентрацию носителей тока. При этом уменьшается E_F и одновременно исчезает металлическая проводимость.

5.9. ФЕРМИ–ЖИДКОСТЬ

В § 5.2 было показано, что электроны в металле не могут рассматриваться как газ невзаимодействующих частиц. В металлах

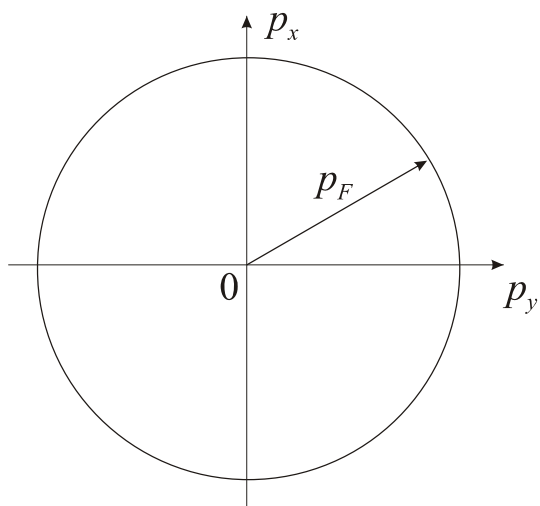


Рис. 5.9.1. Ферми-сфера, соответствующая основному состоянию вырожденного электронного газа

потенциальная энергия кулоновского взаимодействия сравнима по величине с кинетической энергией электронов. Поэтому принято говорить об электронной *жидкости* в металлах. Так как, с другой стороны, электроны имеют полуцелый спин, эту жидкость назвали *Ферми-жидкостью*. Другой пример Ферми-жидкости – это жидкий изотоп ${}^3\text{He}$, состоящий из нейтральных атомов ${}^3\text{He}$ со спином, равным $1/2$.

Чтобы понять, какое приближение можно построить в

случае сильного взаимодействия между электронами, рассмотрим сначала идеальный Ферми-газ свободных электронов без взаимодействия. Энергия

электрона в таком газе имеет вид $E(p) = \frac{p^2}{2m_0}$. Нам известно, что в этом

случае электроны заполняют электронные состояния внутри Ферми-сферы с радиусом p_F . Так устроено основное состояние системы, соответствующее наинизшей энергии. Ферми-сфера радиуса p_F изображена на рис. 5.9.1. Возбужденное состояние такого идеального газа можно получить, если перевести один электрон из состояния внутри Ферми-сферы в незанятое состояние вне Ферми-сферы. Энергию такого возбужденного состояния можно найти следующим образом. Удобно взять начало отсчета энергии на поверхности Ферми. Тогда энергию возбужденного состояния электрона можно записать в виде

$$E_e(p) = \frac{p^2}{2m_0} - \frac{p_F^2}{2m_0}. \quad (5.9.1)$$

Обычно, изучая физический объект, мы накладываем на него внешнее воздействие и регистрируем отклик. Поскольку внешние поля гораздо слабее атомарных, наше внешнее воздействие на систему, как правило, оказывается

слабым. Естественно, что слабое воздействие вызывает слабую реакцию рассматриваемой системы. Возбужденные состояния газа, создаваемые внешними полями или температурой, оказываются обычно слабовозбужденными состояниями. Для слабовозбужденного состояния энергию (5.9.1) можно разложить в ряд по малой разности $\frac{p-p_F}{p_F} \ll 1$, сохраняя только линейный член в разложении:

$$E_e(p) = E(0) + \left(\frac{\partial E}{\partial p} \right)_{p=p_F} (p - p_F), \quad (5.9.2)$$

где $E(p_F)$ следует положить равным нулю и

$$\left(\frac{\partial E}{\partial p} \right)_{p=p_F} = \frac{p_F}{m_0} = v_F. \quad (5.9.3)$$

Окончательно энергия (5.9.1) принимает вид

$$E_e(p) \approx v_F(p - p_F) = v_F \Delta p \quad \text{для} \quad p > p_F. \quad (5.9.4)$$

Возбуждение электрона сопровождается появлением дырки под поверхностью Ферми. Энергию дырки также можно отсчитывать вглубь от поверхности Ферми. Ее можно записать в виде

$$E_h(p) = \frac{p_F^2}{2m_0} - \frac{p^2}{2m_0} \approx v_F(p_F - p) = v_F \Delta p \quad \text{для} \quad p < p_F. \quad (5.9.5)$$

Энергии (5.9.4) и (5.9.5) изображены на рис. 5.9.2. Видим, что зависимость энергии от импульса p для слабовозбужденного электронного состояния вблизи поверхности Ферми отличается от параболической зависимости (5.9.1), имеющейся для свободных частиц.

Волновая функция свободного электрона имеет вид

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = e^{-\frac{i}{\hbar} E(\mathbf{p})t} \varphi(\mathbf{r}). \quad (5.9.6)$$

Это волновая функция стационарного состояния. Действительно, квадрат модуля этой функции сохраняется во времени и такое состояние оказывается «вечноживущим»:

$$|\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 = const.$$

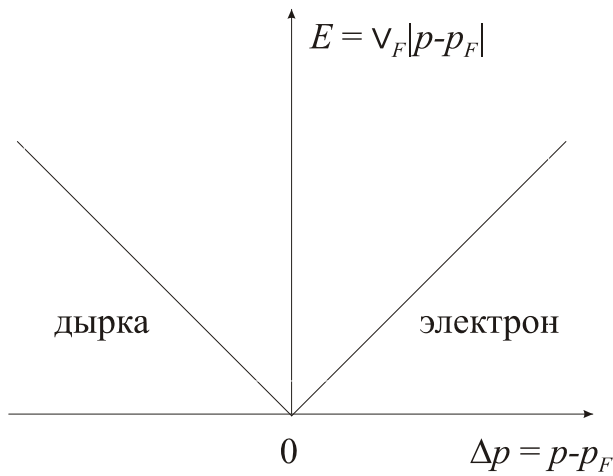


Рис. 5.9.2. Зависимость энергии от квазиимпульса для слабозвужденных состояний электрона и дырки в металле

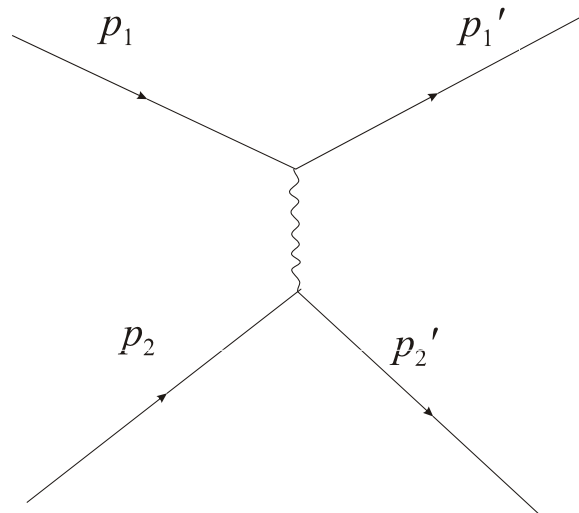


Рис. 5.9.3. Взаимодействие двух электронов как процесс рассеяния одного электрона на другом

Теперь перейдем к рассмотрению электронного газа со слабым взаимодействием между частицами. Взаимодействие электронов можно рассматривать как столкновение частиц с импульсами \mathbf{p}_1 и \mathbf{p}_2 . После столкновения импульсы принимают значения \mathbf{p}_1' и \mathbf{p}_2' , см. рис. 5.9.3. При столкновении выполняется закон сохранения импульса

$$\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 = \mathbf{p}_1' + \mathbf{p}_2'. \quad (5.9.7)$$

Частица 1 взаимодействует с частицей 2 внутри Ферми-сферы, а затем они обе переходят в состояния 1' и 2' вне Ферми-сферы. Только такой переход разрешен принципом Паули, см. рис. 5.9.4.

Возможные процессы ограничены также законом сохранения энергии:

$$E_1 + E_2 = E_1' + E_2'. \quad (5.9.8)$$

Допустимые процессы столкновений сосредоточены в тонком слое $|E - E_F|$ вблизи поверхности Ферми.

Квантовомеханическая вероятность такого процесса столкновения пропорциональна произведению вероятности иметь начальное состояние в слое Δp вблизи поверхности Ферми и вероятности конечного состояния в таком же интервале Δp . По теореме об умножении вероятностей имеем

полную вероятность в виде

$$W \propto \alpha(\Delta p)^2, \quad \text{при} \quad \frac{\Delta p}{p_F} \ll 1. \quad (5.9.9)$$

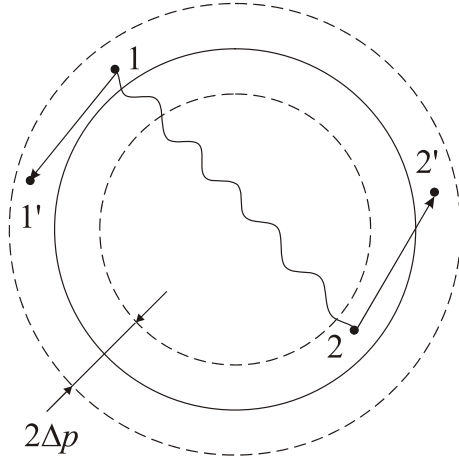


Рис. 5.9.4. Пример разрешенного принципом Паули взаимодействия между электронами в металле

Безразмерный коэффициент пропорциональности α характеризует силу электрон–электронного взаимодействия. В рассматриваемом случае электрон–электронное взаимодействие считаем слабым, то есть

$$\alpha < 1. \quad (5.9.10)$$

Вероятность электронных переходов W определяет конечное время жизни электронного состояния. Волновая функция электрона с конечным временем жизни имеет вид:

$$\Psi_{\text{квази}}(\mathbf{r}, t) = e^{-\frac{i}{\hbar}E(\mathbf{p})t} e^{-\frac{1}{\hbar}\gamma(\mathbf{p})t} \varphi(\mathbf{r}). \quad (5.9.11)$$

Квадрат модуля такой волновой функции уже оказывается зависящим от времени:

$$|\Psi_{\text{квази}}(\mathbf{r}, t)|^2 = e^{-\frac{2}{\hbar}\gamma(\mathbf{p})t}. \quad (5.9.12)$$

Зависимость от времени в (5.9.12) означает, что благодаря переходам в другие состояния, частица имеет конечное время жизни, определяемое затуханием $\gamma(\mathbf{p})$. В этом случае говорят о *квазичастице*. В данном случае квазичастицей является электрон в слабовозбужденном состоянии.

Так как, с одной стороны, γ пропорционально квадрату ширины разрешенной области Δp

$$\gamma \sim W \sim \alpha(\Delta p)^2, \quad (5.9.13)$$

а, с другой стороны, энергия частицы, согласно (5.9.4) пропорциональна первой степени Δp

$$E \sim \Delta p,$$

то при малых α и Δp имеем всегда

$$E \gg \gamma, \quad (5.9.14)$$

то есть состояние электрона с энергией $E(p)$ является *долгоживущим*.

Перейдем теперь к рассмотрению электронной системы с сильным взаимодействием между электронами. В этом случае безразмерная константа связи имеет порядок единицы:

$$\tilde{\alpha} \sim 1 \quad (5.9.15)$$

и речь идет о Ферми–жидкости, теория которой была построена Л.Д.Ландау.

Так как Ферми–жидкость является однородной системой, для ее описания можно использовать импульс. Л.Д.Ландау предположил, что энергия квазичастиц является функцией импульса $E(\mathbf{p})$. Хотя эта энергия неизвестна, тем не менее, имеется поверхность Ферми, разделяющая занятые и свободные электронные состояния. Имеется граничный импульс Ферми p_F , который определяется числом частиц в системе. При рассмотрении слабовозбужденных состояний в такой системе можно найти энергии квазичастиц путем разложения точной, но неизвестной энергии $E(\mathbf{p})$ вблизи поверхности Ферми, то есть при $\Delta p = p - p_F \ll p_F$. Для электрона и для дырки имеем:

$$\begin{aligned} E_e(\mathbf{p}) &= \tilde{v}_F(p - p_F), \quad \text{при } \Delta p > 0 \\ E_h(\mathbf{p}) &= \tilde{v}_F(p_F - p), \quad \text{при } \Delta p < 0 \end{aligned} \quad (5.9.16)$$

Величина \tilde{v}_F здесь – это неизвестный нам коэффициент разложения, имеющий размерность скорости. Как и в случае свободных или слабо взаимодействующих частиц, здесь энергия пропорциональна Δp

$$E(p) \sim \Delta p. \quad (5.9.17)$$

Конечное время жизни квазичастиц, обусловленное взаимодействием электронов, связано как и раньше с величиной $\gamma(p)^{-1}$, размерности которой

$$\gamma(p) \sim W \sim \tilde{\alpha}(\Delta p)^2, \quad (5.9.18)$$

где теперь $\tilde{\alpha} \sim 1$. Зависимость $\gamma(\mathbf{p})$ от $(\Delta p)^2$ имеет ту же вероятностную природу, что и в случае газа со слабым взаимодействием. Эта зависимость от $(\Delta p)^2$ обеспечивает малость $\gamma(\mathbf{p})$ по сравнению с $E(\mathbf{p})$. Другими словами,

слабовозбужденное состояние в Ферми-жидкости также оказывается долгоживущим.

Сравнивая (5.9.16) с (5.9.4) и (5.9.5), видим, что однородная система сильно взаимодействующих частиц имеет слабовозбужденное состояние такого же типа, что и слабовозбужденные состояния в идеальном электронном газе. Такой результат служит обоснованием модели Друде, которая часто используется для описания электронных свойств металлов и в которой рассмотрение основано на идеальном газе свободных электронов. Кинетические и термодинамические свойства металлов также описываются с хорошей точностью такой моделью долгоживущих квазичастиц.

Однако имеется несколько явлений, в которых сильное электрон–электронное взаимодействие играет определенную роль. Одним из таких явлений является нулевой звук, существующий в жидком ${}^3\text{He}$ и в металлах при очень низких температурах.

6. КОЛЕБАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ

6.1. КОЛЕБАНИЯ ТРЕХМЕРНОЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ

Составляющие кристаллическую решетку атомы не находятся в покое, они совершают тепловые колебания относительно своих положений равновесия (узлов решетки) с амплитудами, малыми по сравнению с постоянной решетки a .

Пусть \mathbf{u}_{ls} – смещение атома сорта s в l -ой элементарной ячейке кристалла. Соответствующий этому смещению импульс равен $\mathbf{p}_{ls} = M_s \dot{\mathbf{u}}_{ls}$, а полная кинетическая энергия кристалла имеет вид:

$$T = \frac{1}{2} \sum_{ls} \frac{\mathbf{p}_{ls}^2}{M_s}, \quad (6.1.1)$$

где M_s – масса атома сорта s .

Полная потенциальная энергия кристалла является функцией мгновенных положений всех атомов $\Phi(\{\mathbf{u}_{ls}\})$. Ее можно разложить по степеням смещений атомов из положений равновесия

$$\Phi = \Phi_0 + \sum_{ls\alpha} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial u_{ls}^\alpha} \right)_0 u_{ls}^\alpha + \frac{1}{2} \sum_{\substack{ls\alpha \\ l's'\beta}} \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial u_{ls}^\alpha \partial u_{l's'}^\beta} \right)_0 \partial u_{ls}^\alpha \partial u_{l's'}^\beta + \dots \quad (6.1.2)$$

Приближение, в котором сохраняются только члены до второго порядка по смещениям S_L , называется *гармоническим приближением*. Отброшенные слагаемые более высоких порядков называются *ангармоническими*. Предполагается, что они малы. Линейный член в разложении (6.1.2) обращается в нуль, так как производная берется в точке равновесного положения атома, где действующая на атом сила

$$F_{ls}^\alpha = - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial u_{ls}^\alpha} \right)_0 \quad (6.1.3)$$

обращается в нуль.

Коэффициенты разложения

$$\Phi^{\alpha\beta}(l_s, l's') = \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial u_{l_s}^\alpha \partial u_{l's'}^\beta} \right)_0$$

называются *силовыми постоянными решетки*. Они отражают упругие свойства кристаллической решетки. Силовые постоянные удовлетворяют ряду общих соотношений, следующих из симметрии потенциальной энергии решетки Φ .

1. Так как величины $\Phi^{\alpha\beta}(l_s, l's')$ являются коэффициентами квадратичной формы (6.1.2), они оказываются симметричными функциями по тройкам индексов $l_s\alpha \leftrightarrow l's'\beta$:

$$\Phi^{\alpha\beta}(l_s, l's') = \Phi^{\beta\alpha}(l's', l_s). \quad (6.1.4)$$

Соотношение (6.1.4) уменьшает число независимых силовых постоянных.

2. Имеются некоторые ограничения, наложенные на $\Phi^{\alpha\beta}(l_s, l's')$ инвариантностью потенциальной энергии относительно перемещения кристалла как целого. Смещение кристалла как целого означает, что все атомы перемещаются на одно и то же расстояние v^α в некотором направлении α :

$$u_{l_s}^\alpha = v^\alpha. \quad (6.1.5)$$

Потенциальная энергия (6.1.2) не должна меняться при таком перемещении, то есть $\Phi(\{u_{l_s}^\alpha = v^\alpha\}) = \Phi(\{u_{l_s}^\alpha\})$. Это означает, что вклад в потенциальную энергию (6.1.2) от смещения v^α должен равняться нулю

$$\sum_{\substack{l_s\alpha \\ l's'\beta}} \Phi^{\alpha\beta}(l_s, l's') v^\alpha v^\beta = \sum_{\alpha\beta} v^\alpha v^\beta \sum_{l_s; l's'} \Phi^{\alpha\beta}(l_s, l's') = 0.$$

Так как v^α здесь – произвольные смещения – имеем

$$\sum_{l_s; l's'} \Phi^{\alpha\beta}(l_s, l's') = 0. \quad (6.1.6)$$

3. Упругая сила $F_{l_s}^\alpha$ из уравнения (6.1.3), действующая на атом сорта l_s в решетке, равна

$$F_{ls}^{\alpha} = - \sum_{l's'\beta} \Phi^{\alpha\beta}(ls, l's') u_{l's'}^{\beta}.$$

Она также должна быть инвариантной относительно смещения тела как целого. Это означает, что аналогично (6.1.6), выполняется равенство

$$\sum_{l's'} \Phi^{\alpha\beta}(ls, l's') = \sum_{ls} \Phi^{\alpha\beta}(ls, l's') = 0. \quad (6.1.7)$$

Это условие называется условием *равновесия*.

4. Потенциальная энергия Φ не должна изменяться при смещении на любой вектор трансляции решетки \mathbf{R}_l из уравнения (1.1.1). Это выполняется, если атомные силовые постоянные зависят только от разности координат элементарных ячеек $l - l' \equiv \mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{l'}$, то есть только от их относительного расположения.

$$\Phi^{\alpha\beta}(ls, l's') = \Phi^{\alpha\beta}(ss', l - l'). \quad (6.1.8)$$

5. Имеются также дополнительные ограничения на атомные силовые постоянные, которые следуют из пространственной симметрии каждой конкретной решетки. Если \tilde{S} – это операция симметрии кристалла, то Φ удовлетворяет соотношению

$$\tilde{S}\Phi = \Phi(\tilde{S}\{u_{ls}^{\alpha}\}) = \Phi. \quad (6.1.9)$$

Из гамильтониана кристаллической решетки $\hat{H} = T + \Phi$ можно найти по обычным правилам классической механики уравнения движения

кристаллической решетки: $M_s \ddot{u}_{ls}^{\alpha} = - \frac{\partial \hat{H}}{\partial u_{ls}^{\alpha}}$. Подставляя T из (6.1.1) и Φ из

(6.1.2) в \hat{H} и выполняя дифференцирование по u_{ls}^{α} , получим уравнения движения в виде:

$$M_s \ddot{u}_{ls}^{\alpha} = - \sum_{l's'\beta} \Phi^{\alpha\beta}(ls, l's') u_{l's'}^{\beta}. \quad (6.1.10)$$

Правая сторона этого уравнения является упругой силой, пропорциональной отклонениям атомов от положений равновесия. Система уравнений (6.1.10) является линейной системой $3Nr$ уравнений

для определения смещений u_{ls}^α . Здесь N – число элементарных ячеек в кристалле, а r – число атомов в одной элементарной ячейке. $3Nr$ – при этом дает полное число степеней свободы в кристаллической решетке.

Решение системы уравнений (6.1.10) существенно упрощается при учете трансляционной симметрии решетки. Естественно искать решение уравнения колебаний (6.1.10) в форме бегущей волны

$$u_{ls}^\alpha = \frac{u_s^\alpha(\mathbf{q})}{\sqrt{M_s}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_l - i\omega t}. \quad (6.1.11)$$

Здесь \mathbf{q} – квазиволновой вектор колебаний решетки, и ω – частота колебаний. Амплитуда колебаний $u_s^\alpha(\mathbf{q})$ не зависит от номера элементарной ячейки l . В (6.1.11) имеется гармоническая зависимость от времени.

Подставляя (6.1.11) в (6.1.10), получим независящее от времени уравнение движения решетки

$$M_s \omega^2 \frac{u_s^\alpha(\mathbf{q})}{\sqrt{M_s}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_l} = \sum_{l's'\beta} \Phi^{\alpha\beta}(ls, l's') \frac{u_{s'}^\beta(\mathbf{q})}{\sqrt{M_{s'}}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_{l'}}. \quad (6.1.12)$$

Умножая это уравнение на $e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_l}$ и разделив на $\sqrt{M_s}$, получим уравнение для амплитуд $u_s^\alpha(\mathbf{q})$:

$$\omega^2 u_s^\alpha(\mathbf{q}) = \sum_{s'\beta} \left[\sum_{l'} \frac{\Phi^{\alpha\beta}(ss', l-l')}{\sqrt{M_s M_{s'}}} e^{-i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{l'})} \right] u_{s'}^\beta(\mathbf{q}). \quad (6.1.13)$$

Индексы суммирования l и $(l-l')$ принимают один и тот же ряд значений. Заменяя суммирование по l' на суммирование по $(l-l')$ видим, что величина в квадратных скобках не зависит от индекса l , так как $\Phi^{\alpha\beta}(ss', l-l')$ является функцией только разности $(l-l') \equiv \mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{l'}$.

Величина в квадратных скобках в (6.1.13)

$$D_{ss'}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) = \frac{1}{\sqrt{M_s M_{s'}}} \sum_{l-l'} \Phi^{\alpha\beta}(ss', l-l') e^{-i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{l'})} \quad (6.1.14)$$

называется *динамической матрицей*. Уравнения движения (6.1.10) можно записать через $D_{ss'}^{\alpha\beta}(\mathbf{q})$ следующим образом:

$$\omega^2 u_s^\alpha(\mathbf{q}) = \sum_{s'\beta} D_{ss'}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) u_{s'}^\beta(\mathbf{q}). \quad (6.1.15)$$

Система линейных уравнений (6.1.15) содержит $3r$ уравнений для каждого значения квазиволнового вектора \mathbf{q} . Условие разрешимости системы уравнений (6.1.15) – равенство нулю определителя этой системы

$$\left\| D_{ss'}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) - \omega^2 \delta_{\alpha\beta} \delta_{ss'} \right\| = 0. \quad (6.1.16)$$

Здесь $\delta_{\alpha\beta}$ и $\delta_{ss'}$ – символы Кронекера. Уравнение (6.1.16) является уравнением степени $3r$ для определения квадратов частот колебаний ω^2 . $3r$ решений этого уравнения для каждого \mathbf{q} назовем $\omega_j^2(\mathbf{q})$, где индекс j нумерует решения $j = 1, 2, \dots, 3r$. Из определения динамической матрицы (6.1.14) следует, что $D_{ss'}^{\alpha\beta}(\mathbf{q})$ является эрмитовой матрицей и выполняется равенство следующих элементов

$$D_{ss'}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) = D_{s's}^{*\beta\alpha}(\mathbf{q}).$$

Собственные значения такой матрицы $\omega_j^2(\mathbf{q})$ – вещественные величины. Сами частоты колебаний $\omega_j(\mathbf{q})$ могут быть и вещественными, и мнимыми. Устойчивому состоянию кристалла соответствуют вещественные решения $\omega_j(\mathbf{q})$. Эти $3r$ решений $\omega_j^2(\mathbf{q})$ называются *ветвями*, или *колебательными модами*, многозначной функции $\omega_j^2(\mathbf{q})$.

Полезно записать уравнения движения в форме, в которой зависимость частоты ω^2 и соответствующего вектора $u_s(\mathbf{q})$ от \mathbf{q} и от номера ветви записаны в явном виде

$$\omega_j^2(\mathbf{q}) u_s^\alpha(\mathbf{q}, j) = \sum_{s'\beta} D_{ss'}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) u_{s'}^\beta(\mathbf{q}, j). \quad (6.1.17)$$

Зависимость $\omega^2 = \omega_j^2(\mathbf{q})$ называется *законом дисперсии* для колебаний кристалла. Из (6.1.14) следует, что

$$D_{ss'}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) = D_{ss'}^{*\alpha\beta}(-\mathbf{q}). \quad (6.1.18)$$

Если в уравнении движения (6.1.15) заменить \mathbf{q} на $-\mathbf{q}$ и взять комплексно сопряженное уравнение, то с учетом (6.1.18) получим

$$\omega_j^2(-\mathbf{q})u_s^\alpha(-\mathbf{q}, j) = \sum_{s'\beta} D_{ss'}^{\alpha\beta}(\mathbf{q})u_{s'}^\beta(-\mathbf{q}, j),$$

где мы воспользовались тем, что $\omega_j^2(\mathbf{q})$ реальная величина. Сравнение этого уравнения с уравнением (6.1.15) показывает, что $\omega_j^2(\mathbf{q})$ и $\omega_j^2(-\mathbf{q})$ являются собственными значениями одной и той же матрицы $D_{ss'}^{\alpha\beta}(\mathbf{q})$. Это означает, что

$$\omega_j^2(\mathbf{q}) = \omega_j^2(-\mathbf{q}). \quad (6.1.19)$$

Следовательно, $\omega_j^2(\mathbf{q})$ – четная функция квазиволнового вектора \mathbf{q} .

Собственные векторы системы уравнений (6.1.17) удовлетворяют условиям ортогональности и нормировки:

$$\begin{aligned} \sum_{s,\alpha} u_s^{*\alpha}(\mathbf{q}, j)u_s^\alpha(\mathbf{q}, j') &= \delta_{jj'} \\ \sum_j u_s^{*\alpha}(\mathbf{q}, j)u_{s'}^\beta(\mathbf{q}, j) &= \delta_{\alpha\beta}\delta_{ss'} \end{aligned} \quad (6.1.20)$$

Допустимые значения квазиволнового вектора \mathbf{q} определяются граничными условиями, наложенными на смещения атомов $u_{I_s}^\alpha$. Если кристалл имеет форму параллелепипеда с ребрами G_1a_1 , G_2a_2 , G_3a_3 , как на рис. 1.3.1, тогда периодические граничные условия Борна–Кармана того же типа, что применялись в задаче об электроны, приводят к соотношению

$$e^{i\mathbf{q}\cdot G_1\mathbf{a}_1} = e^{i\mathbf{q}\cdot G_2\mathbf{a}_2} = e^{i\mathbf{q}\cdot G_3\mathbf{a}_3} = 1. \quad (6.1.21)$$

Из (6.1.21) следует, что допустимые значения компонент квазиволнового вектора равны

$$q_x = \frac{2\pi}{G_1a_1}m_x; \quad q_y = \frac{2\pi}{G_2a_2}m_y; \quad q_z = \frac{2\pi}{G_3a_3}m_z, \quad (6.1.22)$$

где m_x , m_y , m_z – целые числа. Аналогично квазиимпульсу квазиволновой вектор является неоднозначной величиной. Его значения определены с точностью до вектора обратной решетки \mathbf{K} . Вследствие этого частоты колебаний $\omega_j(\mathbf{q})$ оказываются периодическими функциями квазиволнового

вектора в обратной решетке с периодом, равным величине вектора обратной решетки K :

$$\omega_j^2(\mathbf{q}) = \omega_j^2(\mathbf{q} + \mathbf{K}). \quad (6.1.23)$$

Из (6.1.23) следует, что колебательные частоты можно изображать в 1-ой зоне Бриллюэна обратной решетки. Покажем теперь, что из $3r$ решений уравнения (6.1.17) три решения обращаются в нуль, когда квазиволновой вектор \mathbf{q} обращается в нуль. Положив $\mathbf{q} = 0$ в уравнениях (6.1.12), и разделив уравнения на M_s , получим

$$\omega_j^2(0) \frac{u_s^\alpha(0, j)}{\sqrt{M_s}} = \frac{1}{M_s} \sum_{l=l', s'\beta} \Phi^{\alpha\beta}(ss', l) \frac{u_{s'}^\beta(0, j)}{\sqrt{M_{s'}}}. \quad (6.1.24)$$

Предположим, что для каждого из трех значений $\beta = x, y, z$ величина

$$\frac{u_s^\alpha(0, j)}{\sqrt{M_s}} = \frac{u_{s'}^\beta(0, j)}{\sqrt{M_{s'}}} = const$$

не зависит от сорта атома s' . Будем искать такие решения уравнений (6.1.24) для которых атомы разного сорта смещаются одинаково. Тогда уравнение (6.1.24) можно записать в виде

$$\omega_j^2(0) \frac{u_s^\alpha(0, j)}{\sqrt{M_s}} = \frac{1}{M_s} \sum_{ls'} \Phi^{\alpha\beta}(ss', l) \sum_{\beta} \frac{u_{s'}^\beta(0, j)}{\sqrt{M_{s'}}}.$$

Учитывая условие инвариантности силовых постоянных относительно перемещения кристалла как целого (6.1.7), получим, что правая сторона этого уравнения обращается в нуль. Следовательно, в пределе $\mathbf{q} \rightarrow 0$ и частоты колебаний также обращаются в нуль

$$\omega_j^2(\mathbf{q}) \Big|_{\mathbf{q} \rightarrow 0} = 0 \quad \text{при } j = 1, 2, 3. \quad (6.1.25)$$

Наличие трех обращаемых в нуль частот в пределе $q \rightarrow 0$ является следствием инвариантности кристаллической решетки относительно трех перемещений кристалла как целого вдоль направлений x, y, z .

Из (6.1.11) следует, что предположение о независимости величины $\frac{u_s^\alpha(0, j)}{\sqrt{M_s}}$ от сорта атома s означает, что все r различных атомов в

элементарной ячейке перемещаются при колебаниях с частотами (6.1.25) в одном и том же направлении, то есть их векторы смещений равны:

$$\mathbf{u}_{ls} = \mathbf{u}_{l's'} \quad (6.1.26)$$

Уравнение (6.1.26) соответствует перемещению кристалла как целого для трех взаимно перпендикулярных направлений в трехмерном пространстве. Происходит движение упругой сплошной среды. Из теории упругости известно, что в упругой среде могут распространяться три типа волн, которые называются *акустическими волнами*. Эти три акустические волны отличаются скоростью их распространения. В изотропном континууме одно из колебаний имеет продольную поляризацию. При таком колебании атомы смещаются в направлении распространения волны \mathbf{q} . Два других колебания имеют одинаковые скорости и поперечную поляризацию. Это означает, что при этих колебаниях атомы перемещаются в плоскости, перпендикулярной направлению распространения волны \mathbf{q} .

В пределе длинных волн ($\mathbf{q} \rightarrow 0$), зависимость частоты ω от квазиволнового вектора \mathbf{q} для продольной звуковой волны имеет вид:

$$\omega_{LA} = S_L |\mathbf{q}|, \quad (6.1.27a)$$

где S_L – скорость продольной звуковой волны. Частоты двух поперечных

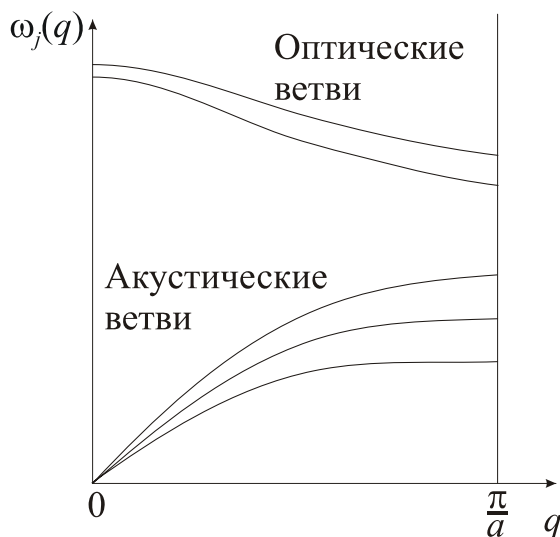


Рис. 6.1.1. Закон дисперсии для акустических и оптических колебаний

звуковых колебаний совпадают и равны

$$\omega_{TA} = S_T |\mathbf{q}|, \quad (6.1.27b)$$

где S_T – скорость поперечной звуковой волны. В теории упругости показано, что

$$S_L > S_T$$

Качественно, спектр акустических колебаний для произвольного направления \mathbf{q} показан на рис. 6.1.1 в первой зоне Бриллюэна. Соответствующие

изочастотные поверхности $\omega_{LA} = const$ и $\omega_{TA} = const$ изображены на рис. 6.1.2а.

Упругие свойства реальных кристаллов анизотропны. Скорость каждой из трех акустических волн зависит от направления ее распространения в кристалле. Изочастотные поверхности не являются на самом деле сферами. Более того, три акустических колебания не являются чисто продольными или чисто поперечными. Типичные изочастотные поверхности для кристалла кубической симметрии показаны на рис. 6.1.2б.

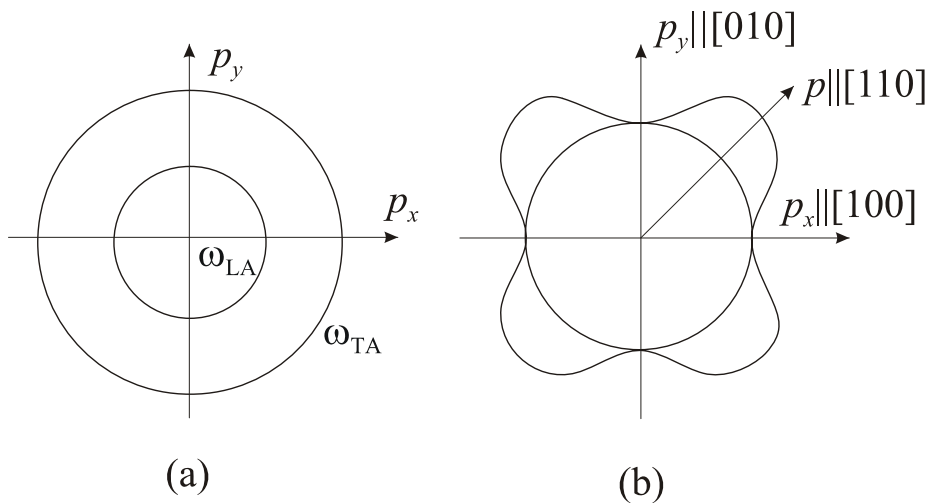


Рис. 6.1.2. Изочастотные поверхности: (а) для изотропного закона дисперсии акустических колебаний, (б) для реального анизотропного закона дисперсии акустических колебаний

Полупроводниковые кристаллы, такие как *Si*, *Ge*, *GaAs*, имеют два атома в элементарной ячейке. Это означает, что имеется всего $3r = 6$ ветвей в колебательном спектре этих кристаллов. Три из этих ветвей являются акустическими колебаниями. Другие три называются *оптическими колебаниями*. При оптических колебаниях в пределе длинных волн ($\mathbf{q} \rightarrow 0$) подрешетки легких и тяжелых атомов движутся как целое друг относительно друга. Частота оптических колебаний в этом пределе в нуль не обращается, см. рис. 6.1.1. Если два атома в элементарной ячейке являются ионами с противоположными зарядами, то есть s принимает два значения $s = (+), (-)$, то смещения атомов в каждой элементарной ячейке

связаны соотношением

$$M_+ \mathbf{u}_{l(+)} = -M_- \mathbf{u}_{l(-)}, \quad (6.1.28)$$

которое означает, что центр тяжести элементарной ячейки остается при оптических колебаниях неподвижным. Другими словами, атомы в каждой элементарной ячейке колеблются так, как если бы их колебания не зависели от колебаний окружающих атомов. Такие колебания сопровождаются колебаниями кристаллического дипольного момента. Они проявляются в оптических спектрах поглощения кристаллической решетки. По этой причине эти колебания называются оптическими колебаниями.

Частоты продольного оптического колебания ω_{LO} и двух поперечных оптических колебаний ω_{TO} имеют конечные значения при $\mathbf{q} \rightarrow 0$. Разложив $\omega_j(\mathbf{q})$ в ряд по \mathbf{q} в пределе длинных волн, получим

$$\omega_j(\mathbf{q}) = \omega_0 + \sum_{\alpha, \beta=x, y, z} \gamma^{\alpha\beta} q^\alpha q^\beta. \quad (6.1.29)$$

Здесь $\omega_0 = \omega_j(\mathbf{q} \rightarrow 0)$ – значения частот оптических колебаний в точке Γ зоны Бриллюэна. Тензор $\gamma^{\alpha\beta}$ является безразмерным коэффициентом пропорциональности. Качественный закон дисперсии оптических колебаний (6.1.29) изображен на рис. 6.1.1. На рис. 6.1.3 изображены

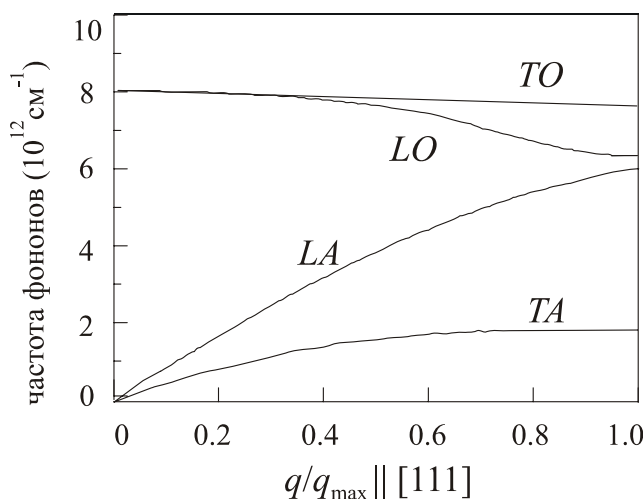


Рис. 6.1.3. Дисперсия оптических и акустических колебаний Ge

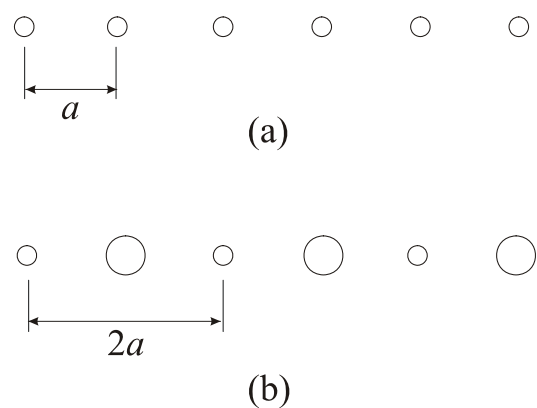


Рис. 6.1.4. (а) Одноатомная одномерная цепочка с периодом a ; (б) двухатомная цепочка с удвоенным периодом $2a$

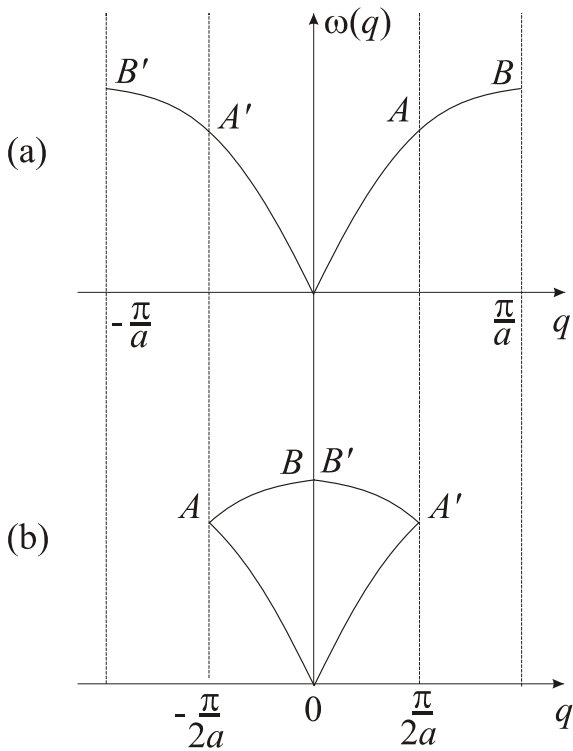


Рис. 6.1.5. Закон дисперсии:
 (а) одноатомной цепочки с единственной акустической ветвью;
 (б) акустической и оптической ветви для двухатомной цепочки в уменьшенной вдвое 1-й зоне Бриллюэна

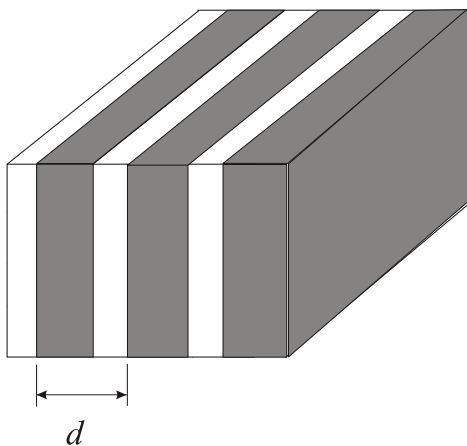


Рис. 6.1.6. Сверхрешетка с большим периодом $d \gg a$

экспериментально измеренные дисперсионные кривые кристалла *Ge*, имеющего два одинаковых атома в элементарной ячейке, для направления квазиволнового вектора $q = \frac{2\pi}{a}(111)$.

Полезно изучить переход от одноатомной одномерной цепочки, изображенной на рис. 6.1.4а к цепочке с удвоенным периодом, показанной на рис. 6.1.4б. У одноатомной цепочки имеется всего одна акустическая ветвь, изображенная на рис. 6.1.5а в 1-ой зоне Бриллюэна с границами от $-\frac{\pi}{a}$ до $+\frac{\pi}{a}$. В двухатомной цепочке происходит удвоение длины элементарной ячейки. 1-ая зона Бриллюэна становится при этом наполовину меньше и имеет границы от $-\frac{\pi}{2a}$ до $+\frac{\pi}{2a}$. Акустическая ветвь с рис. 6.1.5а, помещенная в вдвое меньшую зону Бриллюэна, порождает оптическую ветвь, которая возникает за счет перемещения частей *AB* и *AB'* на минимальный вектор обратной решетки $K = \frac{\pi}{2a}$. Это и создает оптическую ветвь, частота которой остается конечной при $q = 0$, см. рис. 6.1.5б.

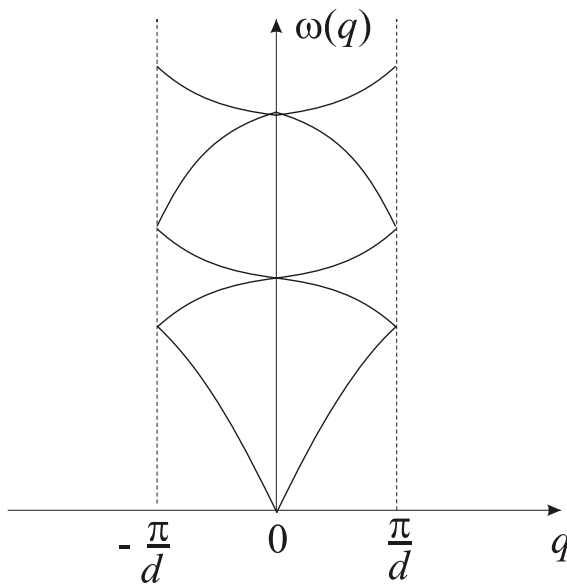


Рис. 6.1.7. Закон дисперсии сверхрешетки. Уменьшение 1-й зоны Бриллюэна до размеров $-\pi/d \leq p \leq +\pi/d$ приводит к возникновению целой последовательности оптических ветвей

Аналогичная картина возникает в так называемой сверхрешетке. Современные технологии позволяют получать образцы, построенные из регулярно чередующихся макроскопических слоев разных полупроводников, см. рис. 6.1.6. При этом макроскопический период сверхрешетки d налагается на период кристаллической решетки a . Так как $d \gg a$, происходит соответствующее уменьшение 1-й зоны Бриллюэна, границы которой оказываются от $-\frac{\pi}{d}$ до $+\frac{\pi}{d}$. Новая зона Бриллюэна оказывается малой частью зоны Бриллюэна кристалла. Акустическая ветвь порождает при

этом целую последовательность оптических ветвей, изображенных на рис. 6.1.7.

6.2. ФУНКЦИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЧАСТОТ

Для понимания многих свойств колебаний решетки не требуется столь полная информация, которая содержится в законе дисперсии. Также, как и при описании электронного спектра, для описания колебаний решетки можно ввести колебательную плотность состояний, которую принято называть *функцией распределения частот*. Такой подход оказывается особенно эффективным в случае вырожденных колебательных ветвей.

Функция распределения частот $D(\omega)$ – это полное число колебаний ветвей j с частотами в интервале от ω до $\omega+d\omega$

$$D(\omega)d\omega = \frac{V}{(2\pi)^3} \sum_j \int_{\omega}^{\omega+d\omega} d\mathbf{q}. \quad (6.2.1)$$

Интеграл в (6.2.1) берется по объему между двумя соседними изоэнергетическими поверхностями $\omega_j(\mathbf{q}) = \omega$ и $\omega_j(\mathbf{q}) = \omega+d\omega$. Функция распределения частот удовлетворяет условию нормировки

$$\int D(\omega)d\omega = 3Nr, \quad (6.2.2)$$

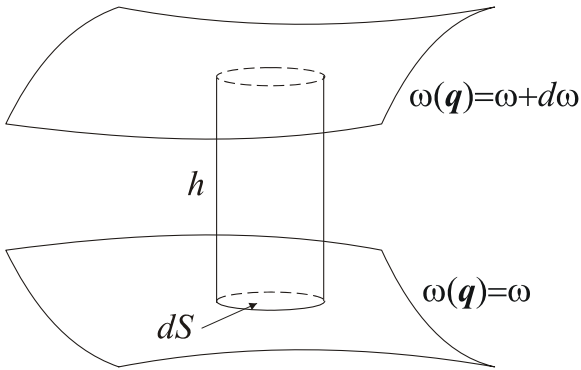


Рис. 6.2.1. Элементарный объем между двумя близко расположенными изочастотными поверхностями

где $3Nr$ – полное число степеней свободы кристаллической решетки.

Чтобы найти $D(\omega)$ из (6.2.1), рассмотрим две близко расположенные изочастотные поверхности, показанные на рис. 6.2.1. Выберем систему отсчета в \mathbf{q} -пространстве так, чтобы оси q_x и q_y лежали на поверхности постоянной энергии, а ось q_z была направлена по нормали к изочастотной поверхности. Увеличение частоты $d\omega$ при переходе с нижней изочастотной поверхности

$\omega(\mathbf{q}) = \omega$ на расположенную выше изочастотную поверхность $\omega(\mathbf{q}) = \omega+d\omega$ определяется градиентом $\frac{\partial\omega(\mathbf{q})}{\partial\mathbf{q}}$

$$d\omega = \frac{\partial\omega(\mathbf{q})}{\partial\mathbf{q}} \cdot d\mathbf{q}. \quad (6.2.3)$$

Так как dq_x и dq_y выбраны на поверхности постоянной энергии, а градиент $\frac{\partial\omega(\mathbf{q})}{\partial\mathbf{q}}$ направлен по нормали к этой поверхности, то косинус в скалярном произведении (6.2.3) равен единице, и скалярное произведение оказывается

равным $\left| \frac{\partial\omega(\mathbf{q})}{\partial\mathbf{q}} \right| dq_z$. Уравнение (6.2.3) принимает вид

$$d\omega = \left| \frac{\partial\omega(\mathbf{q})}{\partial\mathbf{q}} \right| dq_z, \quad (6.2.4)$$

или

$$dq_z = \frac{d\omega}{\left| \frac{\partial\omega(\mathbf{q})}{\partial\mathbf{q}} \right|}. \quad (6.2.5)$$

Входящий в определение $D(\omega)$ элементарный объем $d\mathbf{q} = dq_x dq_y dq_z$ равен

$$dq = dq_x dq_y \frac{d\omega}{\left| \frac{\partial\omega(\mathbf{q})}{\partial\mathbf{q}} \right|}, \quad (6.2.6)$$

где $dq_x dq_y = dS$ – элементарная площадка на изочастотной поверхности. Подставляя (6.2.6) в (6.2.1) получим

$$D(\omega)d\omega = \frac{V}{(2\pi)^3} \sum_j \int \frac{dS d\omega}{\left| \frac{\partial\omega(\mathbf{q})}{\partial\mathbf{q}} \right|}. \quad (6.2.7)$$

Рассмотрим для примера кристалл, в котором имеется только три акустических колебательных ветви с законом дисперсии

$$\omega_j(\mathbf{q}) = s_j q, \quad \text{где } j = 1, 2, 3, \quad (6.2.8)$$

где s_j – скорость звука. В этом случае $\left| \frac{\partial\omega(\mathbf{q})}{\partial\mathbf{q}} \right| = s_j$. Функция распределения

(6.2.7) принимает при этом вид

$$D(\omega)d\omega = \frac{V}{(2\pi)^3} \sum_j \frac{1}{s_j} \int dS d\omega.$$

Выполняя интегрирование по dS , которое дает площадь сферической поверхности ($\int dS = 4\pi q^2$), получим

$$D(\omega)d\omega = \frac{V}{(2\pi)^3} \sum_j \frac{4\pi q^2}{s_j} \Bigg|_{q=\frac{\omega}{s_j}} d\omega,$$

или, подставляя $q = \omega / s_j$, получим функцию распределения, которая носит название *дебаевской функции распределения*:

$$D(\omega) = \frac{V}{(2\pi)^3} \sum_j \frac{4\pi\omega^2}{s_j^3}. \quad (6.2.9)$$

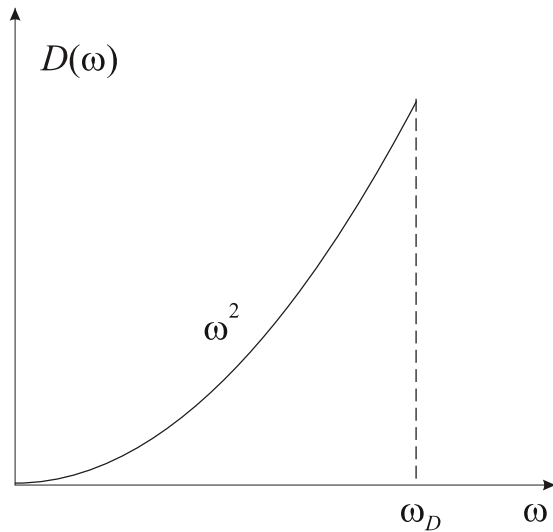


Рис. 6.2.2. Дебаевская функция распределения частот, ω_D – максимальная частота колебательного спектра

Дебаевская функция распределения имеет квадратичную зависимость от частоты, см. рис. 6.2.2. Чтобы ограничить полное число колебательных частот величиной $3Nr$, Дебай ввел понятие о пороговой дебаевской частоте ω_D , соответствующей минимальным длинам волн колебаний решетки, которые не могут быть меньше постоянной решетки a .

Конкретный вид функции распределения частот различен для разных кристаллов. Но, с другой стороны, функция распределения частот обладает целым рядом общих свойств, отражающих топологию изочастотных поверхностей в \mathbf{q} -пространстве. Дело в том, что функция $D(\omega)$ обладает рядом особых точек в \mathbf{q} -пространстве. Такой особой точкой является, например, граница функции распределения, соответствующая максимальной частоте колебательного спектра.

Вблизи высокочастотной границы колебательного спектра, то есть при $q = \frac{\pi}{a}$, можно в малой окрестности точки $q = \frac{\pi}{a}$ разложить частоту $\omega(\mathbf{q})$ в ряд

$$\omega(\mathbf{q}) = \omega_{\max} - \frac{1}{2}\gamma\left(\frac{\pi}{a} - \mathbf{q}\right)^2,$$

где величина γ – коэффициент разложения. Необходимая для вычисления $D(\omega)$ производная равна $\frac{d\omega(\mathbf{q})}{d\mathbf{q}} = \gamma\left(\frac{\pi}{a} - \mathbf{q}\right)$. На изочастотной поверхности

$$\omega_{\max} - \frac{1}{2}\gamma\left(\frac{\pi}{a} - \mathbf{q}\right)^2 = \omega \text{ величина } \left(\frac{\pi}{a} - \mathbf{q}\right) \text{ равна}$$

$$\left(\frac{\pi}{a} - \mathbf{q}\right) = \sqrt{\frac{2}{\gamma}(\omega_{\max} - \omega)}.$$

Функция распределения частот, согласно (6.2.7), принимает вид

$$\begin{aligned} D(\omega)d\omega &= \frac{V}{(2\pi)^3} \sum_j 4\pi \int \frac{d\left(\frac{\pi}{a} - q\right)}{\gamma} d\omega = \\ &= \frac{V}{(2\pi)^3} \sum_j \frac{4\pi}{\gamma} \left(\frac{\pi}{a} - q\right) \Big|_{\left(\frac{\pi}{a} - q\right) = \sqrt{\frac{2}{\gamma}(\omega_{\max} - \omega)}} d\omega \end{aligned}$$

Окончательно имеем

$$D(\omega) = \frac{V}{(2\pi)^3} \sum_j \frac{\sqrt{2}}{\gamma^{3/2}} \sqrt{\omega_{\max} - \omega}. \quad (6.2.10)$$

Наиболее важным свойством функции распределения (6.2.10) является ее корневая зависимость от частоты ω . В точке $\omega = \omega_{\max}$ величина $D(\omega)$ имеет особенность, так как все ее производные, начиная с первой, равной $D'(\omega) \propto \frac{1}{\sqrt{\omega_{\max} - \omega}}$, обращаются в бесконечность при $\omega = \omega_{\max}$. Эта корневая особенность функции распределения частот у верхней границы колебательного спектра является прямым следствием квадратичного закона дисперсии (6.2.9).

Помимо границы колебательного спектра особыми могут быть и некоторые другие точки \mathbf{q} -пространства. Вблизи такой особой точки $q = q_c$, называемой критической точкой, можно разложить $\omega(\mathbf{q})$ в ряд

$$\omega(\mathbf{q}) = \omega_c + \alpha_1(q_x - q_{cx})^2 + \alpha_2(q_y - q_{cy})^2 + \alpha_3(q_z - q_{cz})^2 \quad (6.2.11)$$

Здесь ω_c – значение частоты в критической точке, $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ – коэффициенты разложения. В разложение (6.2.11) отсутствуют линейные члены, так как $\omega(\mathbf{q})$ – четная функция квазиволнового вектора \mathbf{q} . Дальнейшее зависит от знаков коэффициентов $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$.

1. Если $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3 < 0$, то в точке q_c функция $\omega(\mathbf{q})$ имеет максимум. Изочастотная поверхность $\omega(\mathbf{q}) = \omega$ оказывается при этом эллипсоидом. Вычисления, подобные выводу уравнения (6.2.10), показывают, что в этом случае

$$D(\omega) \propto \sqrt{\omega_c - \omega} \quad \text{при} \quad \omega < \omega_c$$

Зависимость $D(\omega)$ этого типа показана на рис. 6.2.3, это особая точка типа M_0 .

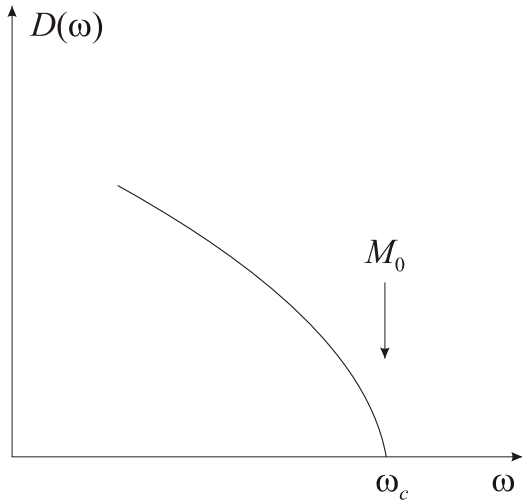


Рис. 6.2.3. Функция распределения частот вблизи локального максимума M_0 функции $\omega(\mathbf{q})$

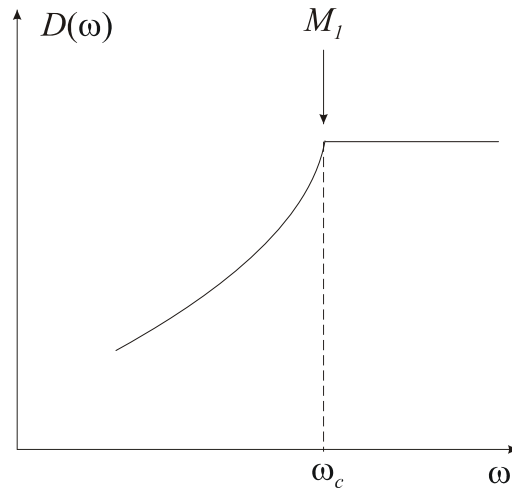


Рис. 6.2.4. Функция распределения частот вблизи особой точки типа M_1

2. Если один из коэффициентов α положителен, а два другие отрицательны, то точка $q = q_c$ является седловой точкой, в которой минимум имеется в одном направлении, а максимум – в перпендикулярных направлениях.

Точке типа M_1 соответствует $\alpha_1, \alpha_2 < 0, \alpha_3 > 0$ и

$$D(\omega) \propto \begin{cases} Const & \text{при} \quad \omega > \omega_c \\ Const - F_1 \sqrt{\omega_c - \omega} & \text{при} \quad \omega < \omega_c \end{cases}$$

где $F_1 > 0$. Зависимость $D(\omega)$ от ω для этого случая изображена на рис. 6.2.4.

Точке типа M_2 соответствует $\alpha_1, \alpha_2 > 0, \alpha_3 < 0$ и

$$D(\omega) \propto \begin{cases} Const & \text{при} \quad \omega < \omega_c \\ Const - F_2 \sqrt{\omega - \omega_c} & \text{при} \quad \omega > \omega_c \end{cases},$$

где $F_2 > 0$. Эта зависимость приведена на рис. 6.2.5. Соответствующие изочастотные поверхности имеют вид при $\omega < \omega_c$ – двуполостного гиперboloида, а при $\omega > \omega_c$ – однополостного гиперboloида и изображены на рис. 6.2.6.

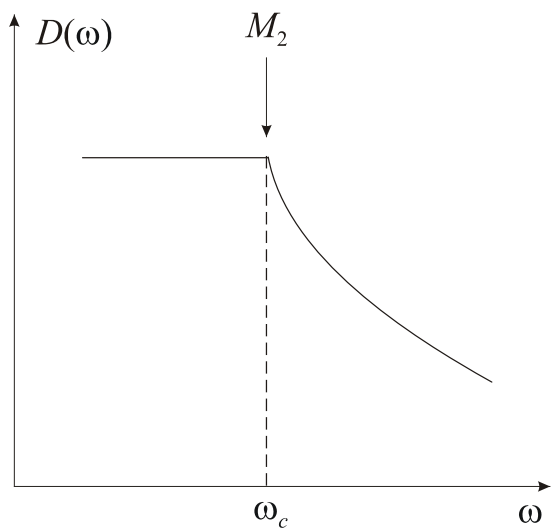


Рис. 6.2.5. Функция распределения частот вблизи особой точки M_2

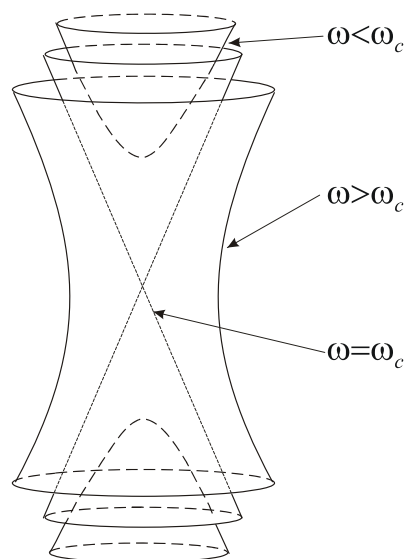


Рис. 6.2.6. Изочастотные поверхности вблизи точек M_1 и M_2

3. Если все коэффициенты α положительны, то $\omega(\mathbf{q})$ имеет в точке q_c локальный минимум. При этом

$$D(\omega) \propto \begin{cases} \sqrt{\omega - \omega_c} & \text{при } \omega > \omega_c \\ 0 & \text{при } \omega < \omega_c \end{cases}$$

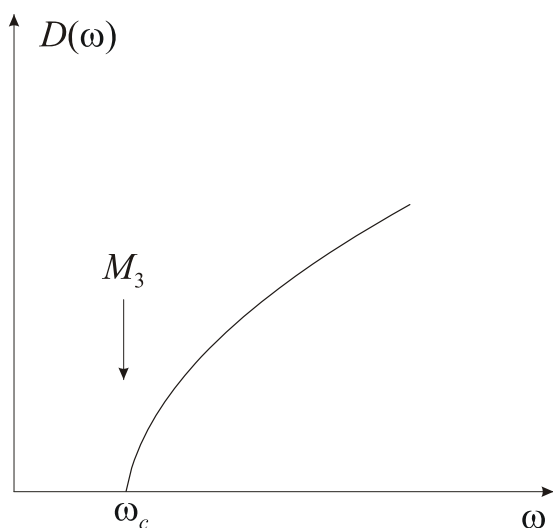


Рис. 6.2.7. Функция распределения частот вблизи локального минимума M_4 функции $\omega(\mathbf{q})$

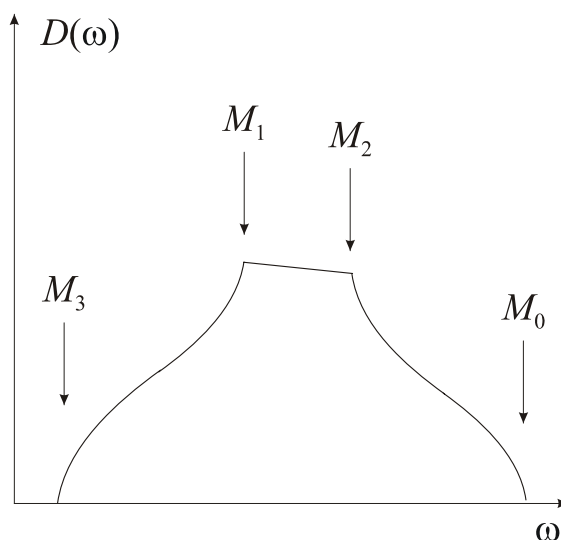


Рис. 6.2.8. Характерный вид функции распределения частот с четырьмя типами особых точек

Соответствующий график имеется на рис. 6.2.7. Это особенность типа M_3 . Характерный вид функции распределения частот $D(\omega)$ приведен на рис. 6.2.8, на котором представлены особые точки всех четырех типов.

Такие особенности функции распределения проявляются в измеряемых физических величинах. Например, они наблюдаются в спектрах инфракрасного двухфононного поглощения кристаллов.

6.3. ДИНАМИКА РЕШЕТКИ ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ

У большинства полупроводниковых соединений (A^3B^5 , A^2B^6) ковалентная связь сочетается с ионной. Эти кристаллы не имеют центра инверсии, и колебания решетки совершаются ионами противоположных знаков. В таких кристаллах дальнедействующее кулоновское взаимодействие заряженных ионов должно учитываться наряду с короткодействующими упругими силами, которые были рассмотрены в § 6.1.

Прямая попытка учесть кулоновское взаимодействие заряженных ионов при определении силовых постоянных дает

$$\Phi^{\alpha\beta}(l_s, l's') = -\frac{\partial^2}{\partial r^\alpha \partial r^\beta} \varphi_{ss'}(\mathbf{r}) \Big|_{\mathbf{r}=\mathbf{R}_{l_s}-\mathbf{R}_{l's'}}. \quad (6.3.1)$$

Здесь $\varphi_{ss'}(\mathbf{r})$ – парное кулоновское взаимодействие ионов в кристаллической решетке

$$\varphi_{ss'}(r) = -\frac{e_s^* e_{s'}^*}{|\mathbf{r}|}, \quad (6.3.2)$$

где e_s^* и $e_{s'}^*$ – эффективные заряды ионов двух типов. Подстановка (6.3.2) в (6.3.1) и затем в динамическую матрицу $D_{ss'}^{\alpha\beta}$ из (6.1.14) дает бесконечное значение для $D_{ss'}^{\alpha\beta}$ (логарифмическая расходимость типа $\int \frac{d^3r}{r^3}$).

Расходимость является следствием того, что кулоновский потенциал спадает с расстоянием так медленно, что обычное разложение как в уравнении (6.1.2) оказывается непригодным.

Колеблющиеся ионы возбуждают в решетке динамические электромагнитные поля. Движение ионов сопровождается появлением в узлах кристаллической решетки электрических дипольных моментов, которые возникают, во-первых, из-за смещения заряженных ионов из положений равновесия, и, во-вторых, благодаря деформации распределения электронного заряда в ионах.

Нас снова будут интересовать длинноволновые колебания решетки ионного кристалла. При этом все электромагнитные эффекты можно описать в рамках макроскопических уравнений Максвелла. Взаимодействие ионов, рассматриваемых как точечные заряды, разделяются на две части разной физической природы. Одна часть включает локальные короткодействующие силы. Соответствующие силовые постоянные $\Phi^{\alpha\beta}(l_s, l's')$ такие же, как и при взаимодействии атомов в неионном кристалле, рассмотренном в § 6.1. Вторая часть обусловлена действием имеющегося в ионном кристалле среднего макроскопического электрического поля, действующего на заряды ионов. Эта часть включает кулоновское взаимодействие ионов. Она не может быть определена локальными условиями. Но ее можно адекватно описать путем введения макроскопического электрического поля \mathbf{E} , создаваемого колебаниями ионов. Это поле будет рассматриваться ниже как новая динамическая переменная.

При наличии макроскопического электрического поля \mathbf{E} , в потенциальной энергии колебаний кристаллической решетки (6.1.2) появляются два новых члена

$$\Phi' = -\sum_{\mu} E_{\mu} M_{\mu} - \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} E_{\mu} E_{\nu} P_{\mu\nu}. \quad (6.3.3)$$

В уравнении (6.3.3) величина M_{μ} – это кристаллический дипольный момент, связанный со смещением ионов из положений равновесия, а $P_{\mu\nu}$ – это электронная поляризуемость, возникающая за счет деформаций электронных оболочек при колебаниях.

Обе величины, M_{μ} и $P_{\mu\nu}$ зависят от смещений атомов из положений равновесия $u_{l_s}^{\alpha}$. Разложения M_{μ} и $P_{\mu\nu}$ по малым смещениям $u_{l_s}^{\alpha}$ имеют вид

$$M_{\mu} = M_{\mu}^0 + \sum_{ls\alpha} M_{\mu\alpha}(ls)u_{ls}^{\alpha} + \dots, \quad (6.3.4)$$

$$P_{\mu\nu} = P_{\mu\nu}^0 + \sum_{ls\alpha} P_{\mu\nu,\alpha}(ls)u_{ls}^{\alpha} + \dots. \quad (6.3.5)$$

Ниже мы будем обсуждать колебания ионных кристаллов кубической симметрии O_h . Такие кристаллы не имеют в равновесии электрического дипольного момента, то есть $M_{\mu}^0 = 0$. Величина $M_{\mu\alpha}(ls)$ – коэффициент разложения, называемый коэффициентом дипольного момента 1–го порядка. Он имеет размерность заряда и представляет собой эффективный заряд иона, находящегося в узле (ls) . Величина $P_{\mu\nu,\alpha}(ls)$ – коэффициент разложения электронной поляризуемости по смещениям u_{ls}^{α} . Эта величина также имеет размерность заряда и дает вклад в эффективный заряд иона.

Подставим разложения (6.3.4), (6.3.5) в потенциальную энергию (6.3.3) и сохраним члены, квадратичные по u_{ls}^{α} и E_{μ} (гармоническое приближение). Новый гамильтониан колебаний решетки ионного кристалла $\widehat{H} = T + \Phi$ принимает вид

$$\begin{aligned} \widehat{H} = & \frac{1}{2} \sum_{ls\alpha} M_s (\dot{u}_{ls}^{\alpha})^2 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{ls\alpha \\ l's'\beta}} \Phi^{\alpha\beta}(ls, l's') u_{ls}^{\alpha} u_{l's'}^{\beta}, - \\ & - \sum_{\mu} \sum_{ls\alpha} E_{\mu} M_{\mu\alpha}(ls) u_{ls}^{\alpha} - \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} E_{\mu} E_{\nu} P_{\mu\nu}^0 \end{aligned} \quad (6.3.6)$$

Коэффициенты $\Phi^{\alpha\beta}(ls; l's')$, $M_{\mu\alpha}(ls)$ и $P_{\mu\nu}^0$ должны удовлетворять соотношениям, следующим из инвариантности энергии по отношению к различным преобразованиям симметрии.

1. Так как $\Phi^{\alpha\beta}(ls; l's')$ и $P_{\mu\nu}^0$ являются коэффициентами квадратичной формы, они являются симметричными по своим значкам коэффициентами

$$\Phi^{\alpha\beta}(ls; l's') = \Phi^{\beta\alpha}(l's'; ls) \quad (6.3.7)$$

и

$$P_{\mu\nu}^0 = P_{\nu\mu}^0. \quad (6.3.8)$$

2. Инвариантность силы, действующей на ион при смещении кристалла как целого, дает следующие условия равновесия

$$\sum_{ls} \Phi^{\alpha\beta}(ls; l's') = \sum_{l's'} \Phi^{\alpha\beta}(ls; l's') = 0 \quad (6.3.9)$$

и

$$\sum_{ls} M_{\mu\alpha}(ls) = 0. \quad (6.3.10)$$

При рассмотрении длинноволновых оптических колебаний смещения ионов u_{ls}^{α} практически одинаковы во всех элементарных ячейках, то есть они не зависят от номера элементарной ячейки l . Создаваемое этими смещениями внутреннее макроскопическое поле \mathbf{E} оказывается однородным по всему кристаллу электростатическим полем. В этом пределе удобно ввести плотность гамильтониана

$$h = \frac{\widehat{H}}{V} = \frac{1}{2\nu_0} \sum_{s\alpha} M_s (\dot{u}_s^{\alpha})^2 + \frac{1}{\nu_0} \sum_{\substack{s\alpha \\ s'\beta}} f^{\alpha\beta}(ss') u_s^{\alpha} u_{s'}^{\beta} - \\ - \frac{1}{\nu_0} \sum_{\mu} \sum_{s\alpha} E_{\mu} f^{\mu\alpha}(s) u_s^{\alpha} - \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} \chi_{\mu\nu}^{\infty} E_{\mu} E_{\nu} \quad (6.3.11)$$

где V – объем кристалла и $\nu_0 = V/G^3$ – объем элементарной ячейки кристалла, получающийся после суммирования по l . В уравнении (6.3.11) введены следующие обозначения: для силовых постоянных

$$G^3 f^{\alpha\beta}(ss') = \sum_{ll'} \Phi^{\alpha\beta}(ls; l's'), \quad (6.3.12)$$

для эффективного заряда иона

$$G^3 f^{\mu\alpha}(s) = \sum_l M_{ls}^{\mu\alpha}, \quad (6.3.13)$$

и для электронной восприимчивости

$$\chi_{\mu\nu}^{\infty} = \frac{P_{\mu\nu}^0}{V}. \quad (6.3.14)$$

Свойства симметрии (6.3.7) – (6.3.9) в новых обозначениях принимают вид:

$$f^{\alpha\beta}(ss') = f^{\beta\alpha}(s's); \quad \chi_{\mu\nu}^{\infty} = \chi_{\nu\mu}^{\infty}, \quad (6.3.15)$$

$$\sum_s f^{\alpha\beta}(ss') = \sum_{s'} f^{\alpha\beta}(ss') = 0, \quad (6.3.16)$$

$$\sum_s f^{\mu\alpha}(s) = 0. \quad (6.3.17)$$

Дифференцируя гамильтониан (6.3.11) по динамическим переменным u_s^α и E_μ , получим уравнения движения ионного кристалла $\left(M_s \ddot{u}_s^\alpha = -\frac{\partial h}{\partial u_s^\alpha} \right)$:

$$M_s \ddot{u}_s^\alpha = -\sum_{s'\beta} f^{\alpha\beta}(ss') u_{s'}^\beta + \sum_\mu E_\mu f^{\mu\alpha}(s) \quad (6.3.18)$$

и диэлектрическую поляризацию $\left(P_\mu = -\frac{\partial h}{\partial E_\mu} \right)$:

$$P_\mu = \frac{1}{v_0} \sum_{s\alpha} f^{\mu\alpha}(s) u_s^\alpha + \sum_v \chi_{\mu\nu}^\infty E_\nu. \quad (6.3.19)$$

В уравнении (6.3.18) справа наряду с упругой локальной возвращающей силой (первое слагаемое) стоит также электрическая сила (второе слагаемое), обусловленная внутренним электростатическим полем \mathbf{E} . В диэлектрической поляризации P_μ первый член дает поляризацию, создаваемую смещением точечных ионов u_s^α , а второе слагаемое возникает за счет поляризации электронных оболочек в макроскопическом поле \mathbf{E} .

Два уравнения (6.3.18) и (6.3.19) содержат три неизвестных величины: u_s^α , \mathbf{E} и \mathbf{P} . Чтобы сделать систему уравнений замкнутой, необходимо добавить еще одно уравнение, связывающее \mathbf{E} и \mathbf{P} . Таким уравнением является уравнение Максвелла для электростатики

$$\text{div} \mathbf{D} = \text{div}(\mathbf{E} + 4\pi \mathbf{P}) = 0. \quad (4.3.20)$$

Уравнения (6.3.18) – (6.3.20) составляют полную систему линейных дифференциальных уравнений колебаний решетки ионного кристалла для определения \mathbf{u}_s , \mathbf{E} и \mathbf{P} .

Упростим эту систему для случая кубического ионного кристалла с двумя ионами в элементарной ячейке (кристалл типа $NaCl$). Во-первых, в кубическом кристалле, из-за наличия трех взаимно перпендикулярных осей

4-го порядка, все тензоры 2-го ранга кристалла сводятся к скалярам. Так, тензор второго ранга $\chi_{\mu\nu}^{\infty}$ равен

$$\chi_{\mu\nu}^{\infty} = \chi_{\infty} \delta_{\mu\nu}. \quad (6.3.21)$$

Среди всех операций симметрии *NaCl* нет ни одной, переставляющей подрешетки, состоящие из ионов противоположного знака. Поэтому тензор второго ранга $f^{\mu\alpha}(s)$ также сводится к скаляру:

$$f^{\mu\alpha}(s) = f_s \delta_{\mu\alpha}. \quad (6.3.22)$$

Подставляя (6.3.22) в (6.3.17), получим:

$$\sum_s f_s = 0. \quad (6.3.22a)$$

В *NaCl* значок s принимает только два значения: $s = (+), (-)$. Следовательно, из (6.3.22a) имеем

$$f_+ = -f_-, \quad \text{или} \quad f_s = e^* \text{sgn}(s), \quad (6.3.23)$$

где e^* – эффективный заряд иона. Так как величина f_s имеет смысл эффективного заряда иона, уравнение (6.3.22a) отражает электрическую нейтральность элементарной ячейки *NaCl*, содержащей два иона с противоположными по знаку и равными по величине зарядами.

Использование полного набора операций симметрии кубического кристалла приводит к изотропии силовых постоянных $f^{\alpha\beta}(ss')$:

$$f^{\alpha\beta}(ss') = f_{ss'} \delta_{\alpha\beta}. \quad (6.3.24)$$

Условия симметрии (6.3.15) и (6.3.16) дают

$$\sum_s f_{ss'} = \sum_{s'} f_{ss'} = 0. \quad (6.3.25)$$

или, для $s, s' = (+), (-)$:

$$f_{++} = -f_{+-} = -f_{-+} = f_{--}. \quad (6.3.25a)$$

или

$$f_{ss'} = f \text{sgn}(s) \text{sgn}(s'). \quad (6.3.25b)$$

Мы ищем стационарное решение уравнений колебаний (6.3.18) – (6.3.20) с временной зависимостью вида

$$\begin{aligned} u_s^\alpha &\propto u_s^\alpha e^{-i\omega t}, \\ \mathbf{P} &\propto \mathbf{P} e^{-i\omega t}, \\ \mathbf{E} &\propto \mathbf{E} e^{-i\omega t}. \end{aligned} \quad (6.3.26)$$

Подставляя (6.3.26) и (6.3.24) в уравнения (6.3.18), (6.3.19), получим систему стационарных уравнений вида

$$\begin{aligned} \omega^2 M_s \mathbf{u}_s &= \sum_{s'} f_{ss'} \mathbf{u}_{s'} - f_s \mathbf{E}, \\ \mathbf{P} &= \frac{1}{v_0} \sum_s f_s \mathbf{u}_s + \chi^\infty \mathbf{E}, \\ \operatorname{div}(\mathbf{E} + 4\pi \mathbf{P}) &= 0. \end{aligned} \quad (6.3.27)$$

Из двух последних уравнений системы (6.3.27) найдем

$$\operatorname{div} \mathbf{E} = -4\pi \operatorname{div} \mathbf{P} = -\frac{4\pi}{1 + 4\pi \chi^\infty} \frac{1}{v_0} \sum_s f_s \operatorname{div} \mathbf{u}_s. \quad (6.3.28)$$

Разложим вектор \mathbf{u}_s на соленоидальную (поперечную) $\mathbf{u}_{s\perp}$ и безвихревую (продольную) $\mathbf{u}_{s\parallel}$ составляющие:

$$\mathbf{u}_s = \mathbf{u}_{s\perp} + \mathbf{u}_{s\parallel}. \quad (6.3.29)$$

По определению соленоидальной и безвихревой частей имеем условие соленоидальности

$$\operatorname{div} \mathbf{u}_{s\perp} = 0$$

и условие отсутствия вихрей поля:

$$\operatorname{div} \mathbf{u}_{s\parallel} = 0.$$

Напомним, что согласно теореме векторной алгебры, такое разбиение вектора \mathbf{u} является единственным. Имеем

$$\operatorname{div} \mathbf{u}_s = \operatorname{div} \mathbf{u}_{s\parallel}. \quad (6.3.30)$$

Подставляя (6.3.30) в (6.3.28), найдем

$$\operatorname{div}\left(\mathbf{E} + \frac{4\pi}{\varepsilon^\infty} \frac{1}{v_0} \sum_s f_s \mathbf{u}_{s\parallel}\right) = 0,$$

где $\varepsilon^\infty = 1 + 4\pi\chi^\infty$ – высокочастотный вклад в диэлектрическую проницаемость.

Так как внутреннее поле \mathbf{E} является у нас электростатическим безвихревым полем, для которого $\operatorname{rot}\mathbf{E} = 0$, то автоматически выполняется

$$\operatorname{rot}\left(\mathbf{E} + \frac{4\pi}{\varepsilon^\infty} \frac{1}{v_0} \sum_s f_s \mathbf{u}_{s\parallel}\right) = 0.$$

Если и дивергенция, и ротор вектора равны нулю, то и сам вектор тоже равен нулю. Следовательно,

$$\mathbf{E} = -\frac{4\pi}{\varepsilon^\infty} \frac{1}{v_0} \sum_s f_s \mathbf{u}_{s\parallel}. \quad (6.3.31)$$

Из (6.3.31) видно, что внутреннее поле \mathbf{E} существует за счет малых отклонений ионов из положений равновесия $\mathbf{u}_{s\parallel}$. Подставим найденное поле в первое из уравнений (6.3.27) и получим

$$\begin{aligned} \omega^2 M_s (\mathbf{u}_{s\parallel} + \mathbf{u}_{s\perp}) &= \sum_{s'} f_{ss'} (\mathbf{u}_{s'\parallel} + \mathbf{u}_{s'\perp}) + \\ &+ \frac{4\pi}{\varepsilon^\infty} \frac{1}{v_0} \sum_{s'} f_s f_{s'} \mathbf{u}_{s'\parallel}. \end{aligned} \quad (6.3.32)$$

В силу единственности разбиения вектора \mathbf{u}_s на $\mathbf{u}_{s\perp}$ и $\mathbf{u}_{s\parallel}$, уравнение (6.3.32) выполняется для соленоидальной и потенциальной частей независимо, то есть

$$\omega^2 M_s \mathbf{u}_{s\parallel} = \sum_{s'} \left[f_{ss'} \mathbf{u}_{s'\parallel} + \frac{4\pi}{\varepsilon^\infty} \frac{1}{v_0} f_s f_{s'} \mathbf{u}_{s'\parallel} \right] \quad (6.3.33a)$$

и

$$\omega^2 M_s \mathbf{u}_{s\perp} = \sum_{s'} f_{ss'} \mathbf{u}_{s'\perp}. \quad (6.3.33b)$$

Система уравнений (6.3.33) имеет три решения акустического типа, для которых отклонения от положений равновесия \mathbf{u}_s не зависят от сорта атома s . Если смещения \mathbf{u}_s не зависят от s , то условия (6.3.22a) и (6.3.25) дают

$$\omega^2 M_s \mathbf{u}_s = 0$$

или, для трех частот акустических колебаний при $\mathbf{q} \rightarrow 0$

$$\omega_j^2 = 0, \quad j = 1, 2, 3. \quad (6.3.34)$$

В элементарной ячейке *NaCl* имеется $r = 2$ разных иона. Это означает, что полное число колебаний $3r = 6$. Помимо трех акустических ветвей должны быть еще три оптических колебания. Чтобы найти частоты этих колебаний, подставим (6.3.22а) и (6.3.25а) для $s, s' = (+), (-)$ в уравнения (6.3.33) и получим:

$$\begin{aligned} \omega^2 M_+ \mathbf{u}_{+\parallel} &= f(\mathbf{u}_{+\parallel} - \mathbf{u}_{-\parallel}) + \frac{4\pi}{\varepsilon^\infty} \frac{1}{v_0} e^2 (\mathbf{u}_{+\parallel} - \mathbf{u}_{-\parallel}) \\ \omega^2 M_- \mathbf{u}_{-\parallel} &= f(\mathbf{u}_{-\parallel} - \mathbf{u}_{+\parallel}) + \frac{4\pi}{\varepsilon^\infty} \frac{1}{v_0} e^2 (\mathbf{u}_{-\parallel} - \mathbf{u}_{+\parallel}) \end{aligned} \quad (6.3.35)$$

Домножая первое из этих уравнений на M_- , а второе на M_+ и вычитая второе уравнение из первого, найдем

$$\omega^2 \frac{M_+ M_-}{M_+ + M_-} (\mathbf{u}_{+\parallel} - \mathbf{u}_{-\parallel}) = f(\mathbf{u}_{+\parallel} - \mathbf{u}_{-\parallel}) + \frac{4\pi}{\varepsilon^\infty v_0} e^2 (\mathbf{u}_{+\parallel} - \mathbf{u}_{-\parallel}). \quad (6.3.36)$$

Обозначим вектор относительного смещения ионов разного знака через $\mathbf{w} = (\mathbf{u}_+ - \mathbf{u}_-)$, тогда продольное уравнение (6.3.36) запишется в виде

$$\omega^2 \mu w_{\parallel} = \left(f + \frac{4\pi e^2}{\varepsilon^\infty v_0} \right) w_{\parallel}, \quad (6.3.37a)$$

где $\mu = \frac{M_+ M_-}{M_+ + M_-}$ – приведенная масса элементарной ячейки. Аналогичная процедура, примененная к поперечному уравнению (6.3.33b), дает

$$\omega^2 \mu \mathbf{w}_{\perp} = f \mathbf{w}_{\perp}. \quad (6.3.37b)$$

Из продольного уравнения (6.3.37a) получаем частоту продольного оптического колебания

$$\omega_{LO}^2 = \frac{f}{\mu} + \frac{4\pi e^2}{\varepsilon^\infty v_0 \mu}. \quad (6.3.38)$$

Поперечное уравнение (6.3.37b) дает две частоты поперечных оптических колебаний

$$\omega_{TO}^2 = \frac{f}{\mu}. \quad (6.3.39)$$

Причина различия продольной и поперечной частот колебаний лежит в том, что для поперечной волны электрическое поле \mathbf{E} равно нулю (см. уравнение (6.3.33b)), и частота колебаний ω_{TO}^2 определяется лишь одной упругой возвращающей силой f . Для продольной волны имеется продольное электрическое поле \mathbf{E} , дающее добавочную электрическую силу (см. уравнение (6.3.33a)).

Отметим, что частоту продольного колебания ω_{LO}^2 можно выразить через частоту поперечного колебания следующим образом:

$$\omega_{LO}^2 = \omega_{TO}^2 + \Omega^2, \quad (6.3.40)$$

где величина $\Omega^2 = \frac{4\pi e^2}{\epsilon_\infty v_0 \mu}$ – плазменная частота с приведенной массой

элементарной ячейки μ . Частота Ω – это мера степени ионности кристалла. Роль концентрации играет в этом выражении множитель $1/v_0$, дающий число элементарных ячеек в единице объема кристалла. Полезно сравнить плазменную частоту Ω из (6.3.40) с электронной плазменной частотой, которая обсуждалась в § 5.4.10.

Амплитуды продольного \mathbf{w}_\parallel и двух поперечных колебаний \mathbf{w}_\perp удовлетворяют условиям

$$\operatorname{div} \mathbf{w}_\perp = 0,$$

$$\operatorname{rot} \mathbf{w}_\parallel = 0.$$

В изотропной среде можно взять \mathbf{w}_\parallel вдоль направления квазиволнового вектора \mathbf{q} этого колебания. Тогда два вектора \mathbf{w}_\perp будут направлены вдоль двух любых взаимно перпендикулярных направлений, лежащим в плоскости, перпендикулярной \mathbf{q} .

6.4. СООТНОШЕНИЕ ЛИДДЕНА–ЗАКСА–ТЕЛЛЕРА

Уравнения (6.3.27) позволяют найти вклад колебаний решетки в диэлектрическую восприимчивость ионного кристалла. Для ионного кристалла типа $NaCl$ с $s, s' = (+), (-)$ уравнения (6.3.27) принимают вид

$$\omega^2 \mu \mathbf{w} = f \mathbf{w} - e \mathbf{E}, \quad (6.4.1)$$

$$\mathbf{P} = \frac{1}{\nu_0} e \mathbf{w} + \chi^\infty \mathbf{E}, \quad (6.4.2)$$

где $\mathbf{w} = \mathbf{u}_+ - \mathbf{u}_-$. Найдем из (6.4.1) смещение \mathbf{w}

$$\mathbf{w} = -\frac{e}{\omega^2 \mu - f} \mathbf{E},$$

и подставим его в (6.4.2) с учетом (6.3.39):

$$\mathbf{P} = -\frac{1}{\nu_0} \frac{e^2}{\mu} \frac{1}{\omega^2 - \omega_{TO}^2} \mathbf{E} + \chi^\infty \mathbf{E}. \quad (6.4.3)$$

Диэлектрическая проницаемость $\varepsilon(\omega)$ определяется соотношением

$$\mathbf{D} = \varepsilon \mathbf{E} = \mathbf{E} + 4\pi \mathbf{P},$$

где \mathbf{D} – вектор электрической индукции. Подставляя сюда поляризацию из (6.4.3) найдем

$$\varepsilon(\omega) = 1 + 4\pi \chi^\infty + \frac{4\pi e^2}{\nu_0 \mu} \frac{1}{\omega_{TO}^2 - \omega^2}. \quad (6.4.4)$$

Используя соотношение (6.3.40), запишем (6.4.4) в виде

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty \frac{\omega_{LO}^2 - \omega^2}{\omega_{TO}^2 - \omega^2}. \quad (6.4.5)$$

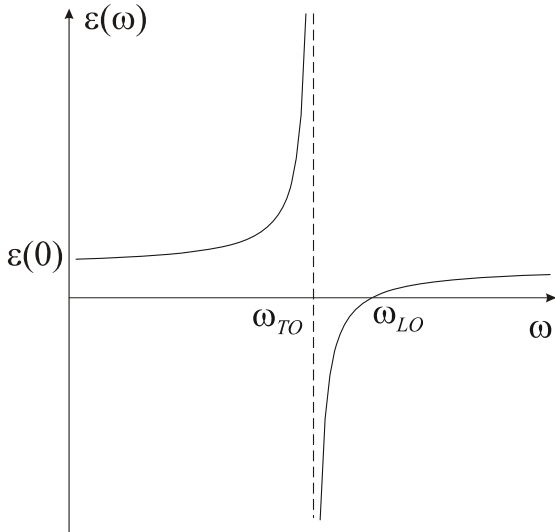


Рис. 6.4.1. Качественная зависимость диэлектрической проницаемости ионного кристалла от частоты

Из (6.4.5) видим, что нули диэлектрической проницаемости $\varepsilon(\omega)$ определяются частотами продольных

оптических колебаний, а полюсы $\varepsilon(\omega)$ связаны с поперечными оптическими колебаниями. Качественная зависимость $\varepsilon(\omega)$ приведена на рис. 6.4.1. Положив $\omega = 0$ в (6.4.5), получим следующее соотношение:

$$\frac{\varepsilon(0)}{\varepsilon^\infty} = \frac{\omega_{LO}^2}{\omega_{TO}^2}, \quad (6.4.6)$$

связывающее статическую диэлектрическую постоянную $\varepsilon(0)$ и высокочастотную диэлектрическую проницаемость ε^∞ с частотами продольных и поперечных оптических колебаний ионного кристалла. Этим соотношением широко пользуются для определения одной из четырех, входящих в (6.4.6), величин через три другие.

6.5. КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ КОЛЕБАНИЙ

Наше рассмотрение колебаний кристаллической решетки было полностью основано на представлениях классической физики. Малые колебания атомов или ионов идеального кристалла представляют собой тот случай физической системы, квазиклассическое рассмотрение которого приводит к результатам, совпадающим с решениями, полученными квантово–механическим способом при всех температурах, за исключением самых близких к температуре абсолютного нуля.

Гамильтониан колебаний кристаллической решетки можно записать в гармоническом приближении как квадратичную форму по координатам $u^\alpha(ls)$ и импульсам $M_s \dot{u}^\alpha(ls) = P^\alpha(ls)$:

$$\hat{H} = \sum_{ls\alpha} \frac{[P^\alpha(ls)]^2}{2M_s} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{ls\alpha \\ l's'\beta}} \Phi^{\alpha\beta}(ls;l's') u^\alpha(ls) u^\beta(l's'). \quad (6.5.1)$$

Эту квадратичную форму можно диагонализировать, если разложить $P^\alpha(ls)$ и $u^\alpha(ls)$ по плоским волнам и ввести новые переменные $P(\mathbf{q}j)$ и $W(\mathbf{q}j)$ следующим образом:

$$u^\alpha(ls) = \frac{1}{\sqrt{NM_s}} \sum_{\mathbf{q}j} e_\alpha(s | \mathbf{q}j) \left\{ \frac{1}{2} [W(\mathbf{q}j) + W(-\mathbf{q}j)] + \frac{1}{2} \frac{i}{\omega_j(\mathbf{q})} [P(\mathbf{q}j) - P(-\mathbf{q}j)] \right\}, \quad (6.5.2)$$

$$p^\alpha(ls) = \frac{1}{\sqrt{NM_s}} \sum_{\mathbf{q}j} e_\alpha(s | \mathbf{q}j) \left\{ \frac{1}{2} [P(\mathbf{q}j) - P(-\mathbf{q}j)] + \frac{1}{2} \frac{i}{\omega_j(\mathbf{q})} [W(\mathbf{q}j) - W(-\mathbf{q}j)] \right\}$$

где N – полное число атомов. Стоящие в квадратных скобках величины являются вещественными координатами и импульсами, соответствующими волнам, бегущим вдоль направления \mathbf{q} . В новых переменных $P(\mathbf{q}j)$ и $W(\mathbf{q}j)$ гамильтониан оказывается суммой энергий *независимых* гармонических колебаний с частотами $\omega_j^2(\mathbf{q})$:

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}j} [P^2(\mathbf{q}j) + \omega_j^2(\mathbf{q})W^2(\mathbf{q}j)], \quad (6.5.3)$$

где $P(\mathbf{q}j) = \dot{W}(\mathbf{q}j)$. При переходе от (6.5.1) к (6.5.3) следует использовать правило суммирования

$$\sum_l e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_l} = N\Delta(\mathbf{q}),$$

где

$$\Delta(\mathbf{q}) = \begin{cases} 1; \mathbf{q} = 0 \\ 0; \mathbf{q} \neq 0 \end{cases}.$$

Независимые колебания решетки, соответствующие (6.5.3) называются *нормальными колебаниями*, а соответствующие координаты $W(\mathbf{q}j)$ и импульсы $P(\mathbf{q}j)$ – *нормальными координатами и импульсами*.

Гамильтониан в форме (6.5.3) удобен для перехода к квантово-механическому описанию колебаний решетки. Для этого нужно считать $W(\mathbf{q}j)$ и $P(\mathbf{q}j)$ квантово-механическими операторами, подчиняющимися перестановочным соотношениям, содержащим постоянную Планка \hbar

$$[W(\mathbf{q}j), P(\mathbf{q}'j')] = i\hbar\Delta(\mathbf{q} - \mathbf{q}')\delta_{jj'}. \quad (6.5.4)$$

Из (6.5.4) следует, что

$$P(\mathbf{q}j) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial W(\mathbf{q}j)}. \quad (6.5.5)$$

Подставляя (6.5.5) в (6.5.3), получим квантово–механический гамильтониан колебаний кристаллической решетки

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{qj}} \left[-\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial W^2(\mathbf{qj})} + \omega_j^2(\mathbf{q}) W^2(\mathbf{qj}) \right]. \quad (6.5.6)$$

Соответствующее уравнение Шредингера имеет вид:

$$\sum_{\mathbf{qj}} \left[-\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial W^2(\mathbf{qj})} + \frac{1}{2} \omega_j^2(\mathbf{q}) W^2(\mathbf{qj}) \right] \psi = E \psi, \quad (6.5.7)$$

где E и ψ – энергия и волновая функция колебаний, соответственно.

Так как гамильтониан (6.5.6) аддитивен, то есть он имеет вид суммы независимых гамильтонианов отдельных осцилляторов, то волновую функцию можно представить в виде произведения волновых функций отдельных осцилляторов

$$\psi = \prod_{\mathbf{qj}} \psi_{n_j(\mathbf{q})}(W(\mathbf{qj})), \quad (6.5.8)$$

а энергию всей совокупности осцилляторов E – в виде суммы энергий отдельных осцилляторов

$$E\{n_j(\mathbf{q})\} = \sum_{\mathbf{qj}} E_{n_j(\mathbf{q})}. \quad (6.5.9)$$

Здесь $n_j(\mathbf{q})$ – квантовое число, нумерующее уровни энергии (\mathbf{qj}) -го осциллятора. Подставляя (6.5.8) и (6.5.9) в (6.5.7) и выполняя процедуру разделения переменных, найдем, что уравнение Шредингера для отдельного нормального колебания имеет вид

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial W^2(\mathbf{qj})} + \frac{1}{2} \omega_j^2(\mathbf{q}) W^2(\mathbf{qj}) \right] \psi_n(\mathbf{q}) = E_{n_j(\mathbf{q})} \psi_n(\mathbf{q}). \quad (6.5.10)$$

Решение этого уравнения Шредингера для гармонического осциллятора хорошо известно из квантовой механики:

$$E_{n_j(\mathbf{q})} = \left[n_j(\mathbf{q}) + \frac{1}{2} \right] \hbar \omega_j(\mathbf{q})$$

и

$$\psi_n(\mathbf{q}) = \left(\frac{\alpha}{\sqrt{\pi} 2^n n!} \right)^{1/2} \exp \left[-\frac{1}{2} \alpha_j^2(\mathbf{q}) W^2(\mathbf{q}j) \right] H_n(\alpha W),$$

где $\alpha_j^2(\mathbf{q}) = \frac{1}{\hbar} \omega_j(\mathbf{q})$, а $H_n(\alpha W)$ – полином Эрмита n -го порядка. Полная энергия колебаний кристаллической решетки равна

$$E\{n_j(\mathbf{q})\} = \sum_{\mathbf{q}j} \left[n_j(\mathbf{q}) + \frac{1}{2} \right] \hbar \omega_j(\mathbf{q}). \quad (6.5.11)$$

Величина $n_j(\mathbf{q})$ – это число квантов колебательной энергии $\hbar \omega_j(\mathbf{q})$ в нормальной моде $(\mathbf{q}j)$. Эти кванты называются *фононами*.

Термодинамические свойства кристаллической решетки можно полностью описать при помощи статистической суммы

$$Z = \sum_{\{n_j(\mathbf{q})\}} \exp \left[-\frac{E\{n_j(\mathbf{q})\}}{T} \right]. \quad (6.5.12)$$

Среднее число фононов в моде $(\mathbf{q}j)$ определяется статистическим средним и зависит от температуры

$$\langle n_j(\mathbf{q}) \rangle = \frac{\sum_{n_j(\mathbf{q})=0}^{\infty} n_j(\mathbf{q}) \exp \left[-\frac{(n_j(\mathbf{q}) + \frac{1}{2}) \hbar \omega_j(\mathbf{q})}{T} \right]}{\sum_{n_j(\mathbf{q})=0}^{\infty} \exp \left[-\frac{(n_j(\mathbf{q}) + \frac{1}{2}) \hbar \omega_j(\mathbf{q})}{T} \right]}.$$

Угловые скобки означают здесь статистическое среднее. Суммы вычисляются как степенные ряды. Окончательно имеем:

$$\langle n_j(\mathbf{q}) \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\hbar \omega_j(\mathbf{q})}{T}} - 1}. \quad (6.5.13)$$

Мы видим из (6.5.13), что равновесное распределение фононов в нормальной моде $(\mathbf{q}j)$ описывается статистикой Бозе–Эйнштейна с равным нулю химическим потенциалом фононов. Отсюда следует, что среднее число фононов определяется только температурой. Более того, рождение и уничтожение фононов не требует внешней энергии.

В пределе низких температур $T \ll \hbar\omega_j(\mathbf{q})$, среднее число фононов (6.5.13) оказывается равным

$$\langle n_j(\mathbf{q}) \rangle = e^{-\frac{\hbar\omega_j(\mathbf{q})}{T}}. \quad (6.5.14)$$

Это соотношение означает, что при низких температурах фононов с частотой $\hbar\omega_j(\mathbf{q})$ практически нет.

При высоких температурах $T \gg \hbar\omega_j(\mathbf{q})$, соотношение (6.5.13) дает

$$\langle n_j(\mathbf{q}) \rangle = \frac{T}{\hbar\omega_j(\mathbf{q})}. \quad (6.5.15)$$

В этом случае среднее число фононов с частотой $\omega_j(\mathbf{q})$ пропорционально температуре T .

6.6. КОЛЕБАНИЯ КРИСТАЛЛА С ДЕФЕКТАМИ

Любой дефект в кристаллической решетке нарушает ее идеальную периодичность и изменяет уравнения движения колебаний. Другим оказывается и набор колебательных частот кристалла с дефектами.

При анализе динамики решетки с дефектами важную роль играет вопрос о числе степеней свободы, затронутых дефектом. Примесь замещения называется *точечным дефектом*, если затронуты всего три степени свободы, относящиеся к тому узлу, куда помещен примесный атом. Простейший точечный дефект замещения – это *изотопический* дефект. Примесь внедрения добавляет новые степени свободы к тем, которые были у идеального кристалла. Бывают сложные дефекты, когда действием дефекта затронуты ближайшие соседи замещенного атома. Существуют также *плоские* и *линейные* дефекты, которые затрагивают большее число степеней свободы.

Ниже мы рассмотрим точечные дефекты замещения, масса и силовые постоянные взаимодействия которых с ближайшими соседями отличаются от массы и силовых постоянных для атомов идеального кристалла. Рассмотрение таких изолированных, невзаимодействующих дефектов

возможно, когда их относительная концентрация c_d в кристалле невелика, то есть

$$c_d \ll 1.$$

При $c_d \sim 1$ возникают кластеры примесных атомов, которые требуют специального рассмотрения.

Запишем энергию колебаний кристалла с изолированными дефектами. Кинетическая энергия имеет вид

$$T = \frac{1}{2} \sum_{ls\alpha} \frac{(\dot{u}_{ls}^\alpha)^2}{M_{ls}}. \quad (6.6.1)$$

Уравнение (6.6.1) отличается от кинетической энергии из (6.1.1) тем, что в знаменателе масса зависит не только от сорта атома в элементарной ячейке s , но и от номера элементарной ячейки l . Другими словами, в некоторых элементарных ячейках могут находиться примесные атомы с массой, отличающейся от массы атомов основного кристалла.

Потенциальная энергия колебаний кристаллической решетки с дефектами в гармоническом приближении имеет вид

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{ls\alpha \\ l's'\beta}} \Phi^{\alpha\beta}(ls, l's') u_{ls}^\alpha u_{l's'}^\beta. \quad (6.6.2)$$

Рассмотрим, каковы свойства симметрии силовых постоянных $\Phi^{\alpha\beta}(ls, l's')$ в кристалле с дефектами, и сравним эти свойства со свойствами симметрии силовых постоянных в идеальном кристалле, рассмотренными в § 6.1.

1. Атомные силовые постоянные по-прежнему являются коэффициентами квадратичной формы. Поэтому они симметричны относительно перестановок индексов $(ls\alpha) \leftrightarrow (l's'\beta)$

$$\Phi^{\alpha\beta}(ls; l's') = \Phi^{\beta\alpha}(l's'; ls). \quad (6.6.3)$$

2. В кристалле с дефектами оказывается нарушенной трансляционная симметрия. Поэтому $\Phi^{\alpha\beta}(ls; l's')$ зависит не от разности $(l' - l)$, как это было в идеальном кристалле, а от каждой из этих переменных отдельно. Отсутствие трансляционной симметрии меняет методы решения уравнений колебаний. Использованное при решении уравнения колебаний Фурье-

разложение не оказывается в случае кристалла с дефектами эффективным методом решения уравнений движения.

3. Потенциальная энергия, как и в идеальном кристалле, оказывается инвариантной относительно перемещения кристалла как целого. Отсюда следует соотношение, аналогичное (6.1.6)

$$\sum_{l_s, l's'} \Phi^{\alpha\beta}(l_s, l's') = 0. \quad (6.6.4)$$

4. Сила, действующая на атом в кристалле с дефектами, также остается инвариантной при перемещении кристалла как целого. Отсюда следует соотношение, аналогичное (6.1.7)

$$\sum_{l_s} \Phi^{\alpha\beta}(l_s; l's') = \sum_{l's'} \Phi^{\alpha\beta}(l_s; l's') = 0. \quad (6.6.5)$$

Гамильтониан колебаний кристаллической решетки, $\hat{H} = T + \Phi$, в гармоническом приближении равен

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \sum_{l_s\alpha} \frac{(\dot{u}_{l_s}^\alpha)^2}{M_{l_s}} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{l_s\alpha \\ l's'\beta}} \Phi^{\alpha\beta}(l_s; l's') u_{l_s}^\alpha u_{l's'}^\beta. \quad (6.6.6)$$

Классические уравнения движения колебаний кристаллической решетки имеют вид

$$M_{l_s} \ddot{u}_{l_s}^\alpha = - \sum_{l's'\beta} \Phi^{\alpha\beta}(l_s; l's') u_{l's'}^\beta. \quad (6.6.7)$$

Мы рассматриваем гармонические колебания решетки, для которых зависимость смещений от времени имеет вид

$$\mathbf{u}_{l_s} = \mathbf{u}_{l_s} e^{-i\omega t}. \quad (6.6.8)$$

Подставляя (6.6.8) в (6.6.7), получим стационарные уравнения колебаний дефектной решетки

$$\omega^2 M_{l_s} \ddot{u}_{l_s}^\alpha = \sum_{l's'\beta} \Phi^{\alpha\beta}(l_s; l's') u_{l's'}^\beta. \quad (6.6.9)$$

Эти уравнения отличаются от уравнений движения идеального кристалла (6.1.10) во-первых, тем, что в них масса колеблющегося атома зависит не только от s , но и от номера элементарной ячейки l . Кроме того,

силовые постоянные $\Phi^{\alpha\beta}(l_s; l's')$ отличаются от силовых постоянных идеального кристалла, которые ниже будем обозначать $\Phi^{(0)\alpha\beta}(l_s; l's')$.

Для решения системы уравнений (6.6.9) удобно записать ее в виде

$$\sum_{l's'\beta} \left[M_{l_s} \omega^2 \delta_{ll'} \delta_{ss'} \delta_{\alpha\beta} - \Phi^{\alpha\beta}(l_s; l's') \right] u_{l's'}^\beta = 0. \quad (6.6.10)$$

Уравнения движения идеального кристалла из (6.1.10) можно записать в аналогичной форме

$$\sum_{l's'\beta} \left[M_s \omega^2 \delta_{ll'} \delta_{ss'} \delta_{\alpha\beta} - \Phi^{(0)\alpha\beta}(l_s; l's') \right] u_{l's'}^\beta = 0. \quad (6.6.11)$$

Добавим и вычтем члены, описывающие идеальный кристалл в уравнении (6.6.10)

$$\begin{aligned} & \sum_{l's'\beta} \left[M_s \omega^2 \delta_{ll'} \delta_{ss'} \delta_{\alpha\beta} - \Phi^{(0)\alpha\beta}(l_s; l's') - \right. \\ & \left. - (M_s - M_{l_s}) \omega^2 \delta_{ll'} \delta_{ss'} \delta_{\alpha\beta} + \left(\Phi^{(0)\alpha\beta}(l_s; l's') - \Phi^{\alpha\beta}(l_s; l's') \right) \right] u_{l's'}^\beta = 0 \end{aligned} \quad (6.6.12)$$

Такая форма уравнений движения (6.6.10) оказывается удобной для перехода к операторной форме этих уравнений. Запишем сначала уравнение для идеального кристалла (6.6.11) в операторном виде:

$$\tilde{L} \tilde{u} = 0, \quad (6.6.13)$$

где оператор \tilde{L} задан матрицей с размерами $(3Nr \times 3Nr)$ вида

$$L^{\alpha\beta}(l_s; l's') = \omega^2 \delta_{ll'} \delta_{ss'} \delta_{\alpha\beta} - \frac{1}{M_s} \Phi^{(0)\alpha\beta}(l_s; l's'), \quad (6.6.14)$$

а \tilde{u} – столбец, составленный из $3Nr$ смещений атомов. Тогда уравнение движения неидеального кристалла с дефектами (6.6.12) запишется в операторном виде так:

$$(\tilde{L} - \delta\tilde{L}) \tilde{u} = 0, \quad (6.6.15)$$

где оператор $\delta\tilde{L}$ дается матрицей вида

$$\begin{aligned} \delta L^{\alpha\beta}(ls;l's') &= \frac{M_s - M_{ls}}{M_s} \omega^2 \delta_{ll'} \delta_{ss'} \delta_{\alpha\beta} - \\ &- \frac{1}{M_s} \left(\Phi^{(0)\alpha\beta}(ls;l's') - \Phi^{\alpha\beta}(ls;l's') \right). \end{aligned} \quad (6.6.16)$$

Размер матрицы $\delta L^{\alpha\beta}(ls;l's')$ определяется числом атомов, затронутых влиянием дефекта. Если примесный атом взаимодействует с Z атомами кристалла, то матрица $\delta L^{\alpha\beta}(ls;l's')$ в наиболее общем случае имеет размеры $3(Z+1) \times 3(Z+1)$, так как всего $(Z+1)$ узлов решетки затронуто влиянием дефекта, что соответствует $3(Z+1)$ степеням свободы кристалла. Например, если в кубическом кристалле примесный атом связан только с шестью ближайшими соседями, то полное число степеней свободы кристалла, затронутых действием примеси равно 7, и матрица $\delta \tilde{L}$ имеет размеры (7×7) .

Для незаряженных дефектов, взаимодействующих с атомами основного кристалла упругими силами, Z – небольшое число. Разность силовых постоянных $\Delta\Phi = \frac{1}{M_s} \left(\Phi^{(0)\alpha\beta}(ls;l's') - \Phi^{\alpha\beta}(ls;l's') \right)$ быстро спадает с расстоянием при удалении от примесного атома.

Наиболее простой дефект – это изотопический примесный атом с массой M' , замещающий атом основного кристалла с массой M . Для простоты рассмотрим кристалл с одним атомом в элементарной ячейке. В этом случае атомы нумеруются только номером элементарной ячейки l . Для изотопического дефекта силовые постоянные остаются неизменными, то есть

$$\Phi^{(0)\alpha\beta}(ls;l's') = \Phi^{\alpha\beta}(ls;l's').$$

При малой концентрации примесей достаточно рассмотреть влияние единственного примесного атома, помещенного в начало координат с $\mathbf{R}_l \equiv l = 0$. Упрощенное уравнение (6.6.12) принимает при этом вид

$$\sum_{l'\beta} \left[\omega^2 \delta_{ll'} \delta_{\alpha\beta} - \frac{1}{M} \Phi^{(0)\alpha\beta}(l,l') - \frac{M - M'}{M} \omega^2 \delta_{ll'} \delta_{\alpha\beta} \delta_{l'0} \right] u_{l'}^\beta = 0. \quad (6.6.17)$$

Здесь символ Кронекера δ_{l0} означает, что примесный атом помещен в начало координат $l = 0$. В операторном уравнении (6.6.15) матричный элемент оператора $\delta \tilde{L}$ оказывается равным

$$\delta L^{\alpha\beta}(l, l') = \varepsilon \omega^2 \delta_{ll'} \delta_{\alpha\beta} \delta_{l'0}. \quad (6.6.18)$$

Здесь введена новая величина $\varepsilon = \frac{M - M'}{M}$, которая характеризует “силу” дефекта. Изотопический дефект затрагивает только три степени свободы самого примесного атома с $l = l' = 0$ и $\alpha = \beta = (x, y, z)$. Соответственно матрица $\delta \tilde{L}$ может быть представлена в блочном виде

$$\delta L^{\alpha\beta}(l, l') = \left(\begin{array}{c|c} \delta \tilde{l} & 0 \\ \hline 0 & 0 \end{array} \right), \quad (6.6.19)$$

где стоящая в левом верхнем углу матрица $\delta \tilde{l}$ имеет размеры (3×3) и равна

$$\delta \tilde{l} = \begin{pmatrix} \varepsilon \omega^2 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon \omega^2 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon \omega^2 \end{pmatrix}. \quad (6.6.20)$$

Для решения уравнения (6.6.17) определим матрицу функции Грина \tilde{G} , обратную матрице \tilde{L} из (6.6.13)

$$\tilde{G} = \tilde{L}^{-1}, \quad \text{или} \quad \tilde{G} \tilde{L} = \tilde{I}, \quad (6.6.21)$$

где \tilde{I} – единичная матрица с размерами $(3N \times 3N)$. Домножим уравнение колебаний кристалла с дефектом (6.6.15) слева на \tilde{G} и получим

$$(\tilde{I} - \tilde{G} \delta \tilde{L}) \tilde{u} = 0, \quad (6.6.22a)$$

или

$$\tilde{u} = \tilde{G} \delta \tilde{L} \tilde{u}. \quad (6.6.22b)$$

Учтем в этом уравнении, что матрица $\delta \tilde{L}$ имеет блочный вид (6.6.19), при котором в матрице выделено $\delta \tilde{l}$ с размерами (3×3) . Представим матрицу \tilde{G} в форме, в которой в ней также выделен левый верхний угол с размерами (3×3)

$$\tilde{G} = \left(\begin{array}{c|c} \tilde{g} & G_{12} \\ \hline G_{21} & G_{22} \end{array} \right). \quad (6.6.23)$$

Разобьем столбец $3N$ смещений на две части

$$\tilde{\mathbf{u}} = \begin{pmatrix} \tilde{u}_1 \\ \tilde{u}_2 \end{pmatrix}, \quad (6.6.24)$$

где столбец \tilde{u}_1 состоит всего из трех компонент, являющихся смещениями примесного атома. Подставляя (6.6.20), (6.6.19) и (6.6.24) в (6.6.22b), получим

$$\begin{pmatrix} \tilde{u}_1 \\ \tilde{u}_2 \end{pmatrix} = \left(\begin{array}{c|c} \tilde{g} & G_{12} \\ \hline G_{21} & G_{22} \end{array} \right) \begin{pmatrix} \delta\tilde{l} & 0 \\ \hline 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{u}_1 \\ \tilde{u}_2 \end{pmatrix}. \quad (6.6.25)$$

Перемножая матрицы в правой части уравнения (6.6.25) по блокам, найдем

$$\begin{pmatrix} \tilde{u}_1 \\ \tilde{u}_2 \end{pmatrix} = \left(\begin{array}{c|c} \tilde{g}\delta\tilde{l} & 0 \\ \hline G_{21}\delta\tilde{l} & 0 \end{array} \right) \begin{pmatrix} \tilde{u}_1 \\ \tilde{u}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \tilde{g}\delta\tilde{l} \\ G_{21}\delta\tilde{l} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{u}_1 \\ \tilde{u}_2 \end{pmatrix}. \quad (6.6.26)$$

Матричное уравнение (6.6.26) эквивалентно следующим двум уравнениям

$$\tilde{u}_1 = \tilde{g}\delta\tilde{l}\tilde{u}_1 \quad (6.6.27)$$

и

$$\tilde{u}_2 = G_{21}\delta\tilde{l}\tilde{u}_2. \quad (6.6.28)$$

Уравнения (6.6.27) – это система трех однородных уравнений для смещений атомов, непосредственно затронутых влиянием примеси. Уравнение (6.6.28) – неоднородное уравнение, связывающее смещения \tilde{u}_2 всех прочих атомов, помимо примесного, с \tilde{u}_1 .

Условие разрешимости однородной системы (6.6.27) дается равенством нулю определителя с размерами (3×3) , составленного из коэффициентов этого уравнения:

$$\|\tilde{I} - \tilde{g}\delta\tilde{l}\| = 0. \quad (6.6.29)$$

Уравнение (6.6.29) является характеристическим уравнением для определения частот колебаний, связанных с присутствием примесного атома в кристалле. Корни этого уравнения дают *все* частоты, связанные с наличием дефекта в кристалле.

Сравним (6.6.29) с условием разрешимости исходной системы уравнений (6.6.13)

$$\|\tilde{L} - \delta\tilde{L}\| = 0, \quad (6.6.30)$$

определяемым матрицей ($3N \times 3N$). Выделение матрицы $\delta \tilde{l}$ в (6.6.19) позволило существенно упростить задачу, сведя систему $3N$ уравнений к системе всего трех уравнений. Новый “маленький” детерминант (6.6.29) дает частоты только тех колебаний, которые изменились в присутствии примесей.

Для решения уравнения (6.6.29) нужен явный вид матрицы \tilde{g} , который можно получить из определения (6.6.23) и использования явного вида $\delta \tilde{L}$ из (6.6.18). Из определения (6.6.23) следует, что

$$\begin{aligned} \sum_l L^{\alpha\beta}(l, l') G^{\beta\gamma}(l', l'') = \\ = \sum_{l'} \left[\omega^2 \delta_{ll'} \delta_{\alpha\beta} - \frac{1}{M} \Phi^{(0)\alpha\beta}(l, l') \right] G^{\beta\gamma}(l', l'') = \delta_{ll'} \delta_{\alpha\gamma} \end{aligned} \quad (6.6.31)$$

откуда по правилам вычисления обратной матрицы, получим

$$G^{\beta\gamma}(l', l'') = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{qj}} \frac{u^{*\beta}(\mathbf{qj}) u^\gamma(\mathbf{qj})}{\omega^2 - \omega_j^2(\mathbf{q})} e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_{l'} - \mathbf{R}_{l''})}. \quad (6.6.32)$$

Здесь $\omega_j^2(\mathbf{q})$ – частоты колебаний идеального кристалла.

В рассматриваемом случае кубической симметрии \tilde{G} – диагональная матрица. Нас интересует матрица \tilde{G} , соответствующая значениям $l' = l'' = 0$

$$G^{\beta\gamma}(0, 0) = \delta_{\beta\gamma} \frac{1}{3N} \sum_{\mathbf{qj}} \frac{|u^\alpha(\mathbf{qj})|^2}{\omega^2 - \omega_j^2(\mathbf{q})} \quad (6.6.33)$$

или, для матрицы \tilde{g}

$$\tilde{g} = \begin{pmatrix} \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{qj}} \frac{|u^x(\mathbf{qj})|^2}{\omega^2 - \omega_j^2(\mathbf{q})} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{qj}} \frac{|u^y(\mathbf{qj})|^2}{\omega^2 - \omega_j^2(\mathbf{q})} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{qj}} \frac{|u^z(\mathbf{qj})|^2}{\omega^2 - \omega_j^2(\mathbf{q})} \end{pmatrix}. \quad (6.6.34)$$

Подставляя (6.6.34) в уравнение (6.6.29), найдем

$$\tilde{I} - \tilde{g}\delta\tilde{l} = \begin{pmatrix} 1 - \frac{\varepsilon\omega^2}{N} \sum_{\mathbf{q}j} \frac{|u^x(\mathbf{q}j)|^2}{\omega^2 - \omega_j^2(\mathbf{q})} & 0 & 0 \\ 0 & 1 - \frac{\varepsilon\omega^2}{N} \sum_{\mathbf{q}j} \frac{|u^y(\mathbf{q}j)|^2}{\omega^2 - \omega_j^2(\mathbf{q})} & 0 \\ 0 & 0 & 1 - \frac{\varepsilon\omega^2}{N} \sum_{\mathbf{q}j} \frac{|u^z(\mathbf{q}j)|^2}{\omega^2 - \omega_j^2(\mathbf{q})} \end{pmatrix}. \quad (6.6.35)$$

Для кристалла кубической симметрии нормированные на единицу смещения атомов удовлетворяют соотношению

$$|u^x|^2 = |u^y|^2 = |u^z|^2 = 1/3.$$

Учет этого соотношения в (6.6.35) приводит к характеристическому уравнению вида

$$\left(1 - \frac{\varepsilon\omega^2}{3N} \sum_{\mathbf{q}j} \frac{1}{\omega^2 - \omega_j^2(\mathbf{q})} \right)^3 = 0. \quad (6.6.36)$$

Трехкратно вырожденное уравнение (6.6.36) служит для определения трехкратно вырожденных частот ω^2 , связанных с наличием в кубическом кристалле изотопического примесного атома.

Начнем с рассмотрения легкого примесного атома с массой $M' < M$. – изотопического дефекта. В этом случае параметр ε удовлетворяет условию

$$0 < \varepsilon = \frac{M - M'}{M} = 1 - \frac{M'}{M} \leq 1.$$

Из уравнения

$$1 - \frac{\varepsilon\omega^2}{3N} \sum_{\mathbf{q}j} \frac{1}{\omega^2 - \omega_j^2(\mathbf{q})} = 0 \quad (6.6.37)$$

следует, что при $\varepsilon > 0$ оно может иметь решения только при $\omega > \omega_{\max}^2$, где ω_{\max}^2 – квадрат максимальной частоты колебаний идеального кристалла.

Разложим стоящую под знаком суммы в (6.6.35) функцию в ряд по малому параметру $\frac{\omega^2}{\omega_{\max}^2} \ll 1$

$$1 - \frac{\varepsilon \omega^2}{3N} \sum_{\mathbf{q}j} \frac{1}{\omega^2} \left[1 + \frac{\omega_j^2(\mathbf{q})}{\omega^2} - \frac{1}{2} \left(\frac{\omega_j^2(\mathbf{q})}{\omega^2} \right)^2 + \dots \right] = 0,$$

и найдем из этого уравнения ω^2

$$\omega^2 = \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} \frac{1}{3N} \sum_{\mathbf{q}j} \omega_j^2(\mathbf{q}) = \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} \langle \omega_j^2(\mathbf{q}) \rangle. \quad (6.6.38)$$

Так как $\varepsilon \leq 1$, то найденная частота $\omega_{loc}^2 \gg \langle \omega_j^2(\mathbf{q}) \rangle$. Это частота колебаний легкого примесного атома, расположенная вне сплошного спектра колебаний основного кристалла. Эта частота тем больше, чем легче примесный атом.

Используем теперь уравнение (6.6.28) для оценки того, в какой мере соседние к примесному центру атомы участвуют в колебаниях с такой высокой частотой. Амплитуда далекого от примесного центра атома со смещением \mathbf{u}_l связана, согласно (6.6.36) с амплитудой самого примесного атома \mathbf{u}_0 соотношением

$$\mathbf{u}_l = -\frac{\varepsilon \omega^2}{3N} \sum_{\mathbf{q}j} \frac{e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_l}}{\omega^2 - \omega_j^2(\mathbf{q})} \mathbf{u}_0. \quad (6.6.39)$$

Здесь в (6.6.28) подставлено выражение для матричного элемента $G_{12}(l, 0)$, найденное из соотношения (6.6.32). Для исследования удобно заменить в (6.6.39) сумму по \mathbf{q} на интеграл согласно правилу (1.2.29) и в сумме по j оставить только верхнюю оптическую ветвь $\omega_{opt}^2(\mathbf{q})$, ближайшую к примесной частоте ω^2 . Тогда получим

$$\mathbf{u}_l = -\frac{\varepsilon \omega^2}{3N} \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3q \frac{e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_l}}{\omega_{opt}^2(\mathbf{q}) - \omega^2} \mathbf{u}_0. \quad (6.6.40)$$

Поведение амплитуды u_l на больших расстояниях от примесного центра, $R_l \gg a$, определяется асимптотикой подинтегральной функции при больших

значениях $q \gg 1/a$, где a – постоянная решетки. Закон дисперсии максимальной оптической ветви возьмем для простоты в виде

$$\omega_{\text{опт.}}^2(\mathbf{q}) = \omega_0^2 - \alpha q^2.$$

Подставляя эту зависимость в интеграл (6.6.40) и выполняя интегрирование по \mathbf{q} , получим следующую зависимость

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}) = \frac{\varepsilon \omega^2}{4\pi\alpha^2} \frac{1}{r} e^{-\frac{r}{\alpha} \sqrt{\omega^2 - \omega_0^2}} \mathbf{u}_0. \quad (6.6.41)$$

Отсюда видно, что амплитуда колебаний атомов основной решетки на частоте ω^2 убывает по экспоненте с ростом расстояния \mathbf{r} . Это означает, что колеблющийся с высокой частотой примесный атом практически не вовлекает в свое колебание соседние атомы основного кристалла. Колебание оказывается локализованным на самом примесном центре. Поэтому частота колебаний примесного атома называется *локальной*.

Покажем теперь, что далеко не каждый легкий примесный атом в состоянии возбудить колебание с частотой $\omega_{\text{loc}}^2(\mathbf{q})$, расположенной за пределами сплошного спектра основного кристалла. Для этого удобно записать уравнение для локального колебания (6.6.37) через функцию распределения частот идеального кристалла $D(\omega^2)$

$$1 - \varepsilon \omega^2 \int \frac{D(\omega'^2) d\omega'^2}{\omega^2 - \omega'^2} = 0. \quad (6.6.42)$$

Произведем графический анализ этого уравнения. Для этого подставим

$\varepsilon = \frac{M - M'}{M}$ и запишем уравнение (6.6.42) в виде

$$\frac{M}{M - M'} = F(\omega^2), \quad (6.6.43)$$

где

$$F(\omega^2) = \omega^2 \int \frac{D(\omega'^2) d\omega'^2}{\omega^2 - \omega'^2} = 0.$$

Вблизи границы сплошного спектра идеального кристалла $\omega_{\text{max}}^2(\mathbf{q})$ функция распределения частот ведет себя согласно (6.2.10), то есть

$D(\omega^2) \propto \sqrt{\omega_{\max}^2 - \omega^2}$. Функция $F(\omega^2)$ принимает при этом конечное положительное значение

$$F(\omega^2) \Big|_{\omega^2 \rightarrow \omega_{\max}^2} = \omega_{\max}^2 \int_0^{\omega_{\max}^2} \frac{\sqrt{\omega_{\max}^2 - \omega'^2}}{\omega_{\max}^2 - \omega'^2} d\omega'^2 = F_m > 0.$$

При $\sqrt{\omega^2 - \omega_{\max}^2} < \omega_{\max}^2$ функцию $F(\omega^2)$ можно записать в виде

$$F(\omega^2) = \int (\omega^2 + \omega'^2 - \omega'^2) \frac{D(\omega'^2) d\omega'^2}{(\omega^2 - \omega'^2)} = 1 + \int \frac{\omega'^2 D(\omega'^2) d\omega'^2}{\omega^2 - \omega'^2}.$$

Здесь учтена нормировка функции распределения частот, $\int_0^{\omega_{\max}^2} D(\omega'^2) d\omega'^2 = 1$.

Вычислим производную $\frac{dF(\omega^2)}{d\omega^2}$, она оказывается отрицательной

$$\frac{dF(\omega^2)}{d\omega^2} = - \int_0^{\omega_{\max}^2} \frac{\omega'^2 D(\omega'^2) d\omega'^2}{\omega^2 - \omega'^2} < 0,$$

то есть функция $F(\omega^2)$ уменьшается с ростом ω^2 .

Наконец, при $\omega^2 \gg \omega_{\max}^2$ функция $F(\omega^2) \Big|_{\omega^2 \gg \omega_{\max}^2} = 1$. Качественное поведение функции $F(\omega^2)$ изображено на рис. 6.6.1 сплошной линией. На

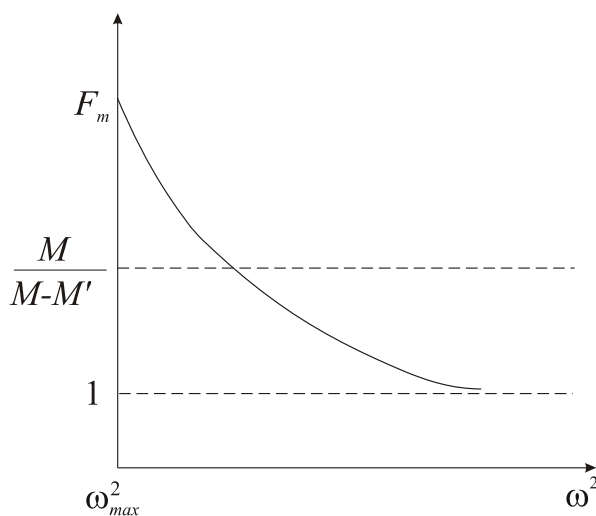


Рис. 6.6.1. Качественное поведение функции $F(\omega^2)$

этом же рисунке горизонтальной штриховой прямой показана постоянная левая часть уравнения (6.6.43). Видно, что решение уравнения (6.6.42) существует (имеется точка пересечения) только при выполнении условия

$$\frac{M}{M - M'} < F_m.$$

При выполнении этого условия уравнение (6.6.43) дает дискретную частоту локального колебания

примесного атома, находящуюся вне области частот колебательного спектра идеального кристалла.

Рассмотрим случай тяжелого примесного атома в кристалле. Для тяжелого атома

$$\varepsilon = \frac{M - M'}{M} = 1 - \frac{M'}{M} < 0$$

ε имеет большое по модулю значение, $|\varepsilon| \gg 1$. Уравнению (6.6.37) можно удовлетворить только при частотах $\omega^2 \ll \omega_{\max}^2$. Другими словами, частота колебаний примесного атома попадает при этом в область сплошного колебательного спектра идеального кристалла. Выполнив разложение функции, стоящей под знаком суммы по \mathbf{qj} по малому параметру $\frac{\omega^2}{\omega_{\max}^2} < 1$,

получим уравнение для определения частоты колебания примесного атома

$$1 - \frac{|\varepsilon| \omega^2}{3N} \sum_{\mathbf{qj}} \frac{1}{\omega_j^2(\mathbf{q})} \left[1 + \frac{\omega^2}{\omega_j^2(\mathbf{q})} - \frac{1}{2} \left(\frac{\omega^2}{\omega_j^2(\mathbf{q})} \right)^2 + \dots \right] = 0.$$

Оставляя в разложении главные члены, получим

$$1 - |\varepsilon| \omega^2 \frac{1}{3N} \sum_{\mathbf{qj}} \frac{1}{\omega_j^2(\mathbf{q})} = 1 - |\varepsilon| \omega^2 \langle \omega_j^{-2}(\mathbf{q}) \rangle = 0.$$

Так как для тяжелого дефекта $|\varepsilon| > 1$, имеем

$$\omega^2 = \frac{1}{|\varepsilon| \langle \omega_j^{-2}(\mathbf{q}) \rangle} \ll \omega_{\max}^2.$$

Так как частота такого примесного колебания попадает в область частот идеального кристалла, то с такой частотой колеблется не только сам примесный атом, но и окружающие атомы идеального кристалла. Такое колебание не является локализованным. Оно носит название *квазилокального* или *резонансного* колебания.

Мы рассмотрели влияние изотопического дефекта на колебательный спектр кристалла. Для большинства дефектов меняется не только масса, но и силовые постоянные взаимодействия примесного атома с соседними атомами

основного кристалла. Чтобы понять качественно влияние изменения силовых постоянных на колебательный спектр, достаточно рассмотреть частоту колебаний гармонического осциллятора как функцию его массы M' и упругой постоянной γ :

$$\omega = \sqrt{\frac{\gamma}{M'}}.$$

Из этой простой формулы видно, что для легкого дефекта частота его колебаний велика, а для тяжелого дефекта она оказывается маленькой. Ослабление силовых постоянных γ приводит к низким квазилокальным частотам, а усиление γ увеличивает частоту колебаний примесного атома.

Локальные и квазилокальные колебания ярко проявляются в оптических спектрах кристаллов. Интересными являются эксперименты с разными изотопами. Например, экспериментально исследовались примеси водорода и дейтерия в щелочно-галогенидных кристаллах, таких как KCl . Водород и дейтерий являются здесь примесями замещения. Такие дефекты получили в оптике название U -центров. Водород и дейтерий в KCl – это легкие дефекты, создающие в колебательном спектре высокие частоты локальных колебаний. Силовые постоянные для изотопов одинаковы, поэтому отношение частот локальных колебаний примесей H и D определяется только разницей масс $M_D = 2M_H$

$$\frac{\omega_D}{\omega_H} = \sqrt{\frac{M_H}{M_D}} = \sqrt{\frac{M_H}{2M_H}} = \frac{1}{\sqrt{2}}.$$

Это соотношение наблюдается с большой точностью экспериментально в спектрах поглощения и рассеяния света колебаниями кристаллической решетки.

Локальные и квазилокальные колебания дают измеримый вклад в теплоемкость кристаллов, на колебаниях примеси рассеиваются нейтроны.

7. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭЛЕКТРОНОВ С КОЛЕБАНИЯМИ РЕШЕТКИ

7.1. АДИАБАТИЧЕСКОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ

Рассмотрение электронной зонной структуры в Главах 1 – 4 выполнено в предположении покоящихся ионов. Решалось стационарное уравнение Шредингера с периодическим потенциалом кристаллической решетки $U(\mathbf{r})$.

На самом деле ионы не покоятся, а совершают малые колебания относительно регулярно расположенных в пространстве положений равновесия. При этом возникает необходимость рассматривать движения ионов и электронов одновременно. Такое рассмотрение требует решения уравнения Шредингера, зависящего от времени

$$\hat{H}\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}, \quad (7.1.1)$$

где \hat{H} – полный гамильтониан кристалла, а Ψ – его волновая функция, зависящая от координат всех электронов и ионов.

Полный гамильтониан колеблющихся в узлах решетки ионов и взаимодействующих с ними электронов имеет вид

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\sum_l \frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}_l^2} - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_i^2} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \\ & + V_{li}(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_n; \mathbf{R}_1 \dots \mathbf{R}_N) + V_{ll}(\mathbf{R}_1 \dots \mathbf{R}_N) \end{aligned} \quad (7.1.2)$$

Здесь первые два члена гамильтониана описывают кинетическую энергию ионов и электронов, соответственно. Третий член – это кулоновское взаимодействие электронов. Четвертый член – потенциальная энергия взаимодействия ионов с электронами, и, наконец, пятый представляет собой взаимодействие ионов, колеблющихся в разных узлах кристаллической решетки.

Точная волновая функция $\Psi(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_n; \mathbf{R}_1 \dots \mathbf{R}_N)$ сложным образом зависит от координат электронов \mathbf{r}_i и координат ядер \mathbf{R}_l . Однако в задачу можно внести некоторое упрощение, связанное с тем, что масса электрона мала по

сравнению с массой иона. Различие в массах приводит к тому, что в каждый момент времени электронное распределение можно взять таким, каким оно получилось бы при неподвижных ионах, застывших в данный момент времени. Это приближение справедливо, если электроны движутся гораздо быстрее ионов. Его называют обычно *адиабатическим приближением*.

В адиабатическом приближении полную волновую функцию Ψ можно представить в виде произведения электронной волновой функции $\Phi(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_n; \mathbf{R}_1 \dots \mathbf{R}_N)$, взятой при фиксированном расположении ионов, и волновой функции координат ионов $\chi(\mathbf{R}_1 \dots \mathbf{R}_N; t)$

$$\Psi(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_n; \mathbf{R}_1 \dots \mathbf{R}_N) = \Phi(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_n; \mathbf{R}_1 \dots \mathbf{R}_N) \chi(\mathbf{R}_1 \dots \mathbf{R}_N; t). \quad (7.1.3)$$

При покоящихся ионах электронная функция $\Phi(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_n; \mathbf{R}_1 \dots \mathbf{R}_N)$ удовлетворяет стационарному уравнению Шредингера

$$\left[-\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_i^2} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + V_{li}(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_n; \mathbf{R}_1 \dots \mathbf{R}_N) \right] \Phi(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_n; \mathbf{R}_1 \dots \mathbf{R}_N) = E(\mathbf{R}_1 \dots \mathbf{R}_N) \Phi(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_n; \mathbf{R}_1 \dots \mathbf{R}_N), \quad (7.1.4)$$

где собственное значение гамильтониана – энергия $E(\mathbf{R}_1 \dots \mathbf{R}_N)$ – зависит от мгновенного расположения ионов. Обозначим для краткости совокупность электронных координат $\{\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_n\} \equiv \mathbf{r}$ и совокупность ионных координат $\{\mathbf{R}_1 \dots \mathbf{R}_N\} \equiv \mathbf{R}$. Подставляя волновую функцию (7.1.3) в зависящее от времени уравнение Шредингера (7.1.1), с учетом (7.1.4), получим

$$\begin{aligned} & -\sum_l \frac{\hbar^2}{2M} \chi(\mathbf{R}, t) \Delta_l \Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) - \sum_l \frac{\hbar^2}{M} \nabla_l \chi(\mathbf{R}, t) \nabla_l \Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) - \\ & -\sum_l \frac{\hbar^2}{2M} \Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \Delta_l \chi(\mathbf{R}, t) + E(\mathbf{R}) \Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \chi(\mathbf{R}, t) + \\ & + V_{ll}(\mathbf{R}) \Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \chi(\mathbf{R}, t) = i\hbar \Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \frac{\partial \chi(\mathbf{R}, t)}{\partial t} \end{aligned} \quad (7.1.5)$$

Усредним это уравнение по быстрому движению электронов. Для этого домножим уравнение (7.1.5) на $\Phi^*(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ и проинтегрируем по координатам электронов. Получим

$$\begin{aligned}
 & -\sum_l \frac{\hbar^2}{2M} \int \Phi^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \Delta_l \Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) d\mathbf{r} \chi(\mathbf{R}, t) - \sum_l \frac{\hbar^2}{M} \int \Phi^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \nabla_l \Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) d\mathbf{r} \nabla_l \chi(\mathbf{R}, t) - \\
 & -\sum_l \frac{\hbar^2}{2M} \Delta_l \chi(\mathbf{R}, t) + E(\mathbf{R}) \chi(\mathbf{R}, t) + \\
 & + V_{ll}(\mathbf{R}) \chi(\mathbf{R}, t) = i\hbar \frac{\partial \chi(\mathbf{R}, t)}{\partial t}
 \end{aligned} \tag{7.1.6}$$

Покажем, что при решении этого уравнения можно пренебречь первыми двумя слагаемыми. Рассмотрим для этого два предельных случая: первый, когда электроны совершенно свободны, и второй, когда они полностью связаны. В случае свободных электронов волновая функция каждого электрона является экспонентой вида $\Phi_{\mathbf{r}} e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}}$, то есть она практически не зависит от координат ядер. Первые два слагаемых в (7.1.6) при этом обращаются в нуль. Во втором случае сильно связанных электронов, волновая функция $\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ зависит от разности координат электронов и ядер

$$\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \Phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}). \tag{7.1.7}$$

В этом случае можно использовать соотношение

$$\nabla_{\mathbf{R}} \Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = -\nabla_{\mathbf{r}} \Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$$

и записать первый член в (7.1.6) в виде

$$\frac{m}{M} \sum_i \int \Phi^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\mathbf{r}} \right) \Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) d\mathbf{r}. \tag{7.1.8}$$

Выражение (7.1.8) равно средней кинетической энергии электронов, умноженной на малый множитель $\frac{m}{M} \approx \frac{1}{1840}$. Им, следовательно, можно пренебречь и в этом случае.

Второе слагаемое в (7.1.6) также мало, так как

$$\int \Phi^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) d\mathbf{r} = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \int |\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R})|^2 d\mathbf{r} = 0.$$

Пренебрегая малыми членами, получим из (7.1.6) уравнение

$$\left[-\sum_l \frac{\hbar^2}{2M} \Delta_l + E(\mathbf{R}) + V_{II}(\mathbf{R}) \right] \chi(\mathbf{R}, t) = i\hbar \frac{\partial \chi(\mathbf{R}, t)}{\partial t}. \quad (7.1.9)$$

Это уравнение только для ионных волновых функций $\chi(\mathbf{R}, t)$. В нем к прямому взаимодействию ионов $V_{II}(\mathbf{R})$ добавляется $E(\mathbf{R})$, представляющее полную энергию системы электронов как функцию координат ядер \mathbf{R} . Это адиабатический вклад электронов в энергию кристаллической решетки. Он равен изменению энергии электронной системы, обусловленному тем, что распределение электронов должно перестраиваться в соответствии с движением кристаллической решетки.

В принципе, этот член зависит от истинной электронной конфигурации. Но практически он мало чувствителен к таким деталям. Его обычно вычисляют в предположении, что электроны находятся в основном состоянии.

Уравнение (7.1.9) имеет решения, соответствующие стационарным состояниям

$$\chi(\mathbf{R}, t) = \lambda(\mathbf{R}) e^{-\frac{i}{\hbar} E t},$$

где $\lambda(\mathbf{R})$ удовлетворяет уравнению

$$-\sum_l \frac{\hbar^2}{2M} \Delta_l \lambda(\mathbf{R}) + [E(\mathbf{R}) + V_{II}(\mathbf{R})] \lambda(\mathbf{R}) = E \lambda(\mathbf{R}). \quad (7.1.10)$$

Здесь E – полная энергия системы, равная усредненному значению гамильтониана \hat{H} по быстрому электронному движению в приближении, когда первые два члена в (7.1.6) отброшены. Таким образом, в адиабатическом приближении удастся выделить уравнение для быстрого движения электронов (7.1.4) и уравнение для медленного ионного движения (7.1.9) или (7.1.10).

Уравнение (7.1.10) – это уравнение для медленной ионной подсистемы. Разложение энергии $[E(\mathbf{R}) + V_{II}(\mathbf{R})]$ в ряд по малым отклонениям ионов от положений равновесия дает уравнение для колебаний кристаллической решетки в гармоническом приближении.

Отброшенные в уравнении (7.1.6) члены ответственны за взаимодействие электронов с колебаниями решетки, которое рассмотрено в следующем параграфе.

7.2. ЭЛЕКТРОН–ФОНОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

В адиабатическом приближении потенциальная энергия электрона зависит от мгновенного положения атомов или ионов кристаллической решетки. В этом приближении поле $U(\mathbf{r})$, действующее на электрон в точке \mathbf{r} , можно представить в виде периодического потенциала идеальной решетки $U_0(\mathbf{r})$ и возмущения, определяемого смещениями атомов из своих положений равновесия

$$U(\mathbf{r}) = U_0(\mathbf{r}) + \delta U(\mathbf{r}). \quad (7.2.1)$$

Электрон–фононное взаимодействие определяется величиной

$$\delta U(\mathbf{r}) = U(\mathbf{r}) - U_0(\mathbf{r}). \quad (7.2.2)$$

Величину $\delta U(\mathbf{r})$ можно разложить по малым отклонениям атомов из положений равновесия \mathbf{u}_{ls} и ограничиться линейными членами

$$\delta U(\mathbf{r}) = \sum_{ls} \mathbf{U}_{ls}(\mathbf{r}) \mathbf{u}_{ls}. \quad (7.2.3)$$

Здесь $\mathbf{U}_{ls}(\mathbf{r})$ – векторный коэффициент разложения. Величина $\mathbf{U}_{ls}(\mathbf{r}) \mathbf{u}_{ls}$ – это возмущение, создаваемое в точке \mathbf{r} при смещении атома (ls) на величину \mathbf{u}_{ls} от узла \mathbf{R}_l .

В силу трансляционной симметрии кристалла, поле, создаваемое в точке \mathbf{r} при смещении атома \mathbf{u}_{ls} , должно быть равно полю, возникающему в точке $(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l)$ при смещении на ту же величину атома \mathbf{u}_{0s} из узла решетки $\mathbf{R}_l = 0$, взятого за начало координат, то есть

$$\mathbf{U}_{ls}(\mathbf{r}) = \mathbf{U}_{0s}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l). \quad (7.2.4)$$

Из (7.2.4) следует, что в силу трансляционной симметрии $\mathbf{U}_{ls}(\mathbf{r})$ зависит только от разности $(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l)$ и сорта атома s . Используя (7.2.4) запишем (7.2.3) в виде

$$\delta U(\mathbf{r}) = \sum_{ls} U_s(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l) \mathbf{u}_{ls}. \quad (7.2.5)$$

Теперь $U_s(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l)$ не зависит от номера элементарной ячейки l , притом, что вектор смещений \mathbf{u}_{ls} свою зависимость от l сохранил. При смещении кристаллической решетки как целого на постоянный вектор \mathbf{u} , из выражения (7.2.5) получим

$$\delta U(\mathbf{r}) = \mathbf{u} \sum_{ls} U_s(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l). \quad (7.2.6)$$

С другой стороны, этот потенциал при смещении решетки как целого на величину \mathbf{u} можно записать через периодический потенциал $U_0(\mathbf{r})$

$$\delta U(\mathbf{r}) = U_0(\mathbf{r} - \mathbf{u}) - U_0(\mathbf{r}) = -\mathbf{u} \nabla U_0(\mathbf{r}). \quad (7.2.7)$$

Сравнивая (7.2.6) и (7.2.7), имеем

$$\sum_{ls} U_s(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l) = -\nabla U_0(\mathbf{r}). \quad (7.2.8)$$

Ниже рассматривается взаимодействие электронов с длинноволновыми колебаниями решетки. При этом предполагается, что длина волны λ гораздо больше расстояния между соседними узлами решетки, то есть

$$\lambda = \frac{2\pi}{a} \gg a.$$

Оказывается удобным ввести в рассмотрение смещение центра тяжести l -ой элементарной ячейки

$$\bar{\mathbf{u}}_l = \frac{\sum_s M_s \mathbf{u}_{ls}}{\sum_s M_s} \quad (7.2.9)$$

и относительное смещение атомов внутри l -ой элементарной ячейке

$$\mathbf{u}_{lss'} = \mathbf{u}_{ls} - \bar{\mathbf{u}}_l \quad (7.2.10)$$

Выделим с учетом выражений (7.2.9) и (7.2.10) из смещения \mathbf{u}_{ls} часть, связанную со смещением центра тяжести и часть, связанную со смещением относительно центра тяжести:

$$\mathbf{u}_{ls} = \bar{\mathbf{u}}_l + \frac{\sum_{s'} M_{s'} (\mathbf{u}_{ls} - \mathbf{u}_{ls'})}{\sum_s M_s}. \quad (7.2.11)$$

Подстановка \mathbf{u}_{ls} из (7.2.11) в (7.2.5) дает

$$\begin{aligned} \delta U(\mathbf{r}) = & \sum_l \bar{\mathbf{u}}_l \sum_s \mathbf{U}_s(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l) + \\ & + \frac{1}{M_0} \sum_{lss'} M_s \mathbf{u}_{lss'} U_s(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l) \end{aligned} \quad (7.2.12)$$

где $M_0 = \sum_s M_s$.

Так как во втором слагаемом (7.2.12) s и s' немые значки, можно выполнить его симметризацию и переписать в виде, удобном для дальнейшего анализа

$$\begin{aligned} \delta U(\mathbf{r}) = & \sum_l \bar{\mathbf{u}}_l \sum_s \mathbf{U}_s(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l) + \\ & + \frac{1}{M_0} \frac{1}{2} \sum_{lss'} [M_s \mathbf{u}_{lss'} \mathbf{U}_s(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l) + M_s \mathbf{u}_{ls's} \mathbf{U}_{s'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l)] \end{aligned} \quad (7.2.13)$$

Можно представить $\delta U(\mathbf{r})$ в форме суммы вкладов разной природы:

а) Короткодействующий потенциал, определяемый смещениями ионов, ближайших к некоторой точке \mathbf{r}

$$|\mathbf{r} - \mathbf{R}_l| \ll \lambda, \quad (7.2.14)$$

где λ – длина волны колебаний решетки.

б) Дальнодействующий потенциал, в который дают вклад смещения атомов, находящихся на расстояниях, много больших постоянной решетки a и сравнимых с длиной волны колебаний решетки

$$|\mathbf{r} - \mathbf{R}_l| \approx \lambda \gg a. \quad (7.2.15)$$

Начнем с рассмотрения короткодействующего потенциала. При условии (7.2.14) смещение центра тяжести ячейки $\bar{\mathbf{u}}_l$ от l не зависит. Смещение $\bar{\mathbf{u}}_l$ можно разложить в ряд по малой величине $(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l)$ и ограничить разложение линейным членом

$$\bar{u}_l^\alpha = u^\alpha(\mathbf{R}_l) + \sum_{\beta} \frac{\partial u^\alpha(\mathbf{r})}{\partial r^\beta} (\mathbf{r} - \mathbf{R}_l)^\beta. \quad (7.2.16)$$

Относительные смещения $\mathbf{u}_{lss'}$ также в пределе длинных волн от l не зависят. При длинноволновых акустических колебаниях ячейки смещаются как целое и относительного смещения ионов нет, то есть

$$\mathbf{u}_{lss'} \cong \mathbf{u}_{ss'} \Big|_{\lambda \rightarrow \infty} = 0. \quad (7.2.17)$$

Поэтому разложение в ряд этого смещения начинается со слагаемых с производными

$$u_{ss'}^\alpha = \sum_{\alpha\beta} \Gamma_{ss'}^{\alpha\beta\gamma} \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u^\alpha}{\partial r_\beta} + \frac{\partial u^\beta}{\partial r_\alpha} \right). \quad (7.2.18)$$

Здесь $\Gamma_{ss'}^{\alpha\beta\gamma}$ – коэффициент разложения, являющийся тензором 3–го ранга, а $\frac{1}{2} \left(\frac{\partial u^\alpha}{\partial r_\beta} + \frac{\partial u^\beta}{\partial r_\alpha} \right) = \varepsilon_{\alpha\beta}$ – тензор деформаций кристалла.

Подстановка (7.2.16) и (7.2.17) в (7.2.13) с учетом (7.2.7) дает взаимодействие с акустическими колебаниями

$$\delta U_{ак}(\mathbf{r}) = -\mathbf{u} \nabla U_0(\mathbf{r}) + \frac{1}{M_0} \sum_{\alpha\beta} U_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) \varepsilon_{\alpha\beta}, \quad (7.2.19)$$

где

$$U_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_{lss'} \left[M_{s'} (\mathbf{r} - \mathbf{R}_l)^\beta U_{s'}^\gamma(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l) + M_s (\mathbf{r} - \mathbf{R}_l)^\gamma U_{s'}^\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l) \right] + \\ + \frac{1}{2} \sum_{lss'} \sum_{\gamma} \Gamma_{ss'}^{\alpha\beta\gamma} U_{ss'}^\gamma(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l)$$

Здесь первое слагаемое в (7.2.19) связано с акустическими колебаниями, при которых в длинноволновом пределе кристалл перемещается как целое: $\bar{\mathbf{u}}_l(\mathbf{r}) = \bar{\mathbf{u}} = const$. Первое слагаемое в уравнении (7.2.19) оказывается при этом постоянным вкладом, который можно устранить выбором нового начала отсчета.

Во втором слагаемом можно использовать запись $u_{ls}^\alpha = \frac{1}{\sqrt{M_s}} u_s^\alpha(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_l}$ из

(6.1.11). Тогда тензор деформаций запишется в виде

$$\varepsilon_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u^\alpha}{\partial r_\beta} + \frac{\partial u^\beta}{\partial r_\alpha} \right) = q^\alpha u_{ls}^\beta. \text{ В пределе длинных волн, или } \mathbf{q} \rightarrow 0, \text{ второе}$$

слагаемое в (7.2.19) обращается в нуль. Такое взаимодействие с акустическими колебаниями носит название *деформационного потенциала*.

Заметим, что в уравнении (7.2.19) имеется вклад с $\Gamma_{ss'}^{\alpha\beta\gamma}$, который существует только для решеток с несколькими атомами в элементарной ячейке с $s \neq s' \neq 0$. Это взаимодействие с оптическими смещениями, создаваемыми акустическими ветвями колебаний в решетках с базисом.

Для длинноволновых оптических колебаний центр тяжести элементарной ячейки не смещается, то есть

$$\bar{\mathbf{u}}_l = 0.$$

Смещение подрешеток $\mathbf{u}_{lss'} \approx \mathbf{u}_{ss'}$ одинаково во всех ячейках. В потенциальной энергии $\delta U_{onm}(\mathbf{r})$ можно оставить лишь слагаемые, которые не зависят от \mathbf{q} ,

$$\delta U_{onm}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_{ss'} \mathbf{U}_{ss'}^{onm}(\mathbf{r}) \mathbf{u}_{ss'}, \quad (7.2.20)$$

где $\mathbf{U}_{ss'}^{onm}(\mathbf{r}) = \sum_l U_{ss'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l)$.

Это взаимодействие сохраняется и в пределе длинных волн, $\mathbf{q} \rightarrow 0$. Результат его действия деформацией не описывается.

Наряду с рассмотренным короткодействующим взаимодействием имеется также взаимодействие, определяемое смещением далеких от данной точки атомов, см. условие (7.2.15). Это взаимодействие $\delta U_g(\mathbf{r})$ практически не меняется в пределах одной элементарной ячейки. Поэтому можно ввести потенциал $\varphi(\mathbf{r})$, определяемый следующим образом:

$$\delta U_g(\mathbf{r}) = -e \varphi(\mathbf{r}),$$

и рассматривать его как макроскопический потенциал, создаваемый поляризацией среды \mathbf{P} , то есть создаваемый электрическими диполями, возникающими при колебаниях решетки ионного кристалла.

В Главе 6, § 6.4 было показано, что такая поляризация связана уравнением (6.4.2) с продольными оптическими смещениями ионов \mathbf{w}_{\parallel}

$$\mathbf{P}_{\parallel} = \frac{e_T}{v_0} \mathbf{w}_{\parallel} - \frac{(\varepsilon_{\infty} - 1)}{4\pi} \frac{4\pi e_T}{\varepsilon_{\infty} v_0} \mathbf{w}_{\parallel}. \quad (7.2.21)$$

Входящий в это уравнение эффективный заряд иона e можно выразить через разность статической и высокочастотной диэлектрических проницаемостей

$$e_T^2 = (\varepsilon(0) - \varepsilon_{\infty}) \frac{\mu v_0}{4\pi} \omega_{TO}^2. \quad (7.2.22)$$

Подставляя (7.2.22) в (7.2.21) и используя соотношение Лиддена – Закса – Теллера (6.4.6), получим:

$$\mathbf{P}_{\parallel} = \omega_{LO} \sqrt{\frac{1}{4\pi} \left(\frac{1}{\varepsilon_{\infty}} - \frac{1}{\varepsilon(0)} \right) \frac{\mu}{v_0}} \mathbf{w}_{\parallel}.$$

Электрическое поле связано с потенциалом φ соотношением $\mathbf{E}_{\parallel} = -\nabla\varphi$. Оно также выражается через \mathbf{P}_{\parallel} соотношением (6.4.3). Окончательно имеем

$$\nabla\varphi = 4\pi\mathbf{P}_{\parallel} = \omega_{LO} \sqrt{4\pi \left(\frac{1}{\varepsilon_{\infty}} - \frac{1}{\varepsilon(0)} \right) \frac{\mu}{v_0}} \mathbf{w}_{\parallel}. \quad (7.2.23)$$

Запишем Фурье–компоненту смещения атома $\mathbf{w}(\mathbf{r}) = \mathbf{w}(\mathbf{q})e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}$ и Фурье–компоненту потенциала $\varphi(\mathbf{r}) = \varphi(\mathbf{q})e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}$. Тогда $\nabla\varphi = i\mathbf{q}\varphi(\mathbf{q})e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}$ и $\varphi(\mathbf{q}) = \frac{\nabla\varphi}{i\mathbf{q}} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}$ и $\varphi(\mathbf{r}) = \frac{\nabla\varphi}{i\mathbf{q}}$. Потенциальная энергия взаимодействия принимает при этом вид

$$\delta U_{onm}(\mathbf{r}) = e\varphi(\mathbf{r}) = e\omega_{LO} \sqrt{4\pi \left(\frac{1}{\varepsilon_{\infty}} - \frac{1}{\varepsilon(0)} \right) \frac{\mu}{v_0}} \sum_{\mathbf{q}} \frac{1}{i\mathbf{q}} \mathbf{w}(\mathbf{q}). \quad (7.2.24)$$

Величина

$$A(\mathbf{q}) = \frac{e\omega_L}{i\mathbf{q}} \sqrt{4\pi \left(\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon(0)} \right) \frac{\mu}{v_0}} \quad (7.2.25)$$

играет здесь роль константы взаимодействия электрона с продольными оптическими фононами. Специфика этой константы состоит в том, что она содержит \mathbf{q} в знаменателе. В пределе длинных волн эта константа возрастает и дает сильное взаимодействие электронов с продольными оптическими колебаниями. Сильное взаимодействие приводит к тому, что электрон увлекает за собой фононное поле, образуя квазичастицу, получившую название *полярон*. Энергия основного состояния полярона ниже энергии невзаимодействующего электрона, а масса полярона больше массы свободного электрона.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Киттель Ч.* Введение в физику твердого тела / Ч. Киттель. – М.: Наука, 1978. – 696 с.
2. *Киттель Ч.* Элементарная физика твердого тела / Ч. Киттель. – М.: Наука, 1965. – 366 с.
3. *Харрисон У.* Электронная структура и свойства твердых тел. Т. 1, 2 / У. Харрисон. – М.: Мир, 1983. – 713 с.
4. *Ансельм А.И.* Введение в теорию полупроводников / А.И. Ансельм. – М.: Лань, 2008. – 624 с.
5. *Ашкрофт Н.* Физика твердого тела. Т. 1, 2 / Н. Ашкрофт, Н.М. Мермин. – М.: Мир, 1979. – 821 с.
6. *Ландау Л.Д.* Статистическая физика. Часть 1 / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. М.: Физматлит, 2001, 616 с.
7. *Джонс Г.* Теория зон Бриллюэна и электронные состояния в кристаллах / Г. Джонс. – М.: Мир, 1968. – 264 с.
8. *Киттель Ч.* Квантовая теория твердого тела / Ч. Киттель. – М.: Наука, 1967. – 492 с.
9. *Ансельм А.И.* Введение в теорию полупроводников / А.И. Ансельм. – М.: Наука, 1978. – 418 с.
10. *Бонч–Бруевич В.Л.* Физика полупроводников / В.Л. Бонч–Бруевич, С.Г. Калашников. – М.: Наука, 1977. – 672 с.
11. *Абрикосов А.А.* Основы теории металлов / А.А. Абрикосов. – М.: Наука, 1987. – 520 с.
12. *Займан Дж.* Принципы теории твердого тела / Дж. Займан. – М.: Мир, 1974. – 472 с.
13. *Косевич А.М.* Основы механики кристаллической решетки / А.М. Косевич. – М.: Наука, 1972. – 280 с.
14. *Марадудин А.А.* Дефекты и колебательный спектр кристаллов. Теоретические и экспериментальные аспекты влияния точечных дефектов и неупорядоченностей на колебания кристаллов / А.А. Марадудин. – М.: Мир, 1968. – 432 с.

15. *Бир Г.Л.* Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках / Г.Л. Бир, Г.Е. Пикус. – М.: Наука, 1972. – 584 с.

16. *Маделунг О.* Теория твердого тела / О. Маделунг. – М.: Наука, 1980. – 416 с.

Ипатова Ия Павловна

КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Учебное пособие

Под редакцией Иванова Вадима Константиновича
и Прошиной Ольги Владимировны

Лицензия ЛР № 020593 от 07.08.97

Налоговая льгота — Общероссийский классификатор продукции
ОК 005-93, т. 2; 95 3005 — учебная литература

Подписано в печать 09.12.2008. Формат 60×84/16. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 14,75. Уч.-изд. л. 14,75. Тираж 200. Заказ 3843б.

Отпечатано с готового оригинал-макета, представленного ответственным
Редактором, в Цифровом типографском центре Издательства
Политехнического университета.
195251, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29.
Тел.: (812) 550-40-14
Тел./факс: (812) 297-57-76