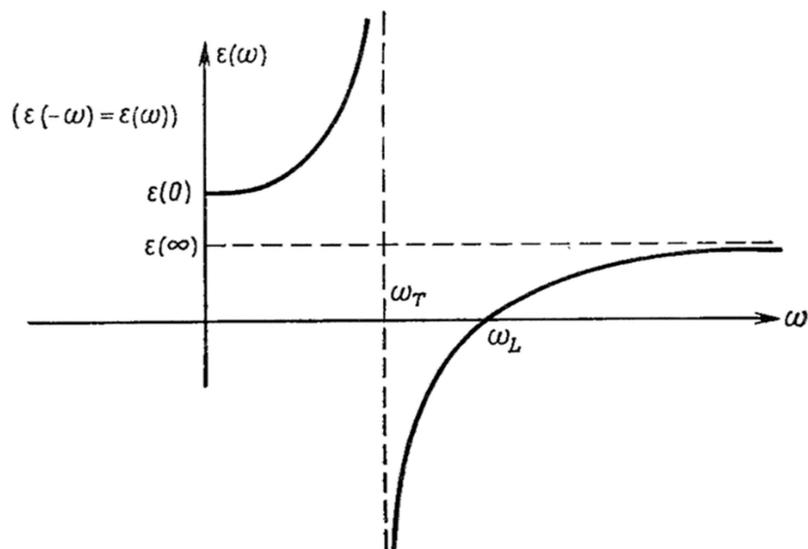


Е.Ю. Перлин, А.В. Иванов
ЛЕКЦИИ ПО ФИЗИКЕ ТВЕРДОГО ТЕЛА
ЧАСТЬ 2.



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

Е.Ю. Перлин, А.В. Иванов

**ЛЕКЦИИ ПО ФИЗИКЕ
ТВЕРДОГО ТЕЛА
ЧАСТЬ 2**

Учебное пособие

**РЕКОМЕНДОВАНО К ИСПОЛЬЗОВАНИЮ
В УНИВЕРСИТЕТЕ ИТМО**

по направлению подготовки 12.04.03 «Фотоника и
оптоинформатика» в качестве учебного пособия для
реализации основных профессиональных программ высшего
образования магистратуры

 **УНИВЕРСИТЕТ ИТМО**

Санкт-Петербург

2019

Е.Ю. Перлин, А.В. Иванов. Лекции по физике твердого тела. Часть 2 – СПб: Университет ИТМО, 2019. – 134 с.

Рецензент: Баранов Александр Васильевич, доктор физико-математических наук, профессор факультета фотоники и оптоинформатики, Университет ИТМО.

Во вторую часть пособия включены разделы по колебаниям кристаллической решетки, ангармоническим эффектам, электрон-фононному взаимодействию, электронным состояниям в кристалле, оптическим свойствам твердых тел, поверхностным состояниям, а также наноструктурам и их свойствам. Учебное пособие предназначено для студентов факультета фотоники и оптоинформатики, обучающихся по программе подготовки магистров «Физика и технология наноструктур» по направлению подготовки 12.04.03 «Фотоника и оптоинформатика», обучающихся по дисциплине «Квазичастицы в твердых телах». Учебное пособие также может быть рекомендовано студентам старших курсов физико-технических специальностей, а также магистрантам, специализирующимся в области применения оптических методов в исследовании наноструктур.



Университет ИТМО — ведущий вуз России в области информационных и фотонных технологий, один из немногих российских вузов, получивших в 2009 году статус национального исследовательского университета. С 2013 года Университет ИТМО — участник программы повышения конкурентоспособности российских университетов среди ведущих мировых научно-образовательных центров, известной как проект «5 в 100». Цель Университета ИТМО — становление исследовательского университета мирового уровня, предпринимательского по типу, ориентированного на интернационализацию всех направлений деятельности.

© Университет ИТМО, 2019

© Е.Ю. Перлин, А.В. Иванов, 2019

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ЛЕКЦИЯ 1. КОЛЕБАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ	
1.1. Модели Эйнштейна и Дебая для описания теплоемкости решетки.....	7
1.2. Гармонические колебания трехмерной решетки. Фононы....	12
1.3. Соотношение Лиддена-Сакса-Теллера.....	23
1.4. Фонон-фотонные поляритоны.....	28
1.5. Рассеяние нейтронов.....	31
ЛЕКЦИЯ 2. АНГАРМОНИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ	
2.1. Вводные замечания.....	39
2.2. Коэффициент теплового расширения кристалла в гармоническом приближении.....	40
2.3. Параметры Грюнайзена.....	43
2.4. Теплопроводность решетки.....	45
ЛЕКЦИЯ 3. ЭЛЕКТРОН-ФОНОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ	
3.1. Взаимодействие электронов с акустическими фононами. Деформационный потенциал.....	50
3.2. Взаимодействие электронов с продольными оптическими фононами. Поляроны.....	56
ЛЕКЦИЯ 4. ЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ	
4.1. Метод сильной связи.....	62
4.2. Функции Ванье.....	66
4.3. Общие свойства волновых функций электронов в кристалле.....	68
4.4. Метод ячеек Вигнера-Зейтца.....	69
4.5. Метод присоединенных плоских волн.....	72
4.6. Метод гриновских функций Корринги, Кона и Ростокера...	73
4.7. Метод ортогонализированных плоских волн.....	74

4.8.	k·p-теория возмущений. Эффективная масса.....	75
4.9.	Экситоны.....	81
ЛЕКЦИЯ 5. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ		
5.1.	Многофононное решеточное поглощение в неметаллических кристаллах.....	82
5.2.	Поглощение света в области фундаментальной полосы в неметаллических кристаллах.....	84
5.3.	Поглощение на переходах в экситонные состояния.....	88
5.4.	Поглощение света свободными носителями заряда в полупроводниках.....	91
ЛЕКЦИЯ 6. ПОВЕРХНОСТЬ ТВЕРДОГО ТЕЛА		
6.1.	Идеальные поверхности. Релаксация и реконструкция. Структурные дефекты.....	93
6.2.	Поверхностные состояния. Состояния Тамма. Состояния Шокли.....	97
6.3.	Метод функционала плотности.....	104
6.4.	Поверхностные фононные моды.....	108
ЛЕКЦИЯ 7. НАНОСТРУКТУРЫ		
7.1.	Типы наноструктур. Зонные схемы.....	112
7.2.	Размерное квантование.....	116
7.3.	Межзонные и межподзонные оптические переходы в квантовых ямах.....	123
7.4.	Экситоны в наноструктурах.....	126
7.5.	Электрооптические и нелинейные оптические эффекты в наноструктурах.....	128
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....		131
ЛИТЕРАТУРА.....		132

ВВЕДЕНИЕ

При изучении многочисленных научных и прикладных проблем современной физики конденсированных сред постоянно приходится опираться на надежно установленные к настоящему времени базовые принципы квантовой физики твердого тела. В настоящих Лекциях (первая часть издана в 2014 году) как раз и излагается ряд таких принципов. Разумеется, ни один учебный курс не в состоянии охватить огромное количество актуальных аспектов физики твердого тела. В рамках данного курса упор делается на достаточно детальное рассмотрение ограниченного числа вопросов с тем, чтобы полученные знания и навыки могли использоваться студентами как для их текущей научно-исследовательской работы, так и для дальнейшего более углубленного изучения специальных вопросов физики твердого тела.

В значительной мере настоящие Лекции – часть 1, изданная в 2014 г., и часть 2, представленная в данном издании – представляют собой существенно переработанную версию учебного пособия «Физика твердого тела. Оптика полупроводников, диэлектриков, металлов», авторы Е.Ю. Перлин, А.В. Федоров и Т.А. Вартанян. За время, прошедшее с 2008 г., когда вышло в свет это пособие, его материал активно использовался в ряде учебных курсов, прочитанных Е.Ю. Перлиным в Университете ИТМО и Политехническом университете Петра Великого, а также А.В. Ивановым в Университете ИТМО. Опыт работы с данным учебным пособием в целом подтвердил целесообразность принятого характера изложения и круга изучаемых вопросов. Вместе с тем, в процессе лекционных и практических занятий в издании 2008 г. было выявлено значительное количество опечаток, неточностей и недостаточно ясно написанных фрагментов, необоснованных длиннот в одних местах и чрезмерно лаконичного изложения в других. Авторы рассчитывают, что эти недостатки устранены в настоящем издании.

Отдельно следует упомянуть об изменении состава авторского коллектива. Для издания 2008 г. проф. А.В. Федоровым был написан раздел о комбинационном рассеянии света в твердых телах, а проф. Т.А. Вартаняном – раздел о свойствах поверхностей. В настоящее издание эти разделы не вошли. Практически рассмотренные там вопросы излагались в течение ряда лет в рамках других учебных курсов. Кроме того, по характеру изложения и отбора материала указанные разделы не вполне соответствовали остальным частям курса. В настоящее же издание включена написанная А.В. Ивановым глава (лекция), посвященная

поверхности твердого тела, более соответствующая по стилю остальным частям данного учебного пособия.

Как показывает многолетний опыт преподавания физики твердого тела, изучение данной дисциплины целесообразно проводить в интерактивном режиме. В связи с этим выскажем некоторые соображения по поводу того, как следует работать с данным учебным пособием. Во-первых, оно может использоваться для подготовки к лекциям и к экзаменам по данной дисциплине. Во-вторых, более или менее громоздкие аналитические вычисления, присутствующие в данных Лекциях, могут детально разбираться в ходе практических занятий либо служить материалом для части домашних заданий. В третьих, чрезвычайно важно выполнение численных оценок, так чтобы студенты отчетливо представляли масштаб тех или иных физических величин, фигурирующих в Лекциях. Чрезвычайно важным также является подробное обсуждение на лекциях и практических занятиях ключевых физических аспектов для всех рассматриваемых в Лекциях проблем физики твердого тела.

Укажем относительно сложные разделы данного курса, которые можно рекомендовать отдельным студентам для углубленного изучения дисциплины. Это раздел 1.2, заключительная часть раздела 1.5, посвященная квантовой теории рассеяния нейтронов, в лекции 1; разделы 4.1 и 4.2 в лекции 4; раздел 6.3 в лекции 6, раздел 7.3 в лекции 7. Лекция 2, посвященная ангармонизму колебаний решетки, включается в состав учебного курса при наличии достаточного количества часов, выделенных учебной программой для данной дисциплины.

Данное учебное пособие может быть использовано студентами физико-технических специальностей, обучающимися по программам подготовки бакалавров и магистров, а также преподавателями и специалистами, работающими в области физики конденсированных сред.

ЛЕКЦИЯ 1. КОЛЕБАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ

1.1. Модели Эйнштейна и Дебая для описания теплоемкости решетки

При рассмотрении теплоемкости решетки мы будем рассматривать совокупность ее нормальных колебаний как газ квазичастиц – фононов, волновой вектор которых и номер моды будут обозначены соответственно как \mathbf{q} и s (в случае изотропных материалов с одним атомом в элементарной ячейке $s=1,2,3$ – две поперечных и одна продольная мода) [9]. Фактически квантование нормальных мод колебаний решетки будет проведено ниже в разд. 1.2.

Вклад колебаний решетки в полную внутреннюю энергию кристалла равен

$$U = \sum_{\mathbf{q},s} (\bar{n}_{\mathbf{q},s} + 1/2) \hbar \omega_s(\mathbf{q}), \quad (1.1)$$

где $\hbar \omega_s(\mathbf{q})$ – энергии фононов, $\bar{n}_{\mathbf{q},s}$ – средние числа заполнения фононов, определяемые формулой Планка:

$$\bar{n}_{\mathbf{q},s} = \frac{1}{\exp[\hbar \omega_s(\mathbf{q})/(k_B T)] - 1}. \quad (1.2)$$

В формуле (1.2) k_B – постоянная Больцмана, T – температура. Выражение (1.2) является частным случаем распределения Бозе-Эйнштейна, соответствующим нулевому значению химического потенциала. При высоких температурах, когда для всех s и \mathbf{q} $\hbar \omega_s(\mathbf{q})/(k_B T) \ll 1$, правая часть (1.1) переходит в $3Nk_B T$, где N – число атомов решетки ($3N$ – полное число колебательных мод).

Рассмотрим теплоемкость при постоянном объеме

$$C_\Omega = (\partial U / \partial T)_\Omega. \quad (1.3)$$

Очевидно, что в случае высоких температур

$$C_\Omega = 3Nk_B. \quad (1.4)$$

Соотношение (1.4) выражает классический закон Дюлонга и Пти, которым, как показывают измерения, описать поведение теплоемкости в случае низких температур невозможно.

Введем функцию плотности фононных состояний $g_{\text{ph}}(\omega_{s\mathbf{q}})$, так чтобы число нормальных колебательных мод кристалла между значениями частоты $\omega_{s\mathbf{q}}$ и $\omega_{s\mathbf{q}} + d\omega_{s\mathbf{q}}$ составляло $g_{\text{ph}}(\omega_{s\mathbf{q}})d\omega_{s\mathbf{q}}$. Условие нормировки для $g_{\text{ph}}(\omega_{s\mathbf{q}})$ имеет вид:

$$\int g_{\text{ph}}(\omega) d\omega = 3N, \quad (1.5)$$

где мы для простоты опустили индексы s и \mathbf{q} .

Теперь мы можем вместо формулы (1.1) записать:

$$U = \int g_{\text{ph}}(\omega)(\bar{n} + 1/2)\hbar\omega. \quad (1.6)$$

Для определения внутренней энергии и теплоемкости решетки требуется задать каким-либо образом явный вид $g_{\text{ph}}(\omega)$. Наиболее простая модель плотности фононных состояний, в которой все частоты колебаний равны ($\omega = \omega_E$), выглядит в современных обозначениях так (А. Эйнштейн, 1906 г.):

$$g_{\text{ph}}(\omega) = 3N\delta(\omega - \omega_E). \quad (1.7)$$

Для очень грубой оценки эйнштейновской частоты ω_E можно в случае металла использовать выражение для ионно-плазменной частоты ω_p , игнорируя тот факт, что ионы кристаллической решетки вовсе не образуют плазму. Имеем:

$$\omega_p = \sqrt{4\pi z^2 e^2 / (M\Omega_0)}, \quad (1.8)$$

где Ω_0 – объем элементарной ячейки кристалла, e – заряд электрона, M – масса иона, z – валентность материала. Оценка обычно дает значение $\omega_p \sim 10^{12} \text{ с}^{-1}$. Потенциальная энергия осциллятора, пропорциональная квадрату частоты, делится между тремя степенями свободы, поэтому можно принять оценку $\omega_E \approx \omega_p / \sqrt{3}$. Как мы увидим ниже, во многих случаях можно пренебречь дисперсией для так называемых оптических фононов, типичные значения частот которых составляют $\sim (2 \div 5) \times 10^{13} \text{ с}^{-1}$.

Выполняя интегрирование в (1.6) с помощью δ -функции, получим:

$$U = 3N \left[\frac{1}{\exp(\hbar\omega_E/k_B T) - 1} + \frac{1}{2} \right] \hbar\omega_E, \quad (1.9)$$

$$C_\Omega = \frac{3N(\hbar\omega_E)^2 \exp(\hbar\omega_E/k_B T)}{[\exp(\hbar\omega_E/k_B T) - 1]^2 k_B T^2}. \quad (1.10)$$

Выражение (1.10) можно представить в виде

$$C_\Omega = \frac{3Nk_B y^2 \exp(y)}{[\exp(y) - 1]^2}. \quad (1.11)$$

где $y = \theta_E/T$, $\theta_E = \hbar\omega_E/k_B$ – эйнштейновская температура. В случае высоких температур ($y \ll 1$) опять имеем $C_\Omega = 3Nk_B$. При низких же температурах ($y \gg 1$) теплоемкость, вычисленная по модели Эйнштейна,

экспоненциально спадает с понижением температуры, что не соответствует результатам экспериментов.

В 1912 г. П. Дебай предложил новую модель, которая оказалась чрезвычайно успешной. Основные предположения этой модели сводятся, во-первых, к линейной зависимости частоты колебаний от волнового числа:

$$\omega(q) = c_s q, \quad (1.12)$$

где c_s – скорость звука; во-вторых, вводится максимальное допустимое волновое число q_D (волновое число Дебая), которому соответствует частота колебаний $\omega_D = c_s q_D$. Формально, расчет q_D аналогичен вычислению фермиевского граничного волнового числа k_F с тем отличием, что множитель 2, появляющийся из-за двух направлений спина, заменяется на 3 – число типов колебательных мод. Теперь $3N$ нормальных колебательных мод приходится на объем Ω в \mathbf{r} -пространстве и в сферу с радиусом q_D в \mathbf{q} -пространстве:

$$\frac{3}{(2\pi)^3} \left(\frac{4\pi}{3} q_D^3 \right) \Omega = 3N. \quad (1.13)$$

Из (1.13) следует, что

$$q_D = \left(6\pi^2 N / \Omega \right)^{1/3}. \quad (1.14)$$

Следует заметить, что хотя в отличие от фермиевского электронного газа в случае фононов, т.е. бозе-частиц, данная процедура не является сколько-нибудь обоснованной, она дает удовлетворительную оценку q_D . Так, при $N/\Omega = 10^{23} \text{ см}^{-3}$ получим $q_D \approx 2 \cdot 10^8 \text{ см}^{-1}$, что является величиной, сопоставимой с линейным размером зоны Бриллюэна, минимальная длина волны колебаний $\lambda_D = 2\pi/q_D$ сопоставима с постоянной решетки, а частота Дебая ω_D для $c_s = 5 \cdot 10^5 \text{ см/с}$ оказывается порядка 10^{14} с^{-1} .

Имея в виду правило перехода от суммирования по волновым векторам к интегрированию

$$\sum_{\mathbf{q}} f(\mathbf{q}) \rightarrow \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int f(\mathbf{q}) d\mathbf{q}, \quad (1.15)$$

вычислим плотность колебательных состояний в модели Дебая. Получим:

$$g_{\text{ph}}(\omega) = \begin{cases} 3 \frac{4\pi q^2 dq}{(2\pi)^3} = \frac{3\omega^2 d\omega}{2\pi^2 c_s^3}, & q \leq q_D, \omega \leq \omega_D, \\ 0, & q > q_D, \omega > \omega_D. \end{cases} \quad (1.16)$$

Теплоемкость C_Ω дается теперь выражением

$$C_{\Omega} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{3\hbar^2}{2\pi^2 c_s^2 k_B T^2} \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^4 \exp(\hbar\omega/k_B T)}{[\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1]^2} d\omega. \quad (1.17)$$

Вводя безразмерные переменные

$$x = \frac{\hbar\omega}{k_B T}, \quad x_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B T} = \frac{\theta_D}{T},$$

получим:

$$\begin{aligned} C_{\Omega} &= \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^5 \frac{3\hbar^2}{2\pi^2 c_s^3 k_B T^2} \int_0^{x_D} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx = \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \frac{3k_B^4 \theta_D^3}{(2\pi)^2 \hbar^3 c_s^3} \int_0^{x_D} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx = \\ &= 9Nk_B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx. \end{aligned} \quad (1.18)$$

В области высоких температур $x_D \ll 1$, и интеграл в (1.18) стремится к $(1/3)(\theta_D/T)^3$. Тогда снова имеем закон Дюлонга и Пти: $C_{\Omega} = 3Nk_B$. В области низких температур $x_D \gg 1$, и можно заменить верхний предел интеграла в (1.18) на бесконечность. Принимая во внимание, что

$$\int_0^{\infty} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx = \frac{4\pi^4}{15},$$

имеем:

$$C_{\Omega} \approx \frac{12\pi^4 Nk_B}{5} \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3. \quad (1.19)$$

На рис. 1.1 дана зависимость $C_{\Omega}/(9Nk_B)$ от T/θ_D .

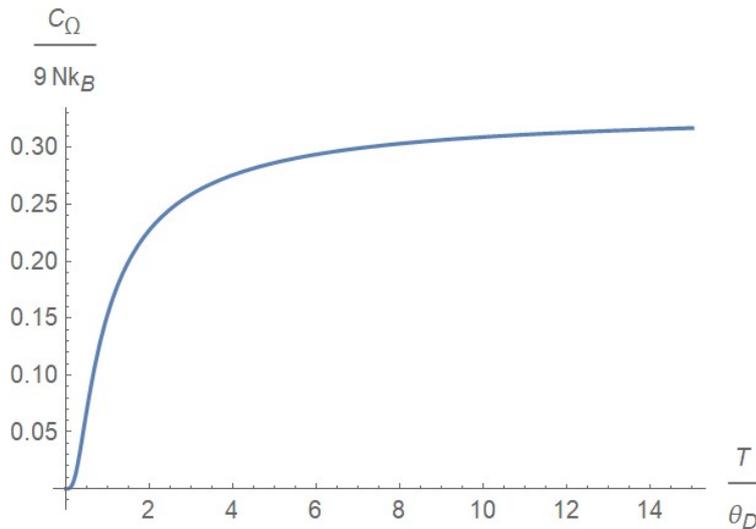


Рис. 1.1. Температурная зависимость теплоемкости в модели Дебая.

Указанная зависимость вполне удовлетворительно описывает экспериментальные данные для многих твердых тел.

Можно установить некоторую формальную связь между эйнштейновской и дебаевской моделями, полагая, что эйнштейновская частота ω_E относится к случаю неэкранированного кулоновского взаимодействия. Учету экранирования соответствует замена e^2 в (1.8) на e^2/ε , где ε – диэлектрическая проницаемость ионной «квазиплазмы». При малых q $\varepsilon(q) = 1 + \kappa_{FT}^2/q^2$, где κ_{FT} – обратный радиус экранирования Томаса-Ферми. В результате такой подстановки получим при $q \rightarrow 0$ закон дисперсии дебаевского типа, для которого вместо скорости звука c_s фигурирует

$$u_s = \omega_p / (\sqrt{3}\kappa_{FT}). \quad (1.20)$$

Введем скорость звука Бома-Стейвера $u_{B-S} = \sqrt{3}u_s$. Используя явные выражения для κ_{FT}

$$\kappa_{FT} = \left(\frac{4k_F}{\pi a_B} \right)^{1/2}, \quad k_F = \left(3\pi^2 \frac{N}{\Omega} \right)^{1/3}, \quad (1.21)$$

получим

$$\begin{aligned} u_{B-S} &= \frac{\left(\frac{4\pi N z^2 e^2}{\Omega M} \right)^{1/2}}{\left(\frac{4k_F}{\pi a_B} \right)^{1/2}} = \left(\frac{4\pi^2 N z^2 a_B}{4k_F \Omega M} \right)^{1/2} = \\ &= \left(\frac{4\pi N z^2 \pi \hbar^2}{4m e^2 k_F \Omega M} \right)^{1/2} v_F \sqrt{\frac{m^2}{\hbar^2 k_F^2}} = v_F \sqrt{\frac{zm}{3M}}, \end{aligned} \quad (1.22)$$

где m – масса электрона, $v_F = \hbar k_F / m$. Соответствующая данному случаю аппроксимация температуры Дебая θ_D называется температурой Дебая в модели желе:

$$\theta_J = \frac{\hbar \omega_p}{k_B \sqrt{3\varepsilon(q_D)}}. \quad (1.23)$$

Эта модель удовлетворительно описывает экспериментальные значения температуры Дебая в случае переходных металлов.

1.2. Гармонические колебания трехмерной решетки. Фононы

Рассмотрим кристаллическую решетку, элементарная ячейка которой содержит r атомов, пронумерованных индексом h : $1 \leq h \leq r$. Положение ячейки в решетке определяется вектором $\boldsymbol{\rho} = \{n_x \mathbf{a}_x, n_y \mathbf{a}_y, n_z \mathbf{a}_z\}$, где n_x, n_y, n_z – положительные либо отрицательные целые числа (либо нули), $\mathbf{a}_x, \mathbf{a}_y, \mathbf{a}_z$ – базисные векторы решетки Бравэ [9]. В свою очередь, набор величин n_x, n_y, n_z может рассматриваться в качестве компонент нового вектора $\mathbf{n} = \{n_x, n_y, n_z\}$. Совокупность целых чисел h и n_x, n_y, n_z обозначим далее через a : $a = \{h, n_x, n_y, n_z\}$.

В качестве основного объема кристалла при использовании граничных условий Борна-Кармана берем куб со стороной L , вдоль сторон которого укладывается $N_x = L/a_x$, $N_y = L/a_y$, $N_z = L/a_z$ элементарных ячеек. Тогда $0 \leq n_\alpha \leq N_\alpha$. Полное число элементарных ячеек равно $N = N_x N_y N_z$.

Выражение для кинетической энергии кристаллической решетки запишем в виде

$$K = \frac{1}{2} \sum_a M_a \dot{\mathbf{R}}_a^2, \quad (1.24)$$

где M_a – масса a -го атома с координатами \mathbf{R}_a .

Представим потенциальную энергию U в виде ряда по степеням $\mathbf{u}_a = \mathbf{R}_a - \mathbf{R}_a^{(0)}$ смещений атомов от равновесных положений $\mathbf{R}_a^{(0)}$:

$$U(\mathbf{R}) = U(\mathbf{R}^0) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{a, a' \\ \alpha, \alpha'}} D_{aa'}^{\alpha\alpha'} u_{a,\alpha} u_{a',\alpha'} + \dots, \quad (1.25)$$

где индексы α соответствуют декартовым координатам, \mathbf{R}, \mathbf{R}^0 – совокупности всех векторов \mathbf{R}_a и $\mathbf{R}_a^{(0)}$.

Устойчивое равновесие достигается в точке, где $U(\mathbf{R})$ имеет минимум. Фигурирующая в (27.2) величина $U(\mathbf{R}^0)$ в правой части (1.25) является аддитивной константой, которая может быть исключена подходящим выбором начала отсчета энергии.

Для коэффициентов разложения в (1.25) имеем:

$$D_{aa'}^{\alpha\alpha'} = \left. \frac{\partial^2 U}{\partial R_{a\alpha} \partial R_{a'\alpha'}} \right|_{\mathbf{R}=\mathbf{R}^0}, \quad (1.26)$$

причем

$$D_{aa'}^{\alpha\alpha'} = D_{a'a}^{\alpha'\alpha}. \quad (1.27)$$

Из условия минимума потенциальной энергии для $a = a'$, $\alpha = \alpha'$ вытекает, что

$$D_{aa}^{\alpha\alpha} > 0. \quad (1.28)$$

В силу того, что элементарные ячейки эквивалентны,

$$D_{aa'}^{\alpha\alpha'} = D_{hh'}^{\alpha\alpha'} (\mathbf{n} - \mathbf{n}'). \quad (1.29)$$

Таким образом, гамильтониан системы в гармоническом приближении можно представить в виде

$$H = \frac{1}{2} \sum_a M_a \dot{u}_a^2 + \frac{1}{2} \sum_{a,a'} D_{hh'}^{\alpha\alpha'} (\mathbf{n} - \mathbf{n}') u_{a\alpha} u_{a'\alpha'}. \quad (1.30)$$

Для приведения гамильтониана H к диагональному виду следует исключить перекрестные члены, что достигается введением нормальных координат

$$\mathbf{u}_a = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{q},s} \{ \zeta_h(\mathbf{q},s) \eta(\mathbf{q},s,t) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{p}} \}, \quad (1.31)$$

где s обозначает номер колебательной моды, $\zeta_h(\mathbf{q},s)$ – векторы, выбор которых определяется требованием отсутствия перекрестных членов, η – новые комплексные координаты, \mathbf{q} – волновой вектор с компонентами $q_x = 2\pi m_x/L$ и т.д., в соответствии с условиями Борна-Кармана.

Поскольку смещения \mathbf{u}_a по определению вещественны, выполняются соотношения

$$\zeta_h(\mathbf{q},s) \eta(\mathbf{q},s,t) = \zeta_h^*(-\mathbf{q},s) \eta^*(-\mathbf{q},s,t). \quad (1.32)$$

Подставляя (1.31) в (1.30), получим следующее выражение для кинетической энергии:

$$K = \frac{1}{2N} \sum_{\mathbf{q},\mathbf{q}'} \sum_{s,s'} \sum_h K_{\mathbf{q},\mathbf{q}',s,s',h} \sum_{\mathbf{n}} e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{q}')\cdot\mathbf{p}}, \quad (1.33)$$

$$K_{\mathbf{q},\mathbf{q}',s,s',h} = M_h \zeta_{h\alpha}(\mathbf{q},s) \zeta_{h\alpha}(\mathbf{q}',s') \dot{\eta}(\mathbf{q},s,t) \dot{\eta}(\mathbf{q}',s',t).$$

Используя соотношение

$$\sum_{\mathbf{n}} e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{q}')\cdot\mathbf{p}} = N \delta_{\mathbf{q},-\mathbf{q}'}, \quad (1.34)$$

получим

$$K = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} M_h \zeta_{h\alpha}(\mathbf{q},s) \zeta_{h\alpha}^*(\mathbf{q},s') \dot{\eta}(\mathbf{q},s,t) \dot{\eta}^*(\mathbf{q},s',t). \quad (1.35)$$

Теперь в выражении (1.35) нужно лишь провести диагонализацию по s и s' .

Введем вместо $\boldsymbol{\rho}$ и $\boldsymbol{\rho}'$ координаты $\boldsymbol{\rho}_1$ и $\boldsymbol{\rho}_2$: $\boldsymbol{\rho}_1 = \boldsymbol{\rho} - \boldsymbol{\rho}'$, $2\boldsymbol{\rho}_2 = \boldsymbol{\rho} + \boldsymbol{\rho}'$ (и, соответственно, $\mathbf{n}_1 = \mathbf{n} - \mathbf{n}'$, $2\mathbf{n}_2 = \mathbf{n} + \mathbf{n}'$). Тогда

$$\boldsymbol{\rho} = \frac{1}{2}(2\boldsymbol{\rho}_2 + \boldsymbol{\rho}_1), \quad \boldsymbol{\rho}' = \frac{1}{2}(2\boldsymbol{\rho}_2 - \boldsymbol{\rho}_1),$$

$$\mathbf{q} \cdot \boldsymbol{\rho} + \mathbf{q}' \cdot \boldsymbol{\rho}' = \frac{1}{2}(2\mathbf{q} \cdot \boldsymbol{\rho}_2 + \mathbf{q} \cdot \boldsymbol{\rho}_1 + 2\mathbf{q}' \cdot \boldsymbol{\rho}_2 - \mathbf{q}' \cdot \boldsymbol{\rho}_1) = (\mathbf{q} + \mathbf{q}') \cdot \boldsymbol{\rho}_2 + \frac{1}{2}(\mathbf{q} - \mathbf{q}') \cdot \boldsymbol{\rho}_1.$$

Выражение для потенциальной энергии принимает вид:

$$U = \frac{1}{2N} \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{q}'} \sum_{s, s'} \sum_{h, h'} \sum_{n, n'} V_{\mathbf{q}, \mathbf{q}', s, s', h, h', n, n'} e^{i(\mathbf{q}\boldsymbol{\rho} + \mathbf{q}'\boldsymbol{\rho}')}, \quad (1.36)$$

$$V_{\mathbf{q}, \mathbf{q}', s, s', h, h', n, n'} = D_{hh'}^{\alpha\alpha'}(\mathbf{n} - \mathbf{n}') \zeta_{h\alpha}(\mathbf{q}, s) \zeta_{h'\alpha'}(\mathbf{q}', s') \eta(\mathbf{q}, s, t) \eta(\mathbf{q}', s', t).$$

Продолжая преобразования, имеем:

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{n}, \mathbf{n}'} D_{hh'}^{\alpha\alpha'}(\mathbf{n} - \mathbf{n}') e^{i(\mathbf{q}\boldsymbol{\rho} + \mathbf{q}'\boldsymbol{\rho}')} &= \sum_{\mathbf{n}_1} D_{hh'}^{\alpha\alpha'}(\mathbf{n}_1) e^{\frac{i}{2}(\mathbf{q} - \mathbf{q}') \cdot \boldsymbol{\rho}_1} \sum_{\mathbf{n}_2} e^{i(\mathbf{q} + \mathbf{q}') \cdot \boldsymbol{\rho}_2} = \\ &= N \sum_{\mathbf{n}_1} D_{hh'}^{\alpha\alpha'}(\mathbf{n}_1) e^{i\mathbf{q} \cdot \boldsymbol{\rho}_1} \delta_{\mathbf{q}, -\mathbf{q}'}. \end{aligned} \quad (1.37)$$

Вводя динамическую матрицу

$$D_{hh'}^{\alpha\alpha'}(\mathbf{q}) \equiv \sum_{\bar{\mathbf{n}}_1} D_{hh'}^{\alpha\alpha'}(\mathbf{n}_1) e^{i\mathbf{q} \cdot \boldsymbol{\rho}_1}, \quad (1.38)$$

запишем выражение для потенциальной энергии в виде:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{s, s'} \sum_{h, h'} \sum_{n, n'} D_{hh'}^{\alpha\alpha'}(\mathbf{q}) \zeta_{h\alpha}(\mathbf{q}, s) \zeta_{h'\alpha'}^*(\mathbf{q}, s') \eta(\mathbf{q}, s, t) \eta^*(\mathbf{q}, s', t). \quad (1.39)$$

В выражении (1.39) снова остается лишь устранить перемешивание членов с различными s и s' . Очевидно, что это произойдет, если выполняется соотношение

$$\sum_h D_{hh'}^{\alpha\alpha'}(\mathbf{q}) \zeta_{h\alpha}(\mathbf{q}, s) = \omega_s^2(\mathbf{q}) M_{h'} \zeta_{h'\alpha'}(\mathbf{q}, s), \quad (1.40)$$

из которого вытекает условие ортогональности:

$$\sum_h M_h \zeta_{h\alpha}^*(\mathbf{q}, s) \zeta_{h\alpha}(\mathbf{q}, s') = 0 \text{ при } s \neq s'. \quad (1.41)$$

(Несложное, но достаточно громоздкое доказательство этого утверждения приведено в [4], Приложение IX).

Из определения (1.38) вытекает, что

$$D_{hh'}^{\alpha\alpha'}(\mathbf{q}) = [D_{h'h}^{\alpha'\alpha}(-\mathbf{q})]^*. \quad (1.42)$$

Для детерминанта данной матрицы, ее собственных векторов и собственных значений выполняются аналогичные соотношения

$$\omega_s^2(\mathbf{q}) = [\omega_s^2(-\mathbf{q})]^*, \quad \zeta(\mathbf{q}, s) = \zeta^*(-\mathbf{q}, s). \quad (1.43)$$

Далее используем то обстоятельство, что потенциальная энергия не изменяется при смещениях \mathbf{u}_0 кристаллической решетки как целого. Не изменяются также и производные потенциальной энергии, так как никаких сил при такого рода смещениях не появляется:

$$\left. \frac{\partial U}{\partial u_\alpha(\boldsymbol{\rho}, h)} - \frac{\partial U}{\partial u_\alpha(\boldsymbol{\rho}, h)} \right|_0 = \sum_{h'=1}^r \sum_{\mathbf{n}'} \left. \frac{\partial^2 U}{\partial u_\alpha(\boldsymbol{\rho}, h) \partial u_{\alpha'}(\boldsymbol{\rho}', h')} \right|_0 u_{0,\alpha} + \dots = 0, \quad (1.44)$$

т.е. (согласно определению)

$$\sum_{h'=1}^r \sum_{\mathbf{n}'} D_{hh'}^{\alpha\alpha'}(\mathbf{n} - \mathbf{n}') u_{0,\alpha'} = 0. \quad (1.45)$$

Обозначим $\mathbf{n} - \mathbf{n}' = \mathbf{n}'' \Rightarrow \mathbf{n}'$ и учтем, что компоненты $u_{0\alpha}$ независимы. Тогда

$$\sum_{h'=1}^r \sum_{\mathbf{n}'} D_{hh'}^{\alpha\alpha'}(\mathbf{n}') = 0 \quad \text{или} \quad \left. \sum_{h'=1}^r D_{hh'}^{\alpha\alpha'}(\mathbf{q}) \right|_{\mathbf{q}=0} = 0. \quad (1.46)$$

Если $r=1$, то

$$\sum_{\mathbf{n}'} D_{11}^{\alpha\alpha'}(\mathbf{n}') = 0 \quad \text{или} \quad \left. D_{11}^{\alpha\alpha'}(\mathbf{q}) \right|_{\mathbf{q}=0} = 0. \quad (1.47)$$

Вернемся к задаче (1.40) на собственные значения. В силу эрмитовости матрицы D ее собственные значения ω_s^2 вещественны. Кроме того, $\omega_s^2 > 0$.

Примем условие нормировки:

$$\sum_{h=1}^r M_h |\zeta_h(\mathbf{q}, s)|^2 = M, \quad M = \sum_{h=1}^r M_h. \quad (1.48)$$

В этом случае гамильтониан (1.30) можно представить в виде

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}, s} M \left\{ |\dot{\eta}(\mathbf{q}, s, t)|^2 + \omega_s^2(\mathbf{q}) |\eta(\mathbf{q}, s, t)|^2 \right\}. \quad (1.49)$$

Выражение (1.49) формально аналогично выражению для энергии системы независимых осцилляторов. Отличие состоит в том, что $\eta(\mathbf{q}, s, t)$ являются комплексными координатами, причем: $\eta(\mathbf{q}, s, t) = \eta^*(-\mathbf{q}, s, t)$.

Вместо них требуется использовать вещественные координаты $x(\mathbf{q}, s)$, удовлетворяющие уравнению

$$\ddot{x}(\mathbf{q}, s) + \omega_s^2(\mathbf{q})x(\mathbf{q}, s) = 0. \quad (1.50)$$

Положим:

$$\eta(\mathbf{q}, s, t) = \frac{1}{2} \left\{ x(\mathbf{q}, s) + x(-\mathbf{q}, s) + \frac{i}{\omega_s(\mathbf{q})} [\dot{x}(\mathbf{q}, s) - \dot{x}(-\mathbf{q}, s)] \right\}. \quad (1.51)$$

Пусть

$$\dot{\eta}(\mathbf{q}, s, t) = \frac{1}{2} \left\{ \dot{x}(\mathbf{q}, s) + \dot{x}(-\mathbf{q}, s) - i\omega_s(\mathbf{q})[x(\mathbf{q}, s) - x(-\mathbf{q}, s)] \right\}. \quad (1.52)$$

Подстановка (1.51) и (1.52) в (1.49) преобразует гамильтониан к виду

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}, s} \left\{ M\dot{x}^2(\mathbf{q}, s) + M\omega_s^2(\mathbf{q})x^2(\mathbf{q}, s) \right\}. \quad (1.53)$$

Формально еще требуется заменить скорости импульсами: $P(\mathbf{q}, s) = M\dot{x}(\mathbf{q}, s)$. Тогда вместо (1.53) имеем:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}, s} \left\{ M^{-1}P^2(\mathbf{q}, s) + M\omega_s^2(\mathbf{q})x^2(\mathbf{q}, s) \right\}, \quad (1.54)$$

т.е. нам удалось привести гамильтониан системы к требуемому виду.

С помощью (27.31) и (27.32), а также равенства

$$\sum_{\mathbf{n}} e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{q}')\cdot\mathbf{p}} = N\delta_{\mathbf{q}, -\mathbf{q}'},$$

покажем, что нормальные координаты можно выразить через смещения атомов. Умножая обе части формулы (1.31) на $e^{-i\mathbf{q}'\cdot\mathbf{p}}\zeta_{h,\alpha}^*(s', \mathbf{q}')M_h$ и суммируя по \mathbf{n} , h , α , получаем:

$$\begin{aligned} & \sum_{\mathbf{n}, h, \alpha} M_h \zeta_{h,\alpha}^*(s', \mathbf{q}') e^{-i\mathbf{q}'\cdot\mathbf{p}} u_{\mathbf{n}, h, \alpha} = \\ & = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{q}, s} \sum_{\mathbf{n}, h, \alpha} M_h \zeta_{h,\alpha}(\mathbf{q}, s) \zeta_{h,\alpha}^*(\mathbf{q}', s') e^{i(\mathbf{q}-\mathbf{q}')\cdot\mathbf{p}} \eta(\mathbf{q}', s', t) = \\ & = \sqrt{N} \delta_{s, s'} M \eta(\mathbf{q}, s', t). \end{aligned} \quad (1.55)$$

Из формулы (1.55) вытекает, что

$$\eta(\mathbf{q}, s, t) = \frac{1}{M\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{n}, h, \alpha} M_h u_{\mathbf{n}, h, \alpha} \zeta_{h,\alpha}^*(s, \mathbf{q}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{p}}. \quad (1.56)$$

Выражение (1.56) показывает, что координаты нормальных мод содержат колебания всех атомов кристаллической решетки.

Для решения задачи о частотах нормальных колебаний и о классификации типов колебаний рассмотрим снова систему уравнений (1.40), условием существования нетривиальных решений которой является обращение ее детерминанта в нуль:

$$\begin{vmatrix} D_{11}^{xx} - M_1 \omega_s^2 & D_{11}^{xy} & D_{11}^{xz} & D_{12}^{xx} & D_{12}^{xy} & D_{12}^{xz} & \dots & D_{1r}^{xz} \\ D_{11}^{yx} & D_{11}^{yy} - M_1 \omega_s^2 & D_{11}^{yz} & D_{12}^{yx} & D_{12}^{yy} & D_{12}^{yz} & \dots & D_{1r}^{yz} \\ D_{11}^{zx} & D_{11}^{zy} & D_{11}^{zz} - M_1 \omega_s^2 & D_{12}^{zx} & D_{12}^{zy} & D_{12}^{zz} & \dots & D_{1r}^{zz} \\ D_{21}^{xx} & D_{21}^{xy} & D_{21}^{xz} & D_{22}^{xx} - M_2 \omega_s^2 & D_{22}^{xy} & D_{22}^{xz} & \dots & D_{2r}^{xz} \\ D_{21}^{yx} & D_{21}^{yy} & D_{21}^{yz} & D_{22}^{yx} & D_{22}^{yy} - M_2 \omega_s^2 & D_{22}^{yz} & \dots & D_{2r}^{yz} \\ D_{21}^{zx} & D_{21}^{zy} & D_{21}^{zz} & D_{22}^{zx} & D_{22}^{zy} & D_{22}^{zz} - M_2 \omega_s^2 & \dots & D_{2r}^{zz} \\ \dots & \dots \\ D_{r1}^{xx} & D_{r1}^{xy} & D_{r1}^{xz} & D_{r2}^{xx} & D_{r2}^{xy} & D_{r2}^{xz} & \dots & D_{rr}^{xz} - M_r \omega_s^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (1.57)$$

Уравнение (1.57) имеет порядок $3r$ по ω_s^2 . Поэтому имеется $3r$ собственных частот и $3r$ функций $\zeta(\mathbf{q}, s)$, соответствующих различным ветвям нормальных колебаний.

Применим полученные соотношения к частному случаю простой решетки ($r=1$). Для $\mathbf{q}=0$ имеем:

$$\sum_{\alpha} D_{11}^{\alpha\alpha'}(0) \zeta_{1\alpha}(0, s) = \omega_s^2(0) \zeta_{1\alpha'}(0, s). \quad (1.58)$$

Но согласно (1.47) для простой решетки $D_{11}^{\alpha\alpha'}(0) = 0$, а, следовательно, и $\omega_s(0) = 0$. Кроме того, ω_s^2 является четной функцией от \mathbf{q} , разложение которой в ряд по \mathbf{q} должно начинаться с квадратичных членов:

$$\omega_s^2(\mathbf{q}) = c_{\alpha\beta}(s) q_{\alpha} q_{\beta}. \quad (1.59)$$

В изотропном случае: $\omega_s = c_s q$, т. е. в простой решетке возможны лишь акустические колебания.

При $r > 1$, т. е. когда элементарная ячейка содержит больше одного атома, также всегда имеются 3 ветви колебаний акустического типа. Для того чтобы показать это, рассмотрим систему (1.40) при $\mathbf{q}=0$ и $\omega_s(0) = 0$:

$$\sum_{\alpha} \sum_{h=1}^r D_{hh'}^{\alpha\alpha'}(0) \zeta_{h\alpha}(0, s) = 0. \quad (1.60)$$

Нетрудно убедиться в наличии специального типа решений у системы (1.60). В самом деле, если в длинноволновом пределе происходят одинаковые смещения всех атомов в элементарной ячейке, т. е. $\zeta_{h\alpha}$ не

зависят от h [$\zeta_{h\alpha}(0,s) = \zeta_\alpha(s)$], то левая часть (1.60) в силу соотношения (1.47) действительно обращается в нуль. Таким образом, всегда имеются 3 ветви ($\alpha=1,2,3$) акустических колебаний.

Но при $r>1$ еще имеется $3r-3$ колебаний, не имеющих аналога в сплошной среде. Для длинных волн при $s \geq 4$

$$\omega(\mathbf{q},s) = \omega_0(s) - \sigma_s q^2, \quad \omega_0(s) \neq 0. \quad (1.61)$$

Как правило, $\sigma_s > 0$. Величина $\omega_0(s)$ называется предельной частотой оптических колебаний.

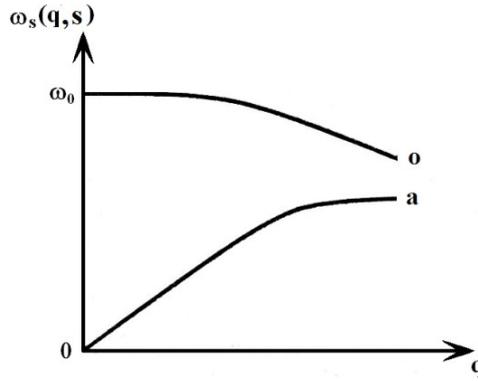


Рис. 1.2. Типичная дисперсия акустических (а) и оптических (о) колебаний [4].

При $\mathbf{q} \rightarrow 0$ и $\omega = \omega_0 \neq 0$ имеем:

$$\sum_{\alpha} \sum_{h=1}^r D_{hh'}^{\alpha\alpha'}(0) \zeta_{h\alpha}(0,s) = M_{h'} \omega_0^2(s) \zeta_{h'\alpha'}(0,s). \quad (1.62)$$

Выполним суммирование обеих частей (1.62) по h' и изменим в левой части порядок суммирования по h и h' . Получим:

$$\sum_{\alpha} \sum_{h=1}^r \zeta_{h\alpha}(0,s) \underbrace{\sum_{h'=1}^r D_{hh'}^{\alpha\alpha'}(0)}_{=0} = \sum_{h'=1}^r M_{h'} \omega_0^2(s) \zeta_{h'\alpha'}(0,s). \quad (1.63)$$

Левая часть (1.63) с учетом (1.46) обращается в нуль. В результате имеем:

$$\sum_{h'=1}^r M_{h'} \zeta_{h'\alpha'}(0,s) = 0. \quad (1.64)$$

Из (1.64) следует, что при оптических колебаниях центр тяжести элементарной ячейки не смещается.



Рис. 1.3. Смещения соседних атомов при акустических и оптических колебаниях [4].

Для того, чтобы лучше понять различия между акустическими и оптическими модами нормальных колебаний, рассмотрим случай кристалла с двумя атомами в элементарной ячейке. В длинноволновом пределе в случае акустических колебаний соседние атомы смещаются синфазно, а в случае оптических колебаний – противофазно. В кристаллах с ионной и ионно-ковалентной связью в случае оптических колебаний появляется осциллирующий дипольный момент, с которым может взаимодействовать электромагнитное поле инфракрасного диапазона, способное непосредственно возбуждать оптические моды.

Рассмотрим далее частный случай одномерной цепочки из одинаковых атомов. В данном случае в уравнениях (1.40) $r=1$, $M_h=M$, $\alpha'=\alpha=x$, так что можно опустить индексы h, h', α, α' . Получим:

$$\begin{aligned}
 D(q)\zeta(q,s) &= M\omega_s^2(q)\zeta(q,s), \\
 \omega_s^2(q) &= D(q)/M.
 \end{aligned}
 \tag{1.65}$$

Здесь имеется только один тип нормальных колебаний, $\rho=na$. Далее:

$$D(n-n') = \left. \frac{\partial^2 U}{\partial R_n \partial R_{n'}} \right|_{R=R_0}, \tag{1.66}$$

$$D(q) = \sum_{n_1=-\infty}^{\infty} D(n_1)e^{iqan_1} = D(0) + 2\sum_{n_1=1}^{\infty} D(n_1)\cos(qan_1).$$

Поскольку $D(q)|_{q=0}=0$, получим из (1.66):

$$D(0) = -2\sum_{n_1=1}^{\infty} D(n_1) = 0. \tag{1.67}$$

Из (1.66) и (1.67) следует:

$$D(q) = -4\sum_{n_1}^{\infty} D(n_1)\sin^2\left(\frac{qan_1}{2}\right). \tag{1.68}$$

Можно считать вектор ζ единичным, в силу того, что в соответствии с условием нормировки (1.48), $\zeta^2 = 1$. Из (1.65) и (1.68) следует:

$$\omega(q) = \frac{2}{M} \sqrt{-\sum_{n_1}^{\infty} D(n_1) \sin^2\left(\frac{qan_1}{2}\right)}. \quad (1.69)$$

При малых значениях q имеем:

$$\omega(q) \approx q \frac{a}{M} \sqrt{\sum_{n_1=1}^{\infty} D(n_1) n_1^2}. \quad (1.70)$$

Далее опишем процедуру квантования колебаний кристаллической решетки. Следуя (1.31), (1.52), представим смещения \mathbf{u}_a в виде

$$\mathbf{u}_a = \frac{1}{2\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{q}, s} \zeta_h(\mathbf{q}, s) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{p}} \left\{ x(\mathbf{q}, s) + x(\mathbf{q}, s) + i \frac{P(\mathbf{q}, s) - P(-\mathbf{q}, s)}{M\omega_s(\mathbf{q})} \right\}. \quad (1.71)$$

Выполним в слагаемых с $-\mathbf{q}$ замену $-\mathbf{q}$ на \mathbf{q} , учитывая, что согласно (1.43)

$$\omega_s^2(\mathbf{q}) = [\omega_s^2(-\mathbf{q})]^*, \quad \zeta(\mathbf{q}, s) = \zeta^*(-\mathbf{q}, s).$$

Имеем:

$$\begin{aligned} \mathbf{u}_a = \frac{1}{2\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{q}, s} \left\{ \zeta(\mathbf{q}, s) \left[x(\mathbf{q}, s) + i \frac{P(\mathbf{q}, s)}{M\omega_s(\mathbf{q})} \right] e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{p}} + \right. \\ \left. + \zeta_h^*(\mathbf{q}, s) \left[x(\mathbf{q}, s) - i \frac{P(\mathbf{q}, s)}{M\omega_s(\mathbf{q})} \right] e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{p}} \right\}. \end{aligned} \quad (1.72)$$

В случае $r=1$ величины $D^{\alpha\alpha'}(\mathbf{q})$ вещественны. Действительно,

$$D^{\alpha\alpha'}(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{n}_1} D^{\alpha\alpha'}(\mathbf{n}_1) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{p}_1}. \quad (1.73)$$

Однако решетка с одним атомом в элементарной ячейке, будучи решеткой Бравэ, всегда включает центр инверсии. Следовательно, в сумме в (1.73) члену с произвольным \mathbf{n}_1 можно сопоставить комплексно сопряженный член с $-\mathbf{n}_1$. Тогда

$$D^{\alpha\alpha'}(\mathbf{q}) = D^{\alpha\alpha'}(0) + 2 \sum_{\mathbf{n}_1} D^{\alpha\alpha'}(\mathbf{n}_1) \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{p}_1), \quad (1.74)$$

т.е. $D^{\alpha\alpha'}(\mathbf{q})$ вещественны. Вещественны также и векторы $\zeta(\mathbf{q}, s)$, являющиеся решениями системы уравнений (3×3) с вещественными коэффициентами.

Вернемся к гамильтониану (1.54). При переходе к квантовому рассмотрению координаты $x(\mathbf{q}, s)$ и импульсы $P(\mathbf{q}, s) = i\hbar \partial/\partial x(\mathbf{q}, s)$ становятся операторами, удовлетворяющими соотношению

$$x(\mathbf{q}, s)P(\mathbf{q}', s') - P(\mathbf{q}', s')x(\mathbf{q}, s) = i\hbar \delta_{\mathbf{q}, \mathbf{q}'} \delta_{s, s'}. \quad (1.75)$$

Уравнение Шрёдингера с гамильтонианом (1.54) выглядит так:

$$\sum_{\mathbf{q}, s} \left\{ \frac{P^2(\mathbf{q}, s)}{2M} + \frac{M\omega_s^2(\mathbf{q})}{2} x^2(\mathbf{q}, s) \right\} \Phi = E\Phi \quad (1.76)$$

и описывает совокупность гармонических колебаний решетки. Число аргументов волновой функции Φ равно $3rN$ величин $x(\mathbf{q}, s)$. Обозначим через f совокупность значений \mathbf{q} и s . Волновую функцию системы невзаимодействующих осцилляторов можно представить в виде произведения волновых функций отдельных осцилляторов, а энергию системы – в виде суммы собственных энергий осцилляторов:

$$\Phi = \prod_f \varphi(x_f), \quad E = \sum_f E_f, \quad (1.77)$$

где $\varphi(x_f)$ и E_f – собственные функции и собственные значения уравнения Шрёдингера:

$$\left(\frac{P_f^2}{2M} + \frac{M\omega_f^2 x_f^2}{2} \right) \varphi(x_f) = E_f \varphi(x_f). \quad (1.78)$$

Решение уравнения (1.78) приводится во всех руководствах по квантовой механике:

$$\varphi_{n_f}(x_f) = \left(\frac{M\omega_f}{\pi\hbar} \right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{2^{n_f} n_f!}} \exp\left(-\frac{M\omega_f}{2\hbar} x_f^2 \right) H_{n_f} \left(x_f \sqrt{\frac{M\omega_f}{\hbar}} \right), \quad (1.79)$$

где n_f – неотрицательные целые числа, $H_n(x)$ – полиномы Чебышёва-Эрмита:

$$H_n(x) = (-1)^n e^{x^2} \frac{d^n}{dx^n} e^{-x^2}, \quad \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} H_n^2(x) dx = 2^n n! \sqrt{\pi}. \quad (1.80)$$

Волновые функции (1.79) являются ортонормированными:

$$\int \varphi_m^*(x) \varphi_n(x) dx = \delta_{mn}. \quad (1.81)$$

Собственные значения энергии осциллятора определяются формулой

$$E_f = \hbar\omega_f (n_f + 1/2). \quad (1.82)$$

Введем операторы уничтожения и рождения фононов, представляющих важнейший тип квазичастиц в кристалле:

$$\begin{aligned} b_{\mathbf{q},s} &= \left(\frac{M}{2\hbar} \right)^{1/2} \left[\omega^{1/2} x(\mathbf{q},s) - i \frac{\omega^{-1/2}}{M} P(\mathbf{q},s) \right], \\ b_{\mathbf{q},s}^+ &= \left(\frac{M}{2\hbar} \right)^{1/2} \left[\omega^{1/2} x(\mathbf{q},s) + i \frac{\omega^{-1/2}}{M} P(\mathbf{q},s) \right]. \end{aligned} \quad (1.83)$$

Эти операторы удовлетворяют соотношениям коммутации:

$$\left[b_{\mathbf{q},s}, b_{\mathbf{q}',s'}^+ \right] = \delta_{\mathbf{q},\mathbf{q}'} \delta_{s,s'}, \quad \left[b_{\mathbf{q},s}, b_{\mathbf{q}',s'} \right] = \left[b_{\mathbf{q},s}^+, b_{\mathbf{q}',s'}^+ \right] = 0. \quad (1.84)$$

Как нетрудно убедиться, действие операторов b и b^+ на волновые функции (1.79) описывается соотношениями

$$b\varphi_n = \sqrt{n}\varphi_{n-1}, \quad b^+\varphi_n = \sqrt{n+1}\varphi_{n+1}. \quad (1.85)$$

Видно, что операторы уничтожения b_s и рождения b_s^+ уменьшают или увеличивают соответственно число фононов s -й ветви с волновым вектором \mathbf{q} . Принято также вводить оператор числа частиц $\hat{n} \equiv b^+b$:

$$\hat{n}\varphi_n = b^+b\varphi_n = n\varphi_n. \quad (1.86)$$

С помощью (1.31), (1.72), (1.83) выразим смещения и импульсы через операторы рождения и уничтожения фононов:

$$\begin{aligned} \mathbf{u}_a &= \sqrt{\frac{\hbar}{2MN}} \sum_{\mathbf{q},s} \frac{\zeta_h(\mathbf{q},s)}{\sqrt{\omega_s(\mathbf{q})}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{p}} (b_{\mathbf{q},s} + b_{-\mathbf{q},s}^+), \\ \mathbf{P}_a &= -i \sqrt{\frac{\hbar}{2MN}} \sum_{\mathbf{q},s} \sqrt{\omega_s(\mathbf{q})} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{p}} \zeta_h(\mathbf{q},s) (b_{\mathbf{q},s} - b_{-\mathbf{q},s}^+). \end{aligned} \quad (1.87)$$

Используя (1.41), нетрудно представить операторы рождения и уничтожения фононов в виде ряда по смещениям и импульсам отдельных атомов:

$$\begin{aligned} b_{\mathbf{q},s} &= \sqrt{\frac{\omega_s(\mathbf{q})}{2\hbar MN}} \sum_a \zeta_h^*(\mathbf{q},s) \left[M_h \mathbf{u}_a + \frac{i}{\omega_s(\mathbf{q})} \mathbf{P}_a \right] e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{p}}, \\ b_{-\mathbf{q},s}^+ &= \sqrt{\frac{\omega_s(\mathbf{q})}{2\hbar MN}} \sum_a \zeta_h^*(\mathbf{q},s) \left[M_h \mathbf{u}_a - \frac{i}{\omega_s(\mathbf{q})} \mathbf{P}_a \right] e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{p}}. \end{aligned} \quad (1.88)$$

Гамильтониан (1.54) выражается через операторы рождения и уничтожения фононов следующим образом:

$$H = \sum_{\mathbf{q},s} (b_{\mathbf{q},s}^+ b_{\mathbf{q},s} + 1/2) \hbar \omega_s(\mathbf{q}) \quad (1.89)$$

или

$$H = \sum_{\mathbf{q}, s} (\hat{n}_{\mathbf{q}s} + 1/2) \hbar \omega_s(\mathbf{q}). \quad (1.90)$$

Мы уже использовали это выражение в разд. 1.1 при рассмотрении теплоемкости кристаллической решетки.

1.3. Соотношение Лиддена-Сакса-Теллера

Как было показано в предыдущем разделе, в оптической моде в длинноволновом пределе ($\mathbf{q} \approx 0$) ионы с противоположным знаком заряда в каждой из элементарных ячеек смещаются в противофазе. Это приводит к появлению осциллирующего дипольного момента, и, следовательно, возникает отличная от нуля плотность поляризации \mathbf{P} . Имеем:

$$\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P}, \quad \mathbf{D} = \varepsilon\mathbf{F}, \quad (1.91)$$

где \mathbf{F} – макроскопическое электрическое поле, \mathbf{D} – индукция, ε – тензор диэлектрической проницаемости. В отсутствие свободных зарядов $\nabla \cdot \mathbf{D} = 0$. Вводя потенциал φ , представим поле \mathbf{F} в виде $\mathbf{F} = -\nabla\varphi$. Тогда $\nabla \times \mathbf{F} = \nabla \times (-\nabla\varphi) = 0$. В кубических кристаллах ε сводится к скаляру. При этом $\mathbf{D} \parallel \mathbf{F} \parallel \mathbf{P}$. Если зависимость этих величин от пространственных координат имеет вид:

$$\begin{Bmatrix} \mathbf{D} \\ \mathbf{F} \\ \mathbf{P} \end{Bmatrix} = \text{Re} \begin{Bmatrix} \mathbf{D}_0 \\ \mathbf{F}_0 \\ \mathbf{P}_0 \end{Bmatrix} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}, \quad (1.92)$$

то условие $\nabla \cdot \mathbf{D} = 0$ сводится к $\mathbf{q} \cdot \mathbf{D} = 0$. Последнее условие выполняется, когда либо $\mathbf{D} = 0$, либо $\mathbf{D}, \mathbf{F}, \mathbf{P} \perp \mathbf{q}$. Условие $\nabla \times \mathbf{F} = 0$ сводится к $\mathbf{q} \times \mathbf{F} = 0$, т.е. либо $\mathbf{F} = 0$, либо $\mathbf{D}, \mathbf{F}, \mathbf{P} \parallel \mathbf{q}$.

В случае продольной моды $\mathbf{P} \parallel \mathbf{q}$ ($\mathbf{P} \neq 0$). Тогда

$$\mathbf{D} = 0, \quad \mathbf{F} = -4\pi\mathbf{P}, \quad (1.93)$$

т.е. $\varepsilon = 0$. Далее будет получено выражение для $\varepsilon(\omega)$, из которого действительно следует, что $\varepsilon(\omega_l) = 0$, где ω_l – частота продольных оптических колебаний.

В случае поперечной оптической моды $\mathbf{P} \perp \mathbf{q}$ ($\mathbf{P} \neq 0$). Поэтому

$$\mathbf{F} = 0, \quad (\varepsilon = \infty). \quad (1.94)$$

В дальнейшем будет показано, что на частоте поперечных оптических колебаний ω_t действительно $\varepsilon(\omega_t) = \infty$.

Перейдем к выводу соотношения Лиддана-Сакса-Теллера с помощью метода, развитого М. Борном и К. Хуаном. Введем для оптических колебаний с $\mathbf{q}=0$ координату

$$\mathbf{w} = (M_r n)^{1/2} (\mathbf{u}_+ - \mathbf{u}_-), \quad (1.95)$$

где $\mathbf{u}_+ - \mathbf{u}_-$ – относительное смещение подрешеток положительных и отрицательных ионов, $M_r = M_+ M_- / (M_+ + M_-)$ – приведенная масса ионов, n – число элементарных ячеек в единице объема. Плотность кинетической энергии относительного движения подрешеток тогда равна $\dot{w}^2/2$. При этом плотность потенциальной энергии может содержать члены, пропорциональные w^2 – упругой энергии в отсутствие поля, F^2 – энергии поля в отсутствие колебаний, а также скаляру $\mathbf{w} \cdot \mathbf{F}$ в общем случае. При этом ионы могут обладать индуцированной поляризацией («нежесткие» ионы).

Плотность лагранжиана представим в виде

$$L = \frac{1}{2} \dot{w}^2 - \left(\frac{1}{2} \gamma_{11} w^2 - \gamma_{12} \mathbf{w} \cdot \mathbf{F} - \frac{1}{2} \gamma_{22} F^2 \right), \quad (1.96)$$

где $\gamma_{11}, \gamma_{12}, \gamma_{22}$ – константы, значения которых будут определены в ходе дальнейшего рассмотрения.

Тогда уравнение Лагранжа

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{\mathbf{w}}} - \frac{\partial L}{\partial \mathbf{w}} = 0 \quad (1.97)$$

сводится к виду:

$$\ddot{\mathbf{w}} + \gamma_{11} \mathbf{w} - \gamma_{12} \mathbf{F} = 0. \quad (1.98)$$

Для формального перехода от лагранжиана к гамильтониану требуется ввести плотность импульса, соответствующего координате \mathbf{w} :

$$\mathbf{\Pi} = \frac{\partial L}{\partial \dot{\mathbf{w}}} = \dot{\mathbf{w}}. \quad (1.99)$$

Тогда для плотности гамильтониана H имеем:

$$H = \frac{1}{2} \mathbf{\Pi}^2 + \frac{1}{2} \gamma_{11} w^2 - \gamma_{12} \mathbf{w} \cdot \mathbf{F} - \frac{1}{2} \gamma_{22} F^2. \quad (1.100)$$

Из (1.100) легко получаем выражение для поляризации:

$$\mathbf{P} = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{E}} = \gamma_{12} \mathbf{w} + \gamma_{22} \mathbf{E}. \quad (1.101)$$

При поперечных оптических колебаниях согласно (1.94) $\mathbf{F}=0$. В этом случае вместо (1.98) имеем

$$\ddot{\mathbf{w}}_l + \gamma_{11} \mathbf{w}_l = 0, \quad (1.102)$$

т.е.

$$\gamma_{11} = \omega_l^2. \quad (1.103)$$

В статическом случае в формуле (1.98) $\ddot{\mathbf{w}} = 0$. Смещение можно выразить через внешнее поле: $\mathbf{w} = (\gamma_{12}/\gamma_{11})\mathbf{F}$. Тогда (1.101) сводится к выражению:

$$\mathbf{P} = \left(\frac{\gamma_{12}^2}{\gamma_{11}} + \gamma_{22} \right) \mathbf{F}. \quad (1.104)$$

С другой стороны, $\mathbf{P} = (\varepsilon_0 - 1)\mathbf{F}/4\pi$, где ε_0 – статическая диэлектрическая проницаемость.

В предельном случае очень больших частот $\mathbf{w} \rightarrow 0$. Тогда

$$\mathbf{P} = \gamma_{22} \mathbf{F} = \frac{\varepsilon_\infty - 1}{4\pi} \mathbf{F}, \quad (1.105)$$

где высокочастотная диэлектрическая проницаемость ε_∞ определяется «быстрой» электронной подсистемой кристалла. Отсюда вытекает, что

$$\gamma_{22} = \frac{\varepsilon_\infty - 1}{4\pi}, \quad \gamma_{12} = \left(\frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{4\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \omega_l, \quad (1.106)$$

поскольку

$$\frac{\gamma_{12}^2}{\gamma_{11}} + \gamma_{22} = \frac{\varepsilon_0 - 1}{4\pi}, \quad \gamma_{12}^2 = \gamma_{11} \left[\left(\frac{\varepsilon_0 - 1}{4\pi} \right) - \left(\frac{\varepsilon_\infty - 1}{4\pi} \right) \right], \quad \gamma_{12}^2 = \omega_l^2 \left[\frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{4\pi} \right].$$

В силу того, что для продольных длинноволновых колебаний $\mathbf{D}=0$, с учетом (1.101) получим:

$$\mathbf{F} + 4\pi\mathbf{P} = (1 + 4\pi\gamma_{22})\mathbf{F} + 4\pi\gamma_{12}\mathbf{w}_l = 0. \quad (1.107)$$

Исключая поле \mathbf{F} с помощью (1.107), представим уравнение (1.98) в виде

$$\ddot{\mathbf{w}}_l + \left(\gamma_{11} + \frac{4\pi\gamma_{12}^2}{1 + 4\pi\gamma_{22}} \right) \mathbf{w}_l = 0. \quad (1.108)$$

Отсюда следует, что квадрат частоты продольных оптических колебаний равен

$$\omega_l^2 = \gamma_{11} + \frac{4\pi \gamma_{12}^2}{1 + 4\pi\gamma_{22}} = \omega_t^2 \left[1 + \frac{4\pi(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)}{4\pi\varepsilon_\infty} \right] = \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\infty} \omega_t^2, \quad (1.109)$$

т.е.

$$\omega_l^2 = \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\infty} \omega_t^2.$$

Это и есть соотношение Лиддена-Сакса-Теллера.

Отношение статической и высокочастотной диэлектрических проницаемостей в правой части (1.109) всегда больше единицы, поскольку статическая диэлектрическая проницаемость ε_0 определяется вкладами «быстрой» (электронной) и «медленной» (колебательной) подсистем, а высокочастотная проницаемость ε_∞ определяется только вкладом «быстрой» электронной подсистемы. Поэтому в силу соотношения Лиддена-Сакса-Теллера (1.109) $\omega_l > \omega_t$.

На основе развитого в этом разделе подхода получим выражение для дисперсии диэлектрической проницаемости решетки. Имеем:

$$\mathbf{D} = \varepsilon \mathbf{F} = \mathbf{F} + 4\pi \mathbf{P} = \mathbf{F} + 4\pi(\gamma_{12} \mathbf{w} + \gamma_{22} \mathbf{F}). \quad (1.110)$$

Представим $\mathbf{w}(t)$ и $\mathbf{F}(t)$ в виде $\mathbf{w}, \mathbf{F} = \mathbf{w}(\omega), \mathbf{F}(\omega) e^{i\omega t}$. Из уравнения (1.108) получим

$$\mathbf{w}(\omega) = \frac{\gamma_{12}}{\omega_t^2 - \omega^2} \mathbf{F}(\omega). \quad (1.111)$$

Продолжая вычисления, получим:

$$\varepsilon(\omega) = 1 + 4\pi \left(\frac{\gamma_{12}^2}{\omega_t^2 - \omega^2} + \gamma_{22} \right) = 1 + \frac{\omega_t^2 (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)}{\omega_t^2 - \omega^2} + \varepsilon_\infty - 1 = \varepsilon_\infty + \frac{\omega_t^2}{\omega_t^2 - \omega^2} (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$$

С учетом (1.109)

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\omega_t^2}{\omega_t^2 - \omega^2} \varepsilon_\infty \left(\frac{\omega_l^2}{\omega_t^2} - 1 \right), \quad \varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty \left(1 + \frac{\omega_l^2 - \omega_t^2}{\omega_t^2 - \omega^2} \right) = \varepsilon_\infty \frac{\omega_l^2 - \omega^2}{\omega_t^2 - \omega^2}.$$

Наконец,

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty \frac{\omega_l^2 - \omega^2}{\omega_t^2 - \omega^2}. \quad (1.112)$$

Видно, что действительно $\varepsilon(\omega_l) = 0$; $\varepsilon(\omega_t) = \infty$.

В случае вещественной диэлектрической проницаемости ε коэффициент отражения света от кристалла определяется выражением

$$r = \left(\frac{\sqrt{\varepsilon} - 1}{\sqrt{\varepsilon} + 1} \right)^2. \quad (1.113)$$

Таблица 1.1.

Статическая и высокочастотная диэлектрические проницаемости и энергии поперечных оптических фононов в щелочно-галогидных кристаллах

Кристалл	ε_0	ε_∞	$\hbar\omega_i$, эВ	Кристалл	ε_0	ε_∞	$\hbar\omega_i$, эВ
LiF	9,01	1,96	0,0381	LiBr	13,25	3,17	0,0197
NaF	5,05	1,74	0,0305	NaBr	6,28	2,59	0,0168
KF	5,46	1,85	0,0236	KBr	4,90	2,34	0,0143
RbF	6,48	1,96	0,0193	RbBr	4,86	2,34	0,0120
CsF	-	2,16	0,0108	CsBr	6,67	2,42	0,0098
LiCl	11,95	2,78	0,0238	LiI	16,85	3,80	-
NaCl	5,90	2,34	0,0211	NaI	7,28	2,93	0,0144
KCl	4,84	2,19	0,0185	KI	5,10	2,62	0,0134
RbCl	4,92	2,19	0,0158	RbI	4,91	2,59	0,0101
CsCl	7,20	2,62	0,0130	CsI	6,59	2,62	0,00815

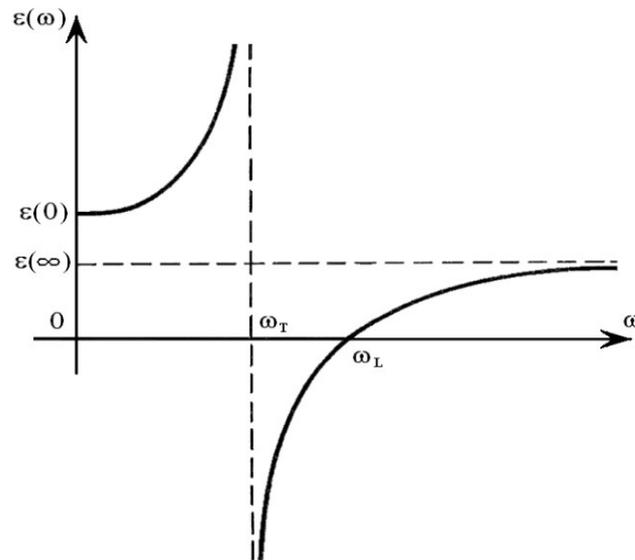


Рис. 1.4. Дисперсия диэлектрической проницаемости в ионном кристалле с двумя атомами в элементарной ячейке [1].

При $\varepsilon \rightarrow \infty$ $r \rightarrow 1$. В этом случае при $\omega = \omega_i$ инфракрасное излучение отражается полностью. Эффект усиливается с помощью последовательных отражений от граней кристалла. При n отражениях интенсивность луча уменьшается в $1/r^n$ раз. После большого числа отражений останется лишь свет с $\omega \approx \omega_i$. Это так называемый эффект остаточных лучей (Reststrahlen).

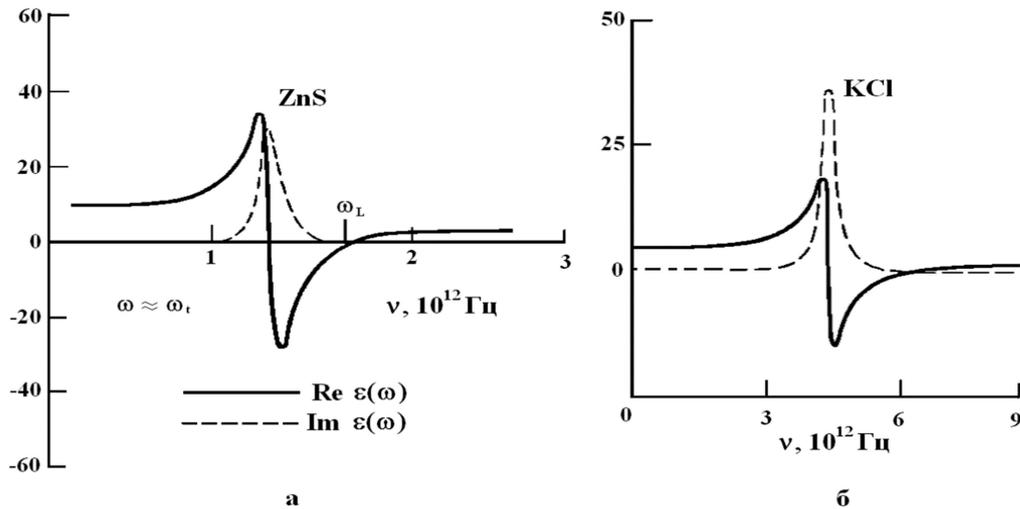


Рис. 1.5. Дисперсия действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости для ZnS (а) и KCl (б) [1].

1.4. Фонон-фотонные поляритоны

При рассмотрении взаимодействия поперечных оптических фононов с фотонами мы уже не можем, как в предыдущем разделе, ограничиться длинноволновым пределом $\mathbf{q}=0$ [9]. Требуется совместное решение системы уравнений Максвелла с уравнениями, описывающими колебания решетки:

$$\begin{aligned} \nabla \times \mathbf{H} &= \frac{1}{c}(\dot{\mathbf{F}} + 4\pi\dot{\mathbf{P}}), & \nabla \times \mathbf{F} &= -\frac{1}{c}\dot{\mathbf{H}}, \\ \nabla \cdot \mathbf{H} &= 0, & \nabla \cdot (\mathbf{F} + 4\pi\mathbf{P}) &= 0; \\ \ddot{\mathbf{w}} + \gamma_{11}\dot{\mathbf{w}} - \gamma_{12}\mathbf{F} &= 0, & \mathbf{P} &= \gamma_{12}\dot{\mathbf{w}} + \gamma_{22}\mathbf{F}. \end{aligned} \quad (1.114)$$

Нас интересуют решения для поперечных колебаний, когда $\mathbf{F} \perp \mathbf{q}$:

$$\left. \begin{array}{l} F_x \\ w_x \\ P_x \\ H_y \end{array} \right\} = \left. \begin{array}{l} F_x(0) \\ w_x(0) \\ P_x(0) \\ H_y(0) \end{array} \right\} e^{i(\omega t - qz)}. \quad (1.115)$$

Подставляя (1.115) в (1.114), получим:

$$\begin{aligned} -(-iq)H_y &= \frac{i\omega}{c}(F_x + 4\pi P_x), & -iqF_x &= -\frac{i\omega}{c}H_y; \\ (-\omega^2 + \gamma_{11})W_x &= \gamma_{12}F_x, & P_x &= \gamma_{12}W_x + \gamma_{22}F_x. \end{aligned} \quad (1.116)$$

Выберем нумерацию переменных следующим образом:

$$1: F_x, 2: P_x, 3: H_y, 4: W_x.$$

Условием существования нетривиального решения системы (1.116) является равенство нулю ее определителя:

$$\begin{vmatrix} \frac{\omega}{c} & \frac{4\pi\omega}{c} & -q & 0 \\ q & 0 & -\frac{\omega}{c} & 0 \\ \gamma_{12} & 0 & 0 & \omega^2 - \gamma_{11} \\ \gamma_{22} & -1 & 0 & \gamma_{12} \end{vmatrix} = 0. \quad (1.117)$$

Вычисляем определитель:

$$\frac{\omega}{c} \begin{vmatrix} 0 & -\frac{\omega}{c} & 0 \\ 0 & 0 & \omega^2 - \gamma_{11} \\ -1 & 0 & \gamma_{12} \end{vmatrix} - \frac{4\pi\omega}{c} \begin{vmatrix} k & -\frac{\omega}{c} & 0 \\ \gamma_{12} & 0 & \omega^2 - \gamma_{11} \\ \gamma_{22} & 0 & \gamma_{12} \end{vmatrix} - k \begin{vmatrix} k & 0 & 0 \\ \gamma_{12} & 0 & \omega^2 - \gamma_{11} \\ \gamma_{22} & -1 & \gamma_{12} \end{vmatrix} = 0,$$

что приводит к уравнению

$$\left(\frac{\omega}{c}\right)^2 (\omega^2 - \gamma_{11}) - 4\pi \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 [\gamma_{12}^2 - \gamma_{22}(\omega^2 - \gamma_{11})] - k^2 (\omega^2 - \gamma_{11}) = 0. \quad (1.118)$$

После несложных преобразований (1.118) приводится к виду:

$$\omega^4 (1 + 4\pi\gamma_{22}) - \omega^2 (\gamma_{11} + 4\pi\gamma_{12}^2 + 4\pi\gamma_{11}\gamma_{22} + c^2 q^2) + c^2 q^2 \gamma_{11} = 0.$$

Используя (1.103) и (1.106), получим

$$\varepsilon_\infty \omega^4 - [\omega_t^2 \varepsilon_\infty + \omega_t^2 (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) + c^2 q^2] \omega^2 + \omega_t^2 c^2 q^2 = 0. \quad (1.119)$$

Решение (1.119) имеет вид:

$$\omega_\pm^2 = \frac{1}{2\varepsilon_\infty} (\omega_t^2 \varepsilon_0 + c^2 q^2) \pm \sqrt{\frac{1}{4\varepsilon_\infty^2} (\omega_t^2 \varepsilon_0 + c^2 q^2)^2 - \frac{\omega_t^2 q^2 c^2}{\varepsilon_\infty}}. \quad (1.120)$$

В пределе $q \rightarrow 0$ имеем:

$$\omega_+^2 = \omega_l^2 \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\infty} = \omega_l^2, \quad \omega_-^2 = \frac{1}{2} \frac{\frac{\omega_l^2 q^2 c^2}{\varepsilon_\infty}}{\frac{\omega_l^4 \varepsilon_0}{4\varepsilon_\infty^2}} = \frac{c^2 q^2}{\varepsilon_0}.$$

Таким образом, в случае малых q

$$\omega_+^2 = \omega_l^2, \quad \omega_-^2 = c^2 q^2 / \varepsilon_0. \quad (1.121)$$

В противоположном предельном случае $q \rightarrow \infty$

$$\omega_+^2 = c^2 q^2 / \varepsilon_\infty, \quad \omega_-^2 = \omega_l^2. \quad (1.122)$$

Характерный вид дисперсионных зависимостей, соответствующих (1.120), показан на рис. 1.5. Фактически на данном рисунке представлен закон дисперсии новых квазичастиц, являющихся комбинацией фотонов и поперечных оптических фононов. Такие составные квазичастицы называются фонон-фотонными поляритонами. Существует множество других типов поляритонов – экситон-фотонные поляритоны, плазмон-фотонные поляритоны и т.д.

Рассмотрим подробнее закон дисперсии, который показан на рис. 1.6. Согласно (1.121), нижняя ветвь в области малых значений q подчиняется тому же закону дисперсии, что и низкочастотные фотоны $\omega_- = cq / \sqrt{\varepsilon_0}$. В области больших q ω_- выходит на плато, приближаясь к частоте поперечных оптических фононов $\omega_+ = \omega_l$, а при больших значениях q верхняя ветвь подчиняется закону дисперсии высокочастотных фотонов $\omega_+ = cq / \sqrt{\varepsilon_\infty}$. При частотах в диапазоне $\omega_l < \omega < \omega_l$ поперечные волны в среде распространяться не могут.

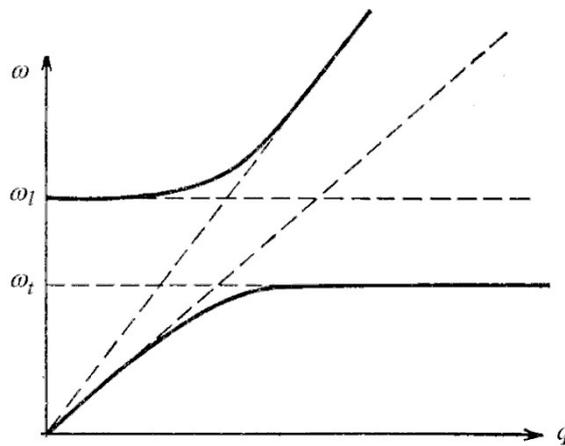


Рис. 1.6. Дисперсия фонон-фотонных поляритонов.

1.5. Рассеяние нейтронов

Для исследования колебательных спектров кристаллов чаще всего используются эксперименты по рассеянию медленных нейтронов. Последние могут быть получены путем замедления нейтронов с энергией около 2 МэВ, появившихся в ходе расщепления тяжелых ядер. Энергии таких «тепловых» нейтронов оказываются порядка комнатной температуры. Дебройлевская длина волны тепловых нейтронов сопоставима с постоянной решетки, на которой они должны дифрагировать.

В формулах, которые даются ниже, величинами со штрихом и без штриха обозначены состояниям системы «нейтрон плюс кристалл» до и после рассеяния нейтрона. Законы сохранения энергии (E) и импульса (\mathbf{p}) при рассеянии нейтронов представим в виде:

$$E' - E = - \sum_{\mathbf{q},s} \hbar \omega_{\mathbf{q},s} \Delta n_{\mathbf{q},s}, \quad \Delta n_{\mathbf{q},s} = n'_{\mathbf{q},s} - n_{\mathbf{q},s}, \quad (1.123)$$

$$\mathbf{p}' - \mathbf{p} = - \sum_{\mathbf{q},s} \hbar \mathbf{q} \Delta n_{\mathbf{q},s} + \hbar \mathbf{g}, \quad (1.124)$$

где \mathbf{g} – вектор обратной решетки.

В случае бесфононного рассеяния, учитывая, что импульсы падающего и рассеянного нейтронов равны $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$ и $\mathbf{p}' = \hbar \mathbf{k}'$, получим $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{g}$, т.е. условие Лауэ.

Информация о кристаллической решетке, полученная при исследовании упругого рассеяния нейтронов, в принципе, такая же, как полученная при рассеянии рентгеновских лучей.

При однофононном рассеянии в случаях поглощения и испускания фонона имеем:

$$E' = E + \hbar \omega_s(\mathbf{q}), \quad \mathbf{p}' = \mathbf{p} + \hbar \mathbf{q} + \hbar \mathbf{g} \quad (1.125)$$

и

$$E' = E - \hbar \omega_s(\mathbf{q}), \quad \mathbf{p}' = \mathbf{p} - \hbar \mathbf{q} + \hbar \mathbf{g}. \quad (1.126)$$

Частоты колебаний имеют период обратной решетки:

$$\omega_s(\mathbf{q} \pm \mathbf{g}) = \omega_s(\mathbf{q}).$$

Это позволяет объединить законы сохранения для энергии и импульса в одном уравнении:

$$\begin{aligned} \frac{p'^2}{2M_n} &= \frac{p^2}{2M_n} + \hbar \omega_s \left(\frac{\mathbf{p} - \mathbf{p}'}{\hbar} \right) - \text{поглощение фонона,} \\ \frac{p'^2}{2M_n} &= \frac{p^2}{2M_n} - \hbar \omega_s \left(\frac{\mathbf{p} - \mathbf{p}'}{\hbar} \right) - \text{испускание фонона.} \end{aligned} \quad (1.127)$$

Как правило, в условиях эксперимента задаются величины E и \mathbf{p} . При известном законе дисперсии остается определить три декартовы компоненты импульса рассеянного нейтрона \mathbf{p}' , связанные одним уравнением. В случае, когда решение данного уравнения существует, им задается поверхность (или несколько поверхностей) в \mathbf{p}' -пространстве. Если задано и направление \mathbf{p}' , то решением определяется одна точка (или несколько точек). Следовательно, в случае однофононных процессов рассеянные нейтроны появляются лишь при дискретных значениях \mathbf{p}' и E' . Зная энергию рассеянных нейтронов и направление, в котором они вылетают, можно определить $\mathbf{p}-\mathbf{p}'$ и $E-E'$, т.е. получить одну точку в законе дисперсии $\omega_s(\mathbf{q})$. Изменяя энергию падающих нейтронов, ориентацию образца и направление детектирования, можно восстановить весь закон дисперсии фононов.

При анализе рассеяния нейтронов с участием двух фононов ограничимся лишь случаем, когда оба фонона поглощаются. Имеем:

$$E' = E + \hbar\omega_s(\mathbf{q}) + \hbar\omega_s(\mathbf{q}'), \quad \mathbf{p}' = \mathbf{p} + \hbar\mathbf{q} + \hbar\mathbf{q}' + \hbar\mathbf{g}. \quad (1.128)$$

Объединяя оба уравнения (1.128), получим:

$$\frac{p'^2}{2M_n} = \frac{p^2}{2M_n} + \hbar\omega_s(\mathbf{q}) + \hbar\omega_s\left(\frac{\mathbf{p}-\mathbf{p}'}{\hbar} - \mathbf{q}\right). \quad (1.129)$$

Сравнивая (1.129) с (1.127), мы видим, что в случае двухфононного рассеяния возникает дополнительный параметр (\mathbf{q}), значения которого могут изменяться в границах зоны Бриллюэна. Поэтому спектр энергий рассеянных нейтронов оказывается непрерывным.

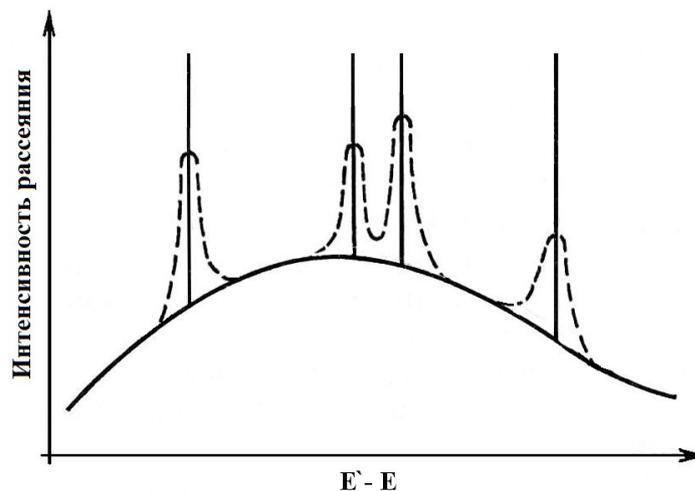


Рис. 1.7. Зависимость числа нейтронов, рассеянных в фиксированном направлении, от переданной энергии [1].

На рис. 1.6 показана зависимость количества нейтронов, рассеянных в заданном направлении, от изменения их энергии при рассеянии. Плавная

сплошная линия описывает вклад многофононных процессов, тогда как отдельные пики обусловлены однофононным рассеянием. Ширины пиков, показанные штриховыми линиями, обусловлены тем, что времена жизни фононов конечны, прежде всего, благодаря процессам, проявляющимся за счет эффектов ангармонизма в колебательной системе (см. лекцию 2).

Перейдем к квантовому рассмотрению рассеяния нейтронов. В качестве потенциала, на котором происходит рассеяние, выбираем короткодействующий псевдопотенциал Ферми:

$$V_I(\mathbf{R}) = \frac{\hbar^2}{2M_n} \sum_j 4\pi v_j \delta(\mathbf{R} - \mathbf{R}_j), \quad (1.130)$$

где \mathbf{R} – координата нейтрона, \mathbf{R}_j – координаты атомов. Коэффициенты в (1.130) выбираются таким образом, чтобы в борновском приближении отношение полного сечения рассеяния к числу атомов равнялось $4\pi v^2$.

Альтернативный механизм, ответственный за рассеяние нейтронов, связан с флуктуациями спиновой плотности (ФСР) электронов и наличием у нейтронов магнитного момента. Эффективность этого механизма обусловлена тем, что в отличие от флуктуаций плотности заряда электрически нейтральные ФСР не экранируются. С механизмом ФСР связан и ряд нелинейных оптических эффектов, включая рассеяние света с переворотом спина электрона, а также оптический эффект Фарадея в легированных полупроводниках.

Матричный элемент оператора $V_I(\mathbf{R})$ равен

$$V_I(\mathbf{q}) \equiv \langle \mathbf{k}' | V_I | \mathbf{k} \rangle = \frac{1}{\Omega} \int d\mathbf{R} e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{R}} V_I(\mathbf{R}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} = \frac{2\pi\hbar^2}{M_n \Omega} \sum_j v_j e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_j}, \quad (1.131)$$

где $\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$.

Вероятность процесса, в результате которого кристаллической решетке передается от нейтрона импульс $\hbar\mathbf{q}$ и энергия $\hbar\omega = E - E'$, а колебательная система переводится из начального состояния $|0\rangle$, с равными нулю числами заполнения фононов, в конечное состояние $|s\rangle$ с одним или несколькими фононами, равна

$$W(\mathbf{q}, \omega) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_s |\langle 0 | V_I(\mathbf{q}) | s \rangle|^2 \delta[\hbar\omega - (E_s - E_0)]. \quad (1.132)$$

Здесь принято во внимание то обстоятельство, что в отсутствие взаимодействия (1.130) волновая функция системы «колебания решетки + нейтрон» равна произведению волновых функций колебательной подсистемы кристалла и нейтрона.

С учетом функции распределения колебательной системы по начальным состояниям s'

$$\rho_{s'} = \exp(-\beta E_{s'}) / \sum_n \exp(-\beta E_n), \quad \beta = 1/k_B T, \quad (1.133)$$

получим вместо (1.132)

$$W(\mathbf{q}, \omega) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{s,s'} \rho_{s'} |\langle s | V_I(\mathbf{q}) | s' \rangle|^2 \delta[\hbar\omega - (E_s - E_{s'})]. \quad (1.134)$$

Вычислим скорость переходов из состояния \mathbf{k} в интервал конечных состояний $d\mathbf{k}'$:

$$W' = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} W(\mathbf{q}, \omega) d\mathbf{k}', \quad (1.135)$$

Выразим $d\mathbf{k}'$ через элемент $d\gamma$ телесного угла и переданную энергию $\hbar\omega$:

$$d(\hbar\omega) = \frac{\hbar^2}{M_n} k' dk', \quad \text{т.е.} \quad k' dk' = \frac{M_n}{\hbar} d\omega.$$

Получим:

$$W' = \frac{W(\mathbf{q}, \omega) k' M_n}{(2\pi)^3 \hbar} \Omega d\omega d\gamma. \quad (1.136)$$

Дифференциальное сечение рассеяния равно $d\sigma = W' \Omega / |\mathbf{v}|$, где $\mathbf{v} = \hbar\mathbf{k}/M_n$ скорость нейтрона до рассеяния. Имеем:

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \omega \partial \gamma} = \Omega^2 \frac{M_n^2}{(2\pi)^3} \frac{|\mathbf{k}'|}{|\mathbf{k}|} \frac{1}{\hbar^3} \sum_{s,s'} \rho_{s'} |\langle s | V_I(\mathbf{q}) | s' \rangle|^2 \delta(\hbar\omega - (E_s - E_{s'})). \quad (1.137)$$

В случае когерентного рассеяния все $\nu_j = \nu$. Выражение (1.137) можно представить в виде

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \omega \partial \gamma} = \nu \frac{|\mathbf{k}'|}{|\mathbf{k}|} F(\mathbf{q}, \omega), \quad (1.138)$$

где $F(\mathbf{q}, \omega)$ – динамический форм-фактор системы, который определяется выражением

$$F(\mathbf{q}, \omega) = \frac{M_n^2}{(2\pi)^2 \hbar^3} \frac{(2\pi)^2 \hbar^4}{M_n^2 \hbar} \frac{\Omega^2}{\Omega^2} \sum_{s,s'} \rho_{s'} |\langle s | \sum_j e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_j} | s' \rangle|^2 \delta(\omega - \omega_{ss'}), \quad (1.139a)$$

где $\hbar\omega_{ss'} = E_s - E_{s'}$. Выражение (1.139a) представлено в виде, позволяющем легче проследить происхождение отдельных множителей в правой части. Сокращая множители перед знаком суммы, получим:

$$F(\mathbf{q}, \omega) = \sum_{s,s'} \rho_{s'} |\langle s | \sum_j e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_j} | s' \rangle|^2 \delta(\omega - \omega_{ss'}). \quad (1.139)$$

В силу того, что

$$\delta(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{ixt}, \quad \langle s | e^{-iq \cdot \mathbf{R}} | s' \rangle^* = \langle s' | e^{iq \cdot \mathbf{R}} | s \rangle,$$

получим из (1.139)

$$F(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i(\omega - \omega_{ss'})t} \sum_{s, s', j, k} \rho_{ss'} \langle s' | e^{-iq \cdot \mathbf{R}_j} | s \rangle \langle s | e^{iq \cdot \mathbf{R}_k} | s' \rangle. \quad (1.140)$$

Введем оператор плотности атомов решетки:

$$n(\mathbf{R}) = \sum_j \delta(\mathbf{R} - \mathbf{R}_j), \quad n(\mathbf{q}) = \sum_j \int d\mathbf{R} e^{-iq \cdot \mathbf{R}} \delta(\mathbf{R} - \mathbf{R}_j) = \sum_j e^{-iq \cdot \mathbf{R}_j}. \quad (1.141)$$

Теперь можно записать динамический форм-фактор в виде

$$F(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt \sum_{s, s'} e^{i\omega t} \langle s' | e^{\frac{iE_s t}{\hbar}} n(\mathbf{q}) e^{-\frac{iE_s t}{\hbar}} | s \rangle \langle s | n(-\mathbf{q}) | s' \rangle. \quad (1.142)$$

Поскольку $|s\rangle$ и $|s'\rangle$ являются собственными функциями гамильтониана H , то можно записать

$$\langle s' | e^{\frac{iE_s t}{\hbar}} n(\mathbf{q}) e^{-\frac{iE_s t}{\hbar}} | s \rangle = \langle s' | e^{\frac{iHt}{\hbar}} n(\mathbf{q}) e^{-\frac{iHt}{\hbar}} | s \rangle = \langle s' | n(\mathbf{q}, t) | s \rangle, \quad (1.143)$$

где введены *гайзенберговские операторы*

$$0(t) = \exp(i\hat{H}t/\hbar) 0 \exp(-i\hat{H}t/\hbar). \quad (1.144)$$

Используя условия полноты системы функций

$$\sum_s |s\rangle \langle s| = 1,$$

а также выражение для среднего значения оператора

$$\sum_{s'} \rho_{s'} 0_{s's'} \equiv \langle 0 \rangle,$$

преобразуем (1.142) к виду

$$F(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \langle n(\mathbf{q}, t) n(-\mathbf{q}, 0) \rangle. \quad (1.145)$$

Убедимся в том, что правая часть (1.145) представляет собой коррелятор «плотность-плотность». Для этого достаточно представить (1.145) в виде:

$$F(\mathbf{q}, \omega) = \frac{N}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \int d\mathbf{R} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}} P(\mathbf{R}, t), \quad (1.146)$$

где

$$P(\mathbf{R}, t) = \frac{1}{N} \int d\mathbf{R}' \langle n(\mathbf{R} + \mathbf{R}', t) n(\mathbf{R}', 0) \rangle. \quad (1.147)$$

Учитывая, что

$$n(\mathbf{q}, t) = \int d\mathbf{R}' e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}'} n(\mathbf{R}', t), \quad n(-\mathbf{q}, t) = \int d\mathbf{R}'' e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}''} n(\mathbf{R}'', 0),$$

имеем:

$$n(\mathbf{q}, t) n(-\mathbf{q}, 0) = \int \int d\mathbf{R}' d\mathbf{R}'' e^{-i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{R}' - \mathbf{R}'')} n(\mathbf{R}', t) n(\mathbf{R}'', 0). \quad (1.148)$$

При вычислении интеграла в правой части (1.148) перейдем к новым переменным $\mathbf{R} = \mathbf{R}' - \mathbf{R}''$ и \mathbf{R}'' и затем переобозначим переменную интегрирования \mathbf{R}'' в \mathbf{R}' . Получим:

$$n(\mathbf{q}, t) n(-\mathbf{q}, 0) = \int d\mathbf{R} d\mathbf{R}' e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}} n(\mathbf{R} + \mathbf{R}', t) n(\mathbf{R}', 0), \quad (1.149)$$

что доказывает равенства (1.146) и (1.147).

Запишем динамический форм-фактор в виде

$$F(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \left\langle \sum_{j,k} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_j(t)} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_k(0)} \right\rangle. \quad (1.150)$$

Представим координаты атомов \mathbf{R}_j в виде суммы равновесных координат и смещений:

$$\mathbf{R}_j(t) = \mathbf{R}_j^0 + \mathbf{u}(\mathbf{R}_j, t), \quad \mathbf{R}_k(0) = \mathbf{R}_k^0 + \mathbf{u}(\mathbf{R}_k, 0). \quad (1.151)$$

Тогда

$$F(\mathbf{q}, \omega) = \sum_{j,k} e^{-i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{R}_j^0 - \mathbf{R}_k^0)} \int \frac{dt}{2\pi} e^{i\omega t} \left\langle e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}(\mathbf{R}_j, t)} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}(\mathbf{R}_k, 0)} \right\rangle. \quad (1.152)$$

Далее используем соотношение, применимое для операторов, линейных по операторам уничтожения и рождения фононов b и b^+ :

$$\langle e^A e^B \rangle = e^{\frac{1}{2} \langle A^2 + B^2 + 2AB \rangle}. \quad (1.153)$$

С помощью (1.153) получим:

$$\left\langle e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}(\mathbf{R}_j,t)} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}(\mathbf{R}_k,0)} \right\rangle = \exp\left\{-\frac{1}{2}\langle(\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}(\mathbf{R}_j,t))^2\rangle - \frac{1}{2}\langle(\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}(\mathbf{R}_k,0))^2\rangle + \langle(\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}(\mathbf{R}_j,t))(\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}(\mathbf{R}_k,0))\rangle\right\}. \quad (1.154)$$

Усредненные произведения операторов в экспоненте в правой части (1.154) могут зависеть только от относительных координат и времен:

$$\begin{aligned} \langle(\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}(\mathbf{R}_j,t))^2\rangle &= \langle(\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}(\mathbf{R}_k,0))^2\rangle \equiv 2W_{\text{DW}}, \\ \langle(\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}(\mathbf{R}_k,0))(\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}(\mathbf{R}_j,t))\rangle &= \langle(\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}(0,0))(\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_k,0))\rangle. \end{aligned} \quad (1.155)$$

Величина W_{DW} называется *фактором Дебая-Уоллера*. Переобозначая $\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_k$ через \mathbf{R}_j , получим из (1.154):

$$F(\mathbf{q}, \omega) = e^{-2W_{\text{DW}}} \int \frac{dt}{2\pi} e^{i\omega t} N \sum_j e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_j^0} \exp\langle(\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}(0))(\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}(\mathbf{R}_j,t))\rangle. \quad (1.156)$$

Множитель N появляется в правой части (1.156) в результате одного из двух суммирований по решетке в (1.152).

Разложим в ряд экспоненту в правой части (1.156):

$$\exp\langle(\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}(0))(\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}(\mathbf{R}_j,t))\rangle = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{m!} \left(\langle(\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}(0))(\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}(\mathbf{R}_j,t))\rangle \right)^m. \quad (1.157)$$

Из (1.157) и (1.157) получим:

$$F(\mathbf{q}, \omega) = e^{-2W_{\text{DW}}} N \int \frac{dt}{2\pi} e^{i\omega t} \sum_j \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{m!} \left(\langle(\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}(0))(\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}(\mathbf{R}_j,t))\rangle \right)^m e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_j^0}. \quad (1.158)$$

Бесфононному вкладу $F_0(\mathbf{q}, \omega)$ в форм-фактор рассеяния соответствует член с $m=0$ в сумме по m в (1.158)

$$F_0(\mathbf{q}, \omega) = e^{-2W_{\text{DW}}} \delta(\omega) N^2 \sum_{\mathbf{g}} \delta_{\mathbf{q},\mathbf{g}}. \quad (1.159)$$

Второй множитель N появляется в правой части (1.159) в результате суммирования по j в (1.156). В итоге для сечения бесфононного рассеяния нейтронов получим из (1.138) и (1.159):

$$\frac{d\sigma}{d\gamma} = \int d\omega \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \omega \partial \gamma} = e^{-2W_{\text{DW}}} (N\nu)^2 \sum_{\mathbf{g}} \delta_{\mathbf{q},\mathbf{g}}. \quad (1.160)$$

Фактор Дебая-Уоллера W_{DW} возрастает с ростом температуры (при высоких температурах $W_{\text{DW}} \propto T$). В то же время пики в рассеянии сохраняются и при достаточно высоких температурах.

Однофононному вкладу в рассеяние нейтронов соответствуют члены с $m=1$ в сумме (1.157). В этом случае требуется вычислить $\langle (\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}(0))(\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{R}, t)) \rangle$. Для этого требуется использовать разложение (1.87) смещений в ряд по операторам b и b^+ :

$$\mathbf{u}(\mathbf{R}) = \sqrt{\frac{\hbar}{2MN}} \sum_{\mathbf{q}, s} \frac{\zeta(\mathbf{q}, s)}{\sqrt{\omega_s(\mathbf{q})}} e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}} (b_{\mathbf{q}, s} + b_{-\mathbf{q}, s}^+).$$

Для простоты полагаем, что в элементарной ячейке кристалла имеется один атом ($r=1$). Индекс h тогда можно опустить.

Используем затем следующие соотношения

$$\begin{aligned} b_{\mathbf{q}, s}(t) &= e^{-i\omega_s(\mathbf{q})t} b_{\mathbf{q}, s}, \quad b_{\mathbf{q}, s}^+(t) = b_{\mathbf{q}, s}^+ e^{i\omega_s(\mathbf{q})t}, \\ \langle b_{\mathbf{q}, s}^+ b_{\mathbf{q}, s} \rangle &= n_s(\mathbf{q}) \delta_{\mathbf{q}, \mathbf{q}'} \delta_{s, s'}, \quad \langle b_{\mathbf{q}, s}^+ b_{\mathbf{q}', s'}^+ \rangle = 0, \\ \langle b_{\mathbf{q}, s} b_{\mathbf{q}', s'}^+ \rangle &= [1 + n_s(\mathbf{q})] \delta_{\mathbf{q}, \mathbf{q}'} \delta_{s, s'}, \quad \langle b_{\mathbf{q}, s} b_{\mathbf{q}', s'} \rangle = 0. \end{aligned} \quad (1.161)$$

Имеем:

$$\begin{aligned} F_1(\mathbf{q}, \omega) &= e^{-2W_{\text{Dw}}} \frac{N\hbar}{2NM} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dt}{2\pi} e^{i\omega t} \sum_j e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}_j^0} \left\langle \left(\mathbf{q} \cdot \sum_{\mathbf{q}', s'} \frac{\zeta_{s'}(\mathbf{q}') (b_{\mathbf{q}', s'} + b_{-\mathbf{q}', s'}^+)}{\sqrt{\omega_{s'}(\mathbf{q}') (\bar{q}')}} \right) \times \right. \\ &\quad \left. \times \left(\mathbf{q} \cdot \sum_{\mathbf{q}'', s''} \frac{\zeta_{s''}(\mathbf{q}'') e^{i\mathbf{q}''\mathbf{R}_j^0} (b_{\mathbf{q}'', s''} e^{-i\omega_{s''}(\mathbf{q}'')t} + b_{-\mathbf{q}'', s''}^+ e^{i\omega_{s''}(\mathbf{q}'')t})}{\sqrt{\omega_{s''}(\mathbf{q}'')}} \right) \right\rangle. \end{aligned} \quad (1.162)$$

При усреднении произведений операторов получим: $s' = s'' (\equiv s)$, $\mathbf{q}'' = -\mathbf{q}'$, что позволяет снять одно из суммирований по s' или s'' , а также суммирование по \mathbf{q}' . Суммирование по узлам решетки (т.е. по j) дает $\mathbf{q}'' = -\mathbf{q}'$, и появляется множитель N . В результате получим:

$$\begin{aligned} F_1(\mathbf{q}, \omega) &= e^{-2W_{\text{Dw}}} N \frac{\hbar}{2M} \sum_s \frac{1}{\omega_s(\mathbf{q})} (\mathbf{q} \cdot \zeta_s(\mathbf{q}))^2 \times \\ &\quad \times \{ [1 + n_s(\mathbf{q})] \delta[\omega + \omega_s(\mathbf{q})] + n_s(\mathbf{q}) \delta[\omega - \omega_s(\mathbf{q})] \}. \end{aligned} \quad (1.163)$$

Первое слагаемое в фигурных скобках в правой части (1.163) описывает рассеяние с испусканием фонона, а второе – с поглощением фонона. Дифференциальное сечение однофононного рассеяния нейтронов в результате принимает вид:

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \gamma \partial \omega} = F_1(\mathbf{q}, \omega) v^2 \left| \frac{\mathbf{k}'}{\mathbf{k}} \right|^2. \quad (1.164)$$

Эта величина, как следует из (1.163) и (1.164), пропорциональна первой степени числа атомов решетки N . Дополнительное N , появляющееся в выражении (1.160) для сечения бесфононного рассеяния, обусловлено когерентностью данного типа рассеяния. Из формулы (1.160) видно, что зависимость сечения однофононного рассеяния от энергии включает ряд δ -образных пиков. Для получения конечной ширины и амплитуды этих пиков следует учесть эффекты ангармонизма колебаний решетки. Эти эффекты будут рассмотрены в следующей лекции.

Вопросы для самопроверки к лекции 1

1. Какой из известных простых моделей удовлетворительно описывается температурная зависимость теплоемкости кристаллической решетки в области низких температур?
2. В каком из температурных диапазонов вклад электронов в теплоемкость металлов доминирует над вкладом колебаний решетки?
3. Как зависит частота нормальных колебаний одномерной цепочки из одинаковых атомов от волнового числа q при малых значениях q ?
4. Каковы качественные различия между оптическими и акустическими колебаниями решетки?
5. Чему равно число оптических ветвей колебаний для двумерной решетки с тремя атомами в элементарной ячейке?
6. Изменяется ли положение центра тяжести элементарной ячейки при длинноволновых оптических колебаниях решетки?
7. Чем обусловлено отличие статической диэлектрической проницаемости от высокочастотной?
8. Чему равна частота остаточных лучей?
9. Чему равна щель между верхней и нижней поляритонными ветвями?
10. Как изменяется фактор Дебая-Уоллера с ростом температуры?
11. Каковы качественные различия между однофононным и двухфононным рассеянием нейтронов?
12. Чем обусловлена конечная ширина пиков однофононного рассеяния нейтронов?

ЛЕКЦИЯ 2. АНГАРМОНИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ

2.1. Вводные замечания

Большая часть эффектов, связанных с колебаниями кристаллической решетки, вполне удовлетворительным образом описывается в рамках гармонического приближения (см. лекцию 1 данного курса). В то же время ряд свойств кристаллов в принципе не может быть адекватно

интерпретирован в рамках данного приближения [9]. Перечислим некоторые из этих свойств:

- ✓ при температурах, больших дебаевской, удельная теплоёмкости отклоняется от закона Дюлонга-Пти;
- ✓ размеры материала зависят от температуры;
- ✓ теплопроводность кристаллической решетки, не содержащей дефектов, конечна;
- ✓ пики однофононного рассеяния нейтронов обладают конечной амплитудой и шириной.

Для последовательного описания этих и некоторых других свойств твердых тел требуется не ограничиваться гармоническим приближением.

Энергию взаимодействия ионов U представим в виде ряда по степеням их малых смещений \mathbf{u} из положений равновесия:

$$U = U(\mathbf{R}^0) + U^h + U^a, \quad (2.1)$$

где $U(\mathbf{R}^0)$ – энергия взаимодействия атомов решетки в положении равновесия, U^h – члены второго порядка по смещениям [см. (1.25)]. Ангармоническая составляющая энергии включает члены порядка выше второго по смещениям:

$$U^a = \sum_{n=3}^{\infty} \frac{1}{n!} \sum_{\mathbf{R}_1 \dots \mathbf{R}_n} D_{\alpha_1 \dots \alpha_n}^{(n)}(\mathbf{R}_1 \dots \mathbf{R}_n) u_{\alpha_1}(\mathbf{R}_1) \dots u_{\alpha_n}(\mathbf{R}_n), \quad (2.2)$$

где

$$D_{\alpha_1 \dots \alpha_n}^{(n)}(\mathbf{R}_1 \dots \mathbf{R}_n) = \left. \frac{\partial^n U}{\partial u_{\alpha_1}(\mathbf{R}_1) \dots \partial u_{\alpha_n}(\mathbf{R}_n)} \right|_{\mathbf{R} = \mathbf{R}^0}. \quad (2.3)$$

В разложении (2.2) нельзя ограничиться лишь кубическими по \mathbf{u} членами, так как у соответствующего гамильтониана отсутствует основное состояние. Кроме того, в кубичном приближении не учитываются многие существенные процессы рассеяния фононов в силу ограничений, связанных с законами сохранения энергии и импульса.

2.2. Коэффициент теплового расширения кристалла в гармоническом приближении

В этом разделе приводится доказательство того, что в рамках строго гармонического приближения коэффициент теплового расширения обращается в нуль. Для вывода уравнения состояния кристалла перечислим основные термодинамические потенциалы и соотношения между ними: F – свободная энергия; U – внутренняя энергия, Q – тепловая энергия, полученная телом, S – энтропия,

$$F = U - TS, \quad TdS = dU + pdV, \quad \partial Q = dU + pdV, \quad dQ = TdS, \quad (2.4)$$

$$dF = dU - TdS - SdT = TdS - SdT = -pdV - SdT,$$

$$P = -(\partial F / \partial V)_T, \quad S = -(\partial F / \partial T)_V.$$

Выразим давление P через внутреннюю энергию¹:

$$U = F + TS = F - T(\partial F / \partial T)_V,$$

$$(\partial U / \partial T)_V = (\partial F / \partial T)_V - (\partial F / \partial T)_V - T(\partial^2 F / \partial T^2)_V = T(\partial S / \partial T)_V \quad (2.5)$$

$$P = -(\partial F / \partial V)_T = -\left[\partial(U - TS) / \partial V \right]_T = -\left\{ \partial \left[U + T(\partial F / \partial T)_V \right] / \partial V \right\}_T =$$

$$= -\frac{\partial}{\partial V} \left[U - T \int_0^T dT' (\partial S / \partial T')_V \right] = -\frac{\partial}{\partial V} \left[U - T \int_0^T dT' / T' (\partial U / \partial T')_V \right] =$$

$$= -\partial / \partial V \left[U - T \int_0^T dT' / T' \partial / \partial T' U(T', V) \right]. \quad (2.6)$$

Здесь использовано равенство нулю энтропии S при $T=0$.

В гармоническом приближении внутреннюю энергию решетки можно представить в виде

$$U = U(\mathbf{R}^0) + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q},s} \hbar \omega_s(\mathbf{q}) + \sum_{\mathbf{q},s} \frac{\hbar \omega_s(\mathbf{q})}{\exp[\hbar \omega_s(\mathbf{q}) / k_B T] - 1}. \quad (2.7)$$

Подставляя (2.7) в (2.6), получим:

$$P = -\frac{\partial}{\partial V} \left[U(\mathbf{R}^0) + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q},s} \hbar \omega_s(\mathbf{q}) + \sum_{\mathbf{q},s} \frac{\hbar \omega_s(\mathbf{q})}{\exp[\hbar \omega_s(\mathbf{q}) / k_B T] - 1} - \right.$$

$$\left. - T \int_0^T \frac{dT'}{T'} \frac{\partial}{\partial T'} \left(\sum_{\mathbf{q},s} \frac{\hbar \omega_s(\mathbf{q})}{\exp[\hbar \omega_s(\mathbf{q}) / k_B T'] - 1} \right) \right]. \quad (2.8)$$

Удобно ввести следующие обозначения:

$$T' = \frac{\hbar \omega_s(\mathbf{q})}{k_B x'}, \quad x = \frac{\hbar \omega_s(\mathbf{q})}{k_B T}. \quad (2.9)$$

Теперь можно представить (2.8) в виде

$$P = -\frac{\partial}{\partial V} \left[U(\mathbf{R}^0) + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q},s} \hbar \omega_s(\mathbf{q}) + \sum_{\mathbf{q},s} \frac{\hbar \omega_s(\mathbf{q})}{\exp[\hbar \omega_s(\mathbf{q}) / k_B T] - 1} - \right.$$

$$\left. - k_B T \sum_{\mathbf{q},s} \int_{\infty}^x \frac{\partial}{\partial x'} \left(\frac{1}{\exp(x') - 1} \right) x' dx' \right] =$$

¹ В этом разделе объем обозначен буквой V , чтобы не возникло путаницы с термодинамическим потенциалом Ω .

$$\begin{aligned}
&= -\frac{\partial}{\partial V} \left[U(\mathbf{R}^0) + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q},s} \hbar \omega_s(\mathbf{q}) + \sum_{\mathbf{q},s} \frac{\hbar \omega_s(\mathbf{q})}{\exp[\hbar \omega_s(\mathbf{q})/k_B T] - 1} - \right. \\
&\quad \left. -k_B T \left(\sum_{\mathbf{q},s} x' \frac{1}{\exp(x') - 1} \Big|_{\infty}^x - \sum_{\mathbf{q},s} \int_{\infty}^x \frac{1}{\exp(x') - 1} dx' \right) \right]. \tag{2.10}
\end{aligned}$$

Имея в виду соотношение

$$\frac{\partial}{\partial y} \int_{\infty}^{f(y)} g(x) dx = g(f(y)) f'(y),$$

получим из (2.10):

$$P = -\frac{\partial}{\partial V} \left[U(\mathbf{R}^0) + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q},s} \hbar \omega_s(\mathbf{q}) \right] + \sum_{\mathbf{q},s} \left[-\frac{\partial}{\partial V} (\hbar \omega_s(\mathbf{q})) \right] \frac{1}{\exp(\hbar \omega_s(\mathbf{q})/k_B T) - 1}. \tag{2.11}$$

Первое слагаемое в правой части (2.11), очевидно, не зависит от температуры. Второе слагаемое с точностью до знака является производной от энергии колебательной системы по объему. В состоянии равновесия зависимость давления от температуры возникает согласно (2.11) лишь, если частоты нормальных колебаний зависят от объема. Мы ниже покажем, однако, что в гармоническом приближении такая зависимость отсутствует.

Представим выражение для энергии решетки в гармоническом приближении в матричной форме:

$$U = U(\mathbf{R}^0) + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} \mathbf{u}(\mathbf{R}) \mathbf{D}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \mathbf{u}(\mathbf{R}'). \tag{2.12}$$

Рассмотрим решетку Бравэ, построенную на векторах \mathbf{R} , а также увеличенную либо сжатую решетку, образованную векторами $\mathbf{R}_\delta = (1 + \delta)\mathbf{R}$. Объёмы решёток отличаются множителем $(1 + \delta)^3$. Смещения ионов во второй решетке обозначим через \mathbf{u}_δ . Координаты ионов $\tilde{\mathbf{R}}_\delta(\mathbf{R}_\delta) = \mathbf{R}_\delta + \mathbf{u}_\delta(\mathbf{R}_\delta)$ во второй решетке можно выразить через равновесные координаты и смещения атомов в первой решетке $\tilde{\mathbf{R}}_\delta(\mathbf{R}) = \mathbf{R} + \mathbf{u}(\mathbf{R})$, если новые и старые смещения связаны соотношением

$$\mathbf{u}(\mathbf{R}) = \delta \mathbf{R} + \mathbf{u}_\delta(\mathbf{R}_\delta). \tag{2.13}$$

Определим потенциальную энергию во второй решетке, где атомы смещены на векторы $\mathbf{u}_\delta(\mathbf{R}_\delta)$ из равновесных положений \mathbf{R}_δ . Подставим (2.14) в (2.12):

$$U = U(\mathbf{R}^0) + \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} [\delta \mathbf{R} + \mathbf{u}_\delta(\mathbf{R}_\delta)] \mathbf{D}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') [\delta \mathbf{R}' + \mathbf{u}_\delta(\mathbf{R}'_\delta)]. \quad (2.14)$$

Линейные по \mathbf{u}_δ члены в (2.14) должны сократиться, поскольку новые узлы \mathbf{R}_δ по предположению соответствуют равновесной конфигурации второй решетки. Имеем:

$$U = U(\mathbf{R}^0) + \frac{1}{2} \delta^2 \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} \mathbf{R} \mathbf{D}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \mathbf{R}' + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} \mathbf{u}_\delta(\mathbf{R}_\delta) \mathbf{D}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \mathbf{u}_\delta(\mathbf{R}'_\delta). \quad (2.15)$$

Видно, что потенциалы (2.15) и (2.12) соответствуют одной и той же динамической задаче. Очевидно, что собственные частоты при этом не могут измениться. Таким образом, частоты нормальных колебаний гармонического кристалла не зависят от объёма! Следовательно, согласно (2.11), в гармоническом кристалле давление не может зависеть от температуры. Тогда и равновесный объём при заданном давлении не может зависеть от температуры в соответствии с известным в термодинамике соотношением

$$(\partial V / \partial T)_P = (\partial P / \partial T)_V / (\partial P / \partial V)_T. \quad (2.16)$$

Из приведенных выше соображений вытекает, что коэффициент теплового расширения в строго гармонической решетке равен нулю:

$$\alpha_T = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{3V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{3B} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_T = 0, \quad (2.17)$$

где B – модуль всестороннего сжатия:

$$B = -V (\partial P / \partial V)_T. \quad (2.18)$$

Отсутствие теплового расширения в кристалле сопровождается и другими термодинамическими аномалиями. Удельные теплоёмкости при постоянном давлении и постоянном объеме связаны соотношением

$$c_P = c_V - T/V (\partial P / \partial T)_V^2 / (\partial P / \partial V)_T, \quad (2.19)$$

откуда следует, что в гармоническом кристалле $c_P = c_V$.

Эти не соответствующие реальному положению дел результаты следуют непосредственно из использования гармонического приближения при анализе динамики решетки. Ясно, что существует ряд важных эффектов, для описания которых необходим выход за рамки гармонического приближения.

2.3. Параметры Грюнайзена

Собственные частоты нормальных мод в реальных кристаллах, разумеется, зависят от равновесного объёма. Подставляя выражение (2.11)

в (2.1), получим следующее выражение для коэффициента теплового расширения α_T :

$$\alpha_T = \frac{1}{3B} \sum_{\mathbf{q},s} \left[-\frac{\partial}{\partial V} \hbar \omega_s(\mathbf{q}) \right] \frac{\partial}{\partial T} \bar{n}_{\mathbf{q}s}, \quad \bar{n}_{\mathbf{q}s} = \frac{1}{e^{\frac{\hbar \omega_s(\mathbf{q})}{k_B T}} - 1}. \quad (2.20)$$

В очень похожей форме можно представить выражение для удельной теплоемкости:

$$c_V = \sum_{\mathbf{q},s} \frac{\hbar \omega_s(\mathbf{q})}{V} \frac{\partial}{\partial T} \bar{n}_{\mathbf{q}s}. \quad (2.21)$$

Выделим вклад в теплоёмкость за счет отдельной нормальной моды \mathbf{q}, s :

$$c_{V,s}(\mathbf{q}) = \frac{\hbar \omega_s(\mathbf{q})}{V} \frac{\partial}{\partial T} \bar{n}_{\mathbf{q}s}. \quad (2.22)$$

Введем для данной моды параметр Грюнайзена $\gamma_{\mathbf{q}s}$:

$$\gamma_{\mathbf{q}s} = -\frac{V}{\omega_s(\mathbf{q})} \frac{\partial \omega_s(\mathbf{q})}{\partial V} = -\frac{\partial \ln(\omega_s(\mathbf{q}))}{\partial \ln(V)}. \quad (2.23)$$

Определим далее полный параметр Грюнайзена:

$$\gamma = \frac{\sum_{\mathbf{q},s} \gamma_{\mathbf{q}s} c_{V,s}(\mathbf{q})}{\sum_{\mathbf{q},s} c_{V,s}(\mathbf{q})}. \quad (2.24)$$

Теперь выражение (2.21) можно представить в виде

$$\alpha_T = \frac{\gamma c_V}{3B}. \quad (2.25)$$

Выражение коэффициента теплового расширения в виде (2.25) целесообразно в случае одинаковых значений параметров Грюнайзена $\gamma_{\mathbf{q}s}$ для всех колебательных мод. Такая ситуация имеет место, в частности, когда спектр колебаний описывается моделью Дебая. Как правило, объемный модуль упругости B слабо зависит от температуры. Тогда в этом случае зависимость коэффициента теплового расширения оказывается близкой к температурной зависимости удельной теплоёмкости. Так, α_T при $T \gg \theta_D$ стремится к константе, а при $T \ll \theta_D$ $\alpha_T \propto T^3$.

Рассмотрение, выполненное выше, фактически относилось к случаю диэлектриков. При рассмотрении металлов требуется учесть также и

электронный вклад в $(\partial P/\partial T)_V$. Согласно теории металлов Зоммерфельда уравнение состояния для газа свободных электронов имеет вид:

$$P = \frac{2U}{3V}, \quad (2.26)$$

следовательно:

$$\left(\partial P^{\text{el}}/\partial T\right)_V = \frac{2}{3} \frac{(\partial U/\partial T)_V}{V} = \frac{2}{3} c_V^{\text{el}}. \quad (2.27)$$

Теперь мы можем вместо (2.25) записать:

$$\alpha_T = \frac{1}{3B} \left(\gamma c_V^{\text{lattice}} + \frac{2}{3} c_V^{\text{el}} \right). \quad (2.28)$$

В области низких температур $c_V^{\text{lattice}} \propto T^3$, а $c_V^{\text{el}} \propto T$. Как правило, вклад электронной подсистемы в теплоемкость и в коэффициент линейного расширения металла становится превалирующим при температурах ниже 10 К.

2.4. Теплопроводность решетки

Рассмотрим идеальную бездефектную решетку, достаточно большую, чтобы можно было пренебречь влиянием границ. Убедимся в том, что теплопроводность такой решетки обусловлена наличием ангармонизма в колебательной подсистеме кристалла. Предположим, что фонон локализован в области, линейный размер которой намного меньше размера кристалла, но намного больше постоянной решетки [9].

Здесь уместны некоторые разъяснения. Мы видели [см. формулу (1.88)], что каждая нормальная мода колебаний с фиксированным волновым вектором \mathbf{q} включает смещения всех атомов решетки. Поэтому локализованные возмущения фононного типа могут являться суперпозицией нормальных колебательных мод с волновыми векторами, расположенными в области с размерами $\Delta \mathbf{q}$ вблизи значения \mathbf{q} . Линейный размер области локализации при этом равен по порядку величины $\Delta x \approx 1/\Delta q$.

В пренебрежении эффектами ангармонизма в случае рассматриваемой нами идеальной бездефектной решетки фононы представляют собой стационарные состояния решетки. Если в силу каких-либо причин в решетке появилось такое распределение фононов, которому соответствует отличный от нуля поток тепловой энергии, то такие распределения и поток останутся неизменными. Другими словами, теплопроводность такой решетки оказывается бесконечной.

В то же время, в идеально чистом кристалле бесконечных размеров фононные состояния являются стационарными лишь для гармонического

гамильтониана. Для полного гамильтониана, в котором учитываются члены выше второго порядка по смещениям атомов из равновесных положений, фононы могут лишь приближённо описываться как стационарные состояния. В частности, со временем могут изменяться числа заполнения фононов.

Ангармонические члены в гамильтониане решетки можно рассматривать как возмущения, вызывающие переходы между состояниями гармонического гамильтониана. Очевидно, в первом порядке теории возмущений член p -й степени в разложении потенциальной энергии по смещениям \mathbf{u} атомов из положений равновесия вызывает переходы между состояниями, у которых различаются p чисел заполнения фононов. Так, члены третьего порядка приводят к двум типам переходов:

- 1) фонон с волновым вектором \mathbf{q} , относящийся к s -й моде колебаний, распадается на два фонона с волновыми векторами \mathbf{q}' и \mathbf{q}'' , относящимися к ветвям s' и s'' : $n_{q_s}, n_{q's'}, n_{q''s''} \rightarrow n_{q_s} - 1, n_{q's'} + 1, n_{q''s''} + 1$ (рис. 2.1а);
- 2) обратный процесс – два фонона, относящихся к ветвям s и s' с волновыми векторами \mathbf{q} и \mathbf{q}' , сливаются в один фонон ветви s'' с волновым вектором \mathbf{q}'' : $n_{q_s}, n_{q's'}, n_{q''s''} \rightarrow n_{q_s} - 1, n_{q's'} - 1, n_{q''s''} + 1$ (рис. 2.1б).

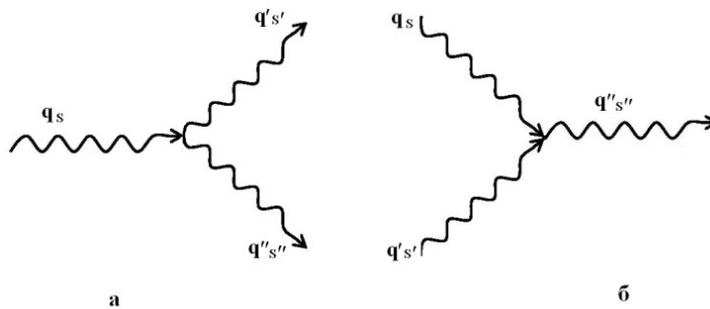


Рис. 2.1. Процессы, идущие за счет ангармонизма третьего порядка – а: распад одного фонона на два, б: слияние двух фононов в один.

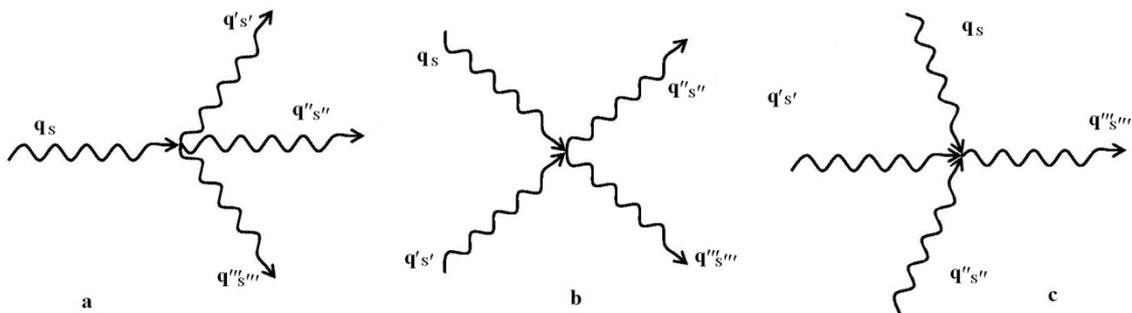


Рис. 2.2. Процессы, идущие за счет ангармонизма четвертого порядка – а: распад одного фонона на три, б: превращение двух фононов в два других фонона, в: слияние трех фононов в один.

За счет членов четвертого порядка происходят следующие процессы:

1) один фонон распадается на три фонона: $n_{\mathbf{q}_s}, n_{\mathbf{q}'_{s'}}, n_{\mathbf{q}''_{s''}}, n_{\mathbf{q}'''_{s'''}} \rightarrow n_{\mathbf{q}_s} - 1, n_{\mathbf{q}'_{s'}} + 1, n_{\mathbf{q}''_{s''}} + 1, n_{\mathbf{q}'''_{s'''}} + 1$ (рис. 2.2а);

2) два фонона преобразуются в два других фонона: $n_{\mathbf{q}_s}, n_{\mathbf{q}'_{s'}}, n_{\mathbf{q}''_{s''}}, n_{\mathbf{q}'''_{s'''}} \rightarrow n_{\mathbf{q}_s} - 1, n_{\mathbf{q}'_{s'}} - 1, n_{\mathbf{q}''_{s''}} + 1, n_{\mathbf{q}'''_{s'''}} + 1$ (рис. 2.2б),

три фонона сливаются в один фонон $n_{\mathbf{q}_s}, n_{\mathbf{q}'_{s'}}, n_{\mathbf{q}''_{s''}}, n_{\mathbf{q}'''_{s'''}} \rightarrow n_{\mathbf{q}_s} - 1, n_{\mathbf{q}'_{s'}} - 1, n_{\mathbf{q}''_{s''}} - 1, n_{\mathbf{q}'''_{s'''}} + 1$ (рис. 2.2в).

Рассмотрим законы сохранения энергии и квазиимпульса в процессах, обусловленных ангармонизмом. Обозначим числа заполнения фононов в начальном и конечном состояниях через $n_{\mathbf{q}_s}$ и $n'_{\mathbf{q}_s}$ соответственно. Тогда закон сохранения энергии для процессов, идущих за счет ангармонизма, имеет вид:

$$\sum_{\mathbf{q},s} \hbar \omega_s(\mathbf{q}) n_{\mathbf{q}_s} = \sum_{\mathbf{q},s} \hbar \omega_s(\mathbf{q}) n'_{\mathbf{q}_s}, \quad (2.29)$$

где $n_{\mathbf{q}_s}$ и $n'_{\mathbf{q}_s}$ числа заполнения фононов в начальном и конечном состояниях. Для закона сохранения квазиимпульса имеем:

$$\sum_{\mathbf{q},s} \mathbf{q} n_{\mathbf{q}_s} = \sum_{\mathbf{q},s} \mathbf{q} n'_{\mathbf{q}_s} + \mathbf{g}, \quad (2.30)$$

где \mathbf{g} – произвольный вектор обратной решетки. В случае $\mathbf{g}=0$ имеет место *нормальный процесс* (N -процесс), а при $\mathbf{g} \neq 0$ – *процесс переброса* (U -процесс, Umklapp Prozess, нем.).

Элементарное рассмотрение теплопроводности решетки проведем по аналогии с теорией Друде. Для простоты рассмотрим лишь решетки с одним атомом в элементарной ячейке. В этом случае имеются лишь акустические колебания, характеризующиеся дебаевским законом дисперсии.

Пусть вдоль оси x присутствует постоянный градиент температуры. Рассчитаем поток тепла в точке x_0 в предположении, что последнее столкновение произошло с фононом в точке P , находящейся в направлении, образующим с осью x угол θ , на расстоянии $l = c_s \tau$, где c_s – скорость звука, τ – время между столкновениями фононов (см. рис. 2.3).

Имеем:

$$\begin{aligned} j &= \langle c_{sx} u(x_0 - l \cos \theta) \rangle_\theta = \\ &= \frac{1}{4\pi} \int_0^\pi c_s \cos \theta u(x_0 - l \cos \theta) 2\pi \sin \theta d\theta = \frac{1}{2} \int_{-1}^1 \lambda d\lambda c_s u(x_0 - l\lambda), \end{aligned} \quad (2.32)$$

где $\langle \dots \rangle_\theta$ обозначает усреднение по углам, u – плотность внутренней энергии. В предположении, что u слабо изменяется на расстоянии l , разложим $u(x_0 - l \cos \theta)$ в ряд по $l \cos \theta$:

$$u(x_0 - l \cos \theta) = u(x_0) - \frac{\partial u}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x} l \cos \theta + \dots = u(x_0) - c_\Omega \frac{\partial T}{\partial x} l \cos \theta + \dots, \quad (2.33)$$

где c_Ω – удельная теплоемкость решетки. В силу (2.32) и (2.33) имеем:

$$j = c_s l c_\Omega \frac{1}{2} \int_{-1}^1 \lambda^2 d\lambda \left(-\frac{\partial T}{\partial x} \right) = \frac{1}{3} c_s l c_\Omega \left(-\frac{\partial T}{\partial x} \right). \quad (2.34)$$

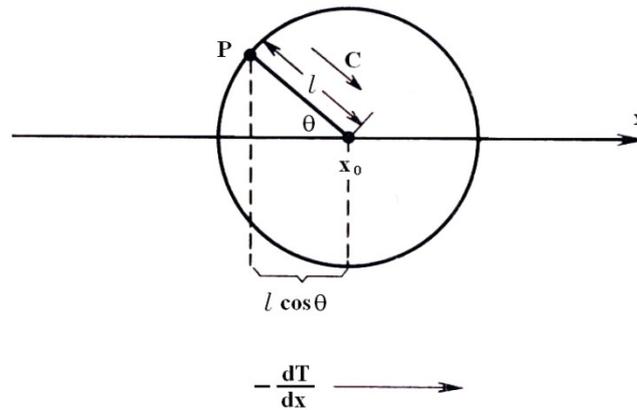


Рис. 2.3. Перенос тепла в решетке.

Представим (2.34) в виде

$$j = \kappa \left(-\frac{\partial T}{\partial x} \right), \quad (2.35)$$

где κ – коэффициент теплопроводности

$$\kappa = \frac{1}{3} c_v c_s l = \frac{1}{3} c_v c_s^2 \tau. \quad (2.36)$$

Зависимость κ от температуры в основном определяется тем, как от температуры зависят теплоемкость решетки c_Ω и время τ . Это одна из величин, определяющих зависимость теплопроводности от температуры.

Рассмотрим сначала случай высоких температур $T \gg \theta_D$. Числа заполнения фононов $n_{\mathbf{q}s}$ в этом случае являются линейной функцией температуры:

$$n_{\mathbf{q}s} = \frac{1}{e^{\hbar\omega_s(\mathbf{q})/k_B T} - 1} \approx \frac{k_B T}{\hbar\omega_s(\mathbf{q})}. \quad (2.37)$$

Время между столкновениями фононов τ уменьшается с увеличением T , так как при этом растет число сталкивающихся фононов.

Удельная теплоемкость c_{Ω} в этом случае от температуры зависит слабо. Таким образом, коэффициент теплопроводности κ с ростом температуры уменьшается. Как правило, при $T \gg \theta_D$ имеет место зависимость типа $\kappa \propto T^{-f}$, где $1 < f < 2$.

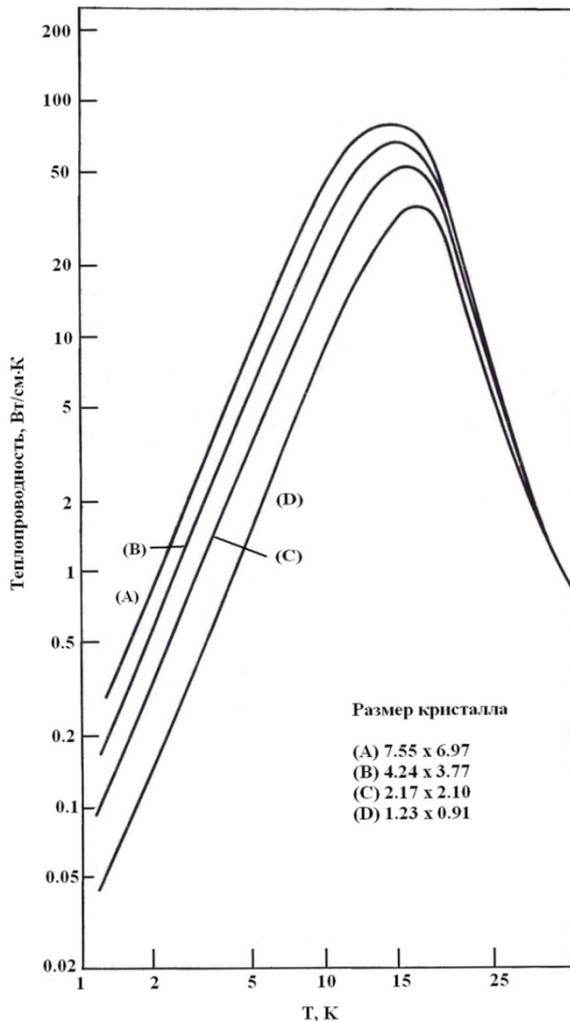


Рис. 2.4. Температурная зависимость теплопроводности LiF [1].

При низких температурах $T \ll \theta_D$ возбуждаются главным образом низкоэнергетические фононы с малыми q . Для них $\omega_s(q) \ll \omega_D$ и $q \ll q_D$. Поэтому в процессах рассеяния фононов, вызванных ангармонизмом в колебательной системе, суммарная энергия и суммарный квазиимпульс сталкивающихся частиц малы по сравнению с $\hbar\omega_D$ и q_D . В силу закона сохранения энергии суммарная энергия фононов и после столкновения продолжает быть малой по сравнению с $\hbar\omega_D$, что возможно лишь в случае, когда квазиимпульсы всех фононов остаются малыми по сравнению с q_D . В такой ситуации вектор обратной решетки g , фигурирующий в (2.30), должен быть равным нулю. Следовательно, в области низких температур преобладают именно N -процессы.

Если, однако, по какой-либо причине появилось распределение фононов с суммарным импульсом, отличным от нуля, и с ненулевым потоком тепловой энергии, N -процессы не могут привести это распределение к изотропному виду. В силу того, что ненулевой поток тепловой энергии сохраняется в отсутствие градиента температуры, очевидно, что без процессов переброса теплопроводность кристаллической решетки оказалась бы бесконечно большой.

Получается, что конечное значение теплопроводности в области низких температур связано с процессами переброса, вероятность которых весьма мала. Для того, чтобы мог произойти процесс переброса, требуется,

чтобы один из сталкивающихся фононов обладал импульсом порядка дебаевского. При $T \ll \theta_D$ число таких фононов

$$n_{qs} = \frac{1}{e^{\hbar\omega_s(\mathbf{q})/k_B T} - 1} \approx \frac{1}{e^{\theta_D/T} - 1} \approx e^{-\theta_D/T}. \quad (2.38)$$

Соотношение (2.38) позволяет предположить, что $\tau \propto \exp(T_0/T)$, где T_0 – температура порядка дебаевской. При сверхнизких температурах (для очень чистых образцов $T < 10$ К) теплопроводность определяется процессами рассеяния фононов на дефектах решетки или границах кристалла. Эти процессы слабо зависят от температуры. Поэтому коэффициент теплопроводности κ растет с температурой как $c_\Omega \propto T^3$ (см. рис. 2.4). Область роста ограничена сверху температурой, при которой частота процессов переброса увеличивается настолько, что длина свободного пробега l оказывается меньше значения, не зависящего от температуры. При дальнейшем увеличении температуры теплопроводность уменьшается за счет множителя $\tau \propto \exp(T_0/T)$, появляющегося в случае U -процессов. Уменьшение продолжается до температур гораздо выше θ_D , но уже значительно медленнее, чем по экспоненте.

Вопросы для самопроверки к лекции 2

1. Какие свойства кристаллов не могут быть адекватно интерпретированы в рамках гармонического приближения?
2. В каком случае параметры Грюнайзена имеют одинаковые значения для всех колебательных мод?
3. Какой была бы теплопроводность идеальной кристаллической решетки в отсутствие эффектов ангармонизма?
4. Какие процессы рассеяния могут происходить за счет ангармонизма пятого порядка?
5. Какие факторы определяют зависимость коэффициента теплопроводности решетки от температуры в области температур, малых по сравнению с дебаевской температурой?

ЛЕКЦИЯ 3. ЭЛЕКТРОН-ФОНОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

3.1. Взаимодействие электронов с акустическими фононами.

Деформационный потенциал

Существует целый ряд механизмов взаимодействия электронной и колебательной подсистем кристалла. В этом разделе мы рассмотрим один из механизмов взаимодействия электронов с продольными акустическими фононами [9]. В результате возникающей упругой деформации кристаллической решетки в ней появляется область с повышенной

плотностью и, соответственно, с повышенной поляризуемостью. Эта область становится потенциальной ямой для электронов.

Из теории упругости известно, что относительное изменение объема при деформации равно дивергенции вектора деформации $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ (т.е. смещения точки при деформации):

$$\frac{\delta\Omega}{\Omega} = \nabla \cdot \mathbf{u}. \quad (3.1)$$

Предполагается, что изменение энергии электрона при деформации пропорционально относительному изменению объема, т.е. выражение для энергии электрона можно представить в виде

$$E[\mathbf{u}(\mathbf{r})] = E_0 - \xi \nabla \cdot \mathbf{u}(\mathbf{r}), \quad (3.2)$$

где E_0 – энергия электрона в кристалле в отсутствие деформации. Коэффициент ξ принято называть константой деформационного потенциала.

Метод деформационного потенциала был независимо предложен в 1951 г. лауреатами Нобелевской премии Дж. Бардиным и В. Шокли (США) и С.И. Пекаром и М.Ф. Дейгеном (СССР).

Рассмотрим решетку, в элементарной ячейке которой имеется лишь один атом. Вектор деформации $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ можно представить [см. (1.87)] в виде ряда по операторам уничтожения и рождения фононов $b_{\mathbf{q}s}$, $b_{\mathbf{q}s}^+$, причем индекс h теперь можно опустить. Имеем:

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{\hbar}{2MN}} \sum_{\mathbf{q},s} \frac{\zeta(\mathbf{q},s)}{\sqrt{\omega_s(\mathbf{q})}} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} (b_{\mathbf{q},s} + b_{-\mathbf{q},s}^+). \quad (3.3)$$

Подставляя (3.3) во второе слагаемое в (3.2), приходим к следующему выражению для оператора электрон-фононного взаимодействия:

$$H'_a = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{q},s} F_s(\mathbf{q})(b_{\mathbf{q}s} - b_{-\mathbf{q}s}^+) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}}, \quad (3.4)$$

где

$$F_s(\mathbf{q}) = -i\xi \sqrt{\frac{\hbar |\mathbf{q}|}{2Mc_s}}. \quad (3.5)$$

При выводе формул (3.4), (3.5) был использован дебаевский закон дисперсии: $\omega_s = c_s q$, где c_s – скорость звука. Наличие дивергенции в (3.2) указывает на то, что взаимодействие имеет место лишь для продольных колебаний. Кроме того, имеем в виду, что при более строгой записи суммы в правой части (3.3),

$$\sum_{\mathbf{q}} \dots (b_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} + b_{\mathbf{q}}^+ e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}),$$

при дифференцировании слагаемого с $b_{\mathbf{q}}^+$ появляется знак «минус», а потом мы уже вновь переходим к форме типа (3.4).

Для перехода к представлению вторичного квантования введем так называемые ψ -функции (ψ -операторы):

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (3.6)$$

где $a_{\mathbf{k}}^+$, $a_{\mathbf{k}}$ – операторы рождения и уничтожения электронов в состояниях, описываемых волновыми функциями $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$.

Отметим ряд свойств операторных ψ -функций. Пусть i – набор всех квантовых чисел, задающих состояние частицы, а ν – набор всех ее координат. Запишем вместо (3.6):

$$\Psi(\nu) = \sum_i \psi_i(\nu) a_i, \quad \Psi^+(\nu) = \sum_i \psi_i^*(\nu) a_i^+. \quad (3.7)$$

Оператор a_i^+ создает частицу с волновой функцией $\psi_i(\nu)$. Под действием оператора $\Psi^+(\nu_0)$ рождается частица в состоянии с волновой функцией

$$\sum_i \psi_i^*(\nu_0) \psi_i(\nu) = \delta(\nu - \nu_0), \quad (3.8)$$

т.е. оператор $\Psi^+(\nu_0)$ создает частицу в точке ν_0 .

Соотношение коммутации для ψ -операторов в случае ферми-частиц выглядят следующим образом:

$$\begin{aligned} \Psi^+(\nu') \Psi(\nu) + \Psi(\nu) \Psi^+(\nu') &= \delta(\nu - \nu'), \\ \Psi(\nu') \Psi(\nu) + \Psi(\nu) \Psi(\nu') &= 0. \end{aligned} \quad (3.9)$$

Для перехода к представлению вторичного квантования следует формально вычислить матричный элемент данного оператора на операторных ψ -функциях. Выполняя эту процедуру, получим для оператора взаимодействия электронов с акустическими фононами:

$$H_{\text{int}} = \int \Psi^+(\mathbf{r}) H'_a \Psi(\mathbf{r}) d^3r = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}, s} F_s(\mathbf{q}) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+ a_{\mathbf{k}} (b_{\mathbf{q}s} - b_{-\mathbf{q}s}^+). \quad (3.10)$$

Выполним грубую оценку константы деформационного потенциала. Экстраполируем формулу (3.1) на случай больших деформаций. Тогда константа ξ соответствует сдвигу края энергетической зоны при $\delta\Omega = \Omega_0$, т.е. при увеличении объема в два раза. Эта энергия по порядку величины

совпадает с энергией электрона во внешней оболочке атома, т.е. $|\xi| \sim 1 \div 10$ эВ. Знак ξ может быть произвольным.

Для случая металла можно воспользоваться иной оценкой. Если предположить, что параболический закон дисперсии сохраняется до уровня Ферми, то

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 \frac{N}{\Omega} \right)^{2/3}. \quad (3.11)$$

При изменении объема

$$\delta E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{2}{3} \left(3\pi^2 \frac{N}{\Omega} \right)^{2/3} \frac{\delta \Omega}{\Omega} = \frac{2}{3} E_F \frac{\delta \Omega}{\Omega}. \quad (3.12)$$

Сравнивая (3.12) и (3.2), получим оценку

$$\xi \approx \frac{2}{3} E_F. \quad (3.13)$$

Это снова приводит к значению $|\xi| \sim 10$ эВ.

Воспользуемся гамильтонианом (3.10) для рассмотрения рассеяния электронов на акустических фоновых. Вероятность того, что электрон с волновым вектором \mathbf{k} поглотит фоновый с волновым вектором \mathbf{q} , определяется выражением

$$\begin{aligned} W(\mathbf{k} + \mathbf{q}, n_q - 1 | \mathbf{k}, n_q) = \\ = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \mathbf{k} + \mathbf{q}, n_q - 1 | H'_a | \mathbf{k}, n_q \rangle \right|^2 \delta(E_{\mathbf{k}} + \hbar\omega_{\mathbf{q}} - E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}), \end{aligned} \quad (3.14)$$

где в соответствии с (3.4) и (3.10)

$$\left| \langle \mathbf{k} + \mathbf{q}, n_q - 1 | H'_a | \mathbf{k}, n_q \rangle \right|^2 = \frac{|\xi|^2 q \hbar}{2NM c_s} n_q. \quad (3.15)$$

Вероятность испускания фоновой равна

$$\begin{aligned} W(\mathbf{k} - \mathbf{q}, n_q + 1 | \mathbf{k}, n_q) = \\ = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \mathbf{k} - \mathbf{q}, n_q + 1 | H'_a | \mathbf{k}, n_q \rangle \right|^2 \delta(E_{\mathbf{k}} - \hbar\omega_{\mathbf{q}} - E_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}), \end{aligned} \quad (3.16)$$

где

$$\left| \langle \mathbf{k} - \mathbf{q}, n_q + 1 | H'_a | \mathbf{k}, n_q \rangle \right|^2 = \frac{|\xi|^2 q \hbar}{2NM c_s} (n_q + 1). \quad (3.17)$$

Здесь мы воспользовались соотношениями (1.85):

$$\langle n_q - 1 | b_q | n_q \rangle = \sqrt{n_q}, \quad \langle n_q + 1 | b_q^+ | n_q \rangle = \sqrt{n_q + 1}.$$

При $T = 0$ и $n_q = 0$ возможен лишь процесс с испусканием фонона. Вероятность этого процесса дается выражением

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{2\pi}{(2\pi)^3} N \Omega_0 \frac{|\xi|^2 \hbar}{2NM c_{s-1}} \int_{-1}^1 d\lambda \int_0^{q_D} dq \cdot q^3 \delta(E_k - E_{k-q} - \hbar c_s q), \quad (3.18)$$

где $\lambda = \cos \theta$, θ – угол между векторами \mathbf{k} и \mathbf{q} , Ω_0 – объем элементарной ячейки. Вводя плотность $\rho = M/\Omega_0$, получим вместо (3.18)

$$W = \frac{|\xi|^2}{4\pi c_s \rho} \int_{-1}^1 d\lambda \int_0^{q_D} dq \cdot q^3 \delta\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m_c} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_c} - \frac{\hbar^2 q^2}{2m_c} + \frac{\hbar^2 q k \lambda}{m_c} - \hbar c_s q\right), \quad (3.19)$$

где m_c – эффективная масса электрона.

Вводя $q_c = 2m_c c_s / \hbar$, преобразуем δ -функцию в подынтегральном выражении в (3.19):

$$\delta\left(2\frac{\hbar^2 q k \lambda}{2m_c} - \frac{\hbar^2 q^2}{2m_c} - \frac{\hbar^2 q q_c}{2m_c}\right) = \frac{2m_c}{\hbar^2} \delta(2qk\lambda - q^2 - qq_c). \quad (3.20)$$

Из (3.20) следует, что для испускания фонона электрон должен обладать волновым вектором с длиной, превышающей минимальное значение:

$$k_{\min} = \frac{1}{2}(q + q_c). \quad (3.21)$$

Для случая $q = 0$ получим:

$$k_{\min} = \frac{1}{2} q_c = \frac{m_c c_s}{\hbar}. \quad (3.22)$$

Таким образом, при $k = k_{\min}$ скорость электронов совпадает со скоростью звука.

Рассмотрим случай квазиупругого рассеяния электрона при $k \gg q_c$. Аргумент δ -функции в (3.20) может обратиться в нуль только при $\lambda > 0$. С учетом этого обстоятельства вычисляем интегралы в (3.19). Получим:

$$\int_{-1}^1 d\lambda \int_0^{q_D} dq \frac{q^3}{q} \delta(2k\lambda - q) = \int_0^{q_D} d\lambda (2k\lambda)^2 = \frac{4}{3} k^2. \quad (3.23)$$

Из (3.19), (3.20) и (3.33) получим для вероятности перехода

$$W \approx \frac{|\xi|^2}{4\pi c_s \rho} \frac{2m_c}{\hbar^2} \frac{4}{3} k^2 = \frac{2|\xi|^2 m_c k^2}{3\pi \rho c_s \hbar^2}. \quad (3.24)$$

Видно, что в этом случае вероятность перехода пропорциональна кинетической энергии электрона.

При испускании электроном фонона под углом θ к исходному направлению волнового вектора электрона \mathbf{k} компонента \mathbf{k} в этом направлении уменьшается на величину $q \cos \theta$. Скорость относительного уменьшения длины волнового вектора k дается выражением

$$\frac{1}{\tau_k} \equiv -\frac{1}{k} \frac{dk}{dt} = -\sum_{\mathbf{q}} \frac{\lambda q}{k} (w_{\mathbf{kq}}^{(+)} + w_{\mathbf{kq}}^{(-)}), \quad (3.25)$$

где $w_{\mathbf{kq}}^{(\pm)}$ – вероятности переходов с испусканием и поглощением фонона. Определяемую формулой (3.25) величину τ_k называют *транспортным временем релаксации* или *временем релаксации импульса*.

Рассмотрим далее рассеяние на фононах в случае высоких температур при $T \gg \theta_D$. Введем обозначение $\Theta = k_B T$. Тогда колебательной моде \mathbf{q} соответствует тепловая энергия $\Theta = n_{\mathbf{q}} \hbar \omega_{\mathbf{q}}$, причем $n_{\mathbf{q}} = \Theta / (\hbar c_s q) \gg 1$. В этом случае $w_{\mathbf{kq}}^{(+)} + w_{\mathbf{kq}}^{(-)} \approx 2w_{\mathbf{kq}}^{(+)}$. Переходя от суммирования в правой части (3.25) к интегрированию и используя (3.14)–(3.17), получим для обратного транспортного времени релаксации

$$\frac{1}{\tau_k} \approx 2 \frac{|\xi|^2}{4\pi \rho c_s^2 \hbar^3} \frac{2m_c}{k} \int_{-1}^1 d\lambda \cdot \lambda \int_0^{q_D} \frac{dq \cdot q^2}{q \cdot q} q \cdot q \delta(q - 2k\lambda) \quad (3.26)$$

или

$$\frac{1}{\tau_k} \approx \frac{|\xi|^2}{\pi \rho c_s^2 \hbar^3} \frac{m_c \Theta k}{k}. \quad (3.27)$$

Таким образом, в этом случае получаем линейную зависимость сопротивления от температуры.

Обратимся теперь к случаю низких температур. Снова используем квазиупругое приближение $k \gg q_c$, так как в металлах и в легированных полупроводниках энергии электронов велики по сравнению с энергиями акустических фононов. В принятом приближении вероятности $w_{\mathbf{kq}}^{(+)}$ и $w_{\mathbf{kq}}^{(-)}$ различаются лишь множителями $(n_{\mathbf{q}}+1)$ либо $n_{\mathbf{q}}$. Учитывая, что $(2n_{\mathbf{q}} + 1) = 2(n_{\mathbf{q}} + 1/2)$, получим:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau_k} &= 2 \frac{|\xi|^2 2m_c}{4\pi\rho_s \hbar^2 k} \times \\ &\times \int_{-1}^1 d\lambda \cdot \lambda \int_0^{q_D} \frac{q^2 dq}{q} q \cdot q \left\{ 1/2 + 1/\left[\exp(\hbar c_a q/\Theta) - 1 \right] \right\} \cdot \delta(q - 2k\lambda) = . \\ &= \frac{4}{5} \frac{|\xi|^2 m_c k^2}{\rho_s \hbar^2} + 8 \frac{|\xi|^2 m_c k^2}{\rho_s \hbar^2} \int_0^1 \frac{\lambda^4 d\lambda}{\exp(\hbar c_a 2k\lambda/\Theta) - 1}. \end{aligned} \quad (3.28)$$

Вводя новую переменную интегрирования $x = 2\hbar c_a k\lambda/\Theta$, получим из (3.28):

$$\frac{1}{\tau_k} = \frac{m_c |\xi|^2}{\pi \rho \hbar^2 c_s} \left(\frac{4}{5} k^2 + \frac{\Theta^5}{4\hbar^5 c_s^5 k^3} \int_0^\infty \frac{dx \cdot x^4}{e^x - 1} \right). \quad (3.29)$$

При выводе (3.29) использована возможность замены в случае низких температур верхнего предела интегрирования по dx на бесконечность. Интеграл в (3.29) равен $24\zeta(5) \approx 24,88$, где $\zeta(x)$ – дзета-функция Римана. В случае металла или полуметалла всегда доминирует второе слагаемое в скобках в правой части (3.29). Сопротивление при низких температурах возрастает в данном случае пропорционально 5-й степени температуры.

3.2. Взаимодействие электронов с продольными оптическими фононами. Полярны

В этом разделе мы рассмотрим еще один важный механизм взаимодействия электронов с фононами, на этот раз – с продольными оптическими (LO) фононами. Это взаимодействие возникает благодаря электрическому полю волны поляризации и является дальнедействующим.

Запишем в приближении дисперсией фононный гамильтониан:

$$H_{\text{phon}}^{(0)} = \hbar \omega_l \sum_{\mathbf{q}} b_{\mathbf{q}}^+ b_{\mathbf{q}}. \quad (3.30)$$

Поскольку поляризация появляется благодаря смещениям ионов, оператор поляризации, по аналогии с оператором смещения, можно представить в виде разложения по операторам рождения и уничтожения фононов:

$$\mathbf{P} = B \sum_{\mathbf{q}} \zeta_{\mathbf{q}} \left(b_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} + b_{\mathbf{q}}^+ e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \right), \quad (3.31)$$

где B – константа, которая будет определена в ходе дальнейшего рассмотрения. Аналогичным образом запишем и электростатический потенциал

$$\varphi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{q}} \left(\varphi_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} + \varphi_{\mathbf{q}}^+ e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \right), \quad (3.32)$$

и напряженность \mathbf{F} электрического поля

$$\mathbf{F} = -\nabla \varphi = -i \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{q} \left(\varphi_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} - \varphi_{\mathbf{q}}^+ e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \right). \quad (3.33)$$

В силу того, что в продольной оптической моде $\mathbf{D} = 0$ [см. формулу (1.93)], имеем:

$$\mathbf{F} + 4\pi\mathbf{P} = 0. \quad (3.34)$$

Из (3.31) – (3.34) следует:

$$\varphi_{\mathbf{q}} = -i \frac{4\pi B}{q} b_{\mathbf{q}}. \quad (3.35)$$

Осталось определить константу B . Будем исходить из того, выражение для энергии взаимодействия двух электронов можно привести к виду $e^2/\epsilon r$, где ϵ – диэлектрическая проницаемость.

Пусть два электрона находятся в точках \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 . Помимо обычного кулоновского взаимодействия, имеется также взаимодействие с полем оптических фононов, с которым связан каждый из электронов. Гамильтониан такого взаимодействия представим в виде:

$$\begin{aligned} H'(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= e\varphi(\mathbf{r}_1) + e\varphi(\mathbf{r}_2) = \\ &= -4\pi i B e \sum_{\mathbf{q}} q^{-1} \left(b_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_1} - b_{\mathbf{q}}^+ e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_1} + b_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_2} - b_{\mathbf{q}}^+ e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_2} \right). \end{aligned} \quad (3.36)$$

Рассматриваем случай $T = 0$. Во втором порядке по возмущению (3.36) получим выражение для поправки к энергии:

$$H''(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -2 \sum \frac{\langle 0 | e\varphi(\mathbf{r}_1) | \mathbf{q} \rangle \langle \mathbf{q} | e\varphi(\mathbf{r}_2) | 0 \rangle}{\hbar\omega_{\mathbf{q}}}, \quad (3.37)$$

где $|0\rangle$ – состояние вакуума фононов, $|\mathbf{q}\rangle$ – состояние с одним фононом с волновым вектором \mathbf{q} и энергией $\hbar\omega$. При выводе (3.37) принимались во внимание лишь члены, включающие координаты обоих электронов. Остальные (неучтенные) слагаемые в выражении для поправки второго порядка не имеют отношения к взаимодействию зарядов в точках \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 . Множитель 2 в (3.37) появляется вследствие того, что помимо суммы в правой части появляется еще и равная ей по величине сумма, в которой электроны в точках \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 меняются местами.

Подставляя (3.33) и (3.35) в (3.37), получим:

$$H''(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\frac{2e^2(4\pi B)^2}{\hbar\omega_l} \sum_{\mathbf{q}} \frac{1}{q^2} e^{i\mathbf{q}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)}, \quad (3.38)$$

Воспользовавшись тем, что

$$\sum_{\mathbf{q}} \frac{4\pi}{q^2} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} = \frac{\Omega}{|\mathbf{r}|}, \quad (3.39)$$

получим поправку к энергии основного состояния:

$$H''(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\frac{8\pi e^2 B^2 \Omega}{\hbar\omega_l |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}. \quad (3.40)$$

Правая часть (3.40) имеет вид притягивающего кулоновского потенциала. Фактически (3.40) представляет собой решеточный вклад в межэлектронное взаимодействие. Поскольку статическая диэлектрическая проницаемость ϵ_0 включает вклады как от электронной (быстрой), так и колебательной (медленной) подсистем, а высокочастотная диэлектрическая проницаемость ϵ_∞ — только вклад от электронной подсистемы, причем вклад от колебательной подсистемы описывается формулой (3.40), получим:

$$\frac{1}{\epsilon_0} = \frac{1}{\epsilon_\infty} + \left(-\frac{8\pi B^2 \Omega}{\hbar\omega_l} \right). \quad (3.41)$$

Соотношение (3.41) позволяет определить константу B :

$$B = \sqrt{\frac{\hbar\omega_l}{8\pi\Omega} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right)}. \quad (3.42)$$

Теперь мы можем переписать выражение для гамильтониана в виде

$$H'_F = e\varphi(\mathbf{r}) = -i\sqrt{\frac{2\pi\hbar\omega_l}{\Omega}} e \sum_{\mathbf{q}} q^{-1} (b_{\mathbf{q}} - b_{-\mathbf{q}}^+) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}. \quad (3.43)$$

В представлении вторичного квантования гамильтониан (3.43) принимает вид (Н. Fröhlich, 1952):

$$H_F = \int d\mathbf{r} \Psi^+(\mathbf{r}) H'_F(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}) = -ie\sqrt{\frac{2\pi\hbar\omega_l}{\Omega}} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} q^{-1} a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+ a_{\mathbf{k}} (b_{\mathbf{q}} - b_{-\mathbf{q}}^+). \quad (3.44)$$

Рассчитаем в приближении слабой связи число оптических фононов, сопровождающих электрон. В первом приближении теории возмущений волновая функция электрон фононной системы имеет вид:

$$|\mathbf{k}, 0\rangle_1 = |\mathbf{k}, 0\rangle + \sum_{\mathbf{q}'} |\mathbf{k} - \mathbf{q}', 1\mathbf{q}'\rangle \frac{\langle \mathbf{k} - \mathbf{q}', 1\mathbf{q}' | H_F | \mathbf{k}, 0 \rangle}{E(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k} - \mathbf{q}') - \hbar\omega_{\mathbf{q}'}}. \quad (3.45)$$

Для получения числа фононов, сопровождающих электрон, требуется рассчитать среднее значение оператора $\sum_{\mathbf{q}} b_{\mathbf{q}}^+ b_{\mathbf{q}}$ на функциях (3.45). В результате несложных вычислений получим:

$$\langle N \rangle = \sum_{\mathbf{q}} \frac{|\langle \mathbf{k} - \mathbf{q}, 1\mathbf{q} | H_F | \mathbf{k}, 0 \rangle|^2}{[E(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k} - \mathbf{q}) - \hbar\omega_{\mathbf{q}}]^2}, \quad (3.46)$$

где

$$|\langle \mathbf{k} - \mathbf{q}, 1\mathbf{q} | H_F | \mathbf{k}, 0_{\mathbf{q}} \rangle|^2 = \left(\frac{4\pi eB}{q} \right)^2 = \frac{2\pi e^2 \hbar \omega_l}{q^2 \Omega} \frac{1}{\varepsilon^*}, \quad (3.47)$$

$$\frac{1}{\varepsilon^*} \equiv \left(\frac{1}{\varepsilon_{\infty}} - \frac{1}{\varepsilon_0} \right). \quad (3.48)$$

Перейдем от суммирования по волновым векторам \mathbf{q} к интегрированию по \mathbf{q} -пространству:

$$\langle N \rangle = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \frac{2\pi e^2 \hbar \omega_l}{\Omega} \frac{1}{\varepsilon^*} \int_0^{\infty} \frac{dq \cdot q^2}{q^2} \int d\gamma \left[\frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} - \frac{\hbar^2 (\mathbf{k} - \mathbf{q})^2}{2m^*} - \hbar\omega_l \right]^{-2}. \quad (3.49)$$

Интегрирование по телесным углам $d\gamma$ в (3.49) сводится к

$$\int \dots d\gamma \rightarrow 2\pi \int_{-1}^1 \dots d\lambda, \quad (3.50)$$

Далее

$$\int_{-1}^1 \frac{d\lambda}{[2qk\lambda - q^2 - 2m_c \omega_l / \hbar]^2} = \frac{2\hbar^2}{(\hbar q^2 + m_c \omega_l - 2\hbar kq)(\hbar q^2 + m_c \omega_l + 2\hbar kq)}. \quad (3.51)$$

Для случая кинетических энергий электрона, малых по сравнению с оптическим фононом, $\hbar\omega_l > \hbar^2 k^2 / (2m_c)$, получим:

$$\int_0^{\infty} \frac{dq \cdot 2\hbar^2}{(\hbar q^2 + m_c \omega_l - 2\hbar kq)(\hbar q^2 + m_c \omega_l + 2\hbar kq)} = \frac{\pi \hbar^{3/2}}{4m_c \omega_l \sqrt{2m_c \omega_l - \hbar k^2}}. \quad (3.52)$$

В пределе $k \rightarrow 0$ имеем:

$$\langle N \rangle = \frac{\sqrt{2} e^2 m_c^{1/2}}{4\omega_l^{1/2} \hbar^{3/2} \varepsilon^*} \equiv \frac{\alpha_F}{2}. \quad (3.53)$$

Формула (3.53) определяет безразмерную константу Фрѐлиха α_F . Случаи $\alpha_F \ll 1$, $\alpha_F \sim 1$, $\alpha_F \gg 1$ соответствуют слабой, промежуточной и сильной связи электронов с продольными оптическими фононами. Условия сильной связи реализуются в ионных материалах (см. табл. 3.1).

Таблица 3.1.

Константа Фрѐлиха α_F для ионных кристаллов

	AgBr	NaI	NaCl	KCl	KI	RbCl
α_F	2,12	9,01	8,67	7,57	7,88	8,11

Электрон вместе с сопровождающим его «облаком» виртуальных фононов составляют новую квазичастицу, которая была названа *поляроном*. Приведенный выше анализ относился к случаю слабой электрон-фононной связи. Тем не менее, формулы, формально относящиеся к данному случаю, оказываются применимыми даже при $\alpha \approx 3$. Исторически, однако, качественные представления о поляроне как об автолокализованном в полярной решетке электроном впервые были предложены для случая сильной связи Л.Д. Ландау еще в 30-е годы. Затем в 40-х-50-х годах на основе этих представлений С.И. Пекаром была развита континуальная теория поляронов сильной связи. Задача о поляроне, т.е. об электроном, захваченном потенциальной ямой, появившейся за счет индуцированной тем же электроном поляризации решетки, оказалась привлекательной для ряда выдающихся физиков-теоретиков. К их числу относятся, в частности, Н.Н. Боголюбов и Р. Фейнман. Последний успешно применил для решения данной задачи сформулированный им метод интегралов по траекториям. В настоящее время именно этот метод является основным при анализе указанного класса проблем.

Для энергии электрона во втором порядке теории возмущений по электрон-фононному взаимодействию имеем:

$$E(\mathbf{k}) = E_0(\mathbf{k}) - \frac{2m_c}{\hbar^2} \sum_{\mathbf{q}} \frac{|\langle \mathbf{k} - \mathbf{q}, 1\mathbf{q} | H_F | \mathbf{k}, 0\mathbf{q} \rangle|^2}{q^2 - 2\mathbf{k} \cdot \mathbf{q} + q_p^2}, \quad (3.54)$$

где $q_p^2 = 2m^* \omega_l \hbar^{-1}$. После несложных вычислений получим:

$$E(\mathbf{k}) - E_0(\mathbf{k}) = -\frac{\Omega}{(2\pi)^3} (4\pi eB)^2 \frac{2m_c}{\hbar^2} 2\pi \int_{-1}^1 d\lambda \int_0^\infty dq \frac{1}{q^2 - 2\lambda qk + q_p^2}. \quad (3.55)$$

Рассмотрим случай медленных электронов, $k \ll q_p$. Введем обозначения: $x = q/q_p$, $\eta = k/q_p$. Разложим подынтегральное выражение в (3.55) в ряд по малому параметру $\lambda\eta$:

$$\frac{1}{1+x^2} \left[1 + \frac{2\lambda\eta x}{1+x^2} + \frac{4\eta^4 \lambda^2 x^2}{(1+x^2)^2} + \dots \right]. \quad (3.56)$$

Выполняя интегрирование по $d\lambda$, получим вместо (3.56):

$$\frac{1}{1+x^2} \left[2 + \frac{8}{3}\eta^2 \frac{x^2}{(1+x^2)^2} + \dots \right]. \quad (3.57)$$

После интегрирования по x с учетом того, что

$$\int_0^{\infty} \frac{dx}{1+x^2} = \frac{\pi}{2}, \quad \int_0^{\infty} \frac{x^2 dx}{(1+x^2)^3} = \frac{\pi}{16}, \quad (3.58)$$

получим

$$E(\mathbf{k}) - E_0(\mathbf{k}) = -\frac{\Omega}{(2\pi)^3} \frac{(4\pi eB)^2}{q_p \varepsilon^*} \frac{2m_c}{\hbar^2} 2\pi \cdot \pi \left(1 + \frac{\hbar^2 k^2}{6 \cdot 2m_c \hbar \omega_l} + \dots \right) \quad (3.59)$$

или

$$E(\mathbf{k}) - E_0(\mathbf{k}) = -\alpha_F \hbar \omega_l \left(1 + \frac{1}{6} \frac{\hbar^2 k^2}{2m_c \hbar \omega_l} + \dots \right). \quad (3.60)$$

Согласно (3.60) энергия связи для основного состояния полярона равна $\alpha_F \hbar \omega_l$, а кинетическая энергия полярона

$$E_{\min} = \frac{\hbar^2}{2m_c} \left(1 - \frac{\alpha_F}{6} \right) k^2. \quad (3.61)$$

При $\alpha_F/6 \ll 1$ эффективная масса полярона определяется выражением

$$m_{\text{pol}}^* \approx m_c (1 + \alpha/6) \quad (3.62)$$

(точнее, $m_{\text{pol}}^* = (1 + \alpha_F/6 + \alpha_F^2/40 + \dots)m_c, \alpha_F \leq 1$).

Приведем для справки выражения для эффективной массы и энергии связи полярона для случая сильной связи ($\alpha_F \gg 1$):

$$m_{\text{pol}}^{**} \approx \frac{16\alpha_F^4 m_c}{81\pi^2} \approx \frac{1}{48} m_c \alpha_F^4, \quad (3.63)$$

$$E(0) - E_0(0) \approx -0.1088 \alpha_F^2 \hbar \omega_l. \quad (3.64)$$

Полярон как целое может перемещаться в кристалле под действием внешних сил. Подвижность поляронов μ в случае рассеяния на оптических фононах определяется выражением

$$\mu = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \frac{e}{m_{\text{pol}}^{**} \alpha_{\text{F}} \omega_l} \frac{g(z)(e^z - 1)}{\sqrt{z}}, \quad (3.65)$$

где $z = \hbar\omega_l / (k_{\text{B}}T)$. В случае высоких температур, т.е. при малых z , фигурирующая в (3.65) функция $g(z)$ стремится к единице, т.е. в этом случае $\mu \propto \sqrt{z}$. При низких температурах, когда $z \rightarrow \infty$, $g(z) \rightarrow \text{const} \cdot \sqrt{z}$. При этом подвижность обратно пропорциональна среднему числу заполнения \bar{n}_{phon} в фононной подсистеме.

В случае, когда рассеяние поляронов происходит на акустических фононах, подвижность дается формулой (Ю.Е. Перлин, 1950):

$$\mu_a = \frac{e}{m_{\text{pol}}^{**}} \frac{2}{3} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{l_a}{(k_{\text{B}}T/m^*)^{1/2}}, \quad (3.66)$$

где l_a – длина свободного пробега.

С.И. Пекар доказал важное соотношение (1:3) между энергией термической и оптической диссоциации полярона, т.е. для перевода электрона из поляронного в зонное состояние требуется фотон с энергией, втрое превышающей энергию связи полярона.

Вопросы для самопроверки к лекции 3

1. Чему равны типичные значения константы деформационного потенциала?
2. Для каких материалов константа деформационного потенциала является скалярной величиной?
3. При какой минимальной энергии электрона возможно испускание акустического фонона?
4. Для каких типов кристаллов характерны большие значения константы Фрелиха?
5. Каковы характерные энергии связи поляронов?
6. Может ли полярон как целое перемещаться по кристаллу?
7. Каково соотношение между энергиями термической и оптической ионизации полярона?

ЛЕКЦИЯ 4. ЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ

4.1. Метод сильной связи

В этой лекции мы дадим краткое описание основных методов расчета электронной зонной структуры кристаллов. Один из методов – *приближение почти свободных электронов* – уже рассматривался нами в первой части данного курса, разд. 2.6. Здесь же мы начнем с прямо противоположного приближения – *метода сильной связи* [9].

Вблизи каждого узла кристаллической решетки точный гамильтониан электронной системы заменяется атомным гамильтонианом H_{at} , собственные функции которого, удовлетворяющие уравнению Шрёдингера (УШ)

$$H_{\text{at}}\psi_n = E_n\psi_n. \quad (4.1)$$

локализованы в области, линейный размер которой мал по сравнению с постоянной решетки.

Для всей решетки гамильтониан можно представить в виде:

$$H = H_{\text{at}} + \delta V(\mathbf{r}). \quad (4.2)$$

Если предположить, что $\delta V(\mathbf{r})=0$ в тех областях решетки, где $\psi_n(\mathbf{r}) \neq 0$ (т.е. волновая функция не является исчезающе малой), то ψ_n удовлетворяет и УШ с гамильтонианом (4.2). В этом случае n -й уровень каждого атома ($E_n, \psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R})$) приводит к появлению в кристалле N -кратно вырожденного уровня. Правильные волновые функции нулевого приближения, удовлетворяющие теореме Блоха,

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r}), \quad (4.3)$$

запишем в виде:

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}). \quad (4.4)$$

Число функций (4.4) равно числу значений, которые может принимать волновой вектор \mathbf{k} в первой зоне Бриллюэна. Это число совпадает с числом узлов решетки N .

Функции (4.4) еще не являются решением задачи, так как им соответствуют бездисперсные зоны, для которых $E_n(\mathbf{k}) = E_n$. Очевидно, что необходимо также учесть наличие потенциала $\delta V(\mathbf{r})$. Предполагаем, что этот потенциал пренебрежимо мал в областях, где функции $\psi_n(\mathbf{r})$ не очень малы. Ищем решение УШ с гамильтонианом (4.2) в виде, обеспечивающем выполнение условия (4.3):

$$\Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}). \quad (4.5)$$

Представим $\varphi(\mathbf{r})$ в виде разложения по невозмущенным атомным функциям:

$$\varphi(\mathbf{r}) = \sum_n a_n\psi_n(\mathbf{r}). \quad (4.6)$$

Умножим обе части УШ

$$H\Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})=[H_{\text{at}}+\delta V(\mathbf{r})]\Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})=E(\mathbf{k})\Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (4.7)$$

на $\psi_m^*(\mathbf{r})$ и выполним интегрирование по $d\mathbf{r}$. Имея в виду соотношения

$$H=\sum_i|i\rangle H_i\langle i|, \quad \langle n|H=\sum_i\langle n|i\rangle H_i\langle i|=H_n\langle n|, \quad (4.8)$$

$$\int\psi_m^*(\mathbf{r})H_{\text{at}}\Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})d\mathbf{r}=\int(H_{\text{at}}\psi_m(\mathbf{r}))^*\Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})d\mathbf{r}=E_m\int\psi_m^*(\mathbf{r})\Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (4.9)$$

получим из (4.7) и (4.9):

$$[E(\mathbf{k})-E_m]\int\psi_m^*(\mathbf{r})\Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})d\mathbf{r}=\int\psi_m^*(\mathbf{r})\delta V(\mathbf{r})\Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (4.10)$$

Подставляя (4.5) и (4.4) в (4.10) и учитывая ортонормированность функций $\psi_n(\mathbf{r})$, получим:

$$\begin{aligned} [E(\mathbf{k})-E_m]\int\psi_m^*(\mathbf{r})\sum_{\mathbf{R}}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\sum_n a_n\psi_n(\mathbf{r}-\mathbf{R})d\mathbf{r}= \\ =\int\psi_m^*(\mathbf{r})\delta V(\mathbf{r})\sum_{\mathbf{R}} a_n\psi_n(\mathbf{r}-\mathbf{R})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (4.11)$$

Выписываем отдельно члены с $\mathbf{R}=0$ в (4.11). Имеем:

$$\begin{aligned} [E(\mathbf{k})-E_m]a_m=-[E(\mathbf{k})-E_m]\sum_n\left(\sum_{\mathbf{R}\neq 0}\psi_m^*(\mathbf{r})\psi_n(\mathbf{r}-\mathbf{R})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}d\mathbf{r}\right)a_n+ \\ +\sum_n a_n\int\psi_m^*(\mathbf{r})\delta V(\mathbf{r})\psi_n(\mathbf{r})d\mathbf{r}+\sum_n\left(\sum_{\mathbf{R}\neq 0}\psi_m^*(\mathbf{r})\delta V(\mathbf{r})\psi_n(\mathbf{r}-\mathbf{R})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}d\mathbf{r}\right)a_n. \end{aligned} \quad (4.12)$$

При сделанных предположениях интегралы перекрытия атомных волновых функций, локализованных на разных атомах,

$$\int\psi_m^*(\mathbf{r})\psi_n(\mathbf{r}-\mathbf{R})d\mathbf{r},$$

малы. Малы также и интегралы, включающие произведения $\delta V(\mathbf{r})\psi_n(\mathbf{r})$. В силу этого правая часть (4.13) тоже мала. Но тогда и произведение $[E(\mathbf{k})-E_m]a_m$ в левой части (4.13) оказывается малой величиной. Поэтому ясно, что заметную величину могут иметь такие коэффициенты a_m , которым соответствуют состояния с энергией, близкой к энергии состояния, поправка к которой вычисляется. Например, в случае, когда зона строится из состояний s -типа, можно учитывать лишь одно состояние. Задача при этом сводится к одному уравнению. В случае p -уровней получается задача с детерминантом 3×3 , d -уровней – 5×5 . В случае переходных металлов с внешней s -оболочкой и частично заполненной d -оболочкой требуется решать задачу с детерминантом 6×6 , так как необходимо включить в рассмотрение уровни и s - и d -типа.

Рассмотрим подробнее самый простой случай, когда зона строится на основе одного атомного уровня s -типа. Тогда в уравнении (4.12) остается всего один коэффициент a_s , который сокращается. Получим:

$$E(\mathbf{k}) = E_s - \frac{\int \delta V(\mathbf{r}) |\psi_s(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} + \sum_{\mathbf{R} \neq 0} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \int \psi_s^*(\mathbf{r}) \delta V(\mathbf{r}) \psi_s(\mathbf{r} - \mathbf{R}) d\mathbf{r}}{1 + \sum_{\mathbf{R} \neq 0} \int \psi_n^*(\mathbf{r}) \psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} d\mathbf{r}}. \quad (4.13)$$

Запишем (4.13) в более компактном виде:

$$E(\mathbf{k}) = E_s - \frac{\bar{V} + \sum_{\mathbf{R} \neq 0} V_I(\mathbf{R}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}}}{1 + \sum_{\mathbf{R} \neq 0} I(\mathbf{R}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}}}, \quad (4.14)$$

где

$$\begin{aligned} \bar{V} &= - \int \delta V(\mathbf{r}) |\psi_s(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}, \quad I(\mathbf{R}) = \int d\mathbf{r} \psi_s^*(\mathbf{r}) \psi_s(\mathbf{r} - \mathbf{R}), \\ V_I(\mathbf{R}) &= \int d\mathbf{r} \psi_s^*(\mathbf{r}) \delta V(\mathbf{r}) \psi_s(\mathbf{r} - \mathbf{R}). \end{aligned} \quad (4.15)$$

Рассмотрим случай кубического кристалла. Из соображений симметрии имеем:

$$\delta V(-\mathbf{r}) = \delta V(\mathbf{r}), \quad I(-\mathbf{R}) = I(\mathbf{R}), \quad V_I(-\mathbf{R}) = V_I(\mathbf{R}). \quad (4.16)$$

Поскольку каждая из величин, определенных формулами (4.16), уже включает условный малый параметр, мы можем пренебречь поправкой к единице в знаменателе (4.14). Ограничимся при суммировании по решетке учетом лишь ближайших соседей с координатами $\mathbf{R} = \mathbf{R}_{\text{cn}}$. В силу (4.16) все $V_I(\mathbf{R}_{\text{cn}})$ оказываются одинаковыми: $V_I(\mathbf{R}_{\text{cn}}) = V_I$. Тогда

$$E(\mathbf{k}) = E_s - \bar{V} - V_I \sum_{\mathbf{R}_{\text{cn}}} \cos \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{\text{cn}}. \quad (4.17)$$

Рассмотрим случай гранецентрированной кубической решетки. Координаты 12 ближайших соседей равны

$$\mathbf{R}_{\text{cn}} = \frac{a}{2}(\pm 1, \pm 1, 0), \quad \frac{a}{2}(\pm 1, 0, \pm 1), \quad \frac{a}{2}(0, \pm 1, \pm 1). \quad (4.18)$$

Им соответствуют 12 значений скалярного произведения векторов $\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z)$ и \mathbf{R}_{cn} . Эти скалярные произведения можно представить в компактной форме

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{\text{cn}} = \frac{a}{2}(\pm k_i \pm k_j), \quad i, j = x, y; \quad y, z; \quad z, x. \quad (4.19)$$

Используя (4.18), получим из (4.17):

$$E(\mathbf{k}) = E_s - \bar{V} - 4V_1 \left(\cos \frac{ak_x}{2} \cos \frac{ak_y}{2} + \cos \frac{ak_z}{2} \cos \frac{ak_y}{2} + \cos \frac{ak_x}{2} \cos \frac{ak_z}{2} \right), \quad (4.20)$$

где

$$V_1 = - \int \psi_s^*(\mathbf{r}) \delta V(\mathbf{r}) \psi_s(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\text{сн}}) d\mathbf{r}. \quad (4.21)$$

Ширина зоны, определяемая как разность максимального и минимального значений $E(\mathbf{k})$, как видно из формулы (4.20), пропорциональна интегралу перекрытия V_1 . При $ka \ll 1$ получим из (4.20):

$$E(\mathbf{k}) = E_s - \bar{V} - 12V_1 + \frac{4V_1 a^2}{8} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 + k_y^2 + k_x^2 + k_z^2),$$

т.е.

$$E(\mathbf{k}) = E_s - \bar{V} - 12V_1 + V_1 a^2 k^2. \quad (4.22)$$

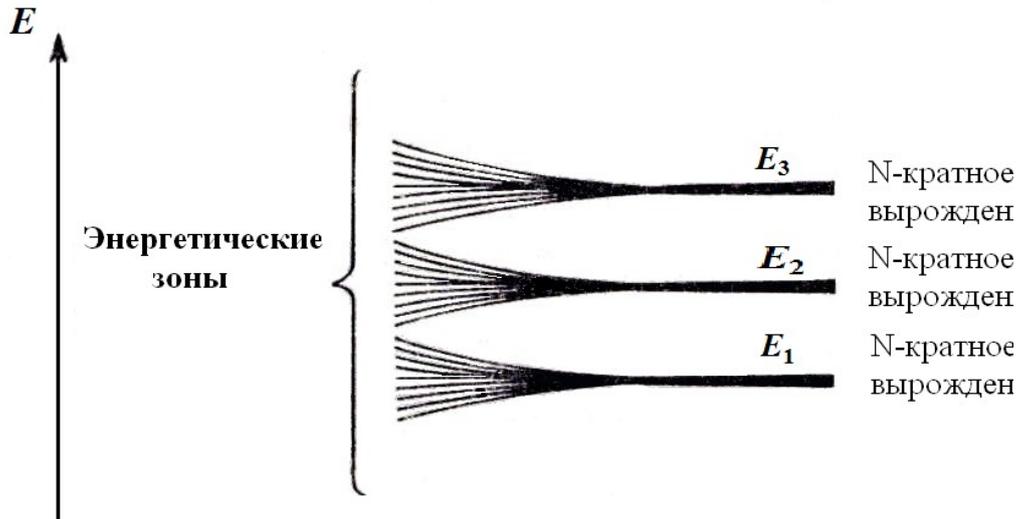


Рис. 4.1. Размытие дискретных атомных уровней в зоны при сближении атомов [5].

Эффективная масса электрона

$$m^* = \hbar^2 \left[\frac{\partial^2 E(k)}{\partial k^2} \right]^{-1} = \frac{\hbar^2}{2V_1 a^2}. \quad (4.23)$$

Таким образом, в приближении сильной связи эффективная масса растет с уменьшением интеграла перекрытия.

4.2. Функции Ванье

При рассмотрении многих задач физики твердого тела используется представление так называемых *функций Ванье* (G.H. Wannier), которые определяются следующим образом:

$$W_l(\mathbf{r}-\mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi_{l\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (4.24)$$

В свою очередь, блоховские волновые функции можно выразить в виде разложения по функциям Ванье:

$$\psi_{l\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} W_l(\mathbf{r}-\mathbf{R}). \quad (4.25)$$

Для того чтобы убедиться в этом, подставим (4.24) в (4.25). Получим:

$$\psi_{l\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}'} e^{-i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{R}} \psi_{l\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{k}'} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{R}} \psi_{l\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) = \psi_{l\mathbf{k}}(\mathbf{r}).$$

Докажем, что функции Ванье, относящиеся к разным узлам решетки, ортогональны:

$$\int W_l^*(\mathbf{r}) W_l(\mathbf{r}-\mathbf{R}) d\mathbf{r} = 0, \quad \mathbf{R} \neq 0. \quad (4.26)$$

В самом деле

$$\int W_l^*(\mathbf{r}) W_l(\mathbf{r}-\mathbf{R}) d\mathbf{r} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \int e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi_{l\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}) \psi_{l\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} = \delta_{0,\mathbf{R}}. \quad (4.27)$$

Отметим, что в отличие от функций Ванье атомные волновые функции, используемые в методе сильной связи, не ортогональны.

Докажем, что функции Ванье принимают максимальные по абсолютной величине значения в узлах решетки \mathbf{R} . Для простоты используем для функций Блоха приближенное выражение

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) u_0(\mathbf{r}).$$

Тогда имеем вместо (4.25):

$$W(\mathbf{r}-\mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{N}} u_0(\mathbf{r}) \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{R})}. \quad (4.28)$$

Рассмотрим случай одного измерения:

$$k = \frac{2\pi}{a} \frac{m}{N}, \quad -\frac{N}{2} \leq m \leq \frac{N}{2}, \quad N \gg 1,$$

$$\sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} = \sum_m e^{i \frac{2\pi m X}{Na}} \approx \int_{-N/2}^{N/2} dm e^{i \frac{2\pi m X}{Na}} = \frac{e^{i\pi X/a} - e^{-i\pi X/a}}{2i\pi X/(Na)} = \frac{\sin(\pi X/a)}{\pi X/(Na)}.$$

В результате имеем:

$$W(x-X) \approx N^{-1/2} u_0(x) \frac{\sin[\pi(x-X)/a]}{\pi(x-X)/a}. \quad (4.29)$$

В трехмерном случае мы получим произведение трех функций аналогичного вида.

Сформулируем, не приводя доказательства, *теорему Ванье*. Пусть $\Phi(\mathbf{r})$ является решением уравнения:

$$[E(-i\nabla) + H'(\mathbf{r})]\Phi(\mathbf{r}) = \lambda\Phi(\mathbf{r}), \quad (4.30)$$

где $E(\mathbf{k})$ – блоховская энергия, $H'(\mathbf{r})$ – возмущение периодического потенциала решетки, например, внешнее поле, поле дефекта, встроенное поле контактной структуры и т.п. Тогда волновая функция электрона имеет вид:

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} \Phi(\mathbf{R})W(\mathbf{r} - \mathbf{R}). \quad (4.31)$$

В случае плавно меняющегося возмущения имеем:

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} \Phi(\mathbf{R}) \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \approx \sum_{\mathbf{R}} \Phi(\mathbf{R}) \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{R})} u_0(\mathbf{r}) = \Phi(\mathbf{r})u_0(\mathbf{r}). \quad (4.32)$$

Значение теоремы Ванье состоит в том, что появляется возможность рассмотреть динамику электрона во внешних или встроенных полях с помощью уравнения, в которое не входит явно периодический потенциал решетки. Этот потенциал фактически учитывается в законе дисперсии $E(\mathbf{k})$.

4.3. Общие свойства волновых функций электронов в кристалле

Пока мы всюду использовали одноэлектронное приближение, хотя очевидно, что кристалл является многоэлектронной системой. Переход к одноэлектронному приближению происходит за счет выбора периодического потенциала $U(\mathbf{r})$ таким образом, чтобы в него включались многочастичные взаимодействия. Это достигается за счет выполнения процедуры самосогласования с помощью метода итераций.

С помощью рассмотренного выше приближения сильной связи можно успешно рассчитывать глубокие зоны, относящиеся к ионному остову. Для расчета более высоко расположенных валентных зон (термин «валентная зона» здесь применяется в более общем смысле, чем в физике полупроводников или диэлектриков), требуются более совершенные методы. Ниже будет приведен краткий обзор этих методов.

Мы уже знакомы с методом почти свободных электронов. При расчете валентных зон этот метод дает неудовлетворительные результаты в силу того, что потенциальная энергия, как мы сейчас убедимся, не мала по сравнению с кинетической энергией. Будем для грубой оценки рассматривать незранированный кулоновский потенциал

$$U(\mathbf{r}) = -\frac{ze^2}{r}, \quad (4.33)$$

где z – атомный номер. Тогда фурье-компонента потенциала дается следующим выражением

$$U_{\mathbf{k}} = -\frac{1}{\Omega_0} \left(\frac{4\pi ze^2}{k^2} \right) \approx 8\pi z \frac{e^2}{2a_B} \left(\frac{a_B^3}{\Omega_0} \right), \quad (4.34)$$

Поскольку множитель $e^2/2a_B = Ry \approx 13,6$ эВ, можно заключить, что для значительной части зоны Бриллюэна ($k < 1/a_B$) величина $U_{\mathbf{k}}$ составляет единицы эВ, что немало по сравнению с актуальной кинетической энергией электрона.

Сильно локализованные волновые функции глубоких состояний ионного остова быстро осциллируют в пространстве, что соответствует большой кинетической энергии, дающей в сумме с большой отрицательной потенциальной энергией полную энергию состояний остова. Потенциальные энергии у валентных электронов и электронов остова равны, но большей полной энергией обладают валентные электроны. Поэтому у них больше кинетическая энергия и, соответственно, еще быстрее осцилляции. Отмечаем волновые функции остова и валентных зон верхними индексами c и v . Для этих функций выполняется условие ортогональности:

$$\int d\mathbf{r} \psi_{\mathbf{k}}^c(\mathbf{r}) * \psi_{\mathbf{k}}^v(\mathbf{r}) = 0. \quad (4.35)$$

Вклад в интеграл в (4.35) фактически дает лишь внутренняя область атома в силу локализации волновых функций остова. Но тогда в этой области волновая функция валентного электрона должна включать такие осцилляции, чтобы быть ортогональной всем волновым функциям остова. Этого невозможно достичь в методе почти свободных электронов, где учитывается ограниченное число плоских волн.

4.4. Метод ячеек Вигнера-Зейтца

Этот метод включает решение УШ в пределах одной элементарной ячейки Вигнера-Зейтца и получение решения для кристалла с помощью теоремы Блоха:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}).$$

Условия непрерывности волновой функции и ее градиента на границе элементарной ячейки вводят в решение волновой вектор \mathbf{k} . Эти условия имеют вид:

$$\begin{aligned}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}+\mathbf{R}), \\ \mathbf{n}(\mathbf{r})\cdot\nabla\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= -e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\mathbf{n}(\mathbf{r}+\mathbf{R})\cdot\nabla\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}+\mathbf{R}),\end{aligned}\quad (4.36)$$

где точки \mathbf{r} и $\mathbf{r}+\mathbf{R}$ находятся на поверхности ячейки, \mathbf{n} – единичный вектор внешней нормали к ячейке. При этом

$$\mathbf{n}(\mathbf{r}+\mathbf{R}) = -\mathbf{n}(\mathbf{r}), \quad \nabla\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\nabla\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}+\mathbf{R}). \quad (4.37)$$

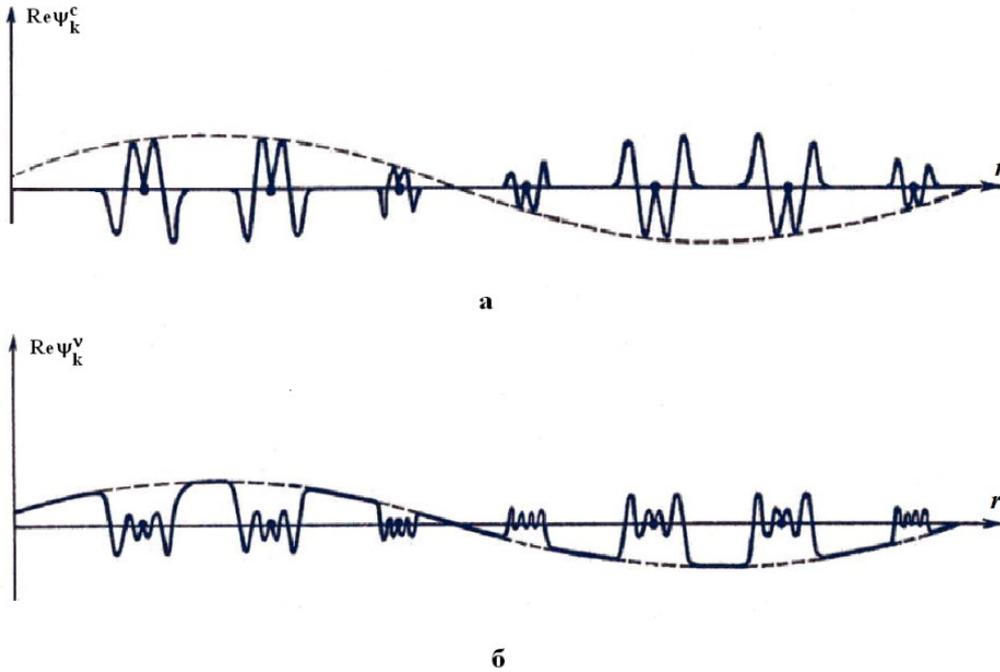


Рис. 4.2. Типичная пространственная зависимость волновых функций ионного остова (а) и валентных электронов (б) [1].

В методе ячеек Вигнера-Зейтца используется следующее приближение: в пределах элементарной ячейки вместо периодического потенциала $U(\mathbf{r})$ используется сферически симметричный потенциал отдельного иона $V(r)$. Решения УШ в этом случае можно представить в виде

$$\psi_{lm}(\mathbf{r}) = Y_{lm}(\theta, \varphi)\chi_l(r), \quad (4.38)$$

где $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ – сферические функции. Радиальные функции $\chi_l(r)$ являются решением уравнения

$$\chi_l''(r) + \frac{2}{r}\chi_l'(r) + \left\{ \frac{2m}{\hbar^2}[E - V(r)] - \frac{l(l+1)}{r^2} \right\} \chi_l(r) = 0. \quad (4.39)$$

При заданном потенциале $V(r)$ и фиксированном значении орбитального момента l существует только одно решение (4.39), которое обозначается как $\chi_{lE}(r)$. Общее решение УШ Шрёдингера для фиксированного значения энергии E запишем в виде

$$\psi(r, E) = \sum_{l,m} A_{lm} Y_{lm}(\theta, \varphi) \chi_{lE}(r), \quad (4.40)$$

где A_{lm} – произвольные коэффициенты. Для определения заданного числа коэффициентов A_{lm} требуется наложить граничные условия в таком же числе точек. В результате появляется зависящая от \mathbf{k} система линейных однородных уравнений для A_{lm} . Собственные значения E определителя этой системы и являются энергиями $E(\mathbf{k})$.

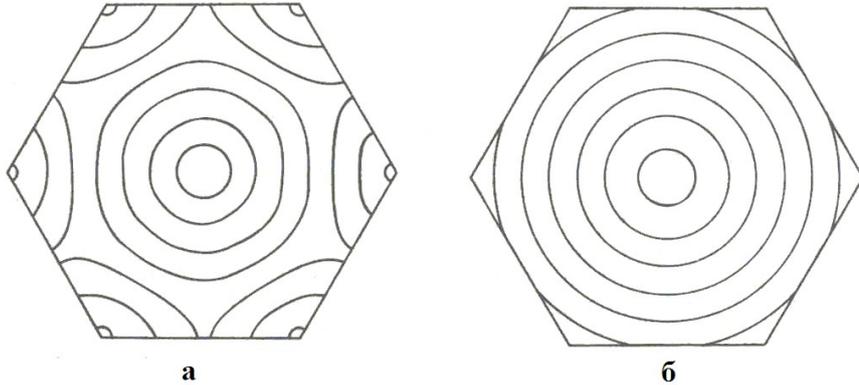


Рис. 4.3. Эквипотенциальные кривые для реального (а) и приближенного (б) потенциала внутри ячейки Вигнера-Зейтца [1].

Вигнером и Зейтцем был выполнен расчет наинизшего уровня в валентной зоне Na. В этом случае $\mathbf{k}=0$, и задача резко упрощается, так как в граничных условиях (4.36) пропадает экспоненциальный множитель. Для дальнейшего упрощения задачи элементарная ячейка была заменена сферой радиуса r_0 с тем же объемом. Поскольку граничные условия в этом случае оказываются сферически симметричными, то и решение будет сферически симметричным, т.е. в (4.40) сохраняются лишь члены с $l=0$ и $m=0$. Граничное условие теперь сводится к совсем простой форме

$$\chi'_0(r_0) = 0. \quad (4.41)$$

Задача, таким образом, сводится к решению уравнения (4.39) с граничным условием (4.41). В случае похожей задачи для атома волновая функция обращается в ноль на бесконечности. Волновая функция в методе ячеек Вигнера-Зейтца почти не отличается от атомной в области внутри атома, но превосходит по абсолютной величине атомную функцию в межузельной области.

Сложность метода ячеек (если не принимать во внимание его простейший вариант, описанный выше) обусловлена необходимостью использования граничных условий на поверхности ячейки Вигнера-Зейтца, представляющей собой многогранник сложной формы. Недостатком метода является использование нефизического потенциала, производная которого испытывает разрыв на границе ячейки. Для того чтобы обойти эти проблемы, вводится так называемый *muffin-tin* (МТ) потенциал,

который совпадает со сферически симметричным потенциалом иона внутри сферы с радиусом r_0 , меньшим размера ячейки, а в оставшейся области ячейки потенциал обращается в нуль:

$$U(\mathbf{r}) = \begin{cases} V(|\mathbf{r} - \mathbf{R}|) & \text{при } |\mathbf{r} - \mathbf{R}| < r_0, \\ V(r_0) = 0 & \text{при } |\mathbf{r} - \mathbf{R}| > r_0. \end{cases} \quad (4.42)$$

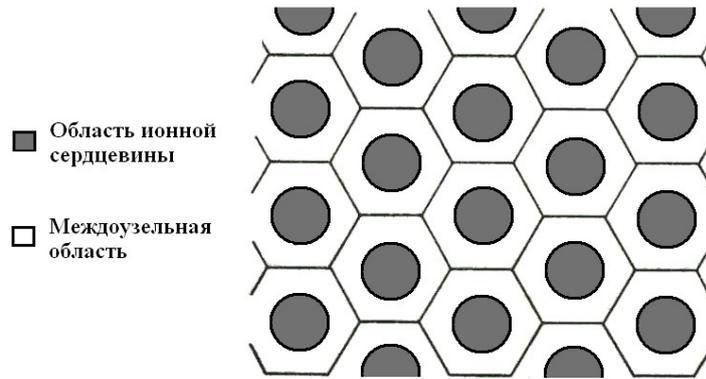


Рис. 4.4. МТ потенциал в атомной плоскости решетки.

4.5. Метод присоединенных плоских волн

Рассмотрим далее *метод присоединенных плоских волн* (Дж. Слэтер, 1937). Определим следующим образом присоединенную плоскую волну (ППВ) $\phi_{\mathbf{k},E}$.

1) В пределах атомной области вокруг каждого узла решетки \mathbf{R} ППВ удовлетворяют УШ для атома:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \phi_{\mathbf{k},E} + V(|\mathbf{r} - \mathbf{R}|) \phi_{\mathbf{k},E} = E \phi_{\mathbf{k},E}, \quad |\mathbf{r} - \mathbf{R}| < r_0. \quad (4.43)$$

2) В области между атомами $\phi_{\mathbf{k},E} = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$, но отсутствует связь между E и \mathbf{k} , например, $E = \hbar^2 k^2 / 2m$. ППВ могут быть определены для произвольной энергии и произвольного волнового вектора. Отдельные ППВ не являются решениями УШ с заданной энергией в области между узлами.

3) ППВ непрерывны на границах между атомными областями и областями междоузлий. Вектор \mathbf{k} фигурирует в решении исключительно за счет граничных условий.

Представим решение УШ для кристалла в виде линейной комбинации ППВ, соответствующих одной и той же энергии:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}} c_{\mathbf{g}} \phi_{\mathbf{k}+\mathbf{g}}(\mathbf{r}), \quad (4.44)$$

где суммирование производится по векторам обратной решетки \mathbf{g} . Фактически для получения хорошей аппроксимации точного решения УШ

достаточно использовать ~ 100 ППВ. Поскольку производная ППВ имеет разрыв на границе между атомной и междоузельной областями, предпочтительнее вместо решения УШ минимизировать функционал

$$E[\psi] = \frac{\int \left(\frac{\hbar^2}{2m} |\nabla \psi(\mathbf{r})|^2 + U(\mathbf{r}) |\psi(\mathbf{r})|^2 \right) d\mathbf{r}}{\int |\psi(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}}, \quad (4.45)$$

с пробными функциями (4.44). При минимизации функционала получаем равенства $\partial E / \partial c_g = 0$, которые приводят к системе линейных однородных уравнений для коэффициентов c_g . Корни определителя этой системы и дают искомые энергии $E(\mathbf{k})$.

4.6. Метод гриновских функций Корринги, Кона и Ростокера

Еще один метод расчета электронной зонной структуры кристаллов разработали Я. Корринга (1947), нобелевский лауреат В. Кон и Н. Ростокер (1954). Метод *гриновских функций Корринги, Кона и Ростокера* (ККР) основан на интегральной форме УШ:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' G_{E(\mathbf{k})}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') U(\mathbf{r}') \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}'), \quad (4.46)$$

где

$$G_E(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{2m}{\hbar^2} \frac{e^{iK|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{4\pi|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}, \quad K = \begin{cases} \sqrt{2mE}/\hbar, & E > 0, \\ i\sqrt{-2mE}/\hbar, & E < 0. \end{cases} \quad (4.47)$$

Гриновская функция (4.47) удовлетворяет уравнению:

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} \nabla'^2 + E \right) G_{\mathbf{k},E}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (4.48)$$

Подставляя в правую часть (4.46) выражение для МТ потенциала (4.42) и выполняя замену переменных $\mathbf{r}'' = \mathbf{r}' - \mathbf{R}$, получим:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}'' G_{E(\mathbf{k})}(\mathbf{r} - \mathbf{r}'' - \mathbf{R}) V(\mathbf{r}'') \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}'' + \mathbf{R}). \quad (4.49)$$

Заменяя \mathbf{r}'' на \mathbf{r}' и используя теорему Блоха, представим (4.49) в виде

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' G_{\mathbf{k},E(\mathbf{k})}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') V(\mathbf{r}') \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}'), \quad (4.50)$$

где

$$G_{\mathbf{k},E}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \sum_{\mathbf{R}} G_E(\mathbf{r} - \mathbf{r}' - \mathbf{R}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}}. \quad (4.51)$$

Функция $G_{\mathbf{k},E}$ включает всю зависимость от волнового вектора \mathbf{k} и от геометрии решетки. Интегрирование в (4.50) выполняется в пределах элементарной ячейки.

Интегральное уравнение (4.46) может быть получено путем вариации функционала:

$$\Lambda = N \int \psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{4\pi} \iint \psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) G_{\mathbf{k},E}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') V(\mathbf{r}') \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}'. \quad (4.52)$$

Выбираются волновые функции в виде (4.39). Тогда функционал (4.52) окажется квадратичной функцией коэффициентов A_{lm} :

$$\Lambda = \sum_{lm;l'm'} A_{lm;l'm'} C_{lm} C_{l'm'}. \quad (4.53)$$

Условие стационарности Λ приводит к системе линейных однородных уравнений, определитель которой $|A_{lm;l'm'}|$ должен обращаться в нуль. Корни детерминанта определяют различные ветви функции $E(\mathbf{k})$. Электронные энергетические зоны, полученные методом ККР, сходны с зонами, рассчитанными с помощью метода почти свободных электронов.

4.7. Метод ортогонализированных плоских волн

Для расчета электронной зонной структуры используется также метод ортогонализированных плоских волн (ОПВ, В.К. Хёрринг, 1940). В методе ОПВ волновые функции включают быстрые осцилляции во внутриатомной области и поведение типа плоских волн в областях между атомами. Метод ОПВ не нуждается в использовании МТ потенциала. Определим ОПВ следующим образом:

$$\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + \sum_c b_c \psi_{\mathbf{k}}^c(\mathbf{r}), \quad (4.54)$$

где суммирование происходит по всем уровням остова. Предполагается, что волновые функции остова $\psi_{\mathbf{k}}^c(\mathbf{r})$ известны, например, это могут быть функции, полученные с помощью метода сильной связи. Коэффициенты b_c находятся из условий ортогональности функций $\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ и каждой из функций остова:

$$\int d\mathbf{r} \psi_{\mathbf{k}}^{c*}(\mathbf{r}) \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = 0. \quad (4.55)$$

Из (4.54) и (4.55) получим:

$$b_c = - \int d\mathbf{r} \psi_{\mathbf{k}}^{c*}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}. \quad (4.56)$$

Поскольку как плоская волна, так и волновые функции состояний остова подчиняются теореме Блоха, ей также удовлетворяет и ОПВ $\phi_{\mathbf{k}}$.

Поэтому, как и в случае ППВ, решение УШ для кристалла можно представить в виде

$$\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}} c_{\mathbf{g}} \phi_{\mathbf{k}+\mathbf{g}}(\mathbf{r}). \quad (4.57)$$

Как и в методе ППВ, коэффициенты в правой части (4.57) и энергии $E(\mathbf{k})$ находятся при подстановке (4.58) в функционал (4.45) и приравнении нулю производных получающегося выражения по коэффициентам $c_{\mathbf{g}}$.

Периодический потенциал $U(\mathbf{r})$ входит в получающуюся задачу на собственные значения только через матричные элементы на ОПВ:

$$\int \phi_{\mathbf{k}+\mathbf{g}}^*(\mathbf{r}) U(\mathbf{r}) \phi_{\mathbf{k}+\mathbf{g}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (4.58)$$

Эффективность метода ОПВ обусловлена тем, что матричные элементы потенциала, построенные на ОПВ, малы, тогда как матричные элементы того же потенциала, построенные на плоских волнах велики. Поэтому сходимость метода ОПВ очень хорошая.

4.8. \mathbf{k} -р-теория возмущений. Эффективная масса

В большинстве актуальных случаев при рассмотрении оптических спектров и при исследовании кинетики свободных носителей заряда в полупроводниках не требуется знание энергетического спектра во всей зоне Бриллюэна. Практически всегда число свободных носителей заряда – электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне – мало по сравнению с числом атомов решетки. Поэтому при достаточно широкой запрещенной зоне электроны и дырки в отсутствие внешних полей находятся в районе экстремумов соответствующих зон. Положение точек экстремумов \mathbf{k}_0 определяется уравнением

$$\partial E_n(\mathbf{K}) / \partial K_\alpha \Big|_{\mathbf{K}=\mathbf{k}_0} = 0. \quad (4.59)$$

Пусть $\mathbf{k} = \mathbf{K} - \mathbf{k}_0$, причем $|\mathbf{k}| \ll \pi/a$, где a – постоянная решетки. Расчет энергетического зонного спектра вблизи \mathbf{k}_0 выполняется с помощью \mathbf{k} -р – теории возмущений. Введем волновые функции Кона-Латтинджера:

$$\varphi_{n\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \psi_{n\mathbf{k}_0} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \quad (4.60)$$

где $\psi_{n\mathbf{k}_0}$ – блоховская функция в точке экстремума \mathbf{k}_0 :

$$\psi_{n\mathbf{k}_0}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}_0\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}_0}(\mathbf{r}), \quad (4.61)$$

которая представляет собой собственную функцию оператора

$$H_0 = \left(p^2 / 2m \right) + V(\mathbf{r}), \quad (4.62)$$

соответствующую собственной энергии $E_n(\mathbf{k}_0)$. Функции Кона-Латтинджера $\varphi_{n\mathbf{k}}$ нормированы на объем кристалла $\Omega = N\Omega_0$, а блоховские амплитуды $u_{n\mathbf{k}_0}$ – на объем элементарной ячейки Ω_0 :

$$\frac{1}{\Omega_0} \int_{\Omega_0} u_{n\mathbf{k}_0}^* u_{n\mathbf{k}_0} d\mathbf{r} = 1. \quad (4.63)$$

Функции $\varphi_{n\mathbf{k}}$ удовлетворяют условию ортогональности:

$$\langle \varphi_{n'\mathbf{k}'} | \varphi_{n\mathbf{k}} \rangle = \delta_{nn'} \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}. \quad (4.64)$$

Для доказательства соотношения (4.64) выполним трансляцию на вектор решетки \mathbf{R} . Тогда скалярное произведение $\langle \varphi_{n'\mathbf{k}'} | \varphi_{n\mathbf{k}} \rangle$ не должно измениться и, в то же время, умножается на величину $\exp[i\mathbf{R} \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{k}')] = 1$, не равную единице при $\mathbf{k} \neq \mathbf{k}'$, что и доказывает ортогональность по \mathbf{k} . Ортогональность по n вытекает из ортогональности блоховских амплитуд $u_{n\mathbf{k}_0}$.

Разложим волновую функцию $\psi_{n\mathbf{k}}$ ряд по функциям Кона-Латтинджера $\varphi_{n\mathbf{k}}$:

$$\psi_{n\mathbf{k}} = \sum_{n'} c_{n'} \varphi_{n'\mathbf{k}}. \quad (4.65)$$

Подставим (4.65) в УШ

$$(H_0 - E)\psi_{n\mathbf{k}} = 0. \quad (4.66)$$

Умножая слева обе части (4.66) на $\varphi_{n\mathbf{k}}^*$ и интегрируя по $d\mathbf{r}$, приходим к системе уравнений

$$\sum_{n'} \left\{ \left(E_n(\mathbf{k}_0) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E \right) + \frac{\hbar \mathbf{k} \cdot \mathbf{p}_{nn'}}{m} \right\} c_{n'} = 0, \quad (4.67)$$

где $\mathbf{p}_{nn'}$ – межзонные матричные элементы оператора импульса \mathbf{p} , вычисленные на функциях (4.61) $\psi_{n\mathbf{k}_0}$,

$$\mathbf{p}_{nn'} \equiv \mathbf{p}_{n\mathbf{k}_0 n'\mathbf{k}_0} = \frac{1}{V} \int \psi_{n\mathbf{k}_0}^* \mathbf{p} \psi_{n'\mathbf{k}_0} d\mathbf{r}. \quad (4.68)$$

При выводе (4.68) использовано соотношение

$$H_0(\mathbf{p}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} H_0(\mathbf{p} + \hbar \mathbf{k}). \quad (4.69)$$

В случае малых \mathbf{k} в качестве возмущения в уравнении (4.68) могут рассматриваться члены

$$H_1 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad H_2 = \frac{\hbar \mathbf{k} \cdot \mathbf{p}}{m}. \quad (4.70)$$

Для того чтобы устранить межзонные матричные элементы, которые имеются у оператора H_2 , следует произвести диагонализацию гамильтониана с помощью метода S -преобразования:

$$\tilde{H} = e^{-S} H e^S = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \{H, S\}^{(n)}, \quad (4.71)$$

где $\{H, S\}^{(n)}$ – коммутатор n -й степени:

$$\{H, S\}^{(0)} = H, \quad \{H, S\}^{(1)} = \{H, S\}, \quad \{H, S\}^{(2)} = \{\{H, S\}, S\}, \dots \quad (4.72)$$

Представим исходный гамильтониан H в виде $H = H^0 + H_2$, где $H^0 = H_0 + H_1$ и H_2 являются соответственно диагональной и недиагональной частями гамильтониана H .

Оператор S запишем в виде ряда

$$S = S_1 + S_2 + S_3 + \dots, \quad (4.73)$$

где S_n – оператор, имеющий n -й порядок по полному возмущению $H' = H_1 + H_2$. Имея в виду, что

$$\{H_0 S\}_{ml} = (E_m^0 - E_l^0) S_{ml}, \quad (4.74)$$

получим для матричных элементов операторов S_n :

$$S_{1ml} = -\frac{H'_{ml}}{E_m^0 - E_l^0}, \quad (4.75)$$

$$S_{2ml} = \sum_{m'} \frac{H'_{mm'} H'_{m'l}}{(E_m^0 - E_l^0)(E_{m'}^0 - E_l^0)} - \sum_{l'} \frac{H'_{ml'} H'_{l'l}}{(E_m^0 - E_l^0)(E_m^0 - E_{l'}^0)}.$$

Теперь мы можем записать выражение для матричных элементов преобразованного гамильтониана \tilde{H} . Имеем с точностью до членов второго порядка включительно:

$$\tilde{H}_{mm'} = E_m^0 \delta_{mm'} + H'_{mm'} - \frac{1}{2} \sum_s \left(\frac{1}{E_s^0 - E_m^0} - \frac{1}{E_s^0 - E_{m'}^0} \right) H'_{ms} H'_{sm'}. \quad (4.76)$$

Формулы (4.75) и (4.76) выведены для случая, когда в рассматриваемой системе имеются вырожденные состояния либо группы состояний с близкими энергиями. Таким состояниям соответствуют индексы, обозначаемые одной буквой (например, $m, m', m'' \dots$ или $l, l', l'' \dots$). Более отдаленным состояниям соответствуют индексы, обозначаемые другой буквой. Идея метода состоит в том, чтобы приближенно исключить эти отдаленные состояния с помощью S -

преобразования, с тем чтобы решить задачу для выделенной группы состояний в некотором смысле точно.

Используя (4.71)–(4.76), имеем с точностью до членов второго порядка по \mathbf{k} :

$$\sum_{n'} \left\{ \left(E_n(\mathbf{k}_0) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E \right) + \frac{\hbar \mathbf{k} \cdot \mathbf{p}_{nk_0 n' k_0}}{m} + \frac{\hbar^2}{m^2} \sum_{\alpha, \beta} \sum_{s \neq n} k_\alpha k_\beta \frac{P_{nk_0 s k_0}^\alpha P_{s k_0 n' k_0}^\beta}{E_n(\mathbf{k}_0) - E_s(\mathbf{k}_0)} \right\} c_{n'} = 0. \quad (4.77)$$

В случае, когда n -я зона не вырождена, из формулы (4.77) следует, что энергия во втором приближении по \mathbf{k} дается выражением

$$E_n(\mathbf{k}_0 + \mathbf{k}) = E_n(\mathbf{k}_0) + \frac{\hbar}{m} \sum_{\alpha} k_\alpha P_{nk_0, nk_0}^\alpha + \sum_{\alpha, \beta} \frac{\hbar^2}{2m_{\alpha\beta}} k_\alpha k_\beta, \quad (4.78)$$

где компоненты тензора обратной эффективной массы имеют вид:

$$\frac{1}{m_{\alpha\beta}} = \frac{1}{m} \delta_{\alpha\beta} + \frac{1}{m^2} \sum_{n' \neq n} \frac{P_{nk_0 n' k_0}^\alpha P_{n' k_0 nk_0}^\beta + P_{nk_0 n' k_0}^\beta P_{n' k_0 nk_0}^\alpha}{E_n(\mathbf{k}_0) - E_{n'}(\mathbf{k}_0)}. \quad (4.79)$$

Как следует из (4.79), компоненты тензора обратной эффективной массы связаны с такими параметрами зонной структуры, как энергетические зазоры между зонами и межзонные матричные элементы оператора импульса в точке \mathbf{k}_0 . Блоховские амплитуды в первом порядке по \mathbf{k} равны

$$u_{nk_0 + \mathbf{k}} = u_{nk_0} + \frac{\hbar}{m} \sum_{\alpha, s \neq n} k_\alpha \frac{P_{s k_0 nk_0}^\alpha}{E_n(\mathbf{k}_0) - E_s(\mathbf{k}_0)} u_{s k_0}. \quad (4.80)$$

В ряде полупроводниковых материалов (элементы 4-й группы, соединения A_3B_5) дно зоны проводимости образовано функциями s -типа, а потолок валентной зоны – функциями p -типа. Потолок валентной зоны включает зоны тяжелых и легких дырок, которые вырождены в точке Γ зоны Бриллюэна (т.е. при $\mathbf{k}=0$). Ниже по энергиям располагается зона, отщепленная спин-орбитальным взаимодействием. Энергетический зазор между зонами легких и тяжелых дырок и этой зоной составляет при $\mathbf{k}=0$

$$\Delta_{\text{so}} = \frac{3\hbar i}{4m^2 c^2} \langle X | [\nabla U \times \mathbf{p}]_x | Y \rangle. \quad (4.81)$$

Эта величина обычно рассматривается в качестве параметра теории и находится из сравнения результатов теории с экспериментальными данными. Еще одним параметром теории является величина

$$P = -i \frac{\hbar}{m} \langle S | p_z | Z \rangle. \quad (4.82)$$

В формуле (4.81) c обозначает скорость света, $U \equiv U(\mathbf{r})$ – периодический потенциал решетки, $|S\rangle$, $|X\rangle$, $|Y\rangle$, $|Z\rangle$ – волновые функции, которые преобразуются при операциях точечной группы симметрии в точке Γ , как скаляр и компоненты вектора. Часто вводится еще параметр, имеющий размерность энергии,

$$E_p = \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right) P^2. \quad (4.83)$$

Для всех соединений типа A_3B_5 этот параметр равен приблизительно 20 эВ. В рамках теории Кейна (Е.О. Кане, 1957) можно вывести соотношение

$$E_p = 3 \left(\frac{m}{m_c} - 1 \right) \left(\frac{2}{E_g} + \frac{1}{E_g + \Delta_{SO}} \right)^{-1}, \quad (4.84)$$

где E_g – ширина запрещенной зоны в точке Γ . Для эффективных масс электронов в нижней зоне проводимости m_c , легких дырок m_l , тяжелых дырок m_h и дырок в зоне, отщепленной спин-орбитальным взаимодействием, теория Кейна приводит к следующим выражениям

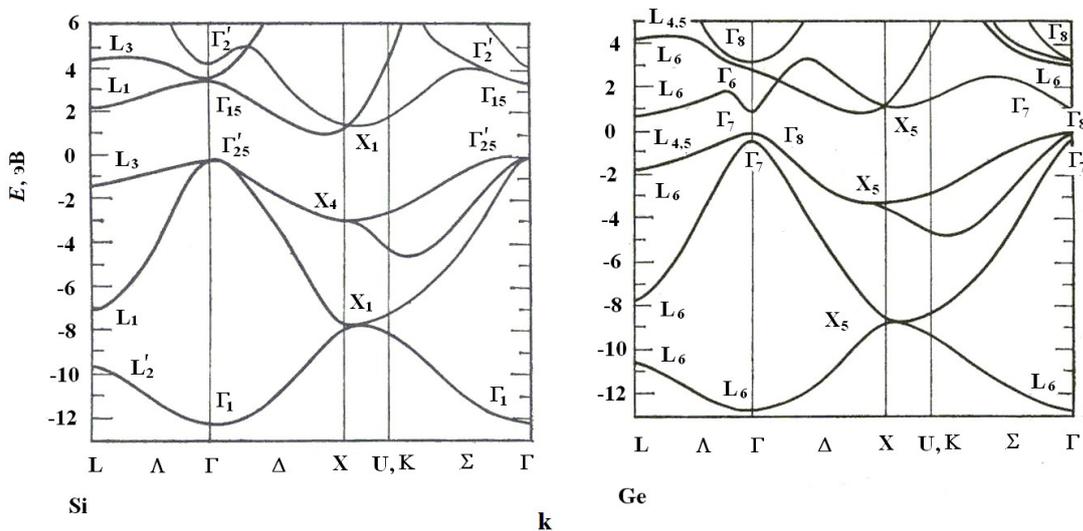


Рис. 4.5. Зонная структура Si и Ge.

$$m_l \approx m_c \approx m \left[1 + \frac{E_p}{3} \left(\frac{2}{E_g} + \frac{1}{E_g + \Delta_{SO}} \right) \right] \approx$$

$$\approx m \frac{E_g}{E_p}, \text{ для } \Delta_{SO} \ll E_g \ll E_p, \quad (4.85)$$

$$m_h \approx m \left[\frac{2E_p}{3E_g} - 1 \right]^{-1} \approx \frac{3E_g}{2E_p}, \quad (4.86)$$

$$m_{SO} \approx m \left[\frac{E_p}{3(E_g + \Delta_{SO})} \right]^{-1} \approx \frac{3}{E_p} (E_g + \Delta_{SO}). \quad (4.87)$$

Типичные зонные спектры полупроводников IV группы, соединений A_{III}B_V и A_{II}B_{VI} приведены на рис. 4.5 и 4.6.

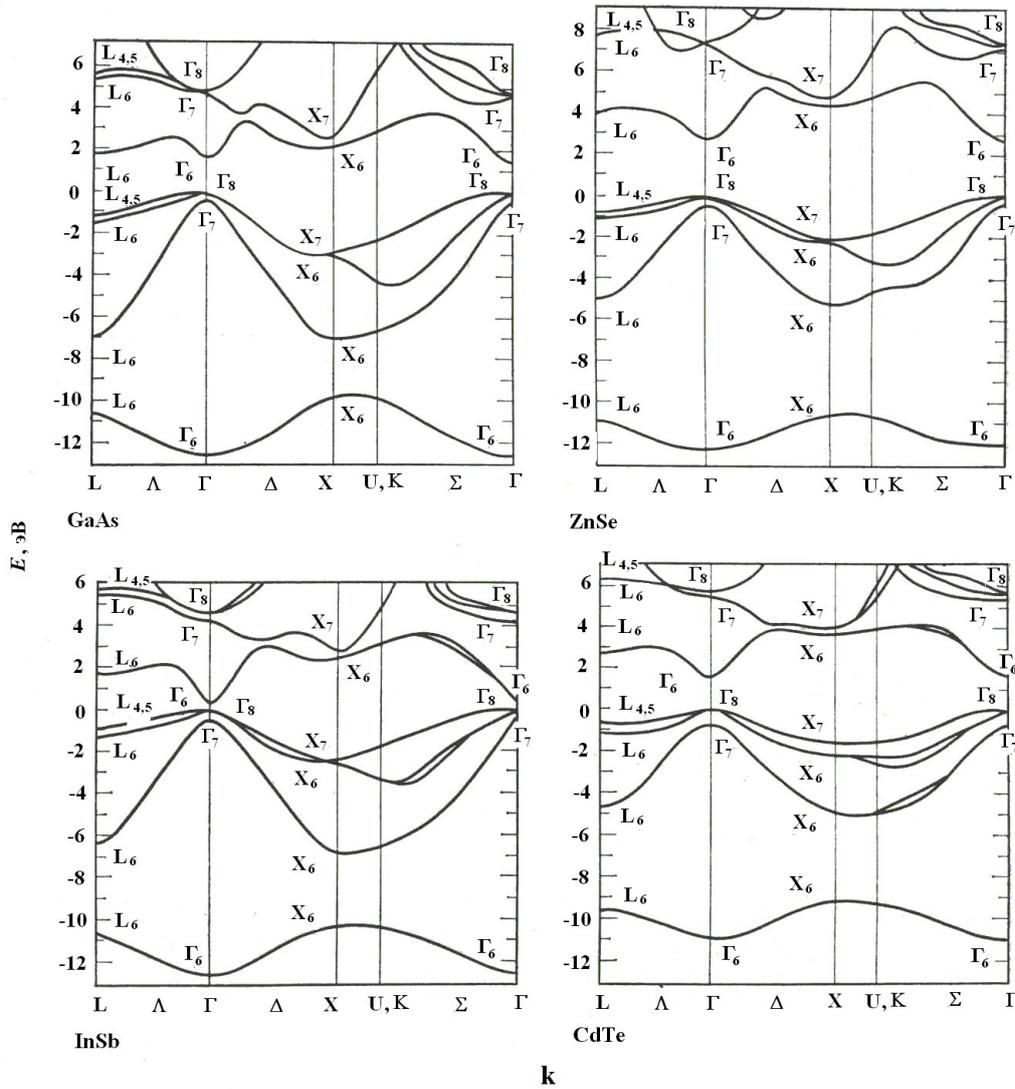


Рис. 4.6. Зонная структура GaAs, ZnSe, InSb и CdTe.

4.9. Экситоны

Рассмотрим возбужденное состояние неметаллического кристалла, в котором один из атомов находится в возбужденном электронном состоянии, а остальные атомы – в основном состоянии [9]. Такое возбужденное состояние кристалла называется экситоном Френкеля. В силу перекрывания волновых функций валентных электронов соседних атомов возбуждение может передаваться соседним атомам, что соответствует движению экситона Френкеля по узлам кристаллической решетки. Такой экситон является квазичастицей, соответствующей возбуждению всего кристалла.

Существует и другой подход к задаче о возбуждении электронной системы кристалла. Пусть имеется диэлектрик или полупроводник с полностью заполненной валентной зоной и пустой зоной проводимости. Для возбуждения такого кристалла требуется перевести один из электронов из валентной зоны в зону проводимости. При этом нужно затратить энергию $E \geq E_g$. Пусть состояние, куда попал электрон, возбужденный из валентной зоны, является суперпозицией определенного числа состояний зоны проводимости, образующих локализованный волновой пакет. Аналогичным волновым пакетом является и исходное состояние электрона в валентной зоне. В этом случае возникает поправка к энергии возбуждения, обусловленная кулоновским взаимодействием электрона в зоне проводимости с появившейся на его месте дыркой в валентной зоне. Если иметь в виду теорему Ванье, то мы получаем задачу об атоме водорода, где вместо атомного электрона присутствует зонный электрон с эффективной массой m_c , вместо протона – дырка с эффективной массой m_v , вместо приведенной массы атома водорода – приведенная масса электрона и дырки

$$m_r = (m_c^{-1} + m_v^{-1})^{-1}, \quad (4.88)$$

а квадрат заряда заменяется на e^2/ϵ , где ϵ – диэлектрическая проницаемость. Энергия связи и боровский радиус экситона имеют вид:

$$Ry_\epsilon = \frac{m_r e^4}{2\hbar^2 \epsilon^2} = \frac{m_r}{m\epsilon^2} Ry, \quad (4.89)$$

$$a_\epsilon = \frac{\hbar^2 \epsilon}{m_r e^2} = \frac{\epsilon m}{m_r} a_B. \quad (4.90)$$

Согласно (4.89), эффективная постоянная Ридберга Ry_ϵ (энергия связи экситона) в $m_r/(m\epsilon^2)$ раз меньше обычной постоянной Ридберга ($Ry \approx 13,6$ эВ), а радиус водородоподобного состояния экситона a_ϵ согласно (4.90) в $\epsilon m/m_r$ раз больше обычного боровского радиуса ($a_B \approx 0,529$ Å).

Возбуждение такого типа называется *экситоном Ванье-Мотта*. Типичные значения энергии связи для них составляют от десятков до сотен мэВ, а значения боровского радиуса находятся в диапазоне 20-100 Å, что намного больше постоянной решетки.

В следующих лекциях экситоны будут фигурировать при обсуждении оптических свойств кристаллов и наноструктур.

Вопросы для самопроверки к лекции 4

1. Как ведут себя эффективная масса электрона и ширина разрешенной зоны в приближении сильной связи с уменьшением интеграла перекрытия?
2. В чем состоит существенное отличие функций Ванье от атомных волновых функций?
3. В чем состоит значение теоремы Ванье?
4. Какое количество присоединенных плоских волн достаточно использовать для получения хорошей аппроксимации точного решения уравнения Шрёдингера?
5. Какие волновые функции должны быть заранее известны для расчета электронной зонной структуры методом ортогонализированных плоских волн?
6. Для какой области зоны Бриллюэна справедливы результаты расчета электронной зонной структуры с помощью **k·p**-теории возмущений?
7. Каковы типичные значения энергии связи и боровского радиуса экситона Ванье-Мотта?

ЛЕКЦИЯ 5. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Ряд оптических свойств кристаллов уже обсуждался ранее в рамках этого лекционного курса (см. разд. 1.3, 1.4, а также разд. 3.4 первой части курса). Данная лекция посвящена ряду других аспектов физики оптических процессов в твердых телах [9].

5.1. Многофононное решеточное поглощение в неметаллических кристаллах

При достаточно сильной связи фотонов с поперечными оптическими фононами – этот случай реализуется в ионных кристаллах – проявляются поляритонные эффекты, рассмотренные в разд. 1.4, а также эффект остаточных лучей, связанный с особенностями закона дисперсии решеточной диэлектрической проницаемости (разд. 1.3). Однако в материалах с меньшей степенью ионности оптические колебания характеризуются дипольными моментами, настолько малыми, что поляритонные эффекты не возникают. В этом случае при прохождении инфракрасного (ИК) излучения сквозь тонкие пленки можно наблюдать

спектры однофононного поглощения. Легко показать, что волновые числа ИК фотонов q на несколько порядков меньше линейных размеров зоны Бриллюэна. Это означает, что в \mathbf{q} -пространстве оптические переходы между колебательными состояниями практически вертикальны (рис. 5.1). В поглощении фотона $\hbar\omega$ может также принимать участие несколько фононов. Так, в частности, фотон может поглощаться за счет процесса, в котором появляется оптический фонон и уничтожается акустический фонон (см. рис. 5.2)

$$\hbar\omega = \hbar\nu_{\text{опт}} - \hbar\nu_{\text{ас}}. \quad (5.1)$$

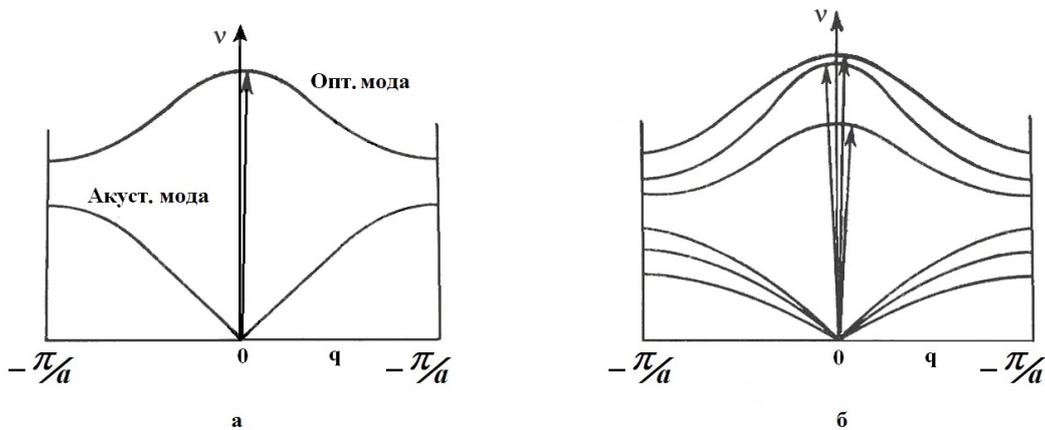


Рис. 5.1. Поглощение ИК света на оптических колебаниях решетки: *a* – одномерная модель, *б* – трехмерная модель [5].

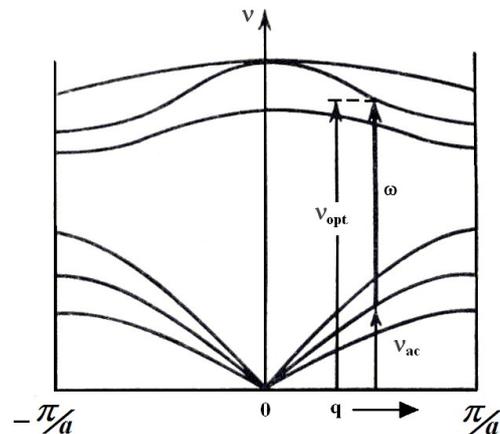


Рис. 5.2. Двухфононное поглощение света [5].

Закон сохранения импульса в этом случае запишем в виде

$$\hbar\mathbf{q}_{\text{опт}} = \hbar\mathbf{q}_{\text{ас}}. \quad (5.2)$$

Анализ спектров многофононного решеточного поглощения во многих случаях требует использования достаточно сложного аппарата теории групп.

5.2. Поглощение света в области фундаментальной полосы в неметаллических кристаллах

Одноэлектронный гамильтониан кристалла в присутствии электромагнитного поля запишем в виде

$$H = \frac{\tilde{p}^2}{2m} + U(\mathbf{r}), \quad (5.3)$$

где $U(\mathbf{r})$ – периодический потенциал решетки,

$$\tilde{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla - \frac{e}{c}\mathbf{A}(\mathbf{r}), \quad (5.4)$$

$\mathbf{A}(\mathbf{r})$ – вектор-потенциал электромагнитного поля

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \text{Re} \left[A_0 \mathbf{e}_{\mathbf{k}} e^{-i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})} \right], \quad (5.5)$$

где $\mathbf{e}_{\mathbf{k}}$ – единичный вектор поляризации электромагнитной волны. Длина волнового вектора фотона \mathbf{k} для излучения ультрафиолетового, оптического и ИК диапазонов значительно меньше актуальных длин волновых векторов электронов и дырок. Далее будем поэтому считать, что $\mathbf{k} = 0$. Отметим, однако, что имеется ряд эффектов, связанных как раз с конечностью импульса фотона, в частности, эффект увлечения электронов фотонами.

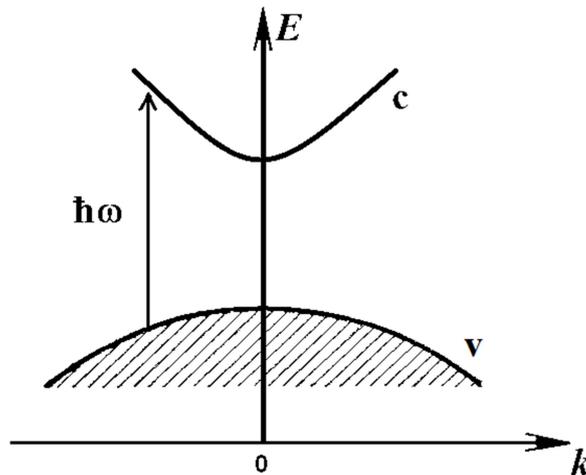


Рис. 5.3. Прямые межзонные оптические переходы.

Подставляя (5.3) в (5.2) запишем гамильтониан в виде

$$H = H_0 + H_1 + H_2, \quad (5.6)$$

где

$$H_0 = p^2 / 2m + U(\mathbf{r}) \quad (5.7)$$

– гамильтониан электронной системы в отсутствие поля. При $\mathbf{k}=0$ оператор импульса $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$ и вектор-потенциал \mathbf{A} коммутируют. С учетом этого обстоятельства линейную по \mathbf{A} часть взаимодействия H_1 можно представить в виде

$$H_1 = -\frac{e}{mc} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}. \quad (5.8)$$

При $\mathbf{k}=0$ квадратичная по \mathbf{A} часть взаимодействия H_2 не зависит от координат электрона и не может дать вклад в вероятности межзонных переходов.

Вычислим вероятность W_{vc} перехода электрона между состояниями полностью заполненной валентной зоны v и пустой зоны проводимости c под действием электромагнитного излучения с частотой ω . Считаем, что экстремумы обеих зон расположены в центре зоны Бриллюэна при $\mathbf{k}=0$, а форма зон параболическая. Используем «золотое правило» Ферми, а также тот факт, что взаимодействие H_1 может вызывать переходы лишь между состояниями с одинаковыми значениями квазиимпульса \mathbf{k} . Имеем:

$$W_{vc} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \left(\frac{eA_0}{mc} \right)^2 \int |\mathbf{e}_{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{p}_{vc}|^2 \delta \left(E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_r} - \hbar\omega \right) d\mathbf{k}. \quad (5.9)$$

Для разрешенных переходов, идущих вблизи экстремумов зон, можно не учитывать зависимость межзонного матричного элемента \mathbf{p}_{vc} от волнового вектора \mathbf{k} . Выразим далее амплитуду вектор-потенциала поля A_0 через плотность мощности излучения j_ω

$$A_0^2 = \frac{8\pi c}{\sqrt{\epsilon_\infty} \omega^2} j_\omega. \quad (5.10)$$

С помощью δ -функции выполним интегрирование в формуле (5.9). Для числа переходов в 1 см^3 за 1 с получим выражение

$$\frac{W_{vc}}{\Omega} = \begin{cases} \frac{2^{7/2} e^2 m_r^{3/2}}{m^2 c \hbar^4 \sqrt{\epsilon_\infty} \omega^2} |\mathbf{e}_{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{p}_{vc}|^2 \sqrt{\hbar\omega - E_g} j_\omega, & \hbar\omega \geq E_g, \\ 0, & \hbar\omega < E_g. \end{cases} \quad (5.11)$$

Для коэффициента поглощения света α при $\hbar\omega \geq E_g$ (т.е. в области так называемой *фундаментальной полосы*) имеем:

$$\alpha = \frac{W_{vc}}{\Omega} \frac{\hbar\omega}{j_\omega} = \frac{2^{7/2} e^2 m_r^{3/2}}{m^2 c \hbar^3 \sqrt{\epsilon_\infty} \omega} |\mathbf{e}_{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{p}_{vc}|^2 \sqrt{\hbar\omega - E_g}. \quad (5.12)$$

В пределах фундаментальной полосы наблюдается самое сильное оптическое поглощение для неметаллических кристаллов. Характерные

величины коэффициента поглощения в этой области достигают значений в $10^4-10^5 \text{ см}^{-1}$.

При больших плотностях мощности излучения с частотой, меньшей ширины запрещенной зоны материала, поглощение света идет благодаря многофотонным межзонным переходам. Мы здесь ограничимся рассмотрением двухфотонных переходов (ДФП), вероятности которых вычисляются во втором порядке теории возмущений. В результате мы приходим к выражению, которое отличается от обычного «золотого правила» Ферми тем, что матричный элемент $(H_1)_{if}$ возмущения H_1 заменяется составным матричным элементом

$$M_{if} = \sum_l \frac{(H_1)_{il}(H_1)_{lf}}{E_i - E_l + \hbar\omega}. \quad (5.13)$$

Суммирование в правой части (5.13) выполняется по так называемым промежуточным виртуальным состояниям l . В эти состояния электрон фактически не попадает, и для них не соблюдается закон сохранения энергии.

Считая, что разрешен однофотонный переход (ОФП) между зонами v и c , рассмотрим упрощенную модель зонной структуры, где фигурируют только указанные две зоны, которые играют одновременно роль промежуточных виртуальных состояний. В этом случае получаем:

$$M_{vc} = \frac{(H_1)_{vv}(H_1)_{vc}}{E_v - E_v + \hbar\omega} + \frac{(H_1)_{vc}(H_1)_{cc}}{E_v - E_c + \hbar\omega}. \quad (5.14)$$

Поскольку $E_c - E_v = 2\hbar\omega$, слагаемые в правой части (5.14) отличаются только знаком. Имеем:

$$M_{vc} = \frac{1}{\hbar\omega} [(H_1)_{vv}(H_1)_{vc} - (H_1)_{vc}(H_1)_{cc}]. \quad (5.15)$$

Вблизи экстремумов валентной зоны и зоны проводимости внутризонные матричные элементы оператора импульса равны

$$\mathbf{p}_{ck,ck} = \frac{m}{m_c} \hbar\mathbf{k}, \quad \mathbf{p}_{vk,vk} = -\frac{m}{m_v} \hbar\mathbf{k}. \quad (5.16)$$

Записывая выражение для вероятности ДФП между зонами v и c в виде

$$W_{vc}^{(2)} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int |M_{vc}|^2 \delta\left(E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_r} - 2\hbar\omega\right) d\mathbf{k}, \quad (5.17)$$

получим в результате простых вычислений:

$$\frac{W_{vc}^{(2)}}{\Omega} = \begin{cases} \frac{2^{15/2} \pi e^4 m_r^{1/2}}{3m^2 c^2 (\hbar\omega)^6 \varepsilon_\infty} |\mathbf{e}_k \cdot \mathbf{p}_{vc}|^2 (2\hbar\omega - E_g)^{3/2} j_\omega^2, & 2\hbar\omega \geq E_g, \\ 0, & 2\hbar\omega < E_g. \end{cases} \quad (5.18)$$

Покажем, что ДФП могут происходить лишь при достаточно высоких плотностях мощности падающего света. Для этого выполним сравнение вероятности ОФП и ДФП межзонных переходов. Полагаем при этом, что в случае ДФП запрещенная зона E_g вдвое шире, чем при ОФП, а остальные параметры зонной структуры сохраняют те же значения, что и при ОФП. Из (5.18) и (5.11) получим:

$$\eta = \frac{W_{vc}^{(2)}}{W_{vc}} = \frac{16\pi e^2}{3m_r c \hbar \omega^3 \sqrt{\varepsilon_\infty}} \frac{(2\hbar\omega - E_g)}{\hbar\omega} j_\omega. \quad (5.19)$$

В случае, когда частота лазерного излучения $\omega \sim 10^{15} \text{ с}^{-1}$, даже при таких высоких плотностях мощности света, как $j_\omega \sim 1 \text{ ГВт/см}^2$, величина η не превосходит $\sim 10^{-4} - 10^{-3}$. Нужно, тем не менее, понимать, что при столь высоких значениях j_ω скорость ДФП оказывается весьма значительной.

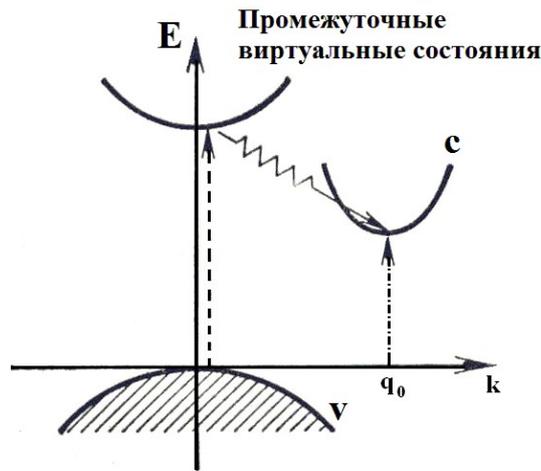


Рис. 5.4. Непрямые межзонные оптические переходы с участием фононов [5].

Рассмотренные выше ДФП являются разрешенно-запрещенными, так как составной матричный элемент переходов включает один не зависящий от волнового вектора \mathbf{k} межзонный матричный элемент оператора импульса и один внутризонный матричный элемент, пропорциональный \mathbf{k} . Межзонные переходы, матричные элементы которых при $\mathbf{k}=0$ обращаются в нуль, называются запрещенными. Внутризонные оптические переходы свободных носителей заряда также относятся к числу запрещенных. Нетрудно показать, что для запрещенных межзонных переходов линейная зависимость матричных элементов от \mathbf{k} приводит к частотной

зависимости, определяемой, главным образом, множителем $(\hbar\omega - E_g)^{3/2}$, а не $(\hbar\omega - E_g)^{1/2}$, как в случае разрешенных переходов.

Во многих неметаллических кристаллах потолок валентной зоны и дно зоны проводимости находятся в различных точках \mathbf{k} -пространства. (см. рис. 5.4). Сохранение импульса при межзонных переходах в этом случае может быть обеспечено лишь участием в переходе «третьей частицы», в роли которой может фигурировать оптический или акустический фонон, свободный электрон или свободная дырка, потенциал примесного центра и т.д. В большинстве случаев имеют место не прямые межзонные переходы с участием фононов. Вероятности таких переходов рассчитываются во втором порядке теории возмущений – один порядок по взаимодействию электронной подсистемы со светом и один – по электрон-фононному взаимодействию. Последнее может описываться, например, деформационным потенциалом (3.10) в случае акустических фононов или гамильтонианом Фрелиха (3.45) в случае оптических фононов. В роли промежуточных виртуальных состояний выступают состояния в зоне проводимости с волновыми векторами, такими же, как у начальных состояний электрона в валентной зоне (рис. 5.4). Непрямые переходы могут сопровождаться как испусканием, так и поглощением фонона. Частотная зависимость коэффициента поглощения на не прямых переходах определяется, главным образом, множителями типа $(\hbar\omega - E_{gi} \pm \hbar\nu_{q_0})^2$, где E_{gi} – ширина не прямой запрещенной зоны, $\hbar\nu_{q_0}$ – энергия фонона, с волновым вектором \mathbf{q}_0 .

5.3. Поглощение на переходах в экситонные состояния

До сих пор мы рассматривали поглощение света в области фундаментальной полосы без учета кулоновского взаимодействия между электроном и дыркой, благодаря которому появляются состояния экситонов Ванье-Мотта. Для возбуждения этих состояний необходима энергия

$$E_n^{\text{exc}} = E_g - R_y/n^2 \quad (n=1, 2, \dots), \quad (5.20)$$

где R_y определяется формулой (4.89). Состояние электронной системы, в котором имеется одна электронно-дырочная пара, можно представить в виде $|e-h \text{ pair}\rangle = a_e^+(\mathbf{k}_e)a_h^+(\mathbf{k}_h)|0\rangle$, где $|0\rangle$ – состояние вакуума электронно-дырочных пар (валентная зона полностью заполнена, зона проводимости – пустая). Волновая функция n -ого состояния экситона может быть представлена в виде

$$|\text{exc}_n\rangle = \sum_{\mathbf{k}} f_n(\mathbf{k}) a_e^+(\mathbf{k}) a_h^+(-\mathbf{k}) |0\rangle, \quad (5.21)$$

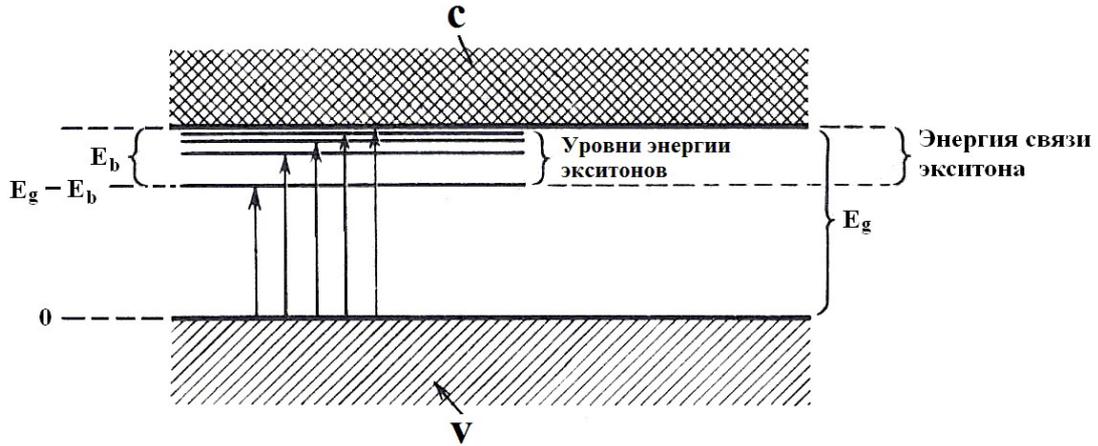


Рис. 5.5. Оптические переходы в состояния экситонов Ванье-Мотта [5].

где функция $f_n(\mathbf{k})$ связана с волновой функцией $f_n(\mathbf{r})$ относительного движения электрона и дырки преобразованием Фурье:

$$f_n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) f_n(\mathbf{k}). \quad (5.22)$$

В (5.22) не учитывается волновой вектор фотона. В этом случае волновой вектор экситона как целого $\mathbf{K} = \mathbf{k}_e + \mathbf{k}_h = 0$, так что $\mathbf{k}_e = -\mathbf{k}_h = \mathbf{k}$.

В представлении вторичного квантования выражение для оператора импульса принимает вид:

$$\mathbf{p} = \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{p}_{vc}(\mathbf{k}) a_e(\mathbf{k}) a_h(-\mathbf{k}) + \text{H.c.} \quad (5.23)$$

Тогда

$$\langle 0 | \mathbf{p} | \text{exc}_n \rangle^2 = \sum_{\mathbf{k}} f_n(\mathbf{k}) \mathbf{p}_{vc}(\mathbf{k}) \sum_{\mathbf{k}'} f_n^*(\mathbf{k}') \mathbf{p}_{vc}^*(\mathbf{k}'). \quad (5.24)$$

В случае, когда переход между зонами v и c разрешен, можно пренебречь зависимостью \mathbf{p}_{vc} от \mathbf{k} . Тогда из (5.24) следует:

$$\langle 0 | \mathbf{p} | \text{exc}_n \rangle^2 = |\mathbf{p}_{vc}|^2 \sum_{\mathbf{k}} f_n(\mathbf{k}) \sum_{\mathbf{k}'} f_n^*(\mathbf{k}') = |\mathbf{p}_{vc}|^2 |f_n(\mathbf{r})|_{r=0}|^2. \quad (5.25)$$

Теперь можно записать выражение для вероятности перехода в n -е экситонное состояние:

$$W_n^{\text{exc}} = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{eA_0}{mc} \right)^2 |\mathbf{e}_\kappa \cdot \mathbf{p}_{vc}|^2 |f_n(\mathbf{r})|_{r=0}|^2 \delta(E_n^{\text{exc}} - \hbar\omega). \quad (5.26)$$

В водородоподобной системе волновая функция $f_n(\mathbf{r})|_{r=0} \neq 0$ только для s -состояний. Имеем:

$$f_{1s}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_e^3}} \exp(-r/a_e), \quad (5.27)$$

$$|f_{ns}(r)_{r=0}|^2 = n^{-3} |f_{1s}(r)_{r=0}|^2, \quad (5.28)$$

т.е. интенсивности линий убывают с ростом n как $1/n^3$. В то же время, при $n \gg 1$ вблизи порога непрерывного спектра плотность экситонных уровней составляет

$$g_{\text{exc}}(E) = \partial n / \partial E = n^3 / (2Ry_e). \quad (5.29)$$

Из сопоставления (5.28) и (5.29) становится понятным, что с приближением $\hbar\omega$ к E_g коэффициент поглощения света стремится к конечному пределу.

При $\hbar\omega > E_g$ влияние кулоновского взаимодействия приводит к появлению в формулах (5.25) дополнительного множителя

$$|f_k(r)_{r=0}|^2 = \frac{2\pi/a_e k}{1 - \exp(-2\pi/a_e k)}, \quad (5.30)$$

где

$$a_e k = \sqrt{(\hbar\omega - E_g)/Ry_e}. \quad (5.31)$$

При $\hbar\omega - E_g \gg Ry_e$ величина $|f_k(r)_{r=0}|^2 \rightarrow 1$, т.е. вдали от края поглощения эффекты кулоновского взаимодействия несущественны. При $\hbar\omega - E_g \gg Ry_e$:

$$|f_k(r)_{r=0}|^2 \approx 2\pi \sqrt{\frac{Ry_e}{\hbar\omega - E_g}}. \quad (5.32)$$

Используя (5.11), (5.26) и (5.32), получим следующее выражение для коэффициента поглощения в этой области:

$$\alpha_e = \frac{16\pi e^4 m_r^2}{m^2 c \hbar^4 \varepsilon_0 \sqrt{\varepsilon_\infty} \omega} |\mathbf{e}_\kappa \cdot \mathbf{p}_{vc}|^2. \quad (5.33)$$

Мы видим, что учет кулоновского взаимодействия ведёт к тому, что, в отличие от (5.11), коэффициент поглощения света не обращается в нуль при $\hbar\omega = E_g/\hbar$ и остается постоянным области частот с шириной, меньшей Ry_e/\hbar .

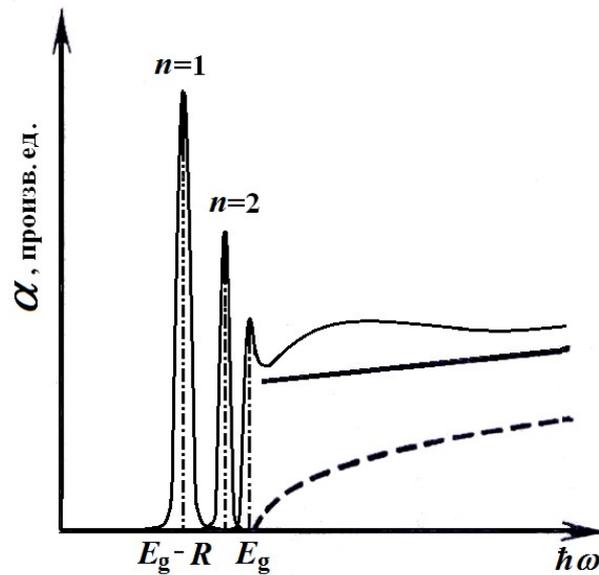


Рис. 5.6. Коэффициент поглощения (мнимая часть диэлектрической проницаемости) в области края фундаментального поглощения. Штриховая кривая дает коэффициент поглощения в отсутствие эффектов кулоновского взаимодействия [8].

5.4. Поглощение света свободными носителями заряда в полупроводниках

Поглощение света свободными носителями заряда на внутризонных переходах может идти только с участием процессов рассеяния на фононах, потенциале дефектов и т.п. в силу необходимости одновременного соблюдения законов сохранения энергии и импульса. Отметим, что, в отличие от непрямых межзонных переходов рассеянием электронов или дырок друг на друге, внутризонные непрямые переходы могут быть обусловлены лишь при непараболическом законе дисперсии.

В большинстве случаев основной вклад во внутризонное поглощение света дают переходы с участием фононов. Вероятности таких процессов рассчитываются во втором порядке теории возмущений – один порядок по взаимодействию электронной системы с электромагнитным полем, а второй – по электрон-фононному взаимодействию. Обычно зависимость коэффициента поглощения света свободными носителями α_{fc} от частоты света ω можно представить в виде $\alpha_{fc} \propto \omega^\chi$, где χ находится в пределах 1,5–3. Напомним, что в классическом пределе $\chi=2$ (см. разд. 3.4 первой части).

В материалах типа германия или соединений A_3B_5 поглощение света дырками может происходить на прямых переходах между подзонами тяжелых и легких дырок (см. рис. 5.7).

Поглощение света свободными носителями в полупроводниках проявляется заметным образом лишь в ИК области спектра. Значения коэффициента поглощения оказываются гораздо ниже, чем в случае

межзонных переходов. Так, например, в *n*-германии при концентрации свободных электронов $n \sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$ коэффициент поглощения на длине волны $\lambda = 10 \text{ мкм}$ составляет $\sim 2,5 \text{ см}^{-1}$.

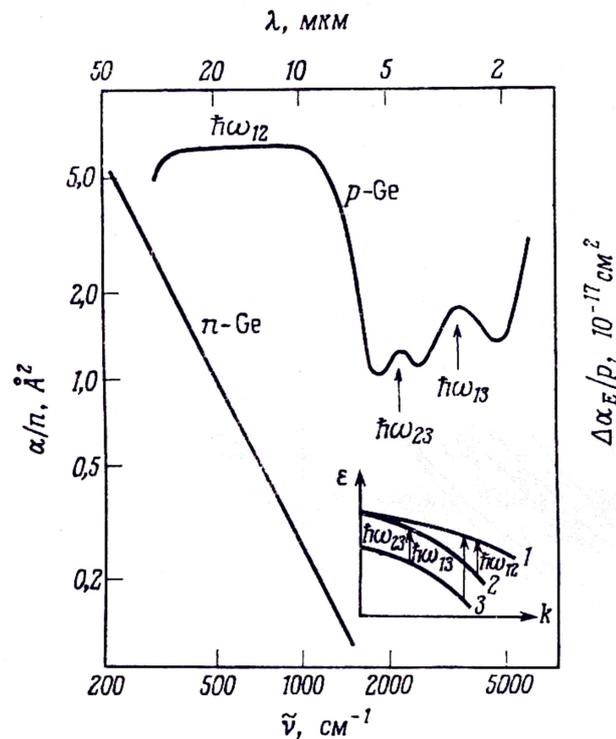


Рис. 5.7. Коэффициент поглощения света свободными носителями в *n*-Ge и *p*-Ge как функция от длины волны (волнового числа) ИК света. На врезке дана схема межподзонных переходов в валентной зоне; цифры 1, 2 и 3 обозначают подзоны тяжелых и легких дырок и подзону, отщепленную спин-орбитальным взаимодействием [14]

Вопросы для самопроверки к лекции 5

1. Почему оптические переходы между колебательными либо электронными состояниями можно считать вертикальными в **q**-пространстве?
2. Какую роль в процессах высоких порядков играют промежуточные виртуальные состояния?
3. Какие межзонные оптические переходы относятся к числу не прямых?
4. При каких интенсивностях света могут проявляться многофотонные процессы?
5. В какой области спектра поглощение света свободными носителями в полупроводниках проявляется заметным образом?
6. Как ведет себя спектр поглощения света в экситонной области непосредственно вблизи края фундаментальной полосы?

ЛЕКЦИЯ 6. ПОВЕРХНОСТЬ ТВЕРДОГО ТЕЛА

6.1. Идеальные поверхности. Релаксация и реконструкция.

Структурные дефекты

При изучении объемных твердых тел используют модель бесконечного кристалла, характеризующегося трехмерной трансляционной симметрией. В рамках такой модели бесконечные размеры учитываются с помощью граничных условий Борна-Кармана. Вместе с тем, кристаллические тела, с которыми приходится иметь дело в эксперименте, не являются бесконечными, а имеют определенным образом приготовленные поверхности. Поверхность можно получить путем разрыва бесконечного кристалла. Если образовавшийся полубесконечный кристалл имеет чистую и гладкую поверхность, заданную кристаллографической плоскостью, то такую поверхность принято называть *идеальной поверхностью*. При этом считается, что расположение атомов на самой идеальной поверхности и в объеме полубесконечного кристалла не изменяется по сравнению с бесконечным кристаллом (рис. 6.1).

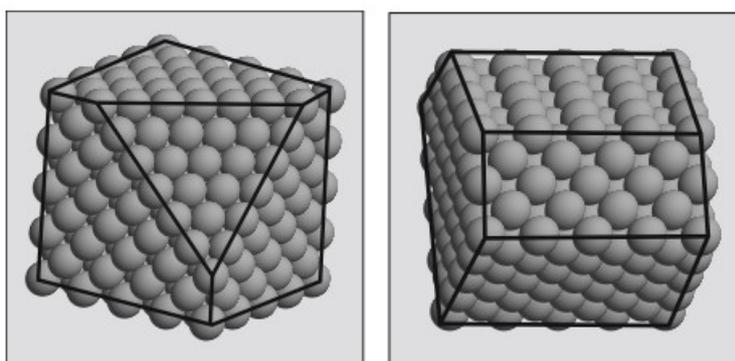


Рис. 6.1. Идеальные поверхности гранецентрированного кубического кристалла: (100) и (111) на рисунке слева и (100) и (110) на рисунке справа [13].

Несмотря на то, что кристалл с поверхностью является трехмерным объектом, наличие поверхности приводит к нарушению трансляционной симметрии в направлении нормали к ней. В результате трансляционная группа кристалла, имеющего поверхность, становится двумерной, а поверхностная кристаллическая решетка задается набором векторов:

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + \tau_{\alpha l}, \quad (6.1)$$

где n_1, n_2, l – положительные или отрицательные целые числа либо нуль, \mathbf{a}_1 и \mathbf{a}_2 – примитивные векторы двумерной решетки, $\tau_{\alpha l}$ – базисные векторы, α – число атомов в плоской элементарной ячейке. Каждый атомный слой, параллельный первому (поверхностному) слою, обладает одинаковой с

ним двумерной группой трансляций. Аналогично трехмерному случаю плоские кристаллические решетки разделяются на решетки Бравэ и решетки с базисом. Существует всего пять типов двумерных решеток Бравэ – косоугольная, простая прямоугольная, центрированная прямоугольная, квадратная и гексагональная. Элементарная ячейка кристалла с поверхностью представляет собой призму, образованную ребрами \mathbf{a}_1 и \mathbf{a}_2 и простирающуюся до бесконечности в направлении вектора \mathbf{a}_3 объемной решетки вглубь кристалла. Такая ячейка содержит бесконечное число базисных векторов $\boldsymbol{\tau}_{\alpha l} = l\mathbf{a}_3 + \boldsymbol{\tau}_\alpha$.

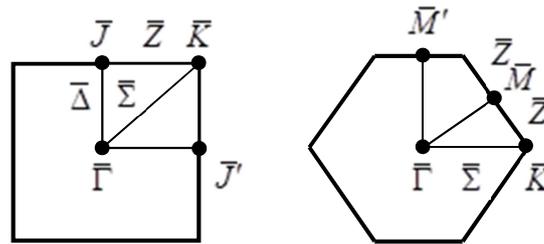


Рис. 6.2. Поверхностные зоны Бриллюэна для квадратной и гексагональной плоских решеток Бравэ.

Для полубесконечного кристалла, имеющего периодическую структуру в плоскостях, параллельных поверхности, формулируется двумерный вариант теоремы Блоха, которая определяет вид одноэлектронной волновой функции

$$\psi_{\mathbf{k}_\parallel}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}_\parallel \cdot \mathbf{r}} u_{\mathbf{k}_\parallel}(\mathbf{r}), \quad (6.2)$$

где $u_{\mathbf{k}_\parallel}(\mathbf{r})$ – двумерная периодическая часть блоховской функции, а \mathbf{k}_\parallel – двумерный волновой вектор, параллельный поверхности. Соответственно, для кристалла с поверхностью определяют двумерную первую зону Бриллюэна, границы которой задаются следующим уравнением

$$2\mathbf{k}_\parallel \cdot \mathbf{g} - \mathbf{g}^2 = 0, \quad (6.3)$$

где \mathbf{g} – векторы обратной поверхностной решетки. Поверхностные зоны Бриллюэна для квадратной и гексагональной плоских решеток Бравэ показаны на рис. 6.2. В отличие от обозначений для трехмерной зоны Бриллюэна, для обозначения точек и линий симметрии поверхностных зон используются заглавные буквы с чертой наверху.

Первая поверхностная зона Бриллюэна для полубесконечного кристалла представляет собой ячейку Вигнера-Зейтца в обратном пространстве, что соответствует определению зоны Бриллюэна для объемной решетки. Для всех плоских решеток Бравэ форма ячеек Вигнера-

Зейтца в прямом и обратном пространствах совпадает, так как во всех случаях двумерная обратная решетка относится к тому же типу, что и двумерная прямая решетка.

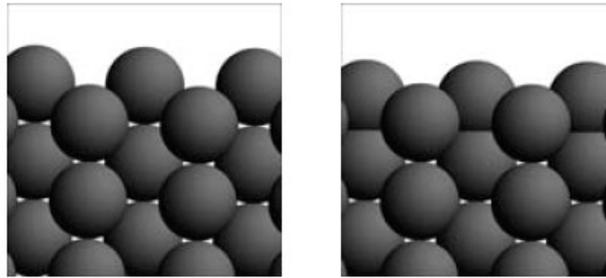


Рис. 6.3. Релаксация поверхности (вид сбоку): идеальная поверхность (слева), релаксировавшая поверхность (справа) [13].

Модель идеальной поверхности предполагает отсутствие смещений атомов из их равновесных положений в бесконечном кристалле. Вместе с тем, обрыв связей атомов поверхностного слоя приводит к модификации кристаллической структуры у поверхности кристалла. Так, на атомы первого слоя действуют силы только со стороны второго и последующих атомных слоев, что приводит к уменьшению расстояния между слоями по сравнению с расстоянием в объеме. Расстояние между вторым и третьим атомными слоями тоже уменьшается, однако на меньшую величину по сравнению с первым слоем. Последующие атомные слои сдвигаются все меньше и меньше, и, в конечном итоге, расстояние между слоями становится равным этому расстоянию для бесконечного кристалла. В таком случае говорят, что произошла *релаксация* поверхности (рис. 6.3). Глубина от поверхности, на которой наблюдаются сдвиги атомных слоев, определяется типом химической связи в кристалле. При релаксации положения атомов в двумерной кристаллической структуре совпадают с положениями атомов в идеальной решетке. Разрыв химической связи на поверхности приводит к другому типу модификации кристаллической структуры – к *реконструкции* поверхности (рис. 6.4). В этом случае изменение положения атомов происходит в плоскости атомного слоя, что изменяет трансляционную симметрию двумерной решетки, а также ее базис. В наиболее часто встречающемся случае реконструкции поверхности, когда трансляционная симметрия первого атомного слоя остается такой же, как и у слоев в объеме, примитивные векторы решеток для соответствующих слоев параллельны, а длины векторов поверхностной решетки кратны длинам векторов решетки объемного слоя, т.е. $\mathbf{a}'_1 = n\mathbf{a}_1, \mathbf{a}'_2 = m\mathbf{a}_2$, где m и n – целые числа. Такую реконструкцию называют *реконструкцией типа $n \times m$* . На рис. 6.4. представлена реконструкция типа 2×1 .

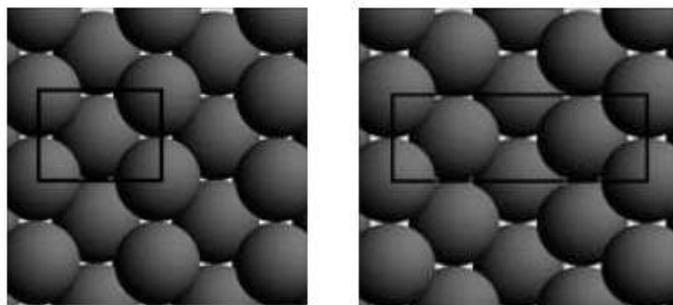


Рис. 6.4. Реконструкция поверхности (вид сверху): идеальная поверхность, поверхность с реконструкцией типа 2×1 [13].

В отличие от рассмотренных выше гладких и чистых поверхностей, реальные поверхности твердых тел имеют *структурные* и *химические* дефекты. К структурным дефектам относятся террасы, ступеньки, изломы, адатомы и вакансии [3]. Эти виды дефектов графически определены на рис. 6.5. Химическим дефектом считается появление на поверхности примесных атомов, которые могут располагаться случайным образом или периодически в плоскости поверхности или под ней.

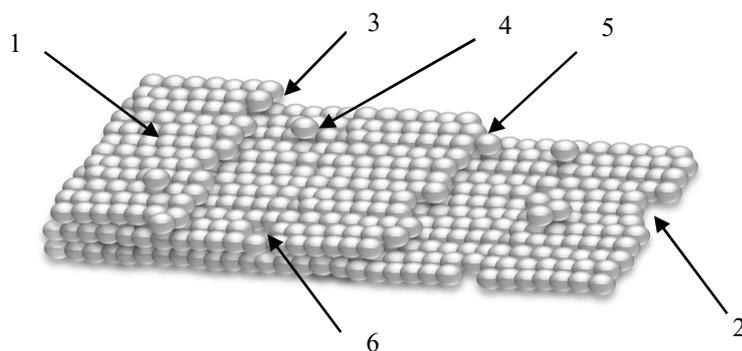


Рис. 6.5. Структурные дефекты на поверхности кристаллов: 1 – терраса; 2 – излом; 3 – ступенька; 4 – адатом; 5 – ступенька с адатомом; 6 – вакансия.

Для проведения исследований свойств поверхности твердого тела необходимо уменьшить количество структурных и химических дефектов, т.е. сделать ее более гладкой и чистой. С этой целью поверхность специальным образом приготавливают. В первую очередь получают образец с гранью определенной кристаллографической ориентации. Это может быть реализовано несколькими методами: путем скалывания, резки или выращивания кристалла. Если указанные операции производятся в условиях сверхвысокого вакуума, то вероятность появления химических дефектов существенным образом уменьшается. В случае, когда

использовать вакуум не получается в силу технологических особенностей процесса, требуется выполнить механическую и химическую полировку поверхности. На последнем этапе приготовления для сглаживания и очистки, как правило, применяют *закалку* (нагрев и резкое охлаждение) или *отжиг* (выдерживание образца при повышенной температуре в течение определенного времени). Последний метод часто используют в комбинации с бомбардировкой ионами инертного газа. В заключение следует отметить, что экспериментальные методы определения структуры поверхности аналогичны методам для исследования объемной структуры кристалла (лекция 2, часть 1).

6.2. Поверхностные состояния. Состояния Тамма. Состояния Шокли

Появление у кристалла поверхности изменяет его электронную структуру. В 1932 году И. Е. Тамм теоретически показал возможность существования в кристалле с поверхностью поверхностных электронных состояний наряду с объемными состояниями. В результате выполненного им квантово-механического расчета с учетом разрыва кристаллической структуры в одном из направлений было показано, что возникают состояния с дискретным энергетическим спектром и волновыми функциями, которые экспоненциально затухают как в сторону вакуума, так и в объеме кристалла. Условия образования поверхностных состояний были изучены в работе В. Шокли в 1939 году.

Для определения поверхностных состояний необходимо решить уравнение Шрёдингера для всех взаимодействующих между собой ядер и электронов, образующих кристалл, с учетом изменения потенциала взаимодействия на границе кристалл–вакуум. Для этого используются те же приближения и методы, с помощью которых решается рассматриваемая квантово-механическая задача для бесконечного кристаллического твердого тела. В одноэлектронном приближении уравнение Шрёдингера может быть записано в следующем виде

$$\left(-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \right) \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}), \quad V(\mathbf{r}) = V_{e-e}(\mathbf{r}) + V_{e-n}(\mathbf{r}), \quad (6.4)$$

где потенциальная энергия электрона представлена двумя слагаемыми, описывающими взаимодействие с другими электронами – $V_{e-e}(\mathbf{r})$ и атомными ядрами – $V_{e-n}(\mathbf{r})$. Как уже было отмечено, кристалл с поверхностью не обладает трансляционной симметрией в направлении нормали к поверхности. Это определяет свойства одноэлектронного потенциала, который имеет симметрию решетки только в плоскостях, параллельных поверхности, $V(\mathbf{r} + \mathbf{R}_{\parallel}) = V(\mathbf{r})$, где \mathbf{R}_{\parallel} – вектор двумерной решетки. Кроме того, квантово-механическая задача (6.4) является

самосогласованной не только по отношению к электронным волновым функциям, но и по отношению к расположению ядер в приповерхностных областях, поскольку это расположение заранее не известно.

Поверхностные состояния для реалистичных электронных потенциалов определяются с использованием численного моделирования. Вместе с тем, в случае достаточно простых предположений относительно вида электронного потенциала может быть получено аналитическое решение, иллюстрирующее появление поверхностных состояний [3]. Рассмотрим одномерный кристалл с идеальной поверхностью, которая располагается в точке x_0 , а сам кристалл с постоянной решетки a находится в отрицательной полуоси x . При этом последний (поверхностный) атом решетки имеет координату $x = 0$ (рис. 6.6).

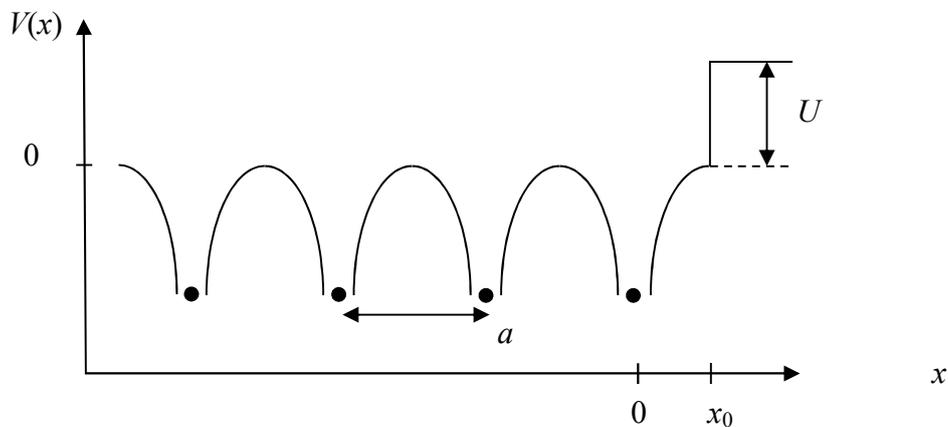


Рис. 6.6. Модельный электронный потенциал одномерного кристалла с поверхностью.

В этих условиях электронный потенциал принимает следующий вид:

$$V(x) = \begin{cases} U, & x > x_0, \\ V_0(x), & x \leq x_0, \end{cases} \quad (6.5)$$

где $V_0(x)$ – периодический одномерный потенциал, решение уравнения Шрёдингера с которым дает блоховские функции и значения энергий, формирующие зоны одномерного кристалла. В формуле (6.5) величина U – потенциал электрона вне кристалла, который представляет собой скачок потенциальной энергии на поверхности. Определим собственные волновые функции и собственные значения гамильтониана с потенциалом (6.5) в приближении почти свободных электронов. Известно, что в этом приближении в пределе слабой связи собственные функции и значения для бесконечного кристалла мало отличаются от волновых функций и энергий свободного электрона для волнового вектора, имеющего значения вдали от точек $\pm n\pi/a$, где $n = 1, 2, 3$ и так далее. Вблизи указанных точек состояния

свободных электронов с волновыми векторами, отличающимися на $2\pi/a$, становятся вырожденными, а искомая волновая функция представляет собой линейную комбинацию волновых функций этих состояний:

$$\varphi_{n,k}(x) = b_1 e^{ikx} + b_2 e^{i\left(k - \frac{2\pi}{a}\right)x}. \quad (6.6)$$

Подставляя функции (6.6) в уравнение (6.4) с потенциалом $V_0(x)$, получим систему уравнений

$$\begin{aligned} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} b_1 + V_a b_2 &= E_n(k) b_1, \\ V_a b_1 + \frac{\hbar^2}{2m} \left(k - \frac{2\pi}{a}\right)^2 b_2 &= E_n(k) b_2, \end{aligned} \quad (6.7)$$

$$V_a = \frac{1}{a} \int_0^a dx V_0(x) \cos\left(\frac{2\pi x}{a}\right).$$

Полученная система позволяет для бесконечного кристалла определить в одномерном случае волновые функции и собственные энергии вблизи границы зоны Бриллюэна. Для $k = \pi/a$ решения выглядят следующим образом:

$$\varphi_{\pm\pi/a}(x) = b_1 \left(e^{\frac{i\pi x}{a}} \pm \frac{|V_a|}{V_a} e^{-\frac{i\pi x}{a}} \right), \quad E_n^\pm\left(\frac{\pi}{a}\right) = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{a}\right)^2 \pm |V_a|. \quad (6.8)$$

Вид волновой функции зависит от знака матричного элемента V_a – при положительном знаке волновая функция нижней ветви является синусом, а верхней ветви – косинусом, при отрицательном значении матричного элемента – наоборот. Из выражения (6.8) для собственных значений энергии следует, что на краю зоны Бриллюэна верхняя и нижняя энергетические ветви разделены запрещенной зоной шириной $2|V_a|$. Для полубесконечного кристалла найденные решения будут решениями для $x < x_0$ и должны быть сшиты с решениями уравнения Шрёдингера для $x > x_0$, которые для постоянного потенциала U имеют вид:

$$\varphi_0(x) = c_1 \exp\left(-\sqrt{2m(U - E)x/\hbar}\right). \quad (6.9)$$

Из равенства волновых функций и первых производных этих функций на поверхности (в точке x_0) следует трансцендентное уравнение, из которого определяется спектр возможных значений волновых векторов для кристалла с поверхностью. Например, в случае положительных значений матричного элемента V_a эти значения определяются из уравнения

$$k_s \operatorname{tg}(k_s x_0) = \sqrt{2m(U - E)}/\hbar. \quad (6.10)$$

При этом действительные значения k_s будут соответствовать энергии, которая попадает в разрешенную энергетическую зону бесконечного кристалла. Однако уравнение (6.10) формально допускает решения с чисто мнимыми значениями волнового вектора на поверхности $k_s = iq$, что описывает появление затухающих волновых функций и вглубь кристалла с поверхностью. При этом существует два различных варианта попадания энергии затухающих состояний в энергетический спектр электронов: в разрешенную зону и в запрещенную область энергий (см. конец раздела).

Поскольку мы интересуемся поверхностными состояниями, которые, в отличие от плоских волн (6.6), являются затухающими, сделаем обобщение решения на случай комплексных волновых векторов. Тогда волновая функция примет вид:

$$\varphi_{n,\pi/a-iq}(x) = d_1 e^{i\left(\frac{\pi}{a}-iq\right)x} + d_2 e^{-i\left(\frac{\pi}{a}+iq\right)x}. \quad (6.11)$$

Подставляя волновую функцию (6.11) в уравнение Шрёдингера, получим систему уравнений для нахождения коэффициентов d_i :

$$\begin{aligned} \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{a} - iq \right)^2 d_1 + V_a d_2 &= E_n(q) d_1, \\ V_a d_1 + \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{a} + iq \right)^2 d_2 &= E_n(q) d_2. \end{aligned} \quad (6.12)$$

Из условия равенства нулю детерминанта системы находим

$$E_n^\pm(q) = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi^2}{a^2} - q^2 \right) \pm \sqrt{V_a^2 - \left(\frac{\hbar^2 \pi q}{ma} \right)^2}. \quad (6.13)$$

Полученное выражение для энергии состояния (считаем, что подкоренное выражение больше нуля, т.е. энергия является вещественной величиной) при $q = 0$ совпадает с краями зон для бесконечного одномерного кристалла [см. формулу (6.8)]. При $q \neq 0$ значения энергий (6.13) сдвигаются в область щели и располагаются симметрично относительно ее середины. Волновая функция, получаемая из системы уравнений (6.12), принимает следующий вид:

$$\varphi_{\pm\pi/a-iq}(x) = d_1 e^{i\delta_\pm} e^{qx} \cos(\pi/a + \delta_\pm), \quad (6.14)$$

где фазы δ_\pm определяются из выражений

$$\sin 2\delta_{\pm} = -\frac{\hbar^2 \pi q}{maV_a}, \quad \cos 2\delta_{\pm} = \pm \sqrt{1 - \left(\frac{\hbar^2 \pi q}{maV_a}\right)^2}. \quad (6.15)$$

Используя найденное выражение для волновой функции (6.14) и принимая во внимание тот факт, что данная функция неограниченно растет на положительной полуоси при $q > 0$, представим решение уравнения (6.4) с потенциалом (6.5) в виде

$$\psi(x) = \begin{cases} c \exp\left(-\sqrt{2m(U-E)}x/\hbar\right), & x > x_0, \\ \varphi_{\pm\pi/a-iq}(x), & x < x_0. \end{cases}, \quad (6.16)$$

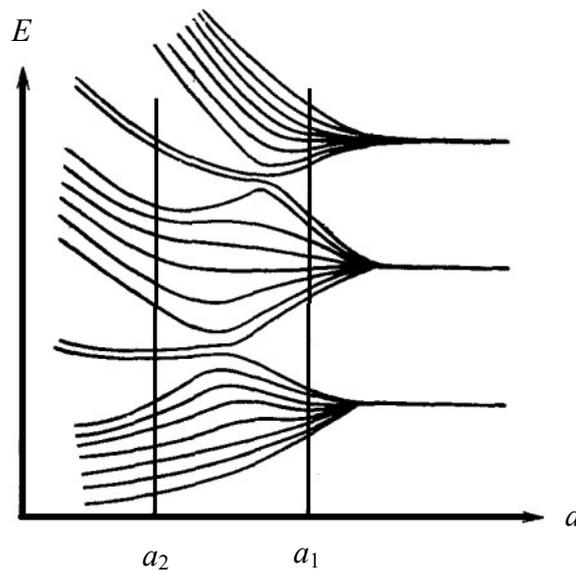


Рис. 6.7. Образование энергетических зон и состояний Шокли для одномерной цепочки из восьми атомов [6].

Коэффициенты d_1 и c определяются в результате сшивания частей волновой функции (6.16) в точке x_0 . В результате получим:

$$q = \frac{\pi}{a} \operatorname{tg} \left(\frac{\pi}{a} x_0 + \delta_{\pm} \right) - \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (U - E)}. \quad (6.17)$$

Из условия нормировки функции (6.16) следует, что $q > 0$.

Таким образом, как показано выше, в полубесконечном кристалле возникают поверхностные состояния, имеющие комплексные волновые векторы, а соответствующие этим значениям энергии образуют комплексную зонную структуру. Вместе с тем, существование поверхностного состояния с определенным значением q [формула (6.17)] и волновой функцией (6.16) зависит от параметров кристаллической

системы – постоянной решетки, электронного потенциала и расположения поверхности (точка x_0).

Рассмотрим следующие два случая расположения поверхности в элементарной ячейке одномерного кристалла (см. рис. 6.6). В первом случае поверхность проходит через середину ячейки ($x_0 = a/2$). Во втором случае поверхность совпадает с расположением крайнего атома в ячейке ($x_0 = 0$). Тогда при положительных значениях матричного элемента V_a поверхностные состояния возникают в первом случае, а при отрицательном значении – во втором. В рассматриваемом нами приближении слабой связи оба решения для q принадлежат нижней ветви. Поверхностные состояния, получаемые в случае расположения поверхности в точке $x_0 = a/2$, называются *состояниями Шокли*. Такое расположение поверхности характерно для описания изменения химической связи в результате образования поверхности. В. Шокли показал, что при сближении восьми атомов в одномерной кристаллической цепочке (рис. 6.7) сначала образуются энергетические зоны (постоянная решетки a_1), соответствующие решению для «объемных» состояний, а затем, при дальнейшем сближении, происходит пересечение разрешенных зон и образование поверхностных состояний (постоянная решетки a_2). Одно из двух поверхностных состояний, появляющихся в запрещенной зоне, происходит из нижнего уровня верхней зоны, а другое – из верхнего уровня нижней зоны. Поверхностные состояния, получаемые в случае расположения поверхности в точке $x_0 = 0$, называются *состояниями Тамма*. В этом случае основную роль при образовании поверхностных состояний играет обрыв периодического потенциала кристаллической решетки (см. рис. 6.6). Для доказательства существования поверхностных состояний у кристалла, электронный потенциал которого испытывает скачок на поверхности, И. Е. Тамм рассмотрел одномерную модель потенциала Кронига-Пенни. Состояния Тамма и состояния Шокли образуются в результате различных физических причин – скачка электронного потенциала и обрыва химической связи на поверхности кристаллического твердого тела соответственно. Вместе с тем, образование реальных поверхностных состояний, как правило, обусловлено комбинацией указанных причин, что делает затруднительным определение состояний по предложенной классификации. Поэтому в современной литературе по поверхностным состояниям такую классификацию не используют.

Как было отмечено ранее, существует два различных варианта расположения поверхностных состояний (6.13) в поверхностной зоне Бриллюэна. В первом случае поверхностное состояние оказывается в запрещенной зоне объемного кристалла и является состоянием, локализованным у поверхности (затухает не только в области вакуума, но и вглубь кристалла). Такое состояние называется *связанным*

(локализованным) поверхностным состоянием, а соответствующая таким состояниям зона называется *связанной поверхностной зоной*.

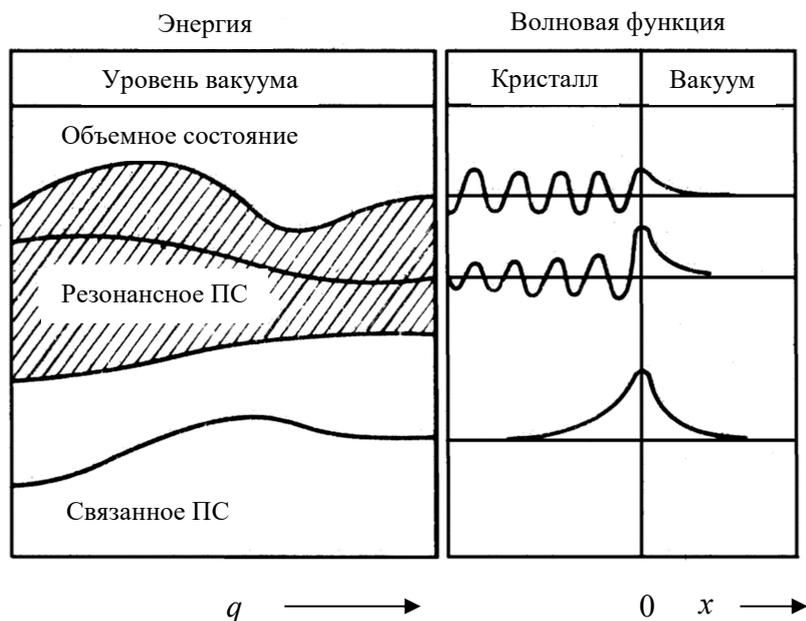


Рис. 6.8. Электронные состояния в кристалле с поверхностью (ПС – поверхностное состояние) [3].

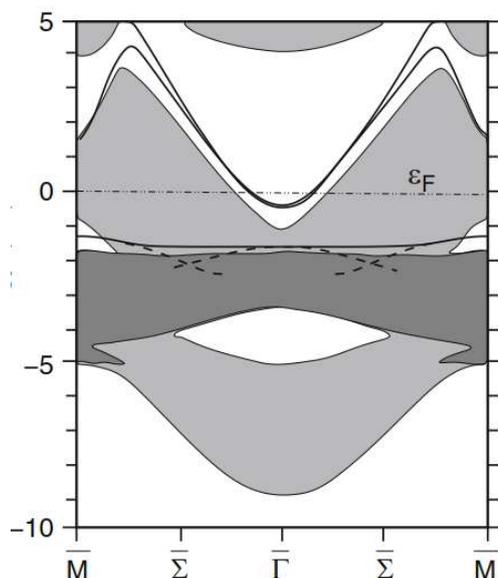


Рис. 6.9. Поверхностная зона Бриллюэна для поверхности (111) Cu. Темные области – проектированные объемные зоны, штриховые линии – резонансные поверхностные зоны, сплошные линии – связанные поверхностные зоны [13].

Во втором случае энергия поверхностного состояния совпадает с энергией объемного состояния в кристалле, что приводит к появлению *резонансного поверхностного состояния* и *резонансной поверхностной зоны*. Таким образом, кристалл с поверхностью имеет три различных электронных состояния (рис. 6.8) – объемное состояние, резонансное и

связанные поверхностные состояния, а поверхностная зона Бриллюэна включает в себя связанные и резонансные поверхностные зоны и проекцию объемной зоны (рис. 6.9).

6.3. Метод функционала плотности

В предыдущем разделе была продемонстрирована возможность получения волновых функций и энергий поверхностных состояний для простого модельного потенциала. Определение энергетического спектра электронов для реального кристалла с поверхностью требует решения многочастичной задачи, которая, как уже отмечалось, является самосогласованной не только относительно электронных состояний, но и относительно положений атомов. Для решения самосогласованной многочастичной задачи в теории твердых тел с 1970-х годов успешно применяется *теория функционала плотности*. Основная идея метода функционала плотности, как следует из названия, состоит в использовании функции электронной плотности вместо волновой функции системы многих частиц. В настоящем разделе кратко излагаются основы метода, который может быть применен для расчета электронной структуры как бесконечного кристалла, так и кристалла с поверхностью.

Впервые использовать электронную плотность вместо волновой функции для определения электронной структуры системы многих тел было предложено Э. Ферми и Л. Томасом в 1927 году. В теории Томаса-Ферми в рамках квазиклассического приближения рассматривается однородный газ невзаимодействующих электронов в слабо меняющемся в пространстве внешнем потенциале $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$. Энергия последнего занятого состояния при температуре $T = 0$ К равна энергии Ферми. Отсюда для химического потенциала системы, который должен быть постоянной величиной во всей системе, можно записать следующее выражение

$$\mu = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} + v_{\text{eff}}(\mathbf{r}), \quad (6.18)$$

где k_F – волновое число Ферми, которое можно выразить через электронную плотность $\rho(\mathbf{r})$ в виде

$$k_F(\mathbf{r}) = \sqrt[3]{3\pi^2 \rho(\mathbf{r})}. \quad (6.19)$$

Подставляя (6.19) в (6.18), находим:

$$\mu = \frac{\hbar^2}{2m} \left[3\pi^2 \rho(\mathbf{r}) \right]^{3/2} + v_{\text{eff}}(\mathbf{r}). \quad (6.20)$$

Полученное уравнение называется *уравнением Томаса-Ферми* и может быть также выведено на основании вариационного принципа. Однако это уравнение дает хорошее приближение только в случае, если

внешний потенциал мало меняется на длине $1/k_F$. Кроме того, использованный при выводе уравнения феноменологический подход не определяет связь электронной плотности с многочастичной волновой функцией системы. Доказательство наличия данной связи было сделано П. Хоэнбергом и У. Коном. Они сформулировали и доказали две теоремы, на основании которых была развита теория функционала плотности. Первая из теорем утверждает, что электронная плотность основного невырожденного состояния системы взаимодействующих электронов во внешнем потенциале однозначно определяет этот потенциал. В результате применения этой теоремы волновую функцию системы, состоящей из N частиц ($3N$ пространственных координат), можно заменить электронной плотностью, зависящей всего от трех пространственных координат. Вторая теорема представляет собой формулировку вариационного принципа Рэля-Ритца для теории функционала плотности и определяет способ приближенного нахождения энергии основного состояния. Согласно вариационному принципу, ожидаемое значение гамильтониана H в любом состоянии системы $|\Psi\rangle$ больше или равно энергии основного состояния E_0

$$E_0 \leq \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}. \quad (6.21)$$

Минимизация ожидаемого значения гамильтониана выполняется по отношению к одночастичным волновым функциям ψ_i^* с учетом нормировки волновой функции системы методом множителей Лагранжа (в рассматриваемом случае множители – ε_i)

$$\frac{\delta}{\delta \psi_i^*} \left(\langle \Psi | H | \Psi \rangle - \sum_{i=1}^N \varepsilon_i (1 - \langle \psi_i | \psi_i \rangle) \right) = 0. \quad (6.22)$$

В выражении (6.22) волновые функции ψ_i^* и ψ_i считаются независимыми. На основании первой теоремы Хоэнберга-Кона выразим электронную плотность системы через одночастичные волновые функции

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (6.23)$$

Представим матричный элемент гамильтониана системы, фигурирующий в выражениях (6.21) и (6.22) в виде функционала энергии:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{\text{ext}}[\rho] + V_{\text{ES}}[\rho] + E_{\text{XC}}[\rho], \quad (6.24)$$

где $T[\rho]$, $V_{\text{ext}}[\rho]$, $V_{\text{ES}}[\rho]$ и $E_{\text{XC}}[\rho]$ – функционалы кинетической энергии электронов, внешнего потенциала, энергии электростатического

взаимодействия (соответствует энергии Хартри) и обменно-корреляционной энергии, соответственно. Последний функционал включает в себя все многочастичные эффекты и является нелокальным. В результате проведения процедуры минимизации функционала энергии получаются уравнения Кона-Шэма:

$$\left(-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v_{\text{eff}}(\mathbf{r})\right) \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + v_{\text{ES}}(\mathbf{r}) + v_{\text{XC}}(\mathbf{r}), \quad (6.25)$$

$$v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) = -\sum_j \frac{z_j e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|}, \quad v_{\text{ES}}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}') e^2}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|}, \quad v_{\text{XC}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{XC}}[\rho]}{\delta \rho},$$

где индекс j нумерует атомные ядра. В этих уравнениях вводится эффективный потенциал, который учитывает кулоновское взаимодействие электронов между собой и ядрами, а также обменно-корреляционные эффекты. Таким образом, задача взаимодействующих электронов сводится к задаче свободных электронов, испытывающих воздействие эффективного потенциала. Энергия основного состояния электронной системы может быть записана следующим образом:

$$E_0 = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - V_{\text{ES}} + E_{\text{XC}}[\rho] - \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) v_{\text{XC}}(\mathbf{r}) + V_{\text{n-n}}. \quad (6.26)$$

В отличие от функционала (6.24) выражение для энергии основного состояния содержит дополнительный член $V_{\text{n-n}}$, описывающий межъядерное взаимодействие. Сумма по ε_i содержит удвоенное значение величины энергии электростатического взаимодействия V_{ES} , поэтому в выражении (6.26) это значение вычитается из этой суммы. Все многочастичные взаимодействия в системе определяются обменно-корреляционным функционалом, который можно представить в виде

$$E_{\text{XC}}[\rho] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{\text{XC}}[\rho](\mathbf{r}). \quad (6.27)$$

где $\varepsilon_{\text{XC}}[\rho](\mathbf{r})$ – величина обменно-корреляционной энергии на один электрон, которая зависит от полной электронной плотности системы. Эта величина, а, следовательно, и величина (6.27), неизвестна и для любой реальной системы сложным образом зависит от электронной плотности. Для определения функционала (6.27) на практике используют различные приближения, например, *приближение локальной плотности*. Электронная плотность в рамках этого приближения считается постоянной, что справедливо для однородного электронного газа (рис. 6.10), и величина $\varepsilon_{\text{XC}}[\rho](\mathbf{r})$ зависит не от всей электронной плотности, а от значения плотности в рассматриваемой точке пространства.

Следует отметить, что метод функционала плотности позволяет получить более точные результаты с меньшими вычислительными затратами, чем метод Хартри-Фока, который включает обменное взаимодействие, но не учитывает корреляцию. Вместе с тем, объем вычислений метода существенным образом зависит от числа электронов принимаемых в расчет. Для уменьшения числа электронов используют метод псевдопотенциала, учитывающий только валентные электроны (см. разд. 6.4, часть 1).

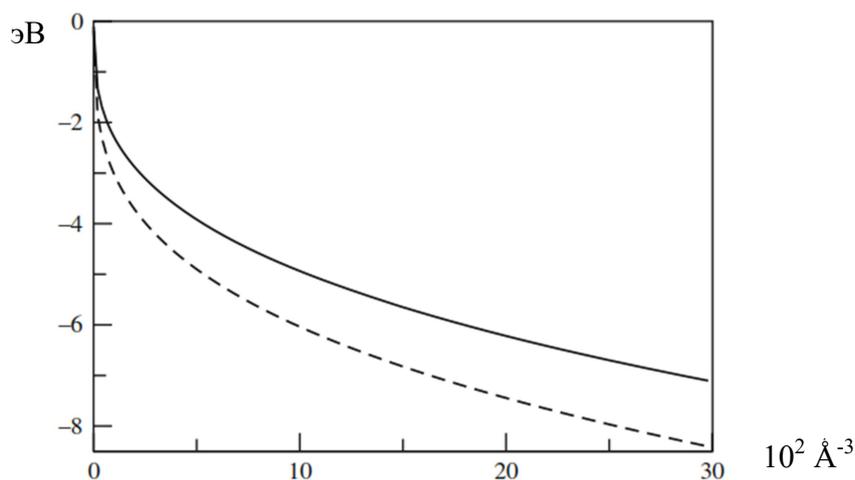


Рис. 6.10. Зависимость обменной (сплошная линия) и обменно-корреляционной (пунктирная линия) энергии на один электрон от электронной плотности для однородного электронного газа [13].

Метод функционала плотности успешно применяется для расчета положений атомов в случае релаксации и реконструкции поверхности, когда точная атомная структура не определена [3]. С одной стороны, процедура минимизации энергии основного состояния, описанная выше, осуществляется для заданной атомной конфигурации, а с другой стороны, для определенной электронной плотности можно найти атомную структуру, возникающую в результате действия электростатических сил в системе. Иначе говоря, положения атомов можно определить путем минимизации энергии системы E_0 относительно атомных конфигураций $\{\mathbf{R}_j\}$. Это соответствует условию равенства нулю сил, действующих при нулевой температуре и в отсутствие давления на атомы $F_j = -\nabla_{\mathbf{R}_j} E_0$ (силы Геллмана-Фейнмана). Для учета конечных температур и ненулевых значений давления вместо E_0 используется свободная энергия Гиббса. Самосогласованная задача определения электронных состояний и положений атомов начинается с задания смещения поверхностных атомов под действием сил Геллмана-Фейнмана на величину, пропорциональную этим силам. Для полученной атомной конфигурации определяется электронная плотность и энергия. Далее для найденных плотности и

энергии вычисляются положения атомов. Итерации заканчиваются, когда $F_j = 0$.

6.4. Поверхностные фононные моды

Рассмотрим, как меняется фононный спектр в кристалле с поверхностью. Логично предположить, что, также как и в случае электронных состояний, в полубесконечном кристалле появляются локализованные колебательные состояния – *поверхностные фононные моды*. О существовании локализованных волн в изотропных сплошных упругих средах (волн Рэлея) было известно еще с конца 19-го века. Для описания волн Рэлея успешно применяются методы теории упругости. Такие волны соответствуют длинноволновым акустическим колебаниям с частотами, пропорциональными двумерному волновому вектору в плоскости поверхности.

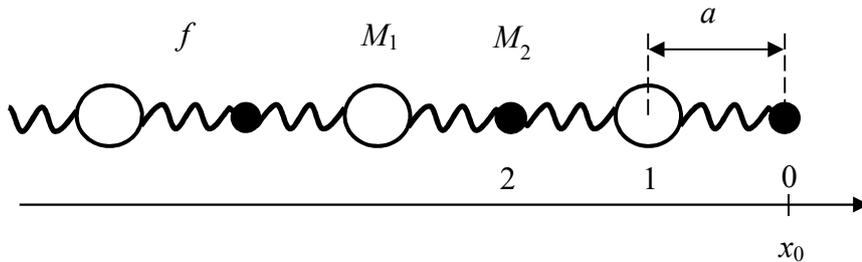


Рис. 6.11. Одномерная цепочка атомов двух сортов с разными массами.

Покажем возможность существования поверхностных состояний в случае одномерной цепочки, состоящей из атомов двух сортов с разными массами M_1 и M_2 . Будем считать, что атом с меньшей массой, для определенности M_2 , является крайним (поверхностным) атомом полубесконечной цепочки (рис. 6.11). Запишем сначала решение для бесконечной цепочки. В этом случае потенциальная энергия системы имеет вид:

$$V = \frac{1}{2} f \sum_{j,s=1}^{\infty} [(u_{j,s} - u_{j,s+1})^2 + (u_{j-1,s+1} - u_{j,s})^2], \quad (6.28)$$

а динамика атомной системы в приближении взаимодействия ближайших соседей подчиняется следующим уравнениям Гамильтона:

$$\begin{aligned} M_1 \frac{\partial^2 u_{j,1}}{\partial t^2} &= -f(2u_{j,1} - u_{j,2} - u_{j-1,2}), \\ M_2 \frac{\partial^2 u_{j,2}}{\partial t^2} &= -f(2u_{j,2} - u_{j+1,1} - u_{j,1}). \end{aligned} \quad (6.29)$$

В выражениях (6.28) и (6.29) $u_j = u(x_j, t)$ – смещение j -го атома из положения равновесия x_j , а f – упругая постоянная. Решения системы уравнений (6.29) находятся в виде $u_{j,n} = A_n \exp\{i([2j + n - 1]ak - \omega t)\} u_{kn}$. Нетривиальные решения системы (6.29) существуют при условии

$$\begin{vmatrix} 2f - M_1\omega^2 & -2f \cos ak \\ -2f \cos ak & 2f - M_2\omega^2 \end{vmatrix} = 0. \quad (6.30)$$

Решая уравнение (6.30), получим дисперсионные соотношения для бесконечной одномерной цепочки с атомами двух сортов

$$\omega_{\pm}^2 = f \frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2} \pm f \sqrt{\left(\frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2}\right)^2 - \frac{4 \sin^2 ak}{M_1 M_2}}, \quad (6.31)$$

определяющие зависимость частоты колебаний от волнового вектора для акустической (ω_-) и оптической (ω_+) ветвей (рис. 6.12). Диапазон частот от $\sqrt{2f/M_1}$ до $\sqrt{2f/M_2}$ представляет собой запрещенную область.

Далее учтем наличие поверхности. Будем считать, что движение поверхностного атома отличается от движения других атомов:

$$M_2 \frac{\partial^2 u_{0,2}}{\partial t^2} = f(u_{1,1} - u_{0,2}). \quad (6.32)$$

Подставляя решение для $u_{j,n}$ в уравнение (6.32), после некоторых преобразований получим:

$$-i \sin ak = \frac{M_2 \omega^2}{2f}. \quad (6.33)$$

Из полученного выражения видно, что волновой вектор может быть только комплексной величиной, т.е. $k = \pi/2a + iq$, что соответствует расширению дисперсионных зависимостей на комплексную плоскость. Частоты колебаний поверхностного атома будут определяться из уравнения

$$\omega^2 (\omega^2 M_1 M_2 - f [M_1 + M_2]) = 0. \quad (6.34)$$

Исключая тривиальное решение $\omega = 0$, получим выражение для частоты:

$$\omega_s = \sqrt{\frac{f(M_1 + M_2)}{M_1 M_2}}. \quad (6.35)$$

Это значение попадает в запрещенную для бесконечной цепочки атомов область частот (рис. 6.12). В случае если крайним атомом

оказывается менее подвижный (более тяжелый атом), поверхностное колебательное состояние не возникает.

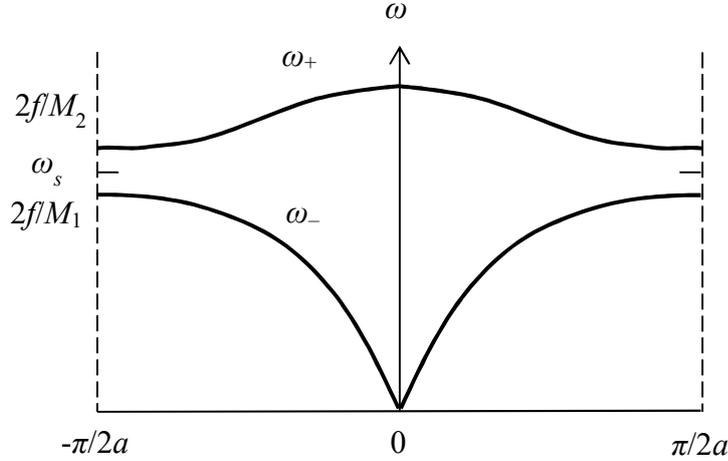


Рис. 6.12. Закон дисперсии для одномерной цепочки атомов двух сортов с разными массами.

В лекции 1 было показано, что в рамках гармонического приближения фоновые частоты являются решениями секулярного уравнения [см. формулы (1.40) и (1.57)]

$$\left| \sum_h D_{hh'}^{\alpha\alpha'}(\mathbf{q}) - M_{h'} \omega_s^2(\mathbf{q}) \right| = 0, \quad (6.36)$$

где величины $D_{hh'}^{\alpha\alpha'}(\mathbf{q})$ – матричные элементы динамической матрицы [см. формулу (1.38)]. Эти величины являются вторыми производными потенциальной энергии U по координатам атомов. В приближении Борна-Оппенгеймера U представляет собой электронный адиабатический потенциал, определяемый электронной плотностью [13]:

$$\frac{\partial^2 U_{el}}{\partial \mathbf{R}_a \partial \mathbf{R}_{a'}} = \int d\mathbf{r} \frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_{a'}} \frac{\partial V_{n-el}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_a} + \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial^2 V_{n-el}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_a \partial \mathbf{R}_{a'}} + \frac{\partial^2 V_{n-n}}{\partial \mathbf{R}_a \partial \mathbf{R}_{a'}}. \quad (6.37)$$

В выражение (6.37) входит производная электронной плотности по ионной координате, характеризующая линейный отклик плотности на изменение расположения атомных ядер. Этот отклик можно определить с помощью модифицированного метода функционала плотности, используя теорию возмущений. С этой целью линеаризуем члены, фигурирующие в уравнениях Кона-Шэма (6.23), относительно волновой функции, электронной плотности и изменения потенциала

$$\Delta \rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_{i=1}^N \psi_i^*(\mathbf{r}) \Delta \psi_i(\mathbf{r}). \quad (6.38)$$

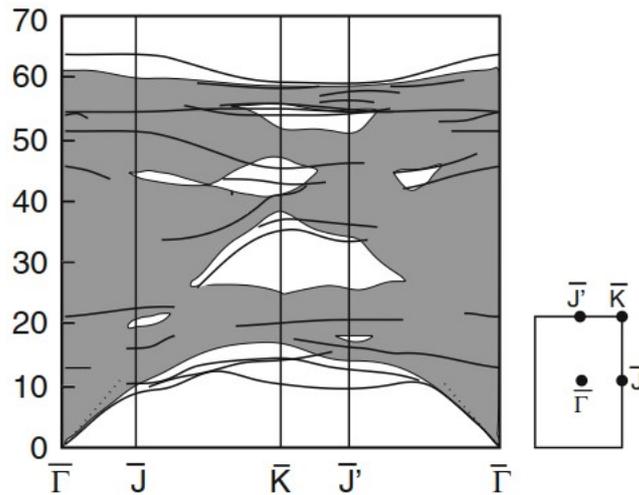


Рис. 6.13. Фононный спектр поверхности Si (100)-(2×1): сплошные линии – локализованные моды, закрашенные области – проекции объемных фононных мод, поверхностная зона Бриллюэна приведена справа, значения энергии приведены в мэВ [13].

Изменения волновых функций $\Delta\psi_i(\mathbf{r})$ следуют из стандартной теории возмущений первого порядка:

$$(H_0 - \varepsilon_i)|\Delta\psi_i\rangle = -(\Delta v_{\text{eff}} - \Delta\varepsilon_i)|\psi_i\rangle. \quad (6.39)$$

Изменение эффективного потенциала может быть записано в виде

$$\Delta v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = \Delta v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{\Delta\rho(\mathbf{r}')e^2}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} + \Delta\rho(\mathbf{r}) \left. \frac{\partial v_{\text{xc}}(\rho)}{\partial\rho} \right|_{\rho=\rho(\mathbf{r})}, \quad (6.40)$$

а изменение собственных энергий Кона-Шэма определяется выражением

$$\Delta\varepsilon_i = \langle\psi_i|\Delta v_{\text{eff}}|\psi_i\rangle. \quad (6.41)$$

Таким образом, выражения (6.38)–(6.41) представляют собой систему самосогласованных уравнений рассматриваемой возмущенной физической системы. В этом случае уравнения Кона-Шэма на собственные значения (6.25) заменяются уравнениями (6.39). Основным преимуществом рассматриваемого метода является отсутствие перепутывания откликов на возмущения различных длин волн. В расчете учитываются только периодические смещения атомов, характеризующиеся определенным волновым вектором \mathbf{k} . Производные, определяющие изменение динамической матрицы в выражении (6.37), могут быть заменены на производные следующего вида

$$\frac{\partial}{\partial\mathbf{R}_{ai}(\mathbf{k})} = \sum_i \frac{\partial}{\partial\mathbf{R}_{ai}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_a}. \quad (6.42)$$

На рис. 6.13 приведен пример фононного спектра, рассчитанного методом функционала плотности с помощью теории возмущений для поверхности Si (100)-(2×1). Видно, что на поверхности существует большое количество локализованных мод (сплошные линии), что является следствием существенных структурных изменений на поверхности кремния. Результаты расчета хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Вопросы для самопроверки к лекции 6

1. Какую поверхность кристалла называют идеальной поверхностью?
2. Сколько существует типов двумерных решеток Бравэ?
3. Каковы физические причины появления поверхностных состояний Тамма и Шокли?
4. В чем состоит приближение локальной плотности?
5. В каком случае не возникают поверхностные состояния у одномерной цепочки с атомами двух сортов?

ЛЕКЦИЯ 7. НАНОСТРУКТУРЫ

7.1. Типы наноструктур. Зонные схемы

К наноструктурам относятся твердотельные гетероструктуры, в которых линейные размеры одной или обеих областей находятся в пределах от единиц нм до нескольких сотен нм. Области пространственной неоднородности в наноструктурах могут играть роль барьеров либо потенциальных ям, в которых могут быть локализованы различные квазичастицы твердого тела – электроны, дырки, фононы и т.д. Нас будут здесь интересовать квантовые наноструктуры, для которых линейные размеры областей пространственной локализации квазичастиц сопоставимы с дебройлевскими длинами волн электронов и дырок и существенно меньше их длин свободного пробега. В этом случае имеет место размерное квантование – зоны разрешенных энергий квазичастиц расщепляются на подзоны в случае одномерных либо двумерных ям и на дискретные уровни в случае трехмерных ям [9].

В случае, когда движение квазичастиц ограничено в одном направлении, говорят о квантовых ямах, в двух направлениях – о квантовых нитях (квантовых проводах), в трех направлениях – о квантовых точках (рис. 7.1).

Обратимся к зонным схемам гетероструктур. Обозначим через Φ работу выхода, т.е. энергию, которая требуется для перехода электрона из состояния на уровне Ферми на уровень вакуума. Поскольку положение уровня Ферми зависит от степени легирования материала, от нее же зависит и величина Φ , однако от степени легирования не зависит другая

величина, электронное сродство, т.е. энергия, необходимая для перехода электрона с дна зоны проводимости на уровень вакуума. Эту величину обозначим через χ . Как и в предыдущих разделах, ширину запрещенной зоны материала обозначаем через E_g . В частности, для n -GaAs и p -Ge $E_g|_{\text{GaAs}} = 1,45$ эВ, $E_g|_{\text{Ge}} = 0,7$ эВ. Для этих материалов значения статических диэлектрических проницаемостей равны: $\epsilon_{\text{GaAs}} = 11,5$, $\epsilon_{\text{Ge}} = 16$. Используем далее для грубых оценок следующие концентрации некомпенсированных доноров в n -GaAs и акцепторов в p -Ge: $(N_D - N_A)|_{\text{GaAs}} \equiv \tilde{N}_D = 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и $(N_A - N_D)|_{\text{Ge}} \equiv \tilde{N}_A = 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, $\delta_{\text{GaAs}} = 0,1$ эВ, $\delta_{\text{Ge}} = 0,14$ эВ.

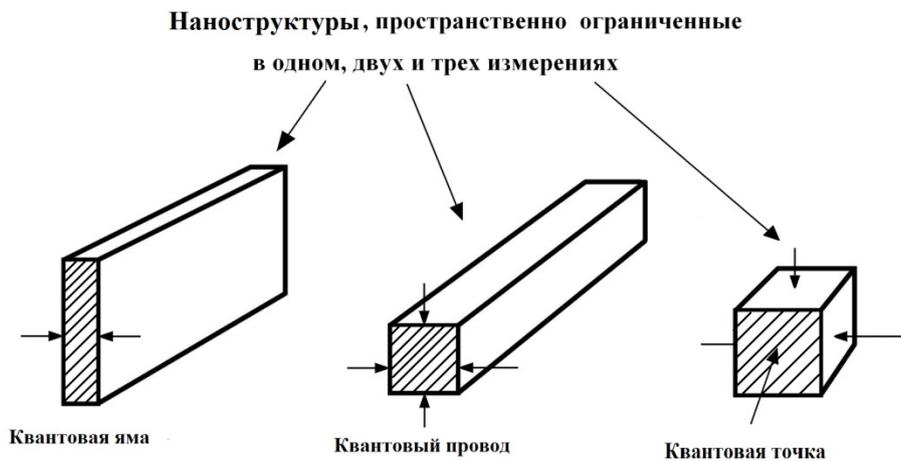


Рис. 7.1. Типы наноструктур.

Когда материалы оказываются в контакте, происходит выравнивание уровней Ферми. При этом некоторое количество электронов переходит из GaAs в Ge и возникает изгиб зон V_{D_n} в GaAs и V_{D_p} в Ge.

Смещение уровней Ферми дается формулой (см. рис. 7.2):

$$E_{Fp} - E_{Fn} = (\chi_{\text{Ge}} + E_g|_{\text{Ge}} - \delta|_{\text{Ge}}) - (\chi_{\text{GaAs}} + \delta_{\text{GaAs}}) = V_{D_n} + V_{D_p}. \quad (7.1)$$

Для упрощения задачи используем предположение, что по обе стороны от границы раздела возникают полностью обедненные области, ширины которых равны x_n и x_p . Тогда имеем из условия сохранения полного заряда:

$$x_n/x_p = \tilde{N}_A/\tilde{N}_D. \quad (7.2)$$

Решение одномерного уравнения Пуассона в такой ситуации не представляет трудностей:

$$V_{D_n} = \frac{4\pi\tilde{N}_D\chi_n^2}{2\varepsilon_{\text{GaAs}}}, V_{D_p} = \frac{4\pi\tilde{N}_A\chi_p^2}{2\varepsilon_{\text{Ge}}}, \frac{V_{D_n}}{V_{D_p}} = \frac{\tilde{N}_A\varepsilon_{\text{Ge}}}{\tilde{N}_D\varepsilon_{\text{GaAs}}}. \quad (7.3)$$

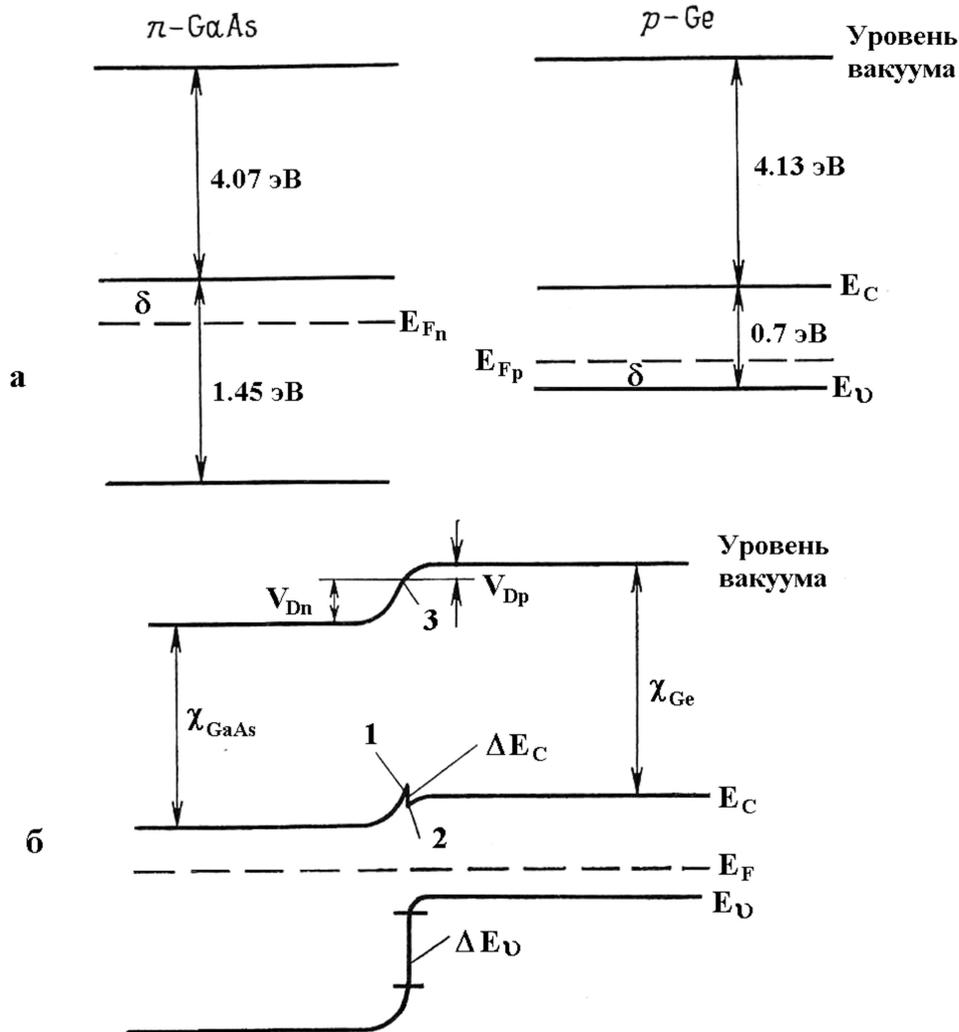


Рис. 7.2. Зонная схема гетероперехода $n\text{-GaAs} - p\text{-Ge}$: (а) – отдельных полупроводников до контакта, (б) – в случае контакта [7]. Используемые обозначения приведены в тексте.

В рассматриваемом случае согласно (7.1) $V_{D_n} + V_{D_p} \approx (4,13 + 0,7 - 0,14) - (4,07 + 0,1) \approx 0,52$ эВ. Согласно (7.3) отношение $V_{D_n}/V_{D_p} \approx 4:1$. Отсюда следует, что $V_n \approx 0,42$ эВ, $V_p \approx 0,10$ эВ.

Из геометрических соображений (см. рис. 7.2) получаем для разрыва зоны проводимости:

$$\Delta E_c = \delta_{\text{GaAs}} + V_{D_n} - (E_{g(\text{Ge})} - \delta_{\text{Ge}} - V_{D_p}). \quad (7.4)$$

Подставляя (7.1) в (7.4), получим:

$$\Delta E_c = \chi_{\text{Ge}} - \chi_{\text{GaAs}}. \quad (7.5)$$

Для разрыва валентной зоны имеем:

$$\Delta E_v = (E_{g(\text{GaAs})} - E_{g(\text{Ge})}) - (\chi_{\text{Ge}} - \chi_{\text{GaAs}}). \quad (7.6)$$

Из (7.5) и (7.6) следует:

$$\Delta E_c + \Delta E_v = E_{g(\text{GaAs})} - E_{g(\text{Ge})}. \quad (7.7)$$

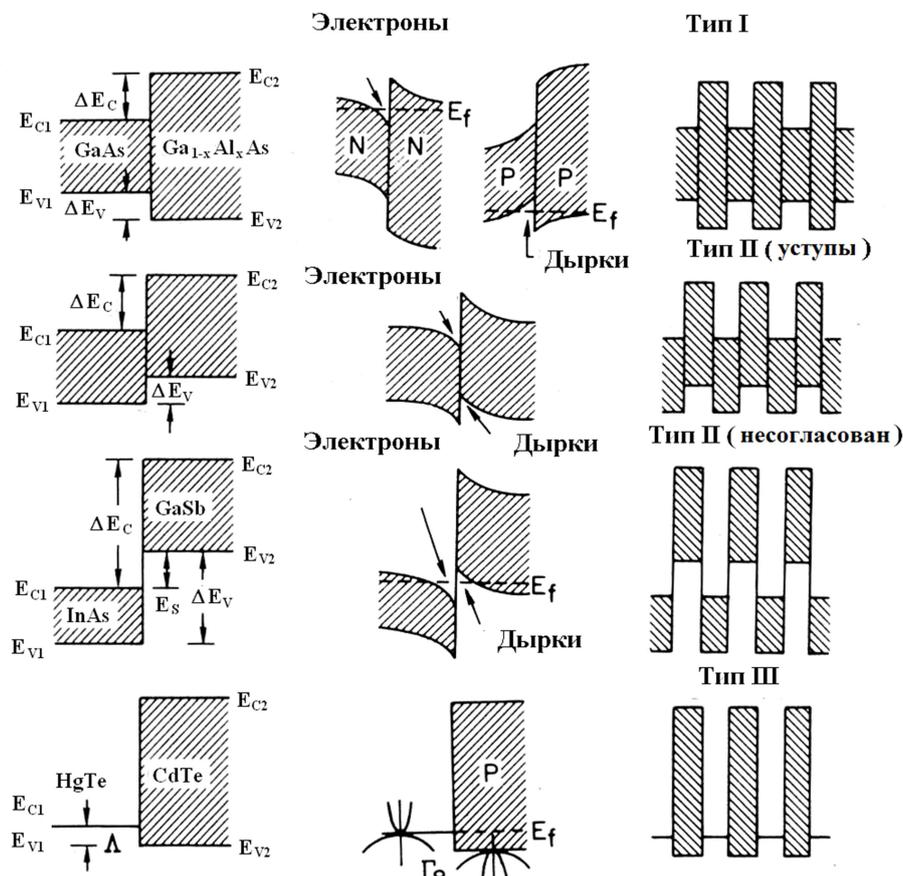


Рис. 7.3. Разрывы энергий краев зон для 4-х типов гетероинтерфейсов: смещение зон (слева), искривление зон и ограничение носителей (в центре), сверхрешетки (справа) [12].

Таким образом, мы видим, что сумма разрывов валентной зоны и зоны проводимости равна разности ширины запрещенных зон в двух компонентах гетероструктуры. В зависимости от соотношений между параметрами электронной зонной структуры обеих компонент гетероструктуры могут реализоваться различные типы зонных схем, которые представлены на рис. 7.3.

На рис. 7.4 показана зонная схема материала с одиночной квантовой ямой и одиночным барьером. $V_{c,h}$ обозначает разрыв зон или высоту потенциального барьера на интерфейсе в зоне проводимости или валентной зоне.

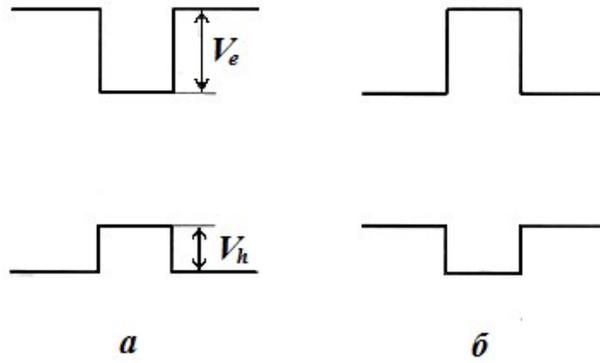


Рис. 7.4. Структуры с одиночной квантовой ямой (а) и одиночным барьером (б) [10].

На рис. 7.5 представлена зонная схема периодической структуры с квантовыми ямами с шириной a и барьерами с шириной b . Здесь следует различать два случая. Если барьеры настолько широки, что вероятность туннельных переходов между различными ямами практически можно считать нулевой, то речь идет о *структуре с многими квантовыми ямами*. В случае же узких барьеров, когда вероятность туннелирования электронов между ямами велика, структура называется *сверхрешеткой*.

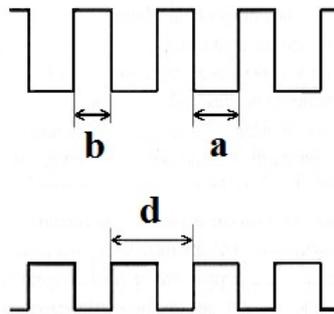


Рис. 7.5. Система с многими квантовыми ямами (сверху) и сверхрешетка (внизу) [10].

7.2. Размерное квантование

Рассмотрим предварительно некоторые простые квантово-механические задачи. Пусть частица находится между двумя бесконечно высокими потенциальными стенками в точках $x = -a$ и $x = a$. Решения одномерного временного УШ

$$i\hbar \frac{\partial \psi(x,t)}{\partial t} = H\psi(x,t) \quad (7.8)$$

имеют вид:

$$\psi(x,t) = u(x)e^{-i\frac{E}{\hbar}t}, \quad u'' + k^2u = 0, \quad k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}, \quad (7.9)$$

где $u(x)$ и E – собственные функции и собственные значения стационарного УШ:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] u(x) = Eu(x) \quad (7.10)$$

с потенциалом $V(x)$

$$V(x) = \begin{cases} 0, & -a < x < a \\ \infty, & x \leq -a, x \geq a. \end{cases} \quad (7.11)$$

Решение (7.10) представим в виде

$$u(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \quad (7.12)$$

с граничными условиями

$$u(a) = 0, \quad u(-a) = 0. \quad (7.13)$$

Условие нормировки выглядит так:

$$\int_{-a}^a |u(x)|^2 dx = 1. \quad (7.14)$$

Из (7.12) и (7.13) получим:

$$Ae^{ika} + Be^{-ika} = 0, \quad Ae^{-ika} + Be^{ika} = 0. \quad (7.15)$$

Из условия существования нетривиального решения системы (7.15)

$$\begin{vmatrix} e^{ika} & e^{-ika} \\ e^{-ika} & e^{ika} \end{vmatrix} = 0 \quad \text{или} \quad \sin 2ka = 0 \quad (7.16)$$

имеем:

$$k = k_n = \frac{\pi}{2a} n, \quad n = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (7.17)$$

Значение $n=0$ удовлетворяет (7.16), но противоречит условиям (7.14). Собственные значения энергии даются соотношением

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{8ma^2} n^2. \quad (7.18)$$

Согласно (7.17) $\exp(ik_n a) = \exp(i\pi n/2) = i^n$, откуда следует, что

$$B = (-1)^{n+1} A. \quad (7.19)$$

Нормированные волновые функции имеют вид:

$$u_n^\pm(x) = \frac{1}{\sqrt{a}} \begin{cases} \cos \frac{\pi n x}{2a}, & \text{нечетные } n, \\ \sin \frac{\pi n x}{2a} & \text{четные } n. \end{cases} \quad (7.20)$$

Учет отрицательных значений n не приводит к новым состояниям, и их можно не принимать во внимание.

Рассмотрим далее прямоугольную потенциальную яму конечной глубины. Потенциал ямы дается выражением

$$V(x) = \begin{cases} -U, & |x| < a, \\ 0, & |x| > a. \end{cases} \quad (7.21)$$

Поскольку потенциал (7.21) инвариантен по отношению к инверсии, решения УШ представляют собой четные или нечетные функции координаты x . Используем ниже следующие обозначения:

$$E = -\frac{\hbar^2 \kappa^2}{2m}, \quad U = \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m}, \quad k^2 = k_0^2 - \kappa^2. \quad (7.22)$$

Решая УШ (7.10) с потенциалом (7.21), имеем для четных функций:

$$u_+(x) = \begin{cases} A_+ \cos kx, & 0 \leq x \leq a, \\ A_+ \cos ka e^{\kappa(a-x)} & x > a, \end{cases} \quad (7.23)$$

$$u_+(-x) = u_+(x), \quad \frac{1}{A_+^2} = \frac{1}{k} [ka + \sin ka \cos ka] + \frac{1}{\kappa} \cos^2 ka,$$

и для нечетных функций:

$$u_-(x) = \begin{cases} A_- \sin kx, & 0 \leq x \leq a, \\ A_- \sin ka e^{\kappa(a-x)} & x > a, \end{cases} \quad (7.24)$$

$$u_-(-x) = -u_-(x), \quad \frac{1}{A_-^2} = \frac{1}{k} [ka - \sin ka \cos ka] + \frac{1}{\kappa} \sin^2 ka.$$

Амплитуды внутри и вне ямы получены из условия непрерывности $u(x)$ в точке $x = a$. Кроме того, использовалось условие нормировки

$$\int_{-\infty}^{\infty} |u(x)|^2 dx = 1. \quad (7.25)$$

Из требования непрерывности волновой функции $u(x)$ и ее производной $u'(x)$ в точке сшивания $x=a$ получаем для четных функций:

$$-k \sin ka = -\kappa \cos ka, \quad \text{tg } ka = \frac{\kappa}{k}. \quad (7.26)$$

Для нечетных функций имеем:

$$k \cos ka = -\kappa \sin ka, \quad \operatorname{ctg} ka = -\frac{\kappa}{k}. \quad (7.27)$$

Воспользовавшись (7.22), (7.26) и (7.27), выразим нормировочные константы A_{\pm} в более простой форме

$$\frac{1}{A_{\pm}^2} = a + \frac{1}{\kappa}. \quad (7.28)$$

Введем обозначение $C = k_0 a$. Тогда, используя (7.22), можно записать уравнения (7.26) и (7.27) в виде

$$\operatorname{tg} ka = \frac{\sqrt{C^2 - (ka)^2}}{ka}, \quad \text{нечетные решения}, \quad (7.29)$$

$$\operatorname{tg} ka = -\frac{ka}{\sqrt{C^2 - (ka)^2}}, \quad \text{четные решения}. \quad (7.30)$$

Из (7.29) и (7.30) можно найти ka и, соответственно, энергии электронных состояний в яме [см. формулы (7.22)]:

$$E = -U \left[1 - (ka/C)^2 \right]. \quad (7.31)$$

С ростом глубины и ширины ямы растет и количество уровней размерного квантования. При этом чередуются состояния с положительной и отрицательной четностью.

Вероятность P обнаружить частицу вне ямы становится отличной от нуля:

$$P = 1 - \int_{-a}^a |u(x)|^2 dx = \frac{k^2}{k_0^2(1 + \kappa a)}. \quad (7.32)$$

Уровни энергии в ямах при различных значениях параметра C показаны на рис. 7.6.

Рассмотрим далее энергетический спектр сверхрешетки (см. рис. 7.5). В соответствии с (4.30) запишем волновую функцию в виде

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{S}} \exp(i\mathbf{k}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}_{\parallel}) f(z), \quad (7.38)$$

где S – нормировочная площадь квантовой ямы, индекс \parallel обозначает направление в плоскости квантовых ям. Огибающая функция (см. разд. 4.1) $f(z)$ в областях ямы и барьеров удовлетворяет следующим уравнениям

$$\begin{aligned}
-\frac{\hbar^2}{2m_a} \frac{\partial^2 f(z)}{\partial z^2} + \frac{\hbar^2 k_{\parallel}^2}{2m_a} f(z) &= Ef(z) \quad \text{– в области ямы,} \\
-\frac{\hbar^2}{2m_b} \frac{\partial^2 f(z)}{\partial z^2} + \left(\frac{\hbar^2 k_{\parallel}^2}{2m_b} + U \right) f(z) &= Ef(z) \quad \text{– в области барьера,}
\end{aligned}
\tag{7.39}$$

где m_a и m_b – эффективные массы электронов в области ямы и в области барьера соответственно.

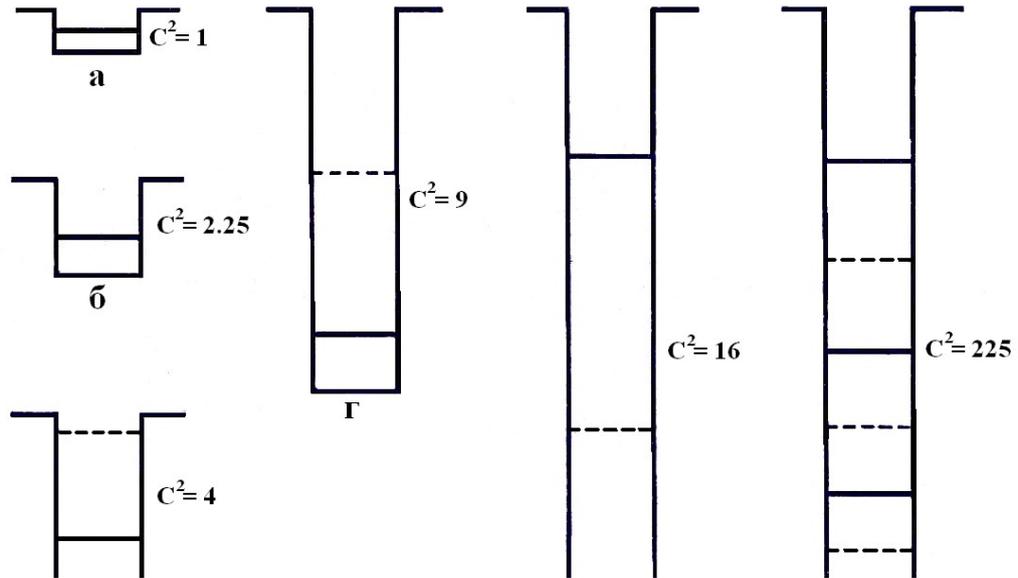


Рис. 7.6. Уровни энергии в прямоугольных потенциальных ямах при различных значениях параметра C . Состояния с положительной четностью даются сплошными линиями, с отрицательной – пунктиром [11].

Граничные условия запишем в виде

$$f_a = f_b, \quad \frac{1}{m_a} \left(\frac{\partial f}{\partial z} \right)_a = \frac{1}{m_b} \left(\frac{\partial f}{\partial z} \right)_b.
\tag{7.40}$$

Используем следующие обозначения:

$$k = \sqrt{\frac{2m_a E}{\hbar^2} - k_{\parallel}^2}, \quad \kappa = \sqrt{\frac{2m_b (U - E)}{\hbar^2} - k_{\parallel}^2}, \quad k_a = k, \quad k_b = i\kappa.
\tag{7.41}$$

Решения уравнения (7.39) представим в виде

$$\begin{aligned}
f(z) &= A_+ \exp(ik_a x) + A_- \exp(-ik_a x) \quad \text{– в области ямы,} \\
f(z) &= B_+ \exp(ik_b x) + B_- \exp(-ik_b x) \quad \text{– в области барьера.}
\end{aligned}
\tag{7.42}$$

Введем векторы-столбцы:

$$\hat{f}(z) = \begin{pmatrix} f(z) \\ f_1(z) \end{pmatrix}, \quad f_1(z) \equiv \frac{m_a}{m_b k} f'(z), \quad j = a, b \quad (7.43)$$

и матрицу переноса внутри j -го слоя:

$$\hat{T}_j(z, z_0) = \begin{bmatrix} \cos[k_j(z - z_0)] & Q_j^{-1} \sin[k_j(z - z_0)] \\ -Q_j \sin[k_j(z - z_0)] & \cos[k_j(z - z_0)] \end{bmatrix}, \quad (7.44)$$

где

$$Q_a = 1, \quad Q_b = (m_a k_b) / (m_b k_a). \quad (7.45)$$

Нетрудно показать, что в пределах j -го слоя имеет место соотношение

$$\hat{f}(z) = \hat{T}_j(z, z_0) \hat{f}(z_0). \quad (7.46)$$

Матрица переноса сквозь период сверхрешетки (слои А и В) равна

$$\hat{T} = \hat{T}_b \hat{T}_a. \quad (7.47)$$

Определители всех матриц в (7.47) равны единице.

Из теоремы Блоха следует, что

$$\hat{f}(d) = \exp(iKd) \hat{f}(0). \quad (7.48)$$

В то же время

$$\hat{f}(d) = \hat{T} \hat{f}(0). \quad (7.49)$$

Следовательно,

$$[\hat{T} - \exp(iKd)] \hat{f}(0) = 0. \quad (7.50)$$

Нетривиальное решение (7.50) существует при условии равенства нулю определителя:

$$\text{Det}[\hat{T} - \exp(iKd)] \hat{f}(0) = 0. \quad (7.51)$$

Поскольку $\text{Det}(T) = 1$, из (7.51) следует:

$$\cos Kd = \frac{1}{2}(T_{11} + T_{22}). \quad (7.52)$$

Из (7.44) и (7.47) нетрудно получить:

$$\begin{aligned} T_{11} &= \cos ka \operatorname{ch} kb + \tilde{Q} \sin ka \operatorname{sh} kb, \\ T_{22} &= \cos ka \operatorname{ch} kb - \tilde{Q}^{-1} \sin ka \operatorname{sh} kb, \end{aligned} \quad (7.53)$$

где

$$\tilde{Q} = (m_a \kappa) / (m_b k). \quad (7.54)$$

Из (7.52) и (7.53) получим:

$$\cos Kd = \cos ka \operatorname{ch} \kappa b + \frac{1}{2} (\tilde{Q} - \tilde{Q}^{-1}) \sin ka \operatorname{sh} \kappa b. \quad (7.55)$$

Задавая значение волнового вектора K и значения \mathbf{k}_{\parallel} (в том числе, $\mathbf{k}_{\parallel}=0$), получаем с помощью трансцендентного уравнения (7.55) величину k и, соответственно, энергию E . Меняя значения K и \mathbf{k}_{\parallel} , получаем закон дисперсии $E(K)$ в сверхрешетке. В результате получим набор чередующихся разрешенных и запрещенных зон (минизон). При уменьшении толщин барьеров b разрешенные зоны становятся шире, а запрещенные – уже. При постоянном значении b то же самое происходит с увеличением энергии E .

Рассмотрим далее размерное квантование в квантовых точках (КТ). Решение УШ для огибающих функций

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m^*} + U(\mathbf{r}) \right] \varphi(\mathbf{r}) = E \varphi(\mathbf{r}) \quad (7.56)$$

для случая сферической ямы с бесконечно высокими стенками

$$U(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0, & |\mathbf{r}| \leq R, \\ \infty, & |\mathbf{r}| > R, \end{cases} \quad (7.57)$$

имеет вид:

$$\varphi_{nlm}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{2}{R^3} \frac{j_l(k_{nl}r)}{j_{l+1}(\zeta_{nl})}} Y_{lm}(\gamma), \quad E_{nl} = \frac{\hbar^2 k_{nl}^2}{2m^*}, \quad (7.58)$$

где n, l, m – главное, орбитальное и магнитное квантовые числа, γ – телесный угол, $Y_{lm}(\gamma)$ – сферические гармоники, $j_l(z)$ – сферические функции Бесселя, $k_{nl} = z_{nl}/R$, z_{nl} – n -й корень уравнения $j_l(z) = 0$.

Порядок расположения уровней в сферической квантовой точке:

$$1s, 1p, 1d, 2s, 1f, 2p, 1g, 2d, 1h, 3s, 2f, \dots$$

Цифра перед буквой нумерует в порядке возрастающей последовательности уровни с одинаковым орбитальным моментом l . Использована обычная символика для обозначения момента:

$$l = \begin{matrix} 0 & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 \\ s & p & d & f & g & h & i & k \end{matrix}$$

В случае КТ, имеющих форму прямоугольного параллелепипеда, выражения для волновых функций и собственных значений энергии имеют вид:

$$\varphi_n(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{8}{L_x L_y L_z}} \sin(k_{n_x} x) \sin(k_{n_y} y) \sin(k_{n_z} z),$$

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \sum_{i=x,y,z} \frac{\hbar^2 k_{n_i}^2}{2m_i}, \quad k_{n_i} = \frac{\pi n_i}{L_i}. \quad (7.59)$$

Для КТ в форме цилиндра с высотой h и радиусом r_d имеем:

$$\varphi_{n_z, n_l} = \sqrt{\frac{2}{\pi h r_d^2}} \frac{J_l(k_{n_l} r)}{J_{l+1}(\xi_{n_l})} \sin(k_{n_z} z) e^{il\varphi}, \quad E_{n_z, n_l} = \frac{\hbar^2 (k_{n_z}^2 + k_{n_l}^2)}{2m^*}, \quad (7.60)$$

где

$$k_{n_z} = \pi n_z / h, \quad k_{n_l} = \xi_{n_l} / r_d, \quad (7.61)$$

ξ_{n_l} – n -й корень l -й функции Бесселя: $J_l(\xi_{n_l}) = 0$.

7.3. Межзонные и межподзонные оптические переходы в квантовых ямах

Рассмотрим межзонные переходы в КЯ с зонной схемой типа I. При оптическом поглощении на таких переходах появляется электронно-дырочная пара, включающая электрон в n -й подзоне зоны проводимости c и дырка в l -й подзоне валентной зоны v . Эффекты кулоновского взаимодействия пока не учитываем.

Волновые функции m -ой подзоны s -ой зоны согласно теореме Ванье имеют вид:

$$\psi_{ms}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} F_{ms}(\mathbf{R}) W_s(\mathbf{r} - \mathbf{R}), \quad (7.62)$$

где $F_{ms}(\mathbf{R})$ – огибающая волновая функция, $W_s(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ – функции Ванье:

$$W_s(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi_{s\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (7.63)$$

Вычислим на функциях (7.62), (7.63) матричный элемент оператора импульса $-i\hbar \nabla$. Имеем:

$$\mathbf{p}_{ms,lq} = -\frac{i\hbar}{N} \int d\mathbf{r} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}', \mathbf{k}, \mathbf{k}'} F_{ms}^*(\mathbf{R}) F_{lq}(\mathbf{R}') \exp[i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R} - i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{R}'] \psi_{s\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \nabla \psi_{q\mathbf{k}'}(\mathbf{r}). \quad (7.64)$$

В случае межзонных переходов $s \neq q$. Тогда

$$-i\hbar \int d\mathbf{r} \psi_{s\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \nabla \psi_{q\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) \equiv \mathbf{p}_{sq} \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}, \quad (7.65)$$

т.е. мы получили обычный межзонный матричный элемент оператора импульса. Далее

$$\sum_{\mathbf{k}} \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{R}')] = N\delta_{\mathbf{R},\mathbf{R}'}. \quad (7.66)$$

Используя (7.65) и (7.66), получим из (7.64):

$$\mathbf{p}_{ms,lq} = \mathbf{p}_{sq} \sum_{\mathbf{R}} F_{ms}^*(\mathbf{R}) F_{lq}(\mathbf{R}). \quad (7.67)$$

Заменим сумму в правой части (7.67) интегралом по объему. В случае разных зон s и q при конечной (и разной) глубине КЯ для электронов и дырок, эффективные массы которых различны, огибающие $F_{ms}(\mathbf{r})$ и $F_{lq}(\mathbf{r})$ являются собственными функциями разных гамильтонианов. Тем не менее, можно с хорошей точностью считать, что выполняется условие ортонормированности

$$\int F_{ms}^*(\mathbf{r}) F_{lq}(\mathbf{r}) d = \delta_{ml}, \quad (7.68)$$

используя которое, получим:

$$\mathbf{p}_{ms,lq} = \mathbf{p}_{sq} \delta_{m,l}, \quad (7.69)$$

т.е. межзонные оптические переходы в квантовых ямах происходят между уровнями (подзонами) размерного квантования с одинаковыми квантовыми числами, а матричные элементы переходов оказываются такими же, как матричные элементы межзонных переходов в трехмерном материале.

Вблизи края фундаментальной полосы дисперсия вероятности переходов в случае систем различной размерности определяется комбинированной плотностью состояний, которая в случае объемных материалов имеет вид:

$$g^{3D}(\hbar\omega) = \frac{1}{2\pi^2 \hbar^3} (2m_r)^{3/2} (\hbar\omega - E_g)^{1/2}, \quad (7.70)$$

а в случае КЯ, т.е. двумерной системы,

$$g^{2D}(\hbar\omega) = \frac{m_r}{\pi \hbar^2} \sum_n \theta(\hbar\omega - E_g - E_n^e - E_n^h), \quad (7.71)$$

где E_n^e , E_n^h – энергии n -й подзоны размерного квантования для электронов и дырок при $\mathbf{k}_{\parallel}=0$, $\theta(x)$ – ступенчатая функция. Для числа переходов за единицу времени на единицу площади квантовой ямы получим:

$$\frac{W_{vc}}{S} = \frac{m_r}{\hbar^3} \left(\frac{eA_0}{mc} \right)^2 |\mathbf{p}_{vc} \cdot \mathbf{e}_k|^2 \sum_n \theta(\hbar\omega - E_g - E_n^e - E_n^h), \quad (7.72)$$

где S – площадь КЯ.

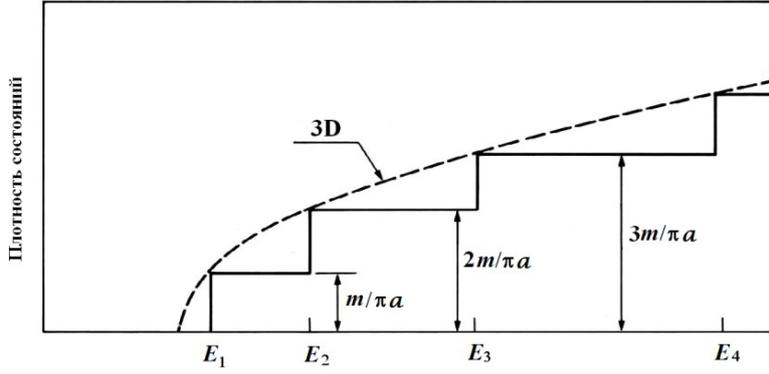


Рис. 7.7. Одночастичная плотность состояний в квантовой яме с шириной L_z и бесконечно высокими стенками (сплошная линия) и в объемном кристалле (штриховая линия) [15].

Теперь рассмотрим случай межподзонных переходов $s = q$. Тогда

$$-i\hbar \int d\mathbf{r} \psi_{sk}^*(\mathbf{r}) \nabla \psi_{sk'}(\mathbf{r}) \equiv \mathbf{p}_{ss}(\mathbf{k}) \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} = \frac{m}{m_s} \hbar \mathbf{k} \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'},$$

где m_s – эффективная масса носителя в s -й зоне. Имеем:

$$\mathbf{p}_{ms,ls} = \frac{\hbar m}{Nm_s} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}', \mathbf{k}} F_m^*(\mathbf{R}) F_l(\mathbf{R}') \mathbf{k} \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{R}')]. \quad (7.73)$$

Далее

$$\sum_{\mathbf{k}} \mathbf{k} \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{R}')] = i \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}'} \sum \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{R}')] = iN \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}'} \delta_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'}. \quad (7.74)$$

После подстановки (7.73) в (7.74) и перехода от суммирования к интегрированию имеем:

$$\mathbf{p}_{ms,ls} = -\frac{m}{m_s} \mathbf{p}_{ml}. \quad (7.75)$$

где \mathbf{p}_{ml} – матричный элемент импульса, рассчитанный на волновых функциях $F_{pq}(\mathbf{r})$.

В случае двумерной КЯ с бесконечно высокими стенками межподзонный матричный элемент оператора импульса вычисляется на функциях (7.20). В результате имеем:

$$\mathbf{e}_{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{p}_{lm}(\mathbf{k}_{\parallel}) = \hbar \frac{m}{m_s} \left\{ \mathbf{e}_{\parallel} \cdot \mathbf{k}_{\parallel} \delta_{lm} + i \frac{1}{a} \frac{lm}{m^2 - n^2} [1 - (-1)^{l+m}] \right\}, \quad (7.76)$$

где a – полуширина квантовой ямы. Часто полезным оказывается и выражение для межподзонного матричного элемента оператора координаты:

$$z_{lm} = -\frac{8a}{\pi^2} \frac{lm}{(l^2 - m^2)^2} [1 - (-1)^{l+m}]. \quad (7.77)$$

Матричные элементы оптических переходов между подзонами размерного квантования, принадлежащими одной зоне, определяются шириной КЯ. Матричные элементы переходов между подзонами с номерами, отличающимися на единицу, значительно превосходят матричные элементы межзонных переходов. Этим обусловлены исключительно высокие силы осцилляторов межподзонных переходов и возможности использования этих переходов в приемниках инфракрасного излучения.

7.4. Экситоны в наноструктурах

Если рассматривать КЯ как строго двумерную систему, то для нее, так же как для трехмерного случая, имеется точное аналитическое решение задачи об экситоне Ванье-Мотта, причем это решение было получено (Шинада и Сугано, 1966) задолго до начала интенсивных исследований наноструктур. Для энергий связанных состояний в 2D случае имеем:

$$E_n^{2D} = E_g - \frac{Ry_e}{(n - \frac{1}{2})^2}. \quad (7.78)$$

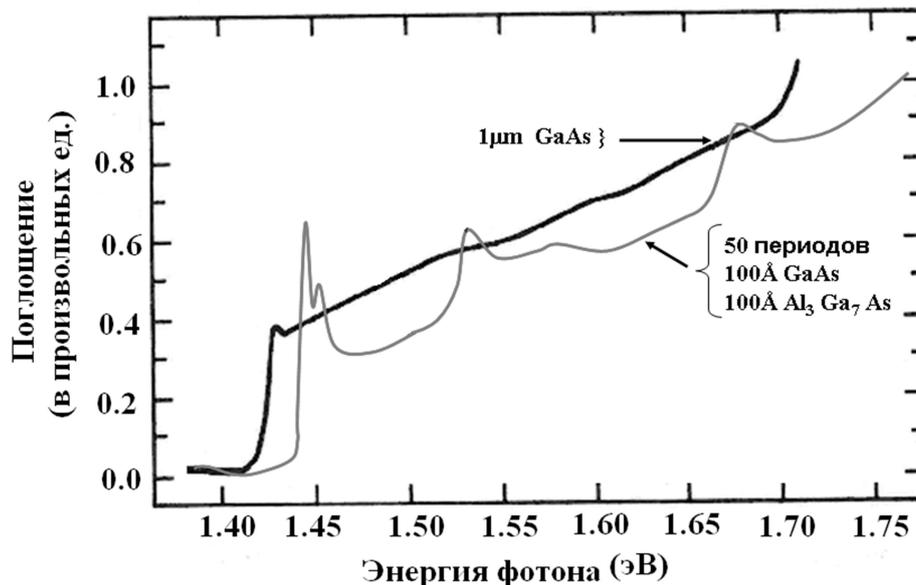


Рис. 7.8. Спектры поглощения при $T = 300$ К в объемном материале и в КЯ с $2a = 10$ нм. Видна небольшая выпуклость соответствующая 3D экситону. Видны также пики, соответствующие НН экситону с $n=1,2,3$. Правее НН экситона $n=1$ хорошо различим пик, соответствующий ЛН экситону $n=1$. Видна также выпуклость, соответствующая ЛН экситону $n=2$ [15].

Волновые функции для $1s$ состояния в \mathbf{r} - и \mathbf{k} -пространствах для случая 2D имеют вид:

$$f_{1s}^{2D}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{2}{a_B} \exp\left(-\frac{2r}{a_B}\right), \quad f_{1s}^{3D}(\mathbf{k}) = \frac{\sqrt{2\pi} (a_B/2)}{\left[1 + (a_B k/2)^2\right]^{3/2}}. \quad (7.79)$$

Кроме того,

$$\left|f_n^{2D}(r=0)\right|^2 = (2n-1)^{-3} \left|f_{1s}^{2D}(r=0)\right|^2. \quad (7.80)$$

Как следует из формулы (7.78), в 2D системе энергия связи экситона в 4 раза больше, чем в 3D случае. Это дает возможность наблюдать линии экситонных спектров поглощения даже при комнатной температуре. Боровский радиус экситона в 2D случае в два раза меньше, чем в случае объемных кристаллов.

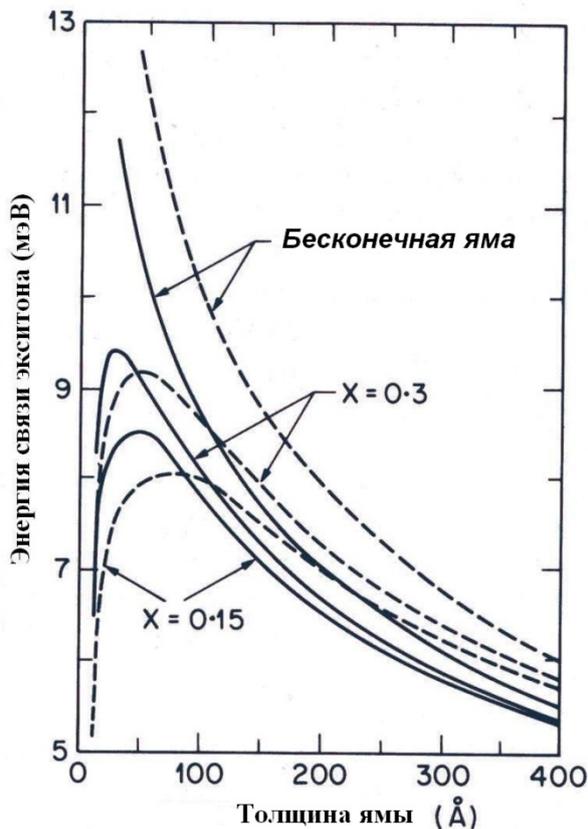


Рис. 7.9. Изменение энергии связи экситона в квантовой яме гетероструктуры GaAs/Al_xGa_{1-x}As в зависимости от толщины квантовой ямы. Сплошные линии соответствуют HH экситону, штриховые – LH экситону. Кривые построены для трех глубин ямы: бесконечно глубокая яма, $\Delta E_g=0.19$ эВ, $\Delta E_c=0.114$ эВ, $\Delta E_v=0.76$ эВ ($x=0.15$), $\Delta E_g=0.38$ эВ, $\Delta E_c=0.228$ эВ, $\Delta E_v=0.152$ эВ ($x=0.3$) [15].

Из сравнения выражений (7.80) и (5.28) видно, что в двумерном случае интенсивность линии поглощения при переходе в n -е экситонное состояние значительно быстрее уменьшается с ростом n , чем в 3D случае. Таким образом, в двумерном случае оптическое поглощение в гораздо большей степени «садится» на линию с $n = 1$.

В случае КЯ, в отличие от объемных кристаллов, при $\mathbf{k}_{\parallel}=0$ происходит расщепление потолка валентной зоны на подзоны легких (LH)

и тяжелых (НН) дырок. Этому соответствует образование ЛН и НН экситонов, образованных электроном и легкой либо тяжелой дыркой. Типичный спектр оптического поглощения в квантовой яме приведен на рис. 7.8. В реальной ситуации, при конечной ширине $2a$ квантовой ямы энергия связи экситона меняется от $4 R_{yc}$ при $a \rightarrow 0$ до R_{yc} при $a \rightarrow \infty$. (см. рис. 7.9).

7.5. Электрооптические и нелинейные оптические эффекты в наноструктурах

В присутствии постоянного внешнего электрического поля оптическое поглощение вблизи края фундаментальной полосы претерпевает существенные изменения. Так, в частности, появляется экспоненциально затухающий вглубь запрещенной зоны «хвост» фундаментальной полосы, обусловленный *эффектом Келдыша-Франца*. Этот эффект представляет собой межзонное туннелирование, сопровождаемое поглощением фотона. В спектральной области над краем фундаментальной полосы появляются осцилляции коэффициента поглощения. При учете кулоновского взаимодействия аналитическое решение задачи об электропоглощении света вблизи края фундаментальной полосы получить не удастся. Решение может быть получено либо с помощью численных методов, либо методом ВКБ. Качественные результаты в этом случае таковы:

- а) экспоненциальный хвост поглощения ниже края фундаментальной полосы, а также осцилляции выше края полосы по-прежнему имеют место;
- б) в области ниже края фундаментальной полосы превалирует экситонное электропоглощение, причем экситонные полосы поглощения оказываются сильно уширенными уже в полях с напряженностью $F \sim 10^3 \div 10^4$ В/см;
- в) коэффициент поглощения света вблизи края фундаментальной полосы значительно выше, чем при эффекте Келдыша-Франца без учета кулоновского взаимодействия;
- г) экситонный пик за счет эффекта Штарка смещается в красную область.

При включении постоянного электрического поля, параллельного плоскости КЯ, уширение экситонных линий поглощения ниже края фундаментальной полосы превалирует над штарковским сдвигом, как и в случае объемных материалов. Иная ситуация возникает в случае полей, направленных вдоль оси роста гетероструктуры (т.е. перпендикулярно плоскости КЯ). В этом случае имеет место слабое уширение и сильный сдвиг линий поглощения. Объяснение состоит в том, что барьеры на границах КЯ препятствуют ионизации экситона, так как мешают электрону и дырке разойтись на большое расстояние друг от друга. Укажем, что, например, в объемном GaAs экситонное поглощение существенно уширено уже в полях с напряженностью $F \sim 10^3$ В/см, тогда как в квантовой

яме в поле, перпендикулярном плоскости ямы, экситонные линии четко разрешаются и при $F \sim 10^5$ В/см.

В этом случае мы имеем дело с *квантово-размерным эффектом Штарка* (КРЭШ). При КРЭШ полевой сдвиг экситонных уровней может в несколько раз превосходить энергию связи экситона. С КРЭШ тесно связаны так называемый самоиндуцированный электрооптический эффект (self-electro-optic effect – SEE) и действующие на основе этого эффекта устройства (self-electro-optic effect devices – SEED). Поясним кратко физику SEE. Пусть частота света попадает при фиксированной напряженности внешнего электрического поля в область коротковолнового крыла линии экситонного поглощения. При поглощении кванта света образуется экситон, электрон и дырка которого разводятся электрическим полем к противоположным границам КЯ. Это приводит к появлению компенсирующего электрического поля, направленного против внешнего поля. Суммарная напряженность результирующего поля уменьшается, а экситонный пик сдвигается в коротковолновую область, приближаясь к частоте света. Поглощение света резко возрастает.

Специфика *нелинейных оптических процессов в наноструктурах* определяется рядом факторов, которые мы кратко обсудим ниже. Один из таких факторов связан с изменением плотности электронных состояний при понижении размерности системы. Так, например, зонные состояния, которые ведут себя в случае оптических процессов в 3D системах практически как независимые, при размерном квантовании приобретают когерентность, объединяясь в одно или несколько «уплотненных» состояний. Другим существенным фактором является очень большая величина дипольных моментов переходов между уровнями (подзонами) размерного квантования (см. разд. 7.3).

Оба этих фактора приводят к значительному увеличению по сравнению со случаем объемных материалов амплитуд нелинейных восприимчивостей второго, третьего и более высоких порядков, ответственных за такие процессы, как генерация гармоник, вырожденное четырехволновое смешивание, комбинационное рассеяние, многофотонное поглощение, оптические эффекты Штарка, Керра, Фарадея, самовращение эллипса поляризации и т.д.

Следующим фактором, существенным для практического использования нелинейных оптических эффектов в наноструктурах, является возможность путем манипулирования химическим составом и геометрическими параметрами компонент гетероструктуры получать наноматериалы с очень большими нелинейными восприимчивостями для заданного диапазона частот.

Разумеется, существует и множество других факторов, существенных для нелинейной оптики наноструктур. В настоящее время

эта область физики твердого тела и оптики продолжает интенсивно развиваться.

Вопросы для самопроверки к лекции 7

1. При каких условиях имеет место эффект размерного квантования?
2. К какому из типов (I, II или III) относится гетероструктура, в которой область, занимаемая одной из компонент, является ямой для электронов и барьером для дырок?
3. Чему равна сумма разрывов валентной зоны и зоны проводимости на границе раздела гетерокомпонент?
4. Каковы правила отбора для межзонных оптических переходов в квантовых ямах?
5. Какие особенности межподзонных переходов в квантовых ямах позволяют использовать их в детекторах инфракрасного излучения?
6. Чем отличаются спектры экситонного поглощения в квантовых ямах и в объемных кристаллах?
7. Чем отличается квантово-размерный эффект Штарка на экситонах в квантовых ямах от «обычного» эффекта Штарка на экситонах в объемном кристалле?

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данном учебном пособии был весьма подробно рассмотрен ряд вопросов физики твердого тела, включая колебания трехмерных кристаллических решеток, модели Эйнштейна и Друде для описания теплоемкости решетки, соотношение Лиддена-Сакса-Теллера и дисперсия диэлектрической проницаемости решетки, фонон-фотонные поляритоны, рассеяние нейтронов на колебаниях решетки, ангармонические эффекты и их роль в тепловом расширении кристалла и в теплопроводности решетки, взаимодействие электронов с акустическими и оптическими фононами, поляроны, методы расчета зонной структуры кристалла, экситоны Френкеля и Ванье-Мотта, $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ -теория возмущений и эффективные массы электронов и дырок в полупроводниках. Много внимания уделено оптическим свойствам объемных кристаллов и наноструктур. Рассмотрен также ряд вопросов физики поверхности.

Данное пособие будет полезным прежде всего для активных читателей, которые готовы потратить время на то, чтобы проследить как за логикой изложения учебного материала, так и за математическими деталями вывода тех или иных соотношений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ашкрофт Н., Мермин. Н. *Физика твердого тела*. –Москва: Мир, 1979. – Т. 1, 2.
2. Беленький А.Я.. *Электронные поверхностные состояния в кристаллах* // УФН. 1981. Т. 134, В. 1. С. 125-147.
3. Бехштедт Ф., Эндерлайн Р. *Поверхности и границы раздела полупроводников*. –М: Мир, 1990. – 488 с.
4. Бонч-Бруевич В.Л., Калашников С.Г. *Физика полупроводников*. – М.: Наука, 1977. –672 с.
5. Займан Дж. *Принципы теории твердого тела*. –М.: Мир, 1974. –472 с.
6. Лифшиц И.М., Пикар С.И. *Таммовские связанные состояния электронов на поверхности кристалла и поверхностные колебания атомов решетки* // УФН. 1955. Т. LVI, В. 4. С. 531-568.
7. Милнс А., Фойхт Д. *Гетеропереходы и переходы металл-полупроводник*. – М.: Мир, 1975. –432 с.
8. Нокс Р. *Теория экситонов*. –М.: Мир, 1966. –220 с.
9. Перлин Е.Ю., Вартамян Т.А., Федоров А.В.. *Физика твердого тела. Оптика полупроводников, диэлектриков, металлов*. –СПб: СПбГУ ИТМО, 2008. –216 с.
10. Херман М. *Полупроводниковые сверхрешетки*. –М.: Мир, 1989. –240 с.
11. Флюгге З. *Задачи по квантовой механике*. –М.: Мир, 1974. – Т. 1, 2.
12. Esaki L. *A bird's-eye view on the evolution of semiconductor superlattices and quantum wells* // IEEE J. Quantum. Electron. 1986. V. QE-22. P. 1611-1624.
13. Gross A. *Theoretical Surface Science. A Microscopic Perspective*. –Berlin: Springer, 2009. –342 pp.
14. Kaiser W., Kollins R.J. and Fan H.Y. *Infrared Absorption in P-Type Germanium* // Phys. Rev. 1953. V. 91. P. 1380.
15. Schmitt-Rink S., Chemla D.S., Miller D.A.B. *Linear and nonlinear optical properties of semiconductor quantum wells* // Advances in Phys. 1989. V. 38 (2). P. 89–188.

Евгений Юрьевич Перлин
Андрей Витальевич Иванов

ЛЕКЦИИ ПО ФИЗИКЕ ТВЕРДОГО ТЕЛА
Часть 2

Учебное пособие для профиля «Физика и технология наноструктур»

В авторской редакции

Редакционно-издательский отдел Университета ИТМО

Зав. РИО

Н.Ф. Гусарова

Подписано к печати

Заказ №

Тираж

Отпечатано на ризографе

Редакционно-издательский отдел
Университета ИТМО
197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49