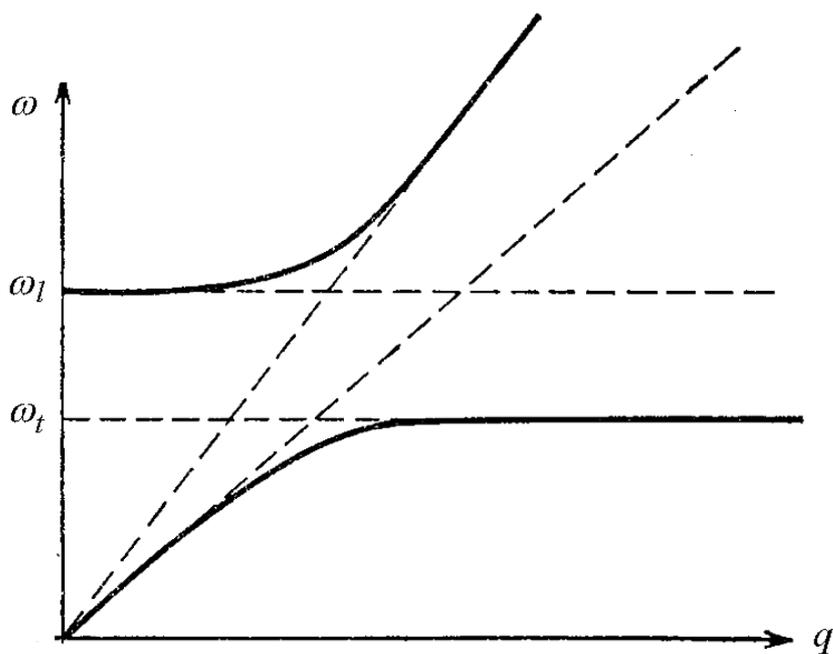


Е.Ю. ПЕРЛИН, Т.А. ВАРТАНЯН, А.В. ФЕДОРОВ

Физика твердого тела

Оптика полупроводников, диэлектриков,
металлов



Санкт-Петербург

2008

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ, МЕХАНИКИ И ОПТИКИ



ПОБЕДИТЕЛЬ КОНКУРСА ИННОВАЦИОННЫХ ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ ПРОГРАММ ВУЗОВ

Е.Ю. Перлин, Т.А. Вартамян, А.В. Федоров

Физика твердого тела
Оптика полупроводников, диэлектриков,
металлов

Учебное пособие



Санкт-Петербург

2008

Перлин Е.Ю., Вартанян Т.А., Федоров А.В. Физика твердого тела. Оптика полупроводников, диэлектриков, металлов. Учебное пособие. - СПб: СПбГУ ИТМО, 2008. С. 216. Рис. 71. Табл. 5. Библ. 33.

Рассматриваются различные типы кристаллических и твердых тел, их электронные и колебательные подсистемы, элементарные возбуждения и взаимодействия между ними, свойства границ твердых тел, основные типы оптических процессов в твердых телах и наноструктурах.

Учебное пособие предназначено для магистрантов первого и второго курса факультета фотоники и оптоинформатики. Материал может быть рекомендован для студентов старших курсов физико-технических специальностей, а также при подготовке магистров и аспирантов, специализирующихся в области применения оптических методов в нанотехнологиях.

Рекомендовано к изданию Ученым Советом факультета Фотоники и оптоинформатики. Протокол Совета № 6 от 28.02.08 г.



В 2007 году СПбГУ ИТМО стал победителем конкурса инновационных образовательных программ вузов России на 2007–2008 годы. Реализация инновационной образовательной программы «Инновационная система подготовки специалистов нового поколения в области информационных и оптических технологий» позволит выйти на качественно новый уровень подготовки выпускников и удовлетворить возрастающий спрос на специалистов в информационной, оптической и других высокотехнологичных отраслях экономики.

© Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, 2008.

© Перлин Е.Ю., Вартанян Т.А., Федоров А.В., 2008.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
Список основных обозначений	10
ГЛАВА 1. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ РЕШЕТКА	13
§ 1. Решетки Бравэ и решетки с базисом	13
§ 2. Обратная решетка	16
§ 3. Индексы Миллера	17
ГЛАВА 2. ДИФРАКЦИЯ ВОЛН И ЧАСТИЦ НА КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКЕ	18
§ 4. Геометрический структурный фактор	18
§ 5. Дифракция рентгеновского излучения на кристалле	20
§ 6. Рассеяние электронов на периодическом потенциале решетки	24
§ 7. Теорема Блоха	25
§ 8. Дифракция зонных электронов	27
§ 9. Приближение почти свободных электронов	28
ГЛАВА 3. ТЕОРИЯ МЕТАЛЛОВ ДРУДЕ	32
§ 10. Основные положения теории металлов Друде	32
§ 11. Статическая электропроводность металла	33
§ 12. Эффект Холла и магнетосопротивление в теории Друде	35
§ 13. Высокочастотная электропроводность металла	38
§ 14. Теплопроводность металла. Закон Видемана-Франца	40
§ 15. Эффект Зеебека	42
ГЛАВА 4. ТЕОРИЯ МЕТАЛЛОВ ЗОММЕРФЕЛЬДА	43
§ 16. Функция распределения Ферми-Дирака	43
§ 17. Химпотенциал и теплоемкость в теории металлов Зоммерфельда	46
§ 18. Теплопроводность и термо-э.д.с. в теории Зоммерфельда	48
ГЛАВА 5. МЕЖАТОМНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И СИЛЫ СЦЕПЛЕНИЯ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ	49
§ 19. Силы Ван-дер-Ваальса. Квантовое рассмотрение	49
§ 20. Силы Ван-дер-Ваальса. Классическое рассмотрение	52
§ 21. Взаимное отталкивание атомов. Потенциал Ленарда-Джонса	54
§ 22. Ионные кристаллы	58
§ 23. Ковалентная связь	63
§ 24. Плазма	65
§ 25. Металлическая связь	78

ГЛАВА 6. КОЛЕБАНИЯ РЕШЕТКИ	91
§ 26. Теплоемкость решетки	91
§ 27. Колебания трехмерной решетки	96
§ 28. Формула Лиддена-Сакса-Теллера	107
§ 29. Взаимодействие оптических фононов с фотонами	112
§ 30. Рассеяние нейтронов	115
§ 31. Ангармонические эффекты	123
ГЛАВА 7. ЭЛЕКТРОН-ФОНОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ	134
§ 32. Взаимодействие электронов с акустическими фононами. Деформационный потенциал	134
§ 33. Взаимодействие электронов с продольными оптическими фононами. Поляроны	140
ГЛАВА 8. ЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ	146
§ 34. Методы расчета зонной структуры кристаллов	146
§ 35. k - p -теория возмущений. Эффективная масса	159
§ 36. Экситоны	163
ГЛАВА 9. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ	166
§ 37. Многофононное решеточное поглощение инфракрасного излучения в полупроводниках и диэлектриках	166
§ 38. Поглощение света на межзонных переходах в диэлектриках и собственных полупроводниках	167
§ 39. Поглощение в экситонной области спектра	172
§ 40. Поглощение света свободными носителями заряда в полупроводниках	175
§ 41. Рассеяние света в твердых телах	175
ГЛАВА 10. МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ РЕАЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОГО ТЕЛА. КИНЕТИКА ПОВЕРХНОСТНЫХ ПРОЦЕССОВ	182
§ 42. Граница раздела твердое тело – вакуум. Релаксация и реконструкция поверхности	182
§ 43. Поверхностная энергия. Равновесная форма пространственно-ограниченного твердого тела	183
§ 44. Строение реальной поверхности твердого тела: террасы, ступени, изломы	184
§ 45. Граница раздела твердое тело – газ. Энергия связи атомов с поверхностью	185
ГЛАВА 11. МАКРОСКОПИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОГО ТЕЛА	186
§ 46. Адсорбция и десорбция. Модель Ленгмюра	186

§ 47. Кинетика адсорбционных явлений. Поверхностная диффузия	187
§ 48. Граница раздела трех фаз: твердое тело, жидкость, газ	188
§ 49. Смачивание и растекание. Формула Юнга	188
§ 50. Свойства наноструктурированных поверхностей	189
§ 51. Коллективные электронные возбуждения на границе раздела сред: поверхностный плазмонный резонанс и плазмоны, локализованные в металлических наночастицах	190
ГЛАВА 12. НАНОСТРУКТУРЫ	192
§ 52. Структуры с квантовыми ямами, проводами и точками	192
§ 53. Размерное квантование	196
§ 54. Межзонные и межподзонные оптические переходы в квантовых ямах	205
§ 55. Экситоны в наноструктурах	208
§ 56. Электрооптические и нелинейные оптические эффекты в наноструктурах	209
Список литературы	213

ВВЕДЕНИЕ

Настоящий учебный курс представляет собой развернутое введение к магистерской дисциплине «Оптика наноструктур». В рамках курса студенты должны получить представление о типах кристаллических решеток, электронной зонной структуре кристаллов, о силах сцепления, обуславливающих стабильность кристаллической решетки, о твердотельной плазме, о колебаниях решетки, об электрон-колебательном взаимодействии, об основных свойствах поверхности твердого тела, о типах оптических переходов в твердых телах и наноструктурах.

Для освоения данной дисциплины необходимы знания, полученные в рамках общего курса физики, курсов теоретической механики, электродинамики, квантовой механики, а также математических дисциплин — линейной алгебры, анализа, теории функций комплексного переменного. В свою очередь, знания, умения и навыки, полученные в рамках данного курса, используются при изучении курсов по нанофизике, нанооптике и нанотехнологиям, по оптической спектроскопии, в том числе, нелинейной, конденсированных сред.

Твердые тела можно классифицировать, исходя из их электрических свойств: это могут быть проводники, полуметаллы, полупроводники и изоляторы. Типичными проводниками являются металлы, а типичными изоляторами — ионные кристаллы. Если одинаковое напряжение приложить к металлу и изолятору, то через металл пойдет сильный ток, а через изолятор — совсем слабый ток. Проводимость полуметаллов на несколько порядков меньше, чем у металлов, однако она, так же как в металлах, падает с ростом температуры. Проводимость полупроводников при низких температурах такая же, как у изоляторов. С увеличением температуры проводимость полупроводников быстро возрастает.

Имеется связь между электрическими свойствами твердых тел и их кристаллической структурой. Для металлов типичны структуры с плотной упаковкой атомов. Наиболее распространенными являются следующие три структуры металлов: гранецентрированная кубическая, объемно-центрированная кубическая и гексагональная структура с плотной упаковкой. Соответствующие решетки изображены на рис. В.1. Наиболее важным фактором, определяющим металлический характер проводимости, является именно высокая плотность упаковки. При плавлении металла кристаллическая структура исчезает, плотность атомов остается высокой. При этом металлическая проводимость сохраняется.

В типичных изоляторах, таких как NaCl, кристаллическая решетка образована чередующимися положительными и отрицательными ионами Na^+ и Cl^- , причем ионы каждого типа по отдельности образуют гранецентрированную кубическую структуру (см. рис. В.2). Изолирующие

свойства ионных соединений мало зависят от деталей кристаллической структуры и обусловлены, прежде всего, чередованием ионов, на которых локализованы заряды разных знаков. При кристаллизации большинство молекулярных соединений и инертные газы становятся изоляторами. В молекулярных кристаллах преобладают межмолекулярные связи внутри молекул, а относительное пространственное расположение молекул играет меньшую роль. На это указывает следующий факт: изолирующие свойства молекулярных кристаллов сохраняются при плавлении, когда молекулы обычно не разрушаются, а лишь меняется их относительное положение.

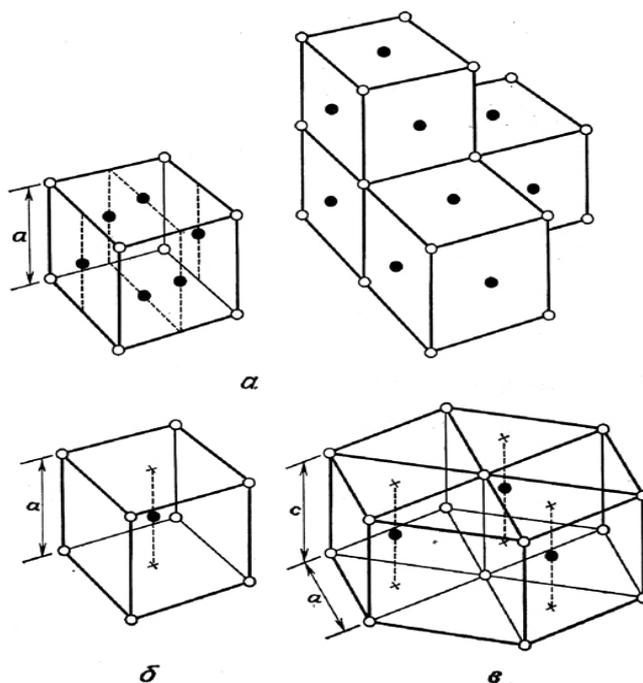


Рис. В.1. Типы кристаллических решеток: а – гранецентрированная кубическая, б – объемно-центрированная кубическая, в – гексагональная плотноупакованная структура

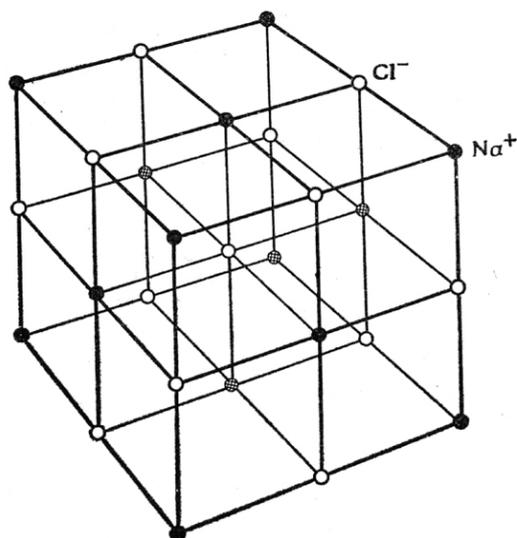


Рис. В.2. Структура NaCl

В противоположность сказанному выше, проводимость полуметаллов и полупроводников весьма чувствительна к структуре кристаллов. Так полуметалл висмут имеет некубическую структуру с плотностью упаковки атомов, близкой к значениям, характерным для металлов. При плавлении и переходе в жидкое неупорядоченное состояние висмут фактически приобретает свойства металла.

Типичные полупроводники, к которым относятся элементы IV группы германий и кремний, кристаллизуются в т.н. структуру типа алмаза. Последняя получается из двух кубических гранецентрированных решеток с помощью сдвига одной относительно другой на четверть диагонали куба (см. рис. В.3).

В структуре типа алмаза каждый атом оказывается помещенным в центр тетраэдра, а его ближайшие четыре соседа находятся в вершинах этого тетраэдра. Плотность упаковки в такой решетке примерно вдвое меньше, чем в решетках металлов или полуметаллов. Если полупроводниковые кристаллы кремния или германия расплавить, то плотность упаковки атомов возрастает, а проводимость принимает металлический характер.

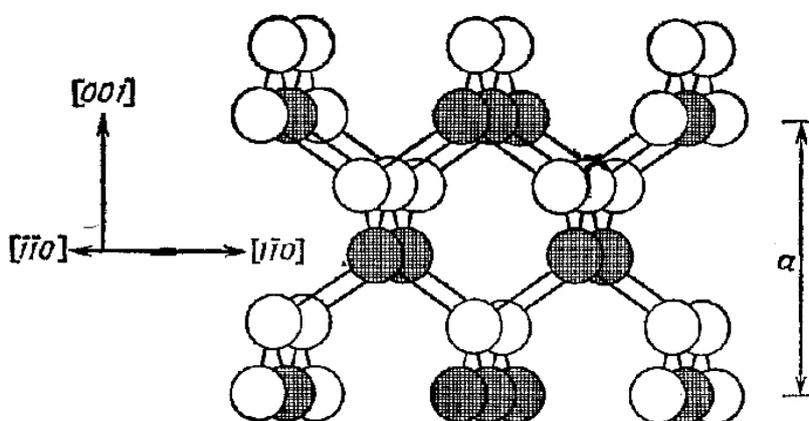


Рис. В.3. Решетка типа алмаза

Многие полупроводниковые соединения A_3B_5 или A_2B_6 кристаллизуются в решетку типа цинковой обманки (ZnS), которая отличается от решетки типа алмаза тем, что гранецентрированные кубические подрешетки образованы атомами различных элементов.

Указанным особенностям упаковки атомов в твердых телах различных типов соответствуют различия в пространственном распределении электронной плотности. В металлах и полуметаллах валентные электроны равномерно распределены по объему. В полупроводниковых материалах с преимущественно ковалентной связью большая часть плотности заряда валентных электронов сосредоточена вдоль линий, соединяющих соседние атомы. В случае изоляторов с преимущественно ионной связью валентные электроны переходят с атома металла на атомы неметалла. В пространстве между атомами плотность заряда мала.

Изоляторы, полупроводники и металлы часто имеют аморфную структуру, где отсутствует дальний порядок. Физика аморфных материалов весьма содержательна, однако небольшой объем данного курса заставляет нас ограничиться, в основном, рассмотрением свойств кристаллических твердых тел.

При подготовке данного учебного пособия использовалась имеющаяся учебная и научная литература, которая, может быть рекомендована студентам для самостоятельного углубленного изучения тех или иных вопросов. Список рекомендованной литературы приведен в конце данного пособия.

Список основных обозначений

\mathbf{A} – вектор-потенциал электромагнитной волны

a – постоянная решетки; полуширина квантовой ямы

$a_B = \hbar^2 / (me^2) = 5,29 \cdot 10^{-9}$ см – боровский радиус

$\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ – базисные векторы решетки Бравэ

B – объемный модуль упругости

b – ширина барьера в гетероструктуре

$\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ – базисные векторы обратной решетки

b_{qs}, b_{qs}^+ – операторы уничтожения и рождения фононов s -й моды с волновым вектором \mathbf{q}

c_p – удельная теплоемкость при постоянном давлении

c_v – удельная теплоемкость при постоянном объеме

c_s – скорость звука

$D_{hh'}^{\alpha\alpha'}(\mathbf{q})$ – динамическая матрица (верхние индексы – декартовы компоненты смещений, нижние – нумеруют атомы в элементарной ячейке)

d – расстояние между атомными плоскостями

$e = 4,8065 \cdot 10^{-10}$ ед. СГСЭ – абсолютная величина заряда электрона

\mathbf{e}_k – единичный вектор поляризации электромагнитной волны

E_g – ширина запрещенной зоны

$E_k^0 = \hbar^2 \mathbf{k}^2 / (2m)$ – энергия свободного электрона

$E_F = \hbar^2 (3\pi^2 n)^{2/3} / (2m)$ – энергия Ферми

\mathbf{F} – напряженность электрического поля

$F(\mathbf{q}, \omega)$ – динамический форм-фактор рассеяния

$G(q)$ – характеристическая функция «энергия – волновое число»

\mathbf{g} – вектор обратной решетки

$g(E)$ – плотность состояний

\mathbf{H} – напряженность магнитного поля

НН (heavy holes) – тяжелые дырки (подзона тяжелых дырок)

$\hbar = 1,05457267 \cdot 10^{-27}$ эрг·с – постоянная Планка

\mathbf{j} – плотность электрического тока

\mathbf{j}_T – плотность теплового потока

j_ω – интенсивность света

N – число элементарных ячеек в решетке

n – концентрация электронов

\mathbf{k} – волновой вектор частицы

$k_B = 1,3807 \cdot 10^{-16}$ эрг/град – постоянная Больцмана

$k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}$ – граничное волновое число Ферми

ЛН (light holes) – легкие дырки (подзона легких дырок)

$m = 0,910939 \cdot 10^{-27}$ г – масса свободного электрона

m_c – эффективная масса электрона

m_v – эффективная масса дырки

m_r – приведенная масса электрона и дырки

$\bar{n}_{q,s}$ – средние числа заполнения для колебаний s -й моды с волновым

вектором \mathbf{q}

\mathbf{p} – импульс

Q – дифференциальная термо-э.д.с. Зеебека

\mathbf{q} – изменение волнового вектора при рассеянии; волновой вектор фонона

q_D – дебаевское волновое число

$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$ – векторы решетки Бравэ; расстояния между атомами (гл. 5)

R_H – коэффициент Холла

$Ry = e^2 / (2a_B)$ – постоянная Ридберга

$Ry_e = \frac{m_r e^4}{2\hbar^2 \varepsilon^2} = \frac{m_r}{m \varepsilon^2} Ry$ – постоянная Ридберга для экситона

$r_0 = \sqrt[3]{3/(4\pi n)}$ – радиус сферы, объем которой равен объему, приходящемуся на один электрон проводимости

r_D – дебаевский радиус экранирования

r_{FT} – радиус экранирования Томаса-Ферми

$r_s = r_0 / a_B$

s – число атомов в элементарной ячейке

$S(\mathbf{g}) = \frac{1}{s} \sum_{\alpha=0}^{s-1} \exp(-i\mathbf{g} \cdot \boldsymbol{\tau}_\alpha)$ – геометрический структурный фактор

T – температура (в град. Кельвина)

\mathbf{u}_α – векторы смещений атомов решетки

$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ – блоховская амплитуда

\mathbf{v}_F – скорость электронов с граничным волновым числом Ферми

W_{DW} – фактор Дебая-Уоллера

$W(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ – функции Ванье, локализованные на узле \mathbf{R} решетки

α_F – константа Фрелиха

α_M – константа Маделунга

α_T – коэффициент теплового расширения

γ – телесный угол

γ_{qs} – параметр Грюнайзена для моды \mathbf{q}, s

δ_{ij} – символ Кронекера

$\delta(x)$ – дельта-функция Дирака

ε_0 – статическая диэлектрическая проницаемость

ε_∞ – высокочастотная диэлектрическая проницаемость

$\varepsilon_H(\mathbf{q})$ – диэлектрическая проницаемость Хартри

κ – коэффициент теплопроводности

\mathbf{k} – волновой вектор световой волны

χ – электронное сродство

$\delta\chi_{\alpha\beta}$ – декартовы компоненты тензора электронной поляризуемости

φ – электромагнитный потенциал

$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ – функция Блоха

θ_D – дебаевская температура

\mathbf{k} – волновой вектор фотона

$\Lambda = \kappa/(\sigma T)$ – число Лоренца

λ – длина волны

μ – химический потенциал

$\rho(\mathbf{r})$ – функция плотности атомов в решетке

σ_0 – статическая электропроводность

τ_{α} – векторы, определяющие положение α -го атома базиса в элементарной ячейке

τ – время релаксации (время свободного пробега) частицы

τ_k – транспортное время релаксации (время релаксации импульса)

ξ – константа деформационного потенциала

Ω – объем кристалла

Ω_c – объем элементарной ячейки

Ω_0 – «атомный объем», $s \cdot \Omega_0 = \Omega_c$

$\omega_c = eH/(mc)$ – циклотронная частота

ω_E – эйнштейновская частота ω_E

ω_l – частота продольных оптических колебаний решетки

ω_t – частота поперечных оптических колебаний решетки

$\omega_p = \sqrt{4\pi n e^2 / m}$ – плазменная частота

$\omega_s(\mathbf{q})$ – частота s -й колебательной моды с волновым вектором \mathbf{q}

ГЦК – гранецентрированная кубическая (решетка)

ОЦК – объемноцентрированная кубическая (решетка)

ФСР – флуктуации спиновой плотности

ГЛАВА 1. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ РЕШЕТКА

§ 1. Решетки Бравэ и решетки с базисом

Распределение атомов или групп атомов в кристалле представлено решеткой точек, задаваемых набором векторов:

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad (1.1)$$

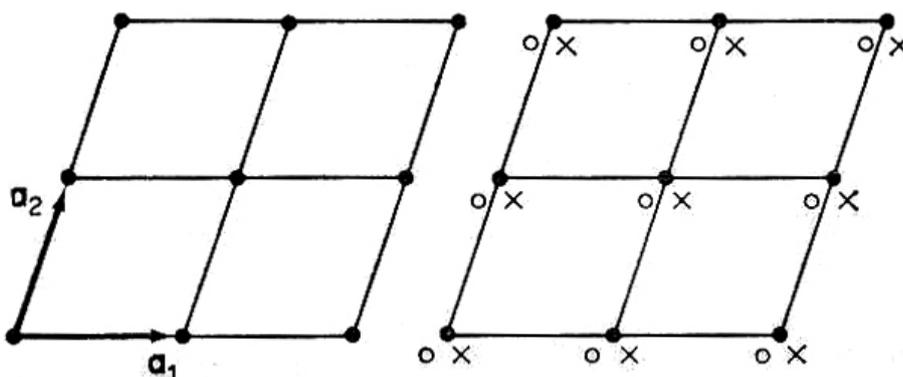


Рис. 1.1. Двумерные решетки: слева – решетка Бравэ, справа – решетка с базисом из трех атомов (пустой и заштрихованный кружочки и крестик)^[3]

где n_1, n_2, n_3 – положительные или отрицательные целые числа либо нуль. Предполагается, что *базисные векторы* решетки $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ не лежат в одной плоскости.

Если в кристалле имеются атомы лишь одного типа, то они находятся в узлах решетки. Такая решетка называется решеткой Бравэ. Если имеется несколько типов атомов, то каждому узлу соответствует группа из нескольких атомов. Они образуют базис решетки. В таком случае говорят о решетке с базисом.

Параллелепипед, построенный на векторах $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$, образует *элементарную ячейку*, повторением которой во всем пространстве можно получить всю решетку. Содержимое всех ячеек одинаково. Пусть в каждой ячейке имеется s атомов с координатами τ_α , где $\alpha = (0, 1, \dots, s-1)$. Тогда распределение атомов в периодической решетке дается функцией:

$$\rho(\mathbf{r}) = \Omega_0 \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\alpha=0}^{s-1} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \tau_\alpha), \quad (1.2)$$

где Ω_0 – «*атомный объем*», определяемый так, что $s \cdot \Omega_0 = \Omega_c$, а Ω_c – объем элементарной ячейки, $\delta(x)$ – дельта-функция Дирака. Плотность (1.2) обладает свойством периодичности:

$$\rho(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \rho(\mathbf{r}). \quad (1.3)$$

Выбор примитивной, т.е. имеющей наименьший объем, элементарной ячейки неоднозначен. Даже в кубической решетке можно выбирать элементарную ячейку различными способами. Например, объемно-

центрированную кубическую (ОЦК) решетку можно рассматривать как простую кубическую решетку с базисом из двух атомов с координатами $(0,0,0)$ и $\frac{1}{2} a(1,1,1)$ ¹, но ее можно рассматривать и как решетку Бравэ, построенную на векторах трансляции:

$$\mathbf{a}'_1 = \left(\frac{1}{2} a\right)(1, 1, -1), \quad \mathbf{a}'_2 = \left(\frac{1}{2} a\right)(-1, 1, 1), \quad \mathbf{a}'_3 = \left(\frac{1}{2} a\right)(1, -1, 1). \quad (1.4)$$

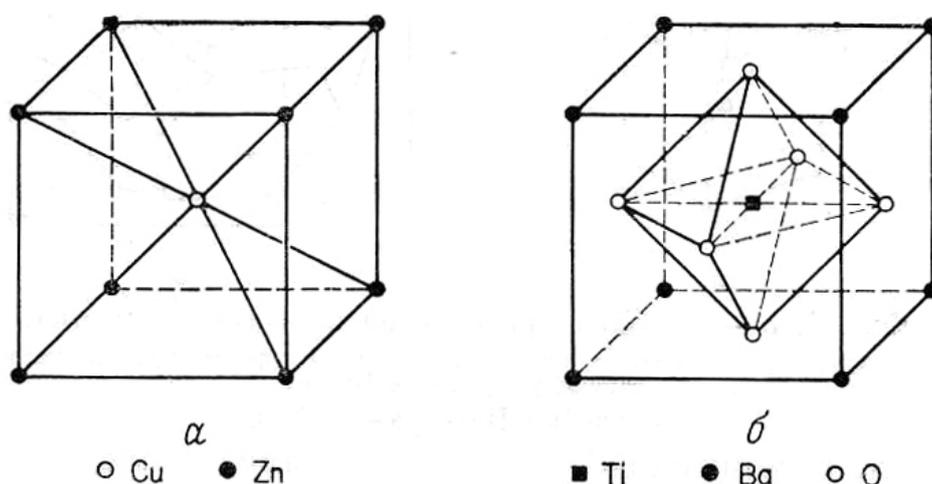


Рис. 1.2. Кристаллические структуры: а – объемно-центрированная кубическая структура упорядоченного сплава Cu-Zn (β -латунь), б – кубическая (типа перовскита) структура BaTiO_3 , (при высокой температуре)^[3]

Аналогичным образом, гранецентрированная кубическая (ГЦК) решетка может рассматриваться как простая кубическая с базисом из четырех атомов с координатами $(0,0,0)$, $\frac{a}{2}(1,1,0)$, $\frac{a}{2}(0,1,1)$ и $\frac{a}{2}(1,0,1)$ либо как решетка Бравэ с одним атомом в элементарной ячейке, построенная на векторах

$$\mathbf{a}'_1 = \left(\frac{1}{2} a\right)(1, 1, 0), \quad \mathbf{a}'_2 = \left(\frac{1}{2} a\right)(0, 1, 1), \quad \mathbf{a}'_3 = \left(\frac{1}{2} a\right)(1, 0, 1). \quad (1.5)$$

Часто используется элементарная *ячейка Вигнера-Зейтца*, которая представляет собой многогранник, ограниченный плоскостями, проведенными через середины отрезков, соединяющих узел решетки Бравэ с ближайшими соседними узлами, перпендикулярно этим отрезкам. Плоскости граней ячейки Вигнера-Зейтца определяются уравнением:

$$(\mathbf{r} + \mathbf{R})^2 = r^2 \quad \text{или} \quad 2\mathbf{r} \cdot \mathbf{R} + \mathbf{R}^2 = 0. \quad (1.6)$$

¹ Перемещаем на $\frac{a}{2}$ по любой координате, а затем транслируем на вектор $(1,1,1)$.

Если бы атомы представляли собой твердые шары, то возможные кристаллические структуры подошли бы на упаковку таких шаров в ящике, имеющем размеры кристалла. Количественной мерой плотности

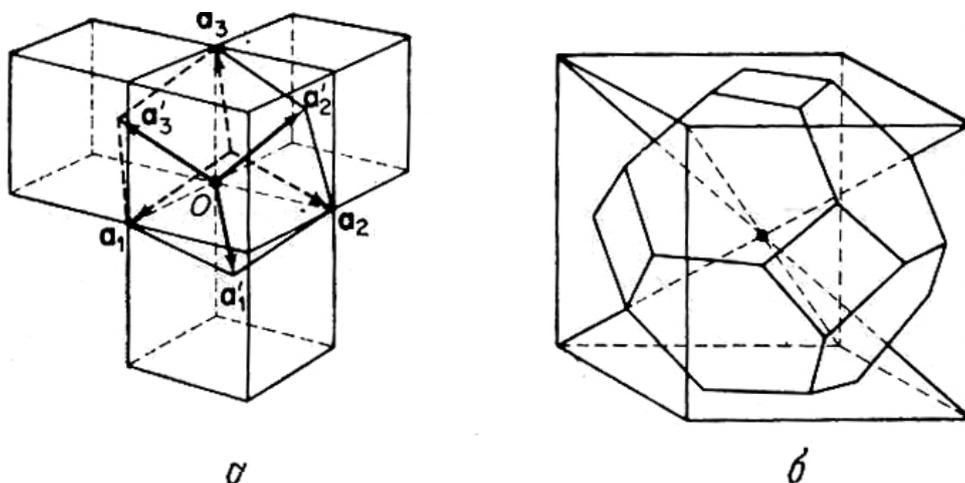


Рис. 1.3. Объемно-центрированная кубическая решетка: а – показаны векторы, определяющие элементарную ячейку в форме куба и ячейку, соответствующую решетке Бравэ, б – ячейка Вигнера-Зейтца^[3]

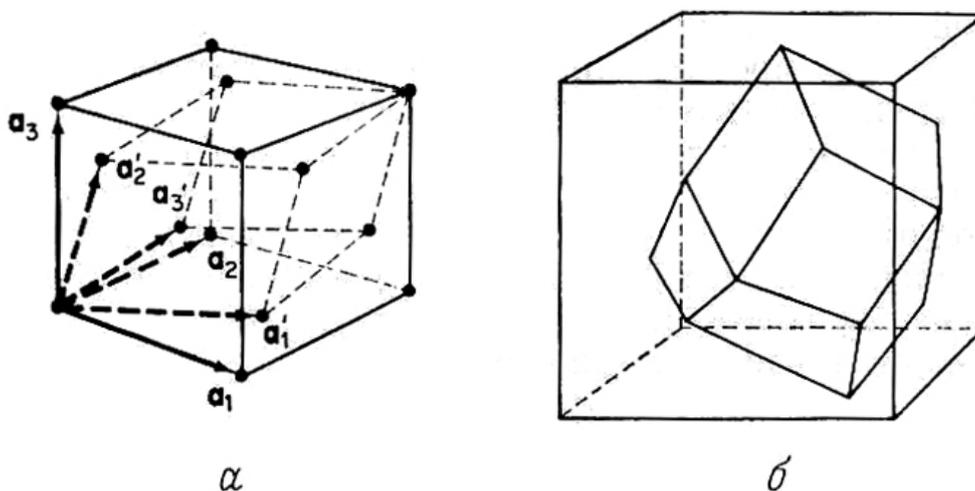


Рис. 1.4. Гранецентрированная кубическая решетка: а – показаны векторы, определяющие элементарную ячейку в форме куба; и ячейку, соответствующую решетке Бравэ, б – ячейка Вигнера-Зейтца^[3]

упаковки в кристаллической структуре является степень упаковки, которую обозначим буквой f . По определению

$$f = \Omega_{\text{sph}} / \Omega_{\text{c}}, \quad (1.7)$$

где Ω_{sph} – максимальный объем, занимаемый твердыми сферами, Ω_{c} – объем элементарной ячейки.

§ 2. Обратная решетка

Совокупность векторов \mathbf{g} , для которых плоская волна с волновым вектором $\mathbf{k}=\mathbf{g}$ имеет периодичность данной решетки Бравэ, образует *обратную решетку*, т.е.

$$\exp[i\mathbf{g} \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{R})] = \exp(i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}), \quad (2.1)$$

где \mathbf{R} – вектор обычной (прямой) решетки, т.е. векторы прямой и обратной решеток связаны соотношением

$$\exp(i\mathbf{g} \cdot \mathbf{R}) = 1 \text{ или } \mathbf{g} \cdot \mathbf{R} = 2\pi \cdot n, \quad (2.2)$$

где n – целое число.

Покажем, что обратная решетка тоже является решеткой Бравэ. Пусть $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ – базисные векторы прямой решетки. Тогда базисные векторы обратной решетки будут определяться выражениями

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}, \quad \mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}, \quad \mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}. \quad (2.3)$$

Очевидно, что

$$\mathbf{b}_i \mathbf{a}_j = 2\pi \delta_{ij}, \quad (2.4)$$

где δ_{ij} – символ Кронекера. Если векторы $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ не лежат в одной плоскости, то, как можно показать, $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ также не лежат в одной плоскости. Поэтому произвольный вектор \mathbf{k} можно представить в виде:

$$\mathbf{k} = k_1 \mathbf{b}_1 + k_2 \mathbf{b}_2 + k_3 \mathbf{b}_3. \quad (2.5)$$

Ячейка Вигнера-Зейтца в обратной решетке называется *первой зоной Бриллюэна*.

Векторы обратной решетки связаны с атомными плоскостями прямой решетки. Атомной плоскостью называется произвольная плоскость, содержащая не менее трех не лежащих на одной прямой точек решетки Бравэ. Каждая такая плоскость содержит бесконечное число узлов решетки. Множество параллельных равноотстоящих атомных плоскостей, содержащих в совокупности все узлы решетки Бравэ, образует семейство атомных плоскостей.

Любому семейству атомных плоскостей с расстоянием d между ними могут быть сопоставлены векторы обратной решетки, перпендикулярные плоскостям. Длина наименьшего из этих векторов равна $2\pi/d$. Докажем это утверждение. Пусть \mathbf{n} – единичный вектор нормали к некоторому семейству атомных плоскостей. Тогда $\mathbf{g} = \mathbf{n} \cdot 2\pi/d$ является вектором обратной решетки, т.к. плоская волна $\exp(i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r})$ постоянна в плоскостях, перпендикулярных \mathbf{g} (т.е. по определению, в атомных плоскостях), и имеет одинаковое значение в плоскостях, отстоящих одна от

другой на расстоянии d . Поскольку одна из плоскостей содержит узел решетки Бравэ ($\mathbf{r} = 0$), то

$$\exp(i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}) = 1, \quad (2.9)$$

и для любой точки \mathbf{r} на любой из плоскостей семейства, в частности, для $\mathbf{r} = \mathbf{R}$ выполняется соотношение (2.9), т.е.

$$\exp(i\mathbf{g} \cdot \mathbf{R}) = 1, \quad (2.10)$$

для любого узла решетки \mathbf{R} , и \mathbf{g} действительно является вектором обратной решетки. Это наименьший из параллельных обратных векторов, т.к. любой вектор \mathbf{g} с длиной $|\mathbf{g}| < 2\pi/d$ соответствовал бы плоской волне с длиной, превышающей d . Такая волна не могла бы иметь одинаковую фазу на всех атомных плоскостях.

Справедливо и обратное утверждение: любому вектору обратной решетки \mathbf{g} может быть сопоставлено семейство перпендикулярных ему атомных плоскостей, расстояние между которыми равно d , при длине наименьшего из параллельных \mathbf{g} векторов обратной решетки, равной $2\pi/d$. Для доказательства рассмотрим вектор обратной решетки \mathbf{g} , наименьший из параллельных векторов. Рассмотрим плоскости в реальном пространстве, на которых

$$\exp(i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}) = 1, \quad (2.11)$$

Эти плоскости, одна из которых содержит точку $\mathbf{r} = 0$, перпендикулярны вектору \mathbf{g} и отстоят одна от другой на расстоянии $d = 2\pi/|\mathbf{g}|$, что следует из второго из соотношений (2.2). Любой из векторов \mathbf{R} решетки удовлетворяет условию (2.11) и лежит в одной из указанных плоскостей. Расстояние между плоскостями равно d , а не nd , т.к. если бы лишь каждая n -я плоскость содержала в себе точки решетки Бравэ, то в соответствии с первой частью теоремы вектор \mathbf{g}/n с длиной $2\pi/d$ был бы вектором обратной решетки, что противоречит исходным предположениям.

§ 3. Индексы Миллера

Семейства атомных плоскостей характеризуются т.н. *индексами Миллера*. Пусть \mathbf{g} – наименьший вектор обратной решетки, перпендикулярный этим плоскостям. Представим \mathbf{g} в виде

$$\mathbf{g} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3. \quad (3.1)$$

Целые числа h, k, l называются индексами Миллера. Эти числа не могут иметь общего множителя, т.к. \mathbf{g} – наименьший из векторов.

Плоскость, перпендикулярная \mathbf{g} , задается уравнением

$$\mathbf{g} \cdot \mathbf{r} = S = \text{const}. \quad (3.2)$$

Эта плоскость пересекает оси, направленные вдоль базисных векторов прямой решетки $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$, в точках $x_1\mathbf{a}_1, x_2\mathbf{a}_2, x_3\mathbf{a}_3$. При этом

$$\mathbf{g} \cdot (x_\alpha \mathbf{a}_\alpha) = S, \quad (3.3)$$

где отсутствует суммирование по повторяющимся индексам. Поскольку

$$\mathbf{g} \cdot \mathbf{a}_1 = 2\pi h, \quad \mathbf{g} \cdot \mathbf{a}_2 = 2\pi k, \quad \mathbf{g} \cdot \mathbf{a}_3 = 2\pi l, \quad (3.4)$$

то из (3.3) и (3.4) следует, что

$$x_1 = \frac{S}{2\pi h}, \quad x_2 = \frac{S}{2\pi k}, \quad x_3 = \frac{S}{2\pi l}. \quad (3.5)$$

Из (3.5) следует, что

$$h : k : l = \frac{1}{x_1} : \frac{1}{x_2} : \frac{1}{x_3}. \quad (3.6)$$

В большинстве руководств по кристаллографии индексы Миллера определяются как раз соотношением (3.6) в качестве совокупности целых чисел, не имеющих общего множителя, которые обратно пропорциональны длинам отрезков, отсекаемых атомными плоскостями на осях кристалла.

ГЛАВА 2. ДИФРАКЦИЯ ВОЛН И ЧАСТИЦ НА КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКЕ

§ 4. Геометрический структурный фактор

Если задана периодическая функция

$$f(x + \Delta) = f(x), \quad (4.1)$$

то ее разложение в ряд Фурье имеет вид

$$f(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} f_n \exp(ig_n x), \quad (4.2)$$

где

$$f_n = \frac{1}{\Delta} \int_{-\Delta/2}^{\Delta/2} f(x) \exp(-ig_n x) dx, \quad g_n = \frac{2\pi n}{\Delta}. \quad (4.3)$$

Обобщим эти соотношения на случай функции $f(\mathbf{r})$, определенной в трехмерном пространстве и обладающей трансляционной периодичностью решетки. Представим $f(\mathbf{r})$ в виде:

$$f(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}} S(\mathbf{g}) \exp(i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}). \quad (4.4)$$

Векторы \mathbf{g} легко определяются из условия периодичности

$$f(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \sum_{\mathbf{g}} S(\mathbf{g}) \exp[i\mathbf{g} \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{R})]. \quad (4.5)$$

Сравнивая (4.4) и (4.5), получаем, что векторы \mathbf{g} удовлетворяют условию

$$\exp(i\mathbf{g} \cdot \mathbf{R}) = 1. \quad (4.6)$$

Видно, что (4.6) совпадает с соотношением (2.2), определяющим векторы обратной решетки. Величины $S(\mathbf{g})$ определяются по аналогии с коэффициентами Фурье f_n :

$$S(\mathbf{g}) = \frac{1}{\Omega_c} \int_{\Omega_c} \rho(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (4.7)$$

где интегрирование ведется по элементарной ячейке Вигнера-Зейтца с объемом Ω_c . Выберем начало координат внутри ячейки (например, в центре). Пусть τ_α обозначают положения атомов ячейки относительно выбранного начала координат. Если под $f(\mathbf{r})$ понимать функцию плотности атомов, то в пределах этой ячейки, в соответствии с (1.2), она принимает вид:

$$f(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) = \Omega_0 \sum_{\alpha=0}^{s-1} \delta(\mathbf{r} - \tau_\alpha). \quad (4.8)$$

где Ω_0 – атомный объем. Тогда вместо (4.7) получим

$$S(\mathbf{g}) = \frac{1}{s} \sum_{\alpha=0}^{s-1} \exp(-i\mathbf{g} \cdot \tau_\alpha), \quad (4.9)$$

Разложим теперь в ряд Фурье периодическую функцию, имеющую форму суммы по атомам решетки:

$$f(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}, \alpha} f_c(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \tau_\alpha), \quad (4.10)$$

где f_c – функция, заданная в элементарной ячейке. Разложение функции $f(\mathbf{r})$ в ряд Фурье согласно (4.5) имеет вид:

$$f(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}} F(\mathbf{g}) \exp(i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}), \quad (4.11)$$

где, в соответствии с определением (3.7) для коэффициентов ряда, имеем:

$$F(\mathbf{g}) = \frac{1}{\Omega_c} \int_{\Omega_c} f(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} = \frac{1}{\Omega_c} \sum_{\alpha} \int_{\Omega_c} f_c(\mathbf{r} - \tau_\alpha) \exp(-i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (4.12)$$

Выполним замену переменной в (4.12): $\mathbf{r}' = \mathbf{r} - \tau_\alpha$. Имеем:

$$F(\mathbf{g}) = \frac{1}{s\Omega_0} \int \sum_{\Omega_c}^{s-1} \exp(-i\mathbf{g} \cdot \boldsymbol{\tau}_\alpha) f_c(\mathbf{r}') \exp(-i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}') d\mathbf{r}' \equiv S(\mathbf{g})F_c(\mathbf{g}), \quad (4.13)$$

где использовано $\Omega_c = s \cdot \Omega_0$. В (4.13) $S(\mathbf{g})$ – геометрический структурный фактор, определяемый формулой (4.9),

$$F_c(\mathbf{g}) = \frac{1}{\Omega_0} \int f_c(\mathbf{r}') \exp(-i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (4.14)$$

представляет собой фурье-образ «атомной» (локальной) функции $f_c(\mathbf{r})$. «Дифракционное» соотношение:

$$F(\mathbf{g}) = S(\mathbf{g})F_c(\mathbf{g}) \quad (4.15)$$

играет важнейшую роль во многих задачах физики твердого тела и будет нами неоднократно использоваться на протяжении данного курса. В правой части (4.15) четко разделены эффекты, связанные с локальными свойствами, описываемые множителем $F_c(\mathbf{g})$, и эффекты, обусловленные чисто геометрическими свойствами решетки, описываемые геометрическим структурным фактором $S(\mathbf{g})$.

Весьма полезным оказывается следующее утверждение, которое мы принимаем без доказательства: зона Бриллюэна ограничена плоскостями с индексами Миллера, для которых $S(\mathbf{g}) \neq 0$.

§ 5. Дифракция рентгеновского излучения на кристалле

Типичная энергия кванта рентгеновского излучения $\hbar\omega \approx 10^4$ эВ. Излучение с такой энергией возникает как при торможении электронов при прохождении через металлы, так и при неупругом возбуждении атомов мишени. В первом случае получается широкий спектр излучения, а во втором – узкие линии (например, линия K_α с длиной волны $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ при бомбардировке электронами медной мишени).

Падающие волны, отраженные зеркально от параллельных эквидистантных плоскостей, дают картину Брэгга. Условие конструктивной интерференции состоит в том, что разность хода для лучей, отраженных соседними атомными плоскостями, должна быть равна целому числу длин волн, т.е.

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (5.1)$$

(см. рис. 5.1). Соответствующие плоскости называются брэгговскими плоскостями. Системы плоскостей, соответствующие $n = 1, 2, 3, \dots$, определяют брэгговское отражение 1-го, 2-го, 3-го и более высоких порядков. Интенсивность дифрагированного пучка зависит от длины волны излучения λ . На этой зависимости имеются максимумы. Если на пути рассеянного пучка поместить фотопластинку, то на ней появятся пятна, расположенные симметричным образом (т.н. пятна Лауэ, см. рис. 5.2).

Дифракционная картина на лауэграмме является отображением плоскости отражения от системы плоскостей трехмерного кристалла. Имеется соответствие между пятнами Лауэ и узлами обратной решетки.

Уравнение для границ зоны Бриллюэна имеет вид:

$$2\mathbf{k} \cdot \mathbf{g} - g^2 = 0. \quad (5.2)$$

Если обозначить через θ угол между \mathbf{k} и плоскостью, перпендикулярной \mathbf{g} , то (5.2) можно переписать в виде:

$$g = 2k \sin \theta. \quad (5.3)$$

Введем величину, $n_0 = \sqrt{h^2 + k_m^2 + l^2}$, где h, k_m, l – индексы Миллера.

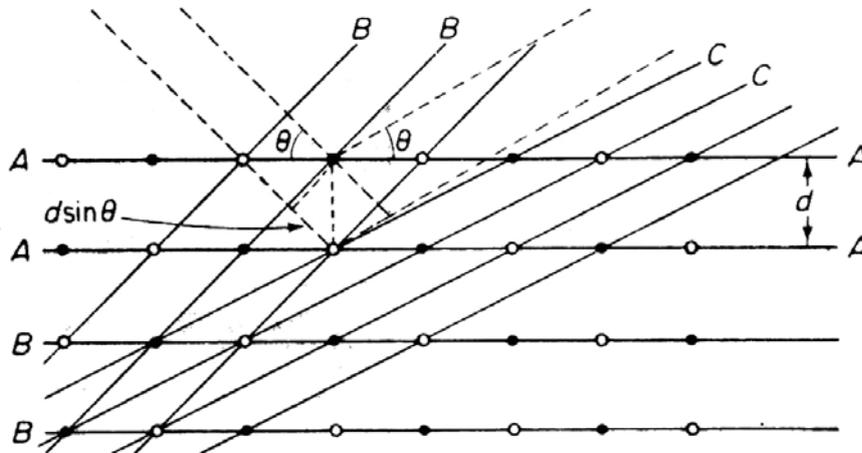


Рис. 5.1. Семейства атомных плоскостей AA, BB или CC играют роль трехмерных дифракционных решеток для рентгеновских лучей, показано брэгговское отражение семейством плоскостей AA^[3]

Имеем также $k = 2\pi/\lambda$. Длина вектора обратной решетки $g = 2\pi n n_0/a$, где n – целое число, a – постоянная решетки. Расстояние между плоскостями $d = 2\pi/g|_{n=1} = a/n_0$. Вместо (5.3) имеем:

$$2a \sin \theta = n_0 n \lambda, \quad (5.4)$$

тогда

$$2d \sin \theta = n \lambda. \quad (5.5)$$

Выражение (5.5) совпадает с условием Брэгга (5.1).

При дифракции рентгеновских лучей наиболее существенным фактором, определяющим интенсивность пятен Лауэ, является распределение электронной плотности в элементарной ячейке. Вычислим амплитуду рентгеновского излучения, рассеянного зарядом в элементе объема dv вблизи точки \mathbf{r} , и сравним её с аналогичной амплитудой при рассеянии точечным электроном в начале координат, совпадающим с одним из узлов решетки (см. рис. 5.3).

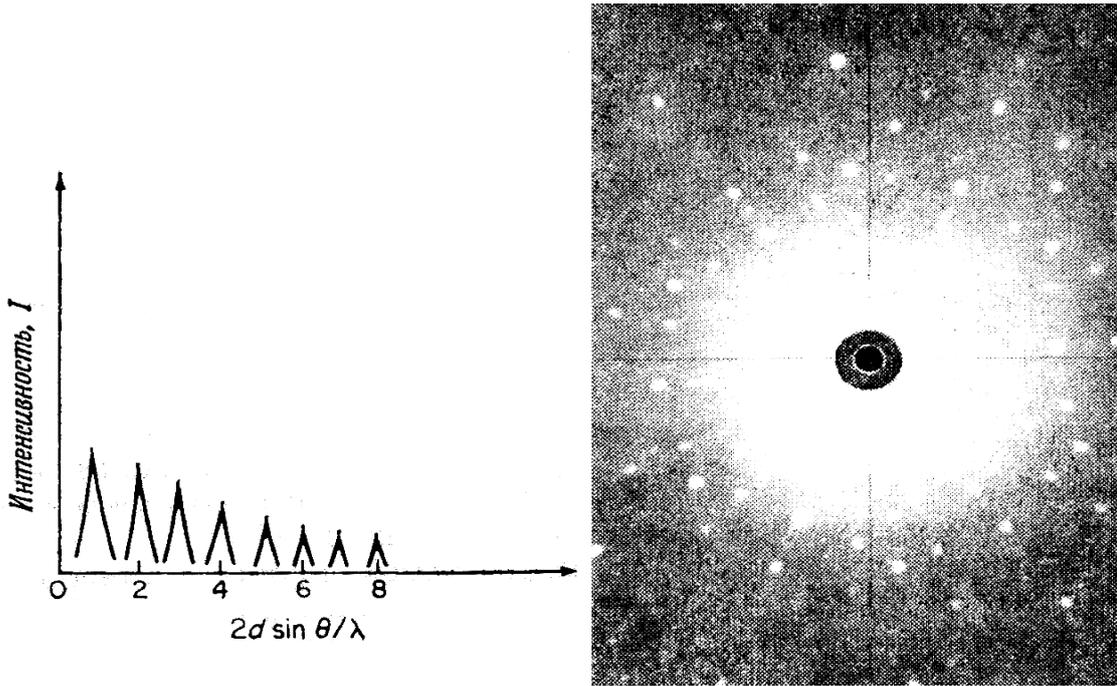


Рис. 5.2. Интенсивность дифрагированных рентгеновских лучей (слева), пятна Лауэ для кремния, ориентированного в направлении (111)^[3]

Разность фаз между излучением, рассеянным в начале координат и в точке \mathbf{r} , равна:

$$\varphi(\mathbf{r}) = \frac{2\pi}{\lambda}(\mathbf{r} \cdot \bar{\mathbf{k}} - \mathbf{r} \cdot \bar{\mathbf{k}}') = -\frac{2\pi}{\lambda}(\mathbf{r} \cdot \bar{\mathbf{q}}) = -(\mathbf{r} \cdot \mathbf{q}) = 2m\lambda. \quad (5.6)$$

Правая часть (5.6), где m – целое число, представляет собой условие конструктивной интерференции (5.1), черта сверху означает единичный вектор в данном направлении. Представим амплитуду рассеяния точечным электроном в направлении \mathbf{k}' в виде $A \exp[i(\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r} - \omega \cdot t)]$. При рассеянии элементом объема dv появляется дополнительный множитель $\rho(\mathbf{r})dv$ наряду со сдвигом по фазе $\varphi(\mathbf{r})$. Отношение амплитуд при рассеянии элементом dv и единичным зарядом в начале координат равно

$$\frac{A \exp[i(\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r} - \omega \cdot t) + i\varphi(\mathbf{r})]\rho(\mathbf{r})dv}{A \exp[i(\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r} - \omega \cdot t)]} = \rho(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})dv. \quad (5.7)$$

Отношение амплитуды рассеяния всеми атомами решетки к амплитуде рассеяния единичным зарядом составляет

$$\int \rho(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})dv, \quad (5.8)$$

что совпадает с фурье-компонентой плотности заряда, которую представим в виде

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}, \alpha} \rho_{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \tau_{\alpha}). \quad (5.9)$$

Каждое слагаемое под знаком суммы представляет собой распределение электронной плотности в отдельном атоме. Предполагается, что электроны адиабатически следуют за ядрами. Тогда распределение электронной плотности в кристалле запишется так

$$\rho(\mathbf{q}) = \Omega_0 \int d\mathbf{r} \sum_{\mathbf{R}, \alpha} \rho_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \boldsymbol{\tau}_\alpha) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}). \quad (5.10)$$

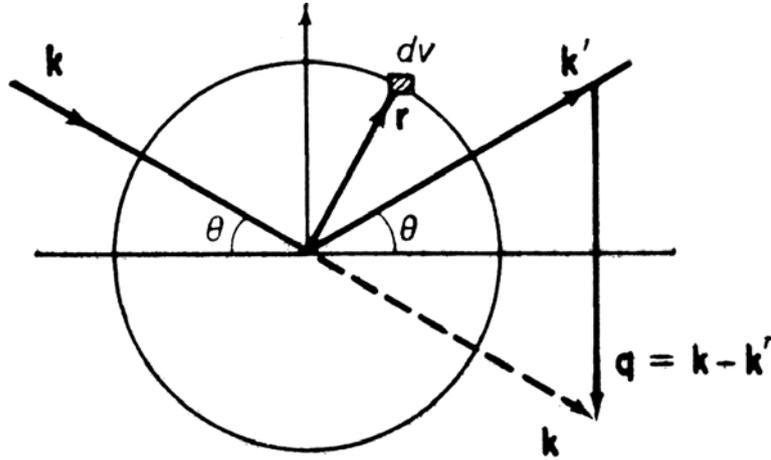


Рис. 5.3. Рассеяние рентгеновских лучей зарядом, находящимся в элементе объема dv , из состояния с волновым вектором \mathbf{k} в состояние с волновым вектором $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{q}$ ^[3]

Выполняя замену переменной интегрирования: $\mathbf{r} - \mathbf{R} - \boldsymbol{\tau}_\alpha = \mathbf{r}'$, получим:

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{q}) &= \Omega_0 \int d\mathbf{r}' \sum_{\mathbf{R}, \alpha} \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \boldsymbol{\tau}_\alpha) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}') \rho_\alpha(\mathbf{r}') = \\ &= \Omega_0 N \delta_{\mathbf{q}, \mathbf{g}} \int d\mathbf{r}' \left(\exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}') \rho_\alpha(\mathbf{r}') \sum_{\alpha} \exp(-i\mathbf{q} \cdot \boldsymbol{\tau}_\alpha) \right) = \\ &= \Omega_0 N \delta_{\mathbf{q}, \mathbf{g}} \sum_{\alpha} \exp(-i\mathbf{q} \cdot \boldsymbol{\tau}_\alpha) \rho_\alpha(\mathbf{q}), \end{aligned} \quad (5.11)$$

где N – число элементарных ячеек. Пусть все $\rho_\alpha(\mathbf{q}) = \rho_0(\mathbf{q})$, т.е. распределение электронной плотности во всех атомах одинаковое. Тогда

$$\rho(\mathbf{q}) = N \Omega_0 s S(\mathbf{q}) \rho_0(\mathbf{q}) \delta_{\mathbf{q}, \mathbf{g}} = \Omega S(\mathbf{q}) \rho_0(\mathbf{q}) \delta_{\mathbf{q}, \mathbf{g}}, \quad (5.12)$$

где $S(\mathbf{q})$ – геометрический структурный фактор (4.9), s – число атомов в элементарной ячейке и Ω – объем кристалла. Из формулы $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$ и присутствия в (5.12) символа Кронекера $\delta_{\mathbf{q}, \mathbf{g}}$, видно, что при рассеянии на решетке выполняется соотношение

$$\mathbf{k} - \mathbf{k}' = \mathbf{g}, \quad (5.13)$$

где \mathbf{g} – вектор обратной решетки. Такого рода соотношения выполняются для различных типов рассеяния на периодических структурах.

§ 6. Рассеяние электронов на периодическом потенциале решетки

Пусть на кристалл с периодическим потенциалом $V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{R})$ падает монокроматический пучок электронов с волновым вектором \mathbf{k} . Волновой вектор рассеянного пучка обозначим через \mathbf{k}' . Представим периодический потенциал в виде суммы атомных потенциалов:

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}, \alpha} V_{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \tau_{\alpha}). \quad (6.1)$$

Вычислим дифференциальное сечение рассеяния, определяемое отношением скорости перехода в область

$$d\mathbf{k}' \equiv k'^2 dk' \sin \theta d\theta d\varphi \quad (6.2)$$

к потоку падающих электронов, равному произведению числа падающих частиц в единице объема n_{in} и скорости $v_k = \hbar k/m$.

Число переходов за единицу времени определяется «золотым правилом» Ферми:

$$W_{\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}'} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \mathbf{k}' | V | \mathbf{k} \rangle|^2 \delta(E_{\mathbf{k}'} - E_{\mathbf{k}}), \quad (6.3)$$

где $\langle \mathbf{k}' | V | \mathbf{k} \rangle$ – матричный элемент потенциала V , вычисленный между начальным и конечным состояниями, представляющими собой плоские волны

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}). \quad (6.4)$$

Для энергии свободных электронов имеем:

$$E_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (6.5)$$

Наблюдаемые величины получаются суммированием вероятностей переходов по конечным состояниям. В данном случае надо выполнить суммирование по \mathbf{k}' . Обычно удобно перейти от такого суммирования к интегрированию. Правило перехода будет выведено позже (см. конец § 8). Сейчас мы им воспользуемся без доказательства. Оно имеет вид:

$$\sum_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k}) \rightarrow \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int f(\mathbf{k}) d\mathbf{k}. \quad (6.6)$$

Произведем в выражении (6.2) для элемента объема в \mathbf{k} -пространстве замену

$$k' dk' = \frac{m}{\hbar^2} dE',$$

а элемент телесного угла обозначим через $d\gamma$:

$$d\gamma = \sin\theta \, d\theta \, d\varphi.$$

Выполняя интегрирование с помощью δ -функции, получим для эффективного сечения:

$$d\sigma = \frac{\Omega}{n_{in}} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \left| \langle \mathbf{k}' | V | \mathbf{k} \rangle \right|^2 d\gamma. \quad (6.7)$$

Получим выражение для матричного элемента в правой части (6.7):

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k}' | V | \mathbf{k} \rangle &= \frac{1}{\Omega} \int d\mathbf{r} \exp(-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}) V(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) = \\ &= \frac{1}{\Omega} \int d\mathbf{r} \exp[-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}] \sum_{\mathbf{R}, \alpha} V_{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \boldsymbol{\tau}_{\alpha}) = \sum_{\alpha} S_{\alpha}(\mathbf{q}) V_{\alpha}(\mathbf{q}), \end{aligned} \quad (6.8)$$

где

$$S_{\alpha}(\mathbf{q}) = \frac{1}{s} \exp(-i\mathbf{q} \cdot \boldsymbol{\tau}_{\alpha}) \delta_{\mathbf{q}, \mathbf{g}}, \quad V_{\alpha}(\mathbf{q}) = \frac{1}{\Omega_0} \int d\mathbf{r} \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) V_{\alpha}(\mathbf{r}). \quad (6.9)$$

Величина $V_{\alpha}(\mathbf{q})$ называется *атомным фактором*.

§ 7. Теорема Блоха

Запишем уравнение Шрёдингера для электрона в периодическом потенциале:

$$H\psi(\mathbf{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}), \quad \text{где } V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = V(\mathbf{r}). \quad (7.1)$$

В силу периодичности потенциала гамильтониан электрона инвариантен относительно трансляции $T_{\mathbf{R}}$ на вектор решетки. Имеем:

$$T_{\mathbf{R}} H(\mathbf{r}) \equiv H(\mathbf{r} + \mathbf{R}) T_{\mathbf{R}} = H(\mathbf{r}) T_{\mathbf{R}}. \quad (7.2)$$

Таким образом, операторы трансляций $T_{\mathbf{R}}$ коммутируют с гамильтонианом H , поэтому для любого решения ψ уравнения Шрёдингера (7.1) выполняется также равенство

$$H(T_{\mathbf{R}}\psi) = T_{\mathbf{R}}(H\psi) = E(T_{\mathbf{R}}\psi), \quad (7.3)$$

т.е. для каждой собственной функции гамильтониана (7.1) можно построить другую функцию, соответствующую тому же собственному значению. Поскольку группа трансляций абелева², ее представления одно-

² Группой называется непустое множество с заданной на нем ассоциативной бинарной операцией. Оно включает единичный элемент, у каждого элемента есть обратный. Если бинарная операция коммутативна, то группа называется коммутативной или абелевой.

мерны. Поэтому нормированные функции ψ и $T_{\mathbf{R}}\psi$ могут различаться лишь фазовым множителем, который обозначим через $c_{\mathbf{R}}$.

Введем периодические граничные условия (*условия Борна-Кармана*):

$$T_{N_{\alpha}\mathbf{a}_{\alpha}}\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} + N_{\alpha}\mathbf{a}_{\alpha}) = (c_{\mathbf{a}_{\alpha}})^{N_{\alpha}} \cdot \psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r}), \quad (7.4)$$

где отсутствует суммирование по α , $N_{\alpha} \gg 1$. Тогда имеем:

$$(c_{\mathbf{a}_{\alpha}})^{N_{\alpha}} = 1. \quad (7.5)$$

Очевидно, что

$$c_{\mathbf{a}_{\alpha}} = \exp(2\pi i n_{\alpha} / N_{\alpha}), \quad n_{\alpha} = 0, 1, 2, \dots, N_{\alpha} - 1. \quad (7.6)$$

Введем (пока чисто формально) волновое число

$$k_{\mathbf{a}_{\alpha}} = \frac{2\pi n_{\alpha}}{N_{\alpha} a_{\alpha}},$$

тогда

$$T_{\mathbf{a}_{\alpha}}\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} + \mathbf{a}_{\alpha}) = \exp(ik_{\mathbf{a}_{\alpha}} a_{\alpha}) \psi(\mathbf{r}). \quad (7.7)$$

Переходя от трансляции вдоль одной из осей к трансляции общего вида в трехмерной решетке, получим аналогичным образом:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (7.8)$$

где $\mathbf{R} = m_1\mathbf{a}_1 + m_2\mathbf{a}_2 + m_3\mathbf{a}_3$,

$$\mathbf{k} = \frac{n_1\mathbf{b}_1}{N_1} + \frac{n_2\mathbf{b}_2}{N_2} + \frac{n_3\mathbf{b}_3}{N_3}. \quad (7.9)$$

Фактически вектор \mathbf{k} задает представление группы трансляций, по которому преобразуется данная волновая функция. Формула (7.8) представляет собой одно из выражений *теоремы Блоха*. Другое выражение можно получить следующим образом. Умножим обе части (7.8) на $\exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \exp[-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{R})] = \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}). \quad (7.10)$$

Обозначая

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (7.11)$$

запишем

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (7.12)$$

где функция $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ имеет период решетки. Функции $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ в форме (7.12) называются *блоховскими*, а функции $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ называются *блоховскими амплитудами*.

§ 8. Дифракция зонных электронов

Докажем предварительно следующее утверждение: если функция $\Phi(\mathbf{r})$ имеет период решетки, то интеграл

$$J = \int d\mathbf{r} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \Phi(\mathbf{r}) \quad (8.1)$$

отличен от нуля лишь, если \mathbf{k} совпадает с одним из векторов обратной решетки. Для доказательства заменим в интеграле переменную интегрирования: $\mathbf{r} = \mathbf{r}' + \mathbf{R}$. Тогда

$$J = \int d\mathbf{r}' \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}' + \mathbf{R})] \Phi(\mathbf{r}' + \mathbf{R}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}) J, \quad (8.2)$$

т.е. либо $\mathbf{k} = \mathbf{g}$, что следует из $\exp(i\mathbf{g} \cdot \mathbf{R}) = 1$, либо $J = 0$, что и требовалось доказать.

Рассмотрим теперь рассеяние электронов, описываемых блоховскими волновыми функциями. Сечение рассеяния, по формуле (6.3) определяется матричным элементом

$$V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = \int d\mathbf{r} \psi_{\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r} \exp[i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}] u_{\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (8.3)$$

но $u_{\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ – периодическая функция, т.е. согласно доказанному выше утверждению $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \neq 0$ лишь, если $\mathbf{k} - \mathbf{k}' = \mathbf{g}$. Таким образом, рассеяние возможно только при изменении волнового вектора электрона на вектор обратной решетки.

Если закон дисперсии блоховских электронов имеет такую же форму, как для свободных частиц, то равенство энергий падающих и рассеянных частиц принимает вид:

$$\frac{\hbar^2 k'^2}{2m} = \frac{\hbar^2 (\mathbf{k} + \mathbf{g})^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (8.4)$$

Отсюда видно, что блоховские волны испытывают рассеяние, только если их волновой вектор \mathbf{k} лежит в одной из граней зоны Бриллюэна³. Соотношение (8.4) можно интерпретировать как периодичность собственного значения энергии электрона в обратной решетке.

$$E(\mathbf{k} + \mathbf{g}) = E(\mathbf{k}). \quad (8.5)$$

Для состояния свободного электрона тождество (8.5) очевидно. В общем случае имеем:

$$\begin{aligned} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) &= \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{R})] u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \\ &= \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}) \underbrace{\exp(i\mathbf{g} \cdot \mathbf{R})}_{=1} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \underbrace{u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R})}_{=u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})} = \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{g}) \cdot \mathbf{R}] \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (8.6)$$

³ Что следует из определения границы зоны Бриллюэна: $(\mathbf{k} + \mathbf{g})^2 = \mathbf{k}^2$.

т.е. волновая функция $\psi_{\mathbf{k}}$ соответствует не только волновому вектору \mathbf{k} , но и векторам вида $\mathbf{k} + \mathbf{g}$, следовательно, волновой вектор блоховского электрона задается с точностью до вектора обратной решетки. При этом часто бывает удобным в одних случаях ограничивать область определения $E(\mathbf{k})$ первой зоной Бриллюэна, а в других – считать $E(\mathbf{k})$ периодической функцией с периодом обратной решетки. Вернемся к формуле (7.9)

$$\mathbf{k} = \frac{n_1 \mathbf{b}_1}{N_1} + \frac{n_2 \mathbf{b}_2}{N_2} + \frac{n_3 \mathbf{b}_3}{N_3}.$$

Видно, что в элементарной ячейке имеется $N = N_1 N_2 N_3$ разрешенных значений \mathbf{k} , т.е. их столько же, сколько элементарных ячеек в кристалле. При больших N спектр значений \mathbf{k} оказывается почти непрерывным. Плотность точек в \mathbf{k} -пространстве равна отношению числа возможных значений \mathbf{k} к объему Ω_{rec} элементарной ячейки обратной решетки:

$$\frac{N}{\Omega_{\text{rec}}} = \frac{N \Omega_c}{(2\pi)^3} = \frac{\Omega}{(2\pi)^3}. \quad (8.7)$$

Число точек dn в элементе объема $d\mathbf{k}$ равно:

$$dn = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} d\mathbf{k}. \quad (8.8)$$

Из (8.8) следует правило перехода от суммирования по дискретным значениям \mathbf{k} к интегрированию:

$$\sum_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k}) \rightarrow \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int f(\mathbf{k}) d\mathbf{k}. \quad (8.9)$$

§ 9. Приближение почти свободных электронов

Если кристаллический потенциал V мал по сравнению с кинетической энергией электрона, то удобно его рассматривать как слабое возмущение состояний свободных электронов. Это приближение играет важную роль при описании реальных металлов, если под V понимать т.н. псевдопотенциал.

Согласно теореме Блоха волновая функция электрона в кристалле имеет вид

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (9.1)$$

В силу периодичности блоховских амплитуд их можно разложить в ряд Фурье:

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}'} a_{\mathbf{k}}(\mathbf{g}') \exp(i\mathbf{g}' \cdot \mathbf{r}). \quad (9.2)$$

Для определения фурье-компонент $a_{\mathbf{k}}(\mathbf{g}')$ подставим (9.1) и (9.2) в уравнение Шрёдингера:

$$H\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E(\mathbf{k})\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (9.3)$$

Получим:

$$\sum_{\mathbf{g}'} [E_{0\mathbf{k}+\mathbf{g}'} - E(\mathbf{k}) + V(\mathbf{r})] a_{\mathbf{k}}(\mathbf{g}') \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{g}') \cdot \mathbf{r}] = 0, \quad (9.4)$$

где

$$E_{0\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m}. \quad (9.5)$$

Умножим обе части (9.4) на $\exp[-i(\mathbf{k} + \mathbf{g}) \cdot \mathbf{r}]$ и проинтегрируем по $d\mathbf{r}$. Получим:

$$[E_{0\mathbf{k}+\mathbf{g}} - E(\mathbf{k}) - V(0)] a_{\mathbf{k}}(\mathbf{g}) + \sum_{\mathbf{g}' \neq \mathbf{g}} V(\mathbf{g} - \mathbf{g}') a_{\mathbf{k}}(\mathbf{g}') = 0, \quad (9.6)$$

где $V(\mathbf{g} - \mathbf{g}')$ – фурье-образ потенциала $V(\mathbf{r})$. Обычно полагают $V(0) = 0$. Вычисление коэффициентов $a_{\mathbf{k}}(\mathbf{g})$ выполняется путем последовательных приближений. В нулевом приближении $a_{\mathbf{k}}(\mathbf{g}) = 0$ при $\mathbf{g} \neq 0$ и $a_{\mathbf{k}}(0) = 1$. В первом порядке по потенциалу

$$a_{\mathbf{k}}(\mathbf{g}) \approx \frac{V(\mathbf{g})}{E_{0\mathbf{k}} - E_{0\mathbf{k}+\mathbf{g}}}. \quad (9.7)$$

Подставляем (9.7) в (9.6) и полагаем $\mathbf{g} = 0$. Тогда получим

$$E(\mathbf{k}) = E_{0\mathbf{k}} + V(0) + \sum_{\mathbf{g}} \frac{|V(\mathbf{g})|^2}{E_{0\mathbf{k}} - E_{0\mathbf{k}+\mathbf{g}}}. \quad (9.8)$$

Выражения (9.7) и (9.8) справедливы, если потенциал мал, а знаменатели дробей в правых частях (9.7) и (9.8) не малы. Однако, если волновой вектор электрона находится вблизи границы зоны Бриллюэна, т.е. брэгговской плоскости, уравнение которой для определенного значения \mathbf{g} как раз совпадает с условием обращения в ноль знаменателя, коэффициенты $a_{\mathbf{k}}(\mathbf{g})$ и поправки к энергии перестают быть малыми. Для этого случая рассмотрение должно быть модифицировано. В выражении для волновой функции (9.2) оставляется всего два слагаемых в правой части:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) [a_{\mathbf{k}}(0) + a_{\mathbf{k}}(\mathbf{g}) \exp(i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r})]. \quad (9.9)$$

Неучтенные в (9.9) слагаемые по-прежнему малы. Подставим (9.9) в уравнение Шрёдингера (9.3). Получим:

$$[E_{0\mathbf{k}} + V(\mathbf{r}) - E]a_{\mathbf{k}}(0) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) + [E_{0\mathbf{k}+\mathbf{g}} + V(\mathbf{r}) - E]a_{\mathbf{k}}(\mathbf{g}) \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{g}) \cdot \mathbf{r}] = 0. \quad (9.10)$$

Введем для сокращения записи обозначения: $a_{\mathbf{k}}(0) \equiv a_0$, $a_{\mathbf{k}}(\mathbf{g}) \equiv a_{\mathbf{g}}$. Умножая (9.10) на $\exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ и $\exp[-i(\mathbf{k} + \mathbf{g}) \cdot \mathbf{r}]$ и интегрируя по $d\mathbf{r}$, получим:

$$\begin{aligned} (E_{0\mathbf{k}} - E)a_0 + V^*(\mathbf{g})a_{\mathbf{g}} &= 0, \\ V(\mathbf{g})a_0 + (E_{0\mathbf{k}+\mathbf{g}} - E)a_{\mathbf{g}} &= 0. \end{aligned} \quad (9.11)$$

Собственные значения получаем из условия обращения в нуль детерминанта системы линейных однородных уравнений (9.11):

$$(E_{0\mathbf{k}} - E)(E_{0\mathbf{k}+\mathbf{g}} - E) - |V(\mathbf{g})|^2 = 0, \quad (9.12)$$

откуда следует:

$$E = \frac{1}{2}(E_{0\mathbf{k}} + E_{0\mathbf{k}+\mathbf{g}}) \pm \frac{1}{2}\sqrt{(E_{0\mathbf{k}} - E_{0\mathbf{k}+\mathbf{g}})^2 + |V(\mathbf{g})|^2}. \quad (9.13)$$

Для более компактной записи последующих формул введем обозначение:

$$\eta = \frac{\hbar^2 \frac{1}{2}\mathbf{g} + \mathbf{k}}{2m |V(\mathbf{g})|} \cdot \mathbf{g}. \quad (9.14)$$

Условие $\eta = 0$ задает границу зоны Бриллюэна, соответствующую выбранному ранее вектору обратной решетки \mathbf{g} . Расстояние в обратном пространстве до граничной плоскости пропорционально η . Выражение для энергии теперь принимает вид:

$$E = E_{\mathbf{k}}^0 + |V(\mathbf{g})| [\eta \pm \sqrt{1 + \eta^2}]. \quad (9.15)$$

Из (9.11) следует, что

$$\frac{a_0}{a_{\mathbf{g}}} = \frac{V^*(\mathbf{g})}{E - E_{0\mathbf{k}}}. \quad (9.16)$$

Кроме того, выполняется условие нормировки

$$|a_0|^2 + |a_{\mathbf{g}}|^2 = 1. \quad (9.17)$$

Из (9.16) и (9.17) следует:

$$|a_0|^2 = \frac{1}{2} \left[1 \mp \frac{\eta}{\sqrt{1 + \eta^2}} \right], \quad |a_{\mathbf{g}}|^2 = \frac{1}{2} \left[1 \pm \frac{\eta}{\sqrt{1 + \eta^2}} \right]. \quad (9.18)$$

Если кристаллический потенциал вообще отсутствует, то

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (9.19)$$

При отличном от нуля потенциале зависимость E от \mathbf{k} отличается от параболы. Соответствующая функция имеет две ветви (два корня в (9.13) или (9.15)). В расширенной зонной схеме энергия определяется как однозначная функция. На нормали ΓA , проходящей через центр изоэнергетической сферы зависимость $E(\mathbf{k})$ при $\eta < 0$ соответствует одной области \mathbf{k} -пространства, а при $\eta > 0$ другой.

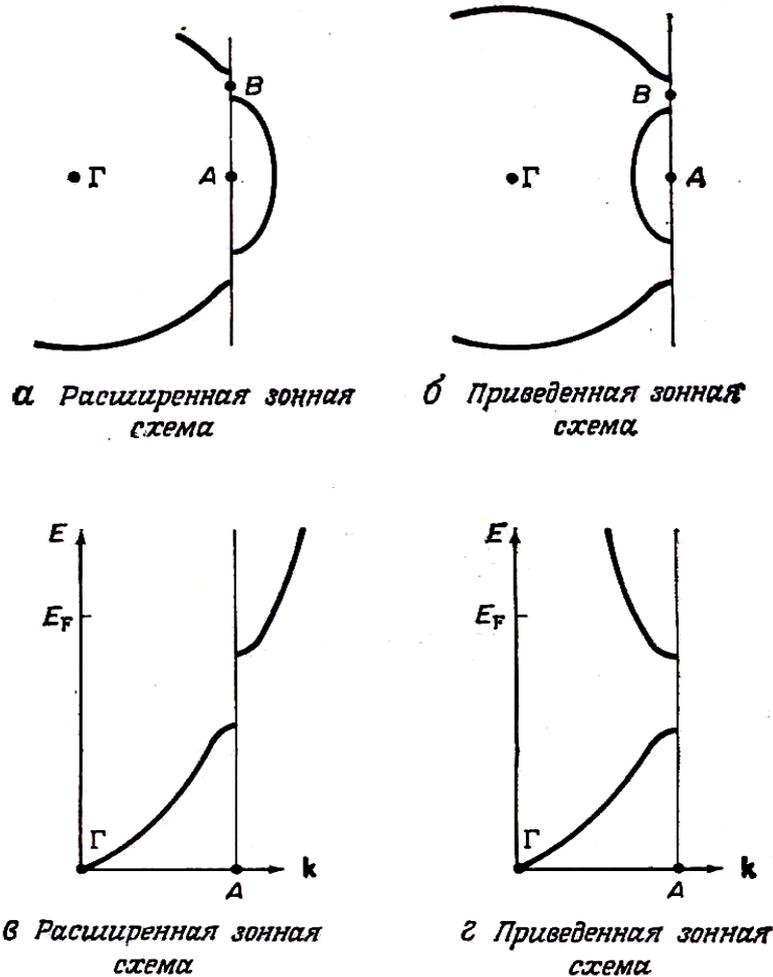


Рис. 9.1 Поверхности постоянной энергии и закон дисперсии электронов в расширенной и приведенной зонной схеме^[3]

При таком способе задания энергии она является однозначной функцией волнового вектора. На границе зоны Бриллюэна имеется скачок, равный $2V(\mathbf{g})$, который и определяет ширину запрещенной зоны (энергетической щели).

При другом способе определения зависимости $E(\mathbf{k})$ она задается лишь внутри первой зоны Бриллюэна, где $E(\mathbf{k})$ является многозначной функцией. Это т.н. приведенная зонная схема. В рассмотренном нами

случае внутри первой зоны Бриллюэна присутствуют обе ветви функции, но они определены лишь для $\eta < 0$.

ГЛАВА 3. ТЕОРИЯ МЕТАЛЛОВ ДРУДЕ

§ 10. Основные положения теории металлов Друде

Элементарная теория металлов была построена Друде на основе предположения, что электроны металла представляют собой газ, и к этому газу, состоящему из частиц с массой m и движущемуся на фоне тяжелых неподвижных ионов, применима обычная кинетическая теория нейтральных разреженных газов. Основные положения теории Друде сводятся к следующему.

1. В интервале времени между столкновениями не учитываются взаимодействия электрона с другими электронами (приближение независимых электронов) и ионами (приближение свободных электронов). Таким образом, в отсутствие внешних полей каждый электрон движется с постоянной скоростью по прямой линии. В присутствии внешних полей движение электрона подчиняется обычным законам механики Ньютона.
2. Столкновения – это мгновенные события, при которых внезапно изменяется скорость электрона. Сам Друде имел в виду столкновения между электронами и ионами. Позже выяснилось, что речь должна идти совсем о других процессах. Мы еще вернемся к обсуждению этого вопроса.
3. Предполагается, что за единицу времени электрон испытывает столкновение с вероятностью, равной $1/\tau$. Вероятность того, что электрон испытает столкновение в течение бесконечно малого промежутка времени dt равна dt/τ . Время τ называют временем релаксации или временем свободного пробега. Считается, что τ не зависит от пространственного положения электрона и его скорости. Разумеется, это предположение ошибочно.
4. Электроны приходят в состояние теплового равновесия исключительно благодаря столкновениям. Скорость электрона v сразу после столкновения не связана с его скоростью до столкновения, направлена случайно, а ее величина соответствует температуре среды T (т.е. $v \propto \sqrt{T}$) в той области, где произошло столкновение.

Приведем здесь значения массы электрона $m=0,910939 \cdot 10^{-27}$ г и его заряда $e=4,8065 \cdot 10^{-10}$ ед. СГСЭ (т.е. $\text{г}^{1/2} \text{см}^{3/2} \text{с}^{-1}$). В качестве меры плотности электронного газа часто используют радиус сферы, объем которой равен объему, приходящемуся на один электрон проводимости

$$r_0 = (4\pi n/3)^{-1/3}, \quad (10.1)$$

где n – число электронов в единице объема, или отношение r_s этой величины к боровскому радиусу.

$$a_B = \frac{\hbar^2}{me^2} = 5,29 \cdot 10^{-9} \text{ см.} \quad (10.2)$$

В большинстве металлов значения r_s находятся в пределах между 2 и 5.

Следует отметить, что плотность электронного газа n примерно в 10^3 раз больше плотности классического газа при нормальных температуре и давлении. В металле имеет место сильное электрон-электронное и электрон-ионное взаимодействие. Тем не менее, в модели Друде электронный газ металла описывается практически без изменений методами кинетической теории нейтральных разряженных газов, и при этом во многих случаях получаются вполне удовлетворительные результаты.

§ 11. Статическая электропроводность металла

Запишем закон Ома в виде

$$\mathbf{F} = \rho \mathbf{j}, \quad (11.1)$$

где \mathbf{F} – напряженность постоянного электрического поля, \mathbf{j} – плотность тока, ρ – удельное сопротивление.

Если все n электронов в единице объема проводника движутся с одинаковой скоростью \mathbf{v} , то плотность тока параллельна \mathbf{v} . За время dt электроны сместятся на $\mathbf{v}dt$ в направлении \mathbf{v} . За это время площадь S , перпендикулярную направлению тока \mathbf{j} , пересекут $n \cdot \mathbf{v} \cdot dt \cdot S$ электронов. Поскольку каждый электрон несет заряд $-e$, полный заряд, пересекающий S за время dt , равен $-e \cdot n \cdot \mathbf{v} \cdot S \cdot dt$, тогда для плотности тока имеем:

$$\mathbf{j} = -en\mathbf{v}. \quad (11.2)$$

В любой точке металла электроны движутся в различных направлениях и обладают разными скоростями. Суммарная плотность тока дается выражением (11.2), где \mathbf{v} – обозначает уже среднюю скорость электронов. В отсутствие электрического поля все направления движения равновероятны и средняя скорость равна нулю. В присутствии поля \mathbf{F} средняя скорость $\mathbf{v}_{av} \equiv \langle \mathbf{v} \rangle$ отлична от нуля и направлена против поля.

Обозначим через t время, прошедшее после последнего столкновения электрона, а через \mathbf{v}_0 – скорость электрона сразу после столкновения. Тогда скорость электрона после столкновения равна

$$\mathbf{v} = \mathbf{v}_0 - \frac{e\mathbf{F}t}{m}. \quad (11.3)$$

Поскольку среднее значение \mathbf{v}_0 равно нулю, имеем

$$\mathbf{v}_{av} = -\frac{e\mathbf{F}\tau}{m}, \quad \mathbf{j} = \frac{ne^2\tau}{m}\mathbf{F}. \quad (11.4)$$

Вводя проводимость $\sigma = 1/\rho$, перепишем (11.4) в виде

$$\mathbf{j} = \sigma\mathbf{F}, \quad \sigma = \frac{ne^2\tau}{m}. \quad (11.5)$$

Таким образом, зная плотность электронного газа и проводимость, можно получить время релаксации τ .

$$\tau = \frac{\sigma m}{ne^2}. \quad (11.6)$$

При комнатной температуре типичные значения проводимости составляют $\sigma \sim 1$ мкОм·см = 10^{-18} ед. СГСЭ (т.е. с^{-1}), $n \sim 10^{22}$ - 10^{23} см^{-3} . Тогда $\tau \sim 10^{-14}$ – 10^{-15} с. Отсюда можно найти длину свободного пробега l , если определить их среднюю скорость электронов v с помощью классического соотношения

$$\frac{1}{2}mv^2 = \frac{3}{2}k_B T, \quad (11.7)$$

где k_B – постоянная Больцмана, $k_B = 1,3807 \cdot 10^{-16}$ эрг/град. Из этого следует, что при комнатной температуре $v \sim 10^7$ см/с и $l = v_0\tau \sim 1$ – 10 Å ($1 \text{ Å} \equiv 10^{-8}$ см), что сопоставимо с постоянной решетки металлов. Кажется бы, этот результат говорит в пользу теории Друде. На самом деле, однако, как будет показано в следующих разделах, величина скорости v оказывается на порядок больше, а время релаксации при низких температурах на порядок длиннее. Таким образом, длина свободного пробега имеет порядок 10^3 Å. Это показывает, что скорость релаксации, вопреки предположениям Друде, не определяется столкновениями с ионами.

Выведем уравнение, описывающее изменение во времени среднего импульса электронов с учетом столкновений под действием пространственно однородного поля. Пусть в момент времени t средний импульс электрона равен $\mathbf{p}(t)$. Вычислим средний импульс $\mathbf{p}(t+dt)$ по истечении бесконечно малого промежутка времени dt . Вероятность того, что электрон испытает столкновение в промежутке времени между t и $t+dt$, равна dt/τ , а вероятность того, что он за тот же промежуток времени не испытает столкновение равна, соответственно, $1 - dt/\tau$. Импульс электрона, который не сталкивался за этот промежуток времени, будет равен

$$\mathbf{p}(t) + \mathbf{f}(t)dt + O(dt)^2, \quad (11.8)$$

где $\mathbf{f}(t)$ – сила действующая на электрон со стороны внешнего поля. Электроны, не испытавшие столкновений, вносят вклад в импульс, приходящийся на один электрон, равный

$$(1 - dt/\tau) \cdot [\mathbf{p}(t) + \mathbf{f}(t)dt + O(dt)^2], \quad (11.9)$$

Тогда, пренебрегая вкладом в $\mathbf{p}(t+dt)$ от электронов, которые испытали за время dt столкновение, получаем

$$\begin{aligned} \mathbf{p}(t+dt) &= (1 - dt/\tau) [\mathbf{p}(t) + \mathbf{f}(t)dt + O(dt)^2] = \\ &= \mathbf{p}(t) - dt/\tau \mathbf{p}(t) + \mathbf{f}(t)dt + O(dt)^2. \end{aligned} \quad (11.10)$$

Вклад в импульс, приходящийся на один электрон от испытавших столкновение частиц, оказывается величиной второго порядка малости по dt . В самом деле, относительное число таких электронов dt/τ , а средний импульс не превышает $\mathbf{f}(t)dt$, с учетом того обстоятельства, что средний импульс сразу после столкновения равен нулю. Из (11.10) получаем:

$$\frac{d\mathbf{p}(t)}{dt} = -\frac{\mathbf{p}(t)}{\tau} + \mathbf{f}(t). \quad (11.11)$$

§ 12. Эффект Холла и магнетосопротивление в теории Друде

На рис. 12.1 показана схема экспериментов Холла, выполненных в 1879 г. К проводнику приложены постоянное электрическое поле \mathbf{F} , направленное вдоль проводника (направление x), и перпендикулярное ему постоянное магнитное поле \mathbf{H} (направление z). На электрон действует сила

$$\mathbf{f} = -e\mathbf{F} - \frac{e}{c} \mathbf{v} \times \mathbf{H}, \quad (12.1)$$

причем второе слагаемое в правой части (12.1) представляет собой силу Лоренца, отклоняющую электроны в отрицательном направлении оси y .

В результате возникает поперечное электрическое поле F_y (поле Холла), препятствующее накоплению электронов у границы проводника. В состоянии равновесия сила Лоренца компенсируется этим полем, т.е.

$$F_y = -\frac{|v_x|}{e} H_z. \quad (12.2)$$

Нас будут интересовать две величины: поперечное магнетосопротивление $\rho(H)$ и коэффициент Холла R_H . Первая из этих величин определяется как

$$\rho(H) = \frac{F_x}{j_x}, \quad (12.3)$$

где j_α – декартовы компоненты плотности тока. Холл обнаружил, что $\rho(H)$ не зависит от магнитного поля.

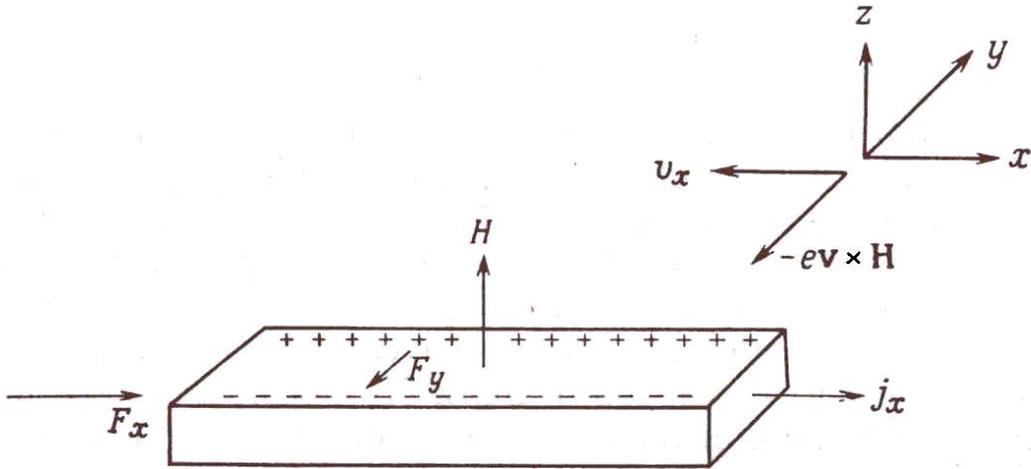


Рис. 12.1. Геометрия опытов Холла^[1]

Коэффициент Холла определяется следующим образом:

$$R_H = \frac{F_y}{j_x H_z}. \quad (12.4)$$

Поскольку в случае отрицательно заряженных частиц поле Холла имеет отрицательный знак, а ток j_x – положительный знак, то можно видеть, что для электронов коэффициент Холла отрицательный. Если бы ток переносился положительно заряженными частицами (например, дырками), то коэффициент Холла был бы положительным.

Рассчитаем теперь коэффициент Холла и магнетосопротивление, исходя из уравнения для среднего импульса электрона

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = -e \left(\mathbf{F} + \frac{\mathbf{p}}{mc} \times \mathbf{H} \right) - \frac{\mathbf{p}}{\tau}. \quad (12.5)$$

В стационарном состоянии ток не зависит от времени, поэтому правая часть (12.5) обращается в нуль. Имеем следующие уравнения для компонент импульса p_x и p_y :

$$\begin{aligned} 0 &= -eF_x - \omega_c p_y - \frac{p_x}{\tau}, \\ 0 &= -eF_y - \omega_c p_x - \frac{p_y}{\tau}, \end{aligned} \quad (12.6)$$

где введена циклотронная частота

$$\omega_c = \frac{eH}{mc}. \quad (12.7)$$

Умножим уравнения (12.6) на $-ne\tau/m$ и введем вместо декартовых компонент импульса компоненты плотности тока $j_i = -enp_i/m$. Получим

$$\begin{aligned} \sigma_0 F_x &= \omega_c \tau j_y + j_x, \\ \sigma_0 F_y &= -\omega_c \tau j_x + j_y, \end{aligned} \quad (12.8)$$

где $\sigma_0 = ne^2\tau/m$ — статическая электропроводность.

Поле Холла F_y определяем из условия равенства нулю поперечного тока: $j_y = 0$. Из второго уравнения (12.8) получим:

$$F_y = -\left(\frac{\omega_c \tau}{\sigma_0}\right) j_x = -\left(\frac{H}{nec}\right) j_x. \quad (12.9)$$

Следовательно, коэффициент Холла равен

$$R_H = -\frac{1}{nec}. \quad (12.10)$$

Таблица 12.1.

Коэффициенты Холла некоторых металлов для сильных полей

Металл	Валентность	$-nec/R_H$	Металл	Валентность	$-nec/R_H$
Li	1	0.8	Ag	1	1.3
Na	1	1.2	Au	1	1.5
K	1	1.1	Be	2	-0.2
Rb	1	1.0	Mg	2	-0.4
Cs	1	0.9	In	3	-0.3
Cu	1	1.5	Al	3	-0.3

В таблице даны значения, к которым стремится R_H для очень чистых образцов при высоких ($\sim 10^4$ Гс) полях и низких температурах.

Важнейшей и практически ценной особенностью результата (12.10) является зависимость коэффициента Холла лишь от одного параметра материала — концентрации свободных носителей n . Вместе с тем, этот результат справедлив лишь для некоторых металлов в случаях низких температур и сильных магнитных полей (см. табл. 12.1 и рис. 12.2).

Полагая $j_y = 0$ в первом из уравнений (12.8), находим, что электропроводность не зависит от магнитного поля. На самом деле, конечно, зависимость имеется, хотя в экспериментах Холла она и не была обнаружена.

§ 13. Высокочастотная электропроводность металла

Рассчитаем ток, вызываемый в металле переменным электрическим полем

$$\mathbf{F}(t) = \text{Re}[\mathbf{F}(\omega)e^{-i\omega t}]. \quad (13.1)$$

Уравнение движения для импульса, приходящегося на один электрон, принимает вид:

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = -\frac{\mathbf{p}}{\tau} - e\mathbf{F}. \quad (13.2)$$

Ищем решение (13.2) в виде

$$\mathbf{p}(t) = \text{Re}[\mathbf{p}(\omega)e^{-i\omega t}]. \quad (13.3)$$

Подставляя (13.3) и (13.1) в (13.2), получим уравнение для $\mathbf{p}(\omega)$:

$$-i\omega\mathbf{p}(\omega) = -\frac{\mathbf{p}}{\tau} - e\mathbf{F}(\omega). \quad (13.4)$$

Для плотности тока $\mathbf{j} = -ne\mathbf{p}/m$ имеем

$$\mathbf{j}(\omega) = -\frac{ne\mathbf{p}(\omega)}{m} = \frac{(ne^2/m)\mathbf{F}(\omega)}{(1/\tau) - i\omega}. \quad (13.5)$$

Представим (13.5) в виде

$$\mathbf{j}(\omega) = \sigma(\omega)\mathbf{F}(\omega), \quad (13.6)$$

где $\sigma(\omega)$ — высокочастотная электропроводность

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma_0}{1 - i\omega\tau}, \quad \sigma_0 = \frac{ne^2\tau}{m}. \quad (13.7)$$

Ясно, что $\sigma(0) = \sigma_0$ (статическая электропроводность).

В предположении, что длина волны поля велика по сравнению с длиной свободного пробега в металле, вычислим высокочастотную диэлектрическую проницаемость. Запишем уравнения Максвелла в виде

$$\nabla \cdot \mathbf{F} = 0, \quad \nabla \cdot \mathbf{H} = 0, \quad \nabla \times \mathbf{F} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t}, \quad \nabla \times \mathbf{H} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{j} + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{F}}{\partial t}. \quad (13.8)$$

Ищем решение (13.8), зависящее от времени как $e^{-i\omega t}$. Используя (13.6), получим

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{F}) = -\nabla^2 \mathbf{F} = \frac{i\omega}{c} \nabla \times \mathbf{H} = \frac{i\omega}{c} \left(\frac{4\pi\sigma}{c} \mathbf{F} - \frac{i\omega}{c} \mathbf{F} \right) \quad (13.9)$$

или

$$-\nabla^2 \mathbf{F} = \frac{\omega^2}{c^2} \left(1 + \frac{4\pi i \sigma}{\omega} \right) \mathbf{F}. \quad (13.10)$$

Уравнение (13.10) имеет вид обычного волнового уравнения

$$-\nabla^2 \mathbf{F} = \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon(\omega) \mathbf{F}, \quad (13.11)$$

с комплексной диэлектрической проницаемостью

$$\varepsilon(\omega) = \left(1 + \frac{4\pi i \sigma}{\omega} \right). \quad (13.12)$$

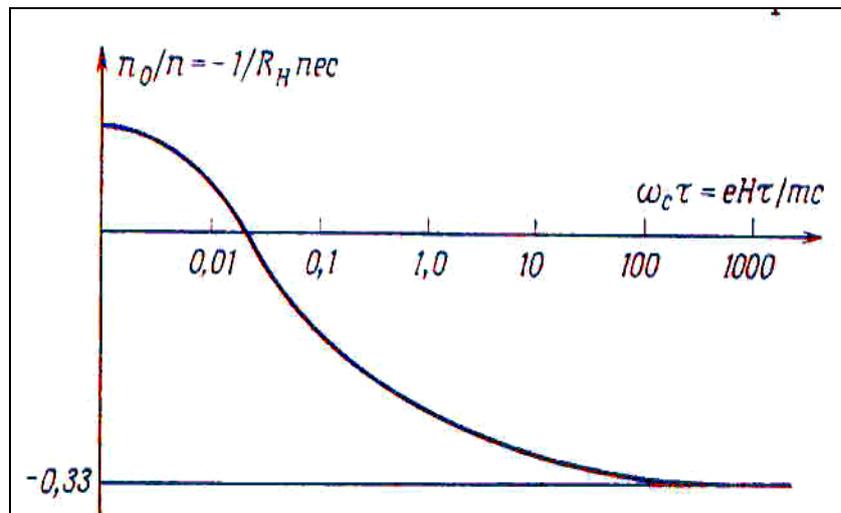


Рис. 12.2. Зависимость величины $-n_0/n$ от $\omega_c \tau$ для алюминия (из работы Lück R., Phys. Stat. Sol., 1966, vol. 18, p. 49)

При высоких частотах, когда $\omega \tau \gg 1$, выражение для диэлектрической проницаемости принимает вид:

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}, \quad (13.13)$$

где фигурирует величина ω_p , определяемая выражением

$$\omega_p^2 = 4\pi n e^2 / m, \quad (13.14)$$

которая называется плазменной частотой. Если $\omega < \omega_p$, то ε оказывается действительной отрицательной величиной. В этом случае волновое уравнение (13.11) имеет лишь экспоненциально затухающие вглубь металла решения. При положительных ε ($\omega > \omega_p$) излучение может распространяться, и металл оказывается прозрачным. Фактически металлы становятся прозрачными в ультрафиолетовом диапазоне.

§ 14. Теплопроводность металла. Закон Видемана-Франца

Главным успехом модели Друде было объяснение эмпирического закона Видемана-Франца: т.н. число Лоренца Λ , т.е. отношение $\kappa/(\sigma T)$, где κ – коэффициент теплопроводности, для большинства металлов практически не зависит от температуры.

Для объяснения закона Видемана-Франца предполагается, что основной вклад в теплопроводность металла вносится электронами проводимости. Данное предположение основано на эмпирическом наблюдении того, что металлы проводят тепло гораздо лучше, чем диэлектрики.

Дадим определение коэффициента теплопроводности. Рассмотрим металлический стержень, вдоль которого медленно меняется температура. Если бы на концах стержня не было источника и стока тепла, которые поддерживают градиент температуры, то более нагретый конец стержня охлаждался бы, а более холодный – нагревался. Таким образом, тепловая энергия перетекала бы в направлении, противоположном градиенту температуры. Если же подводить к более нагретому концу стержня тепло с той же скоростью, с которой оно уходит, то можно прийти к квазистационарному состоянию с заданным градиентом температуры и постоянным потоком тепла из более нагретой области стержня в менее нагретую.

Назовем плотностью потока тепла вектор \mathbf{j}_T , параллельный направлению потока и равный по абсолютной величине количеству тепловой энергии, проходящей за единицу времени через единичную площадь, перпендикулярную потоку. Если градиент температуры мал, то плотность теплового потока пропорциональна ∇T :

$$\mathbf{j}_T = -\kappa \nabla T, \quad (14.1)$$

где коэффициент пропорциональности κ в правой части называется коэффициентом теплопроводности. Соотношение (14.1) называется *законом Фурье*.

Для расчета κ , рассмотрим одномерную модель и предположим, что имеется постоянный перепад температур в металлическом стержне в положительном направлении оси x . Тогда в стационарном состоянии поток тепла течет также в направлении оси x , а (14.1) сводится к

$$j_T = -\kappa \frac{dT}{dx}. \quad (14.2)$$

Далее воспользуемся тем, что в модели Друде скорость электрона определяется локальной температурой в точке последнего столкновения.

Пусть $E(T)$ – тепловая энергия в расчете на один электрон. Электрон, последнее столкновение которого произошло в точке x' , в среднем имеет тепловую энергию $E[T(x')]$. Электроны, приходящие в точку x с

той стороны, где температуры выше, испытали столкновение в среднем в точке $x - v\tau$ и обладают тепловой энергией $E[T(x - v\tau)]$. Их вклад в плотность теплового потока равен произведению числа таких электронов $n/2$ на их скорость v и энергию, т.е. $(n/2)vE[T(x - v\tau)]$. Электроны, приходящие со стороны низких температур, дают вклад $-(n/2)vE[T(x + v\tau)]$. Таким образом:

$$\mathbf{j}_T = \frac{nv}{2} \{E[T(x - v\tau)] - E[T(x + v\tau)]\}. \quad (14.3)$$

Предполагая, что изменение температуры на длине свободного пробега $l = v\tau$ мало, разложим выражение в правой части (14.3) в ряд по $v\tau$. Сохраняя лишь члены первого порядка, получим

$$j_T = -nv^2\tau \frac{\partial E}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x}. \quad (14.4)$$

Для перехода к трехмерному случаю нужно заменить v на v_x и провести усреднение по всем возможным направлениям скорости:

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = v^2/3. \quad (14.5)$$

Используя определение удельной теплоемкости при постоянном объеме

$$ndE/dT = c_v, \quad (14.6)$$

получим окончательное выражение для плотности теплового потока в трехмерном случае

$$\mathbf{j}_q = -\frac{1}{3}v^2\tau c_v \nabla T. \quad (14.7)$$

Сравнивая с (14.7) с (14.1), видим, что коэффициент теплопроводности равен

$$\kappa = \frac{1}{3}v^2\tau c_v. \quad (14.8)$$

Из (14.8) и (11.5) получим:

$$\frac{\kappa}{\sigma} = \frac{c_v m v^2}{3ne^2}. \quad (14.9)$$

Если, как это делал Друде, воспользоваться законами, применимыми для классического идеального газа, то получим

$$c_v = \frac{3}{2}nk_B \text{ и } \frac{1}{2}mv^2 = \frac{3}{2}k_B T. \quad (14.10)$$

Тогда для числа Лоренца получим

$$\Lambda = \frac{\kappa}{\sigma T} = \frac{3}{2} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 = 1,238 \cdot 10^{-13} \frac{\Gamma \cdot \text{см}}{\text{с}^2 \text{К}^2} = 1,11 \frac{\text{Вт} \cdot \text{Ом}}{\text{К}^2}. \quad (14.11)$$

Эта величина составляет примерно половину типичных значений числа Лоренца. В первоначальном расчете электропроводности Друде допустил ошибку. Его коэффициент электропроводности был в два раза меньше правильного, поэтому полученное им число Лоренца было равно $2,22 \cdot 10^{-8} \text{Вт} \cdot \text{Ом}/\text{К}^2$ в хорошем согласии с экспериментом.

Результат, полученный Друде, был не очень понятен, поскольку наблюдаемый вклад электронов в удельную теплоемкость всегда был гораздо меньше, чем $3nk_B/2$.

Успех модели Друде связан с тем, что в его расчетах, помимо ошибки в два раза, имелись еще две ошибки, которые компенсировали друг друга: при комнатной температуре вклад электронов в удельную теплоемкость примерно в 100 раз меньше, чем предсказывает классическая физика, а средний квадрат скорости электрона – примерно в 100 раз больше. Мы еще вернемся к обсуждению этого вопроса при изучении теории металлов Зоммерфельда.

§ 15. Эффект Зеебека

Учтем то обстоятельство, что электроны, приходящие из области металла, где температуры выше, обладают не только более высокими энергиями, но и большими средними скоростями. Поскольку электроны несут электрический заряд, то наличие отличной от нуля средней скорости приведет к возникновению электрического тока. Поскольку измерения теплопроводности проводят обычно при разомкнутой электрической цепи, электрический ток идти не может. Это значит, что на поверхности образца возникнет заряд, который создаст электрическое поле, компенсирующее влияние градиента температуры на среднюю скорость электронов (эффект Зеебека). Это компенсирующее электрическое поле, направленное противоположно градиенту температуры, называют термоэлектрическим и обычно записывают как

$$\mathbf{F} = Q \nabla T, \quad (15.1)$$

где коэффициент Q – дифференциальная термоэлектродвижущая сила (дифференциальная термо-э.д.с.).

Вычислим среднюю скорость электронов в точке x , возникающую из-за градиента температуры. В «одномерной модели» эта величина равна

$$v_Q = \frac{1}{2} [v(x - v\tau) - v(x + v\tau)] = -\tau v \frac{dv}{dx} = -\tau \frac{d}{dx} \left(\frac{v^2}{2} \right). \quad (15.2)$$

Переходя к случаю трех измерений (вводится множитель 1/3), получим из (15.2)

$$v_Q = -\frac{\tau}{6} \frac{dv^2}{dT} (\nabla T). \quad (15.2)$$

Средняя скорость, вызываемая электрическим полем, равна

$$\mathbf{v}_f = -e\tau \mathbf{F} / m. \quad (15.3)$$

С учетом (15.2), (15.3) и из условия $\mathbf{v}_Q + \mathbf{v}_f = 0$ получим:

$$Q = -\left(\frac{1}{3e}\right) \frac{d}{dT} \frac{mv^2}{2} = -\frac{c_v}{3ne}. \quad (15.4)$$

Видно, что выражение для дифференциальной термо-э.д.с. не зависит от времени релаксации. Подставляя «классическую» теплоемкость $c_v = 3nk_B/2$, получим

$$Q = -\frac{k_B}{2e} = 1,436 \cdot 10^{-7} \frac{(\text{г} \cdot \text{см})^{1/2}}{\text{с} \cdot \text{К}} = -0,43 \cdot 10^{-4} \text{ В/К}. \quad (15.5)$$

Такая величина Q , на два порядка превышает наблюдаемые значения. Это та же самая ошибка на два порядка, которая дважды фигурировала при выводе числа Лоренца. Теперь эта ошибка не компенсируется.

ГЛАВА 4. ТЕОРИЯ МЕТАЛЛОВ ЗОММЕРФЕЛЬДА

§ 16. Функция распределения Ферми-Дирака

Во времена Друде считалось, что распределение электронов по скоростям совпадает с распределением в обычном классическом газе и описывается в состоянии равновесия при температуре T формулой Максвелла-Больцмана. Тогда число электронов в единице объема, скорости которых лежат в интервале $d\mathbf{v}$ с центром в \mathbf{v} , равно, $f_M(\mathbf{v})d\mathbf{v}$, где

$$f_M(\mathbf{v}) = n \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left[-\frac{mv^2}{2k_B T} \right]. \quad (16.1)$$

Энергии одноэлектронных уровней в газе свободных и независимых электронов определяются выражением

$$E_{0\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m}. \quad (16.2)$$

Согласно квантовой статистике вероятность того, что состояние с энергией (16.2) будет заполнено электроном, определяется функцией распределения Ферми-Дирака

$$f(E) = \left[\exp\left(\frac{E - \mu}{k_B T}\right) + 1 \right]^{-1}. \quad (16.3)$$

В формуле (16.3) μ – химический потенциал, $\mu = F_{N+1} - F_N$, где F_N – свободная энергия системы N частиц. При нулевой температуре в основном состоянии металла заняты только те состояния, энергии которых $E(\mathbf{k})$ меньше энергии Ферми E_F , а импульс меньше граничного импульса Ферми $p_F = \hbar k_F$. Это значит, что функция распределения электронов по уровням при нулевой температуре должна иметь вид

$$f(\mathbf{k}) = \begin{cases} 1, & E_{0\mathbf{k}} < E_F, \\ 0, & E_{0\mathbf{k}} > E_F. \end{cases} \quad (16.4)$$

Из формулы (16.3) видно, что при $T \rightarrow 0$ функция распределения Ферми-Дирака ведет себя следующим образом

$$\lim_{T \rightarrow 0} f(E_{0\mathbf{k}}) = \begin{cases} 1, & E_{0\mathbf{k}} < \mu, \\ 0, & E_{0\mathbf{k}} > \mu. \end{cases} \quad (16.5)$$

Отсюда следует, что для совместности выражений (16.4) и (16.5) должно выполняться условие

$$\lim_{T \rightarrow 0} \mu = E_F. \quad (16.6)$$

Применим функцию распределения для вычисления вклада электронов в удельную теплоемкость металлов при постоянном объеме, которая определяется следующим выражением

$$c_v = (\partial u / \partial T)_\Omega, \quad (16.7)$$

где u – плотность энергии электронного газа $u = U/\Omega$, Ω – объем системы, U – внутренняя энергия, которая в приближении независимых электронов равна

$$U = 2 \sum_{\mathbf{k}} E_{0\mathbf{k}} f(E_{0\mathbf{k}}). \quad (16.8)$$

Множитель 2 перед суммой в правой части (16.8) возникает из-за двух возможных значений проекции спина электрона. Переходя от суммирования по волновым векторам к интегрированию, получим

$$U = 2 \sum_{\mathbf{k}} E_{0\mathbf{k}} f(E_{0\mathbf{k}}) = 2 \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} E_{0\mathbf{k}} f(E_{0\mathbf{k}}). \quad (16.9)$$

Отсюда видно, что плотность внутренней энергии можно записать в виде:

$$u = \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} E_{0\mathbf{k}} f(E_{0\mathbf{k}}). \quad (16.10)$$

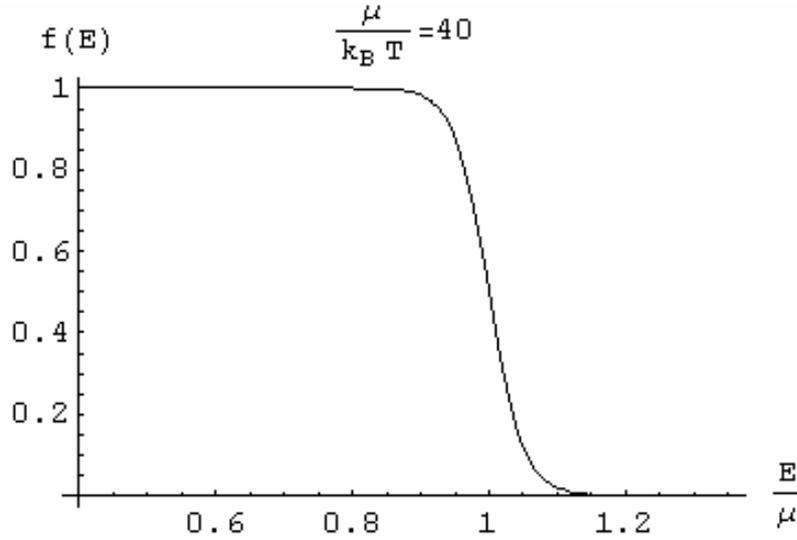


Рис. 16.1. Функция распределения Ферми-Дирака

Аналогичным образом, выражение для плотности электронов $n=N/\Omega$ можно представить как

$$n = \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} f(E_{0\mathbf{k}}). \quad (16.11)$$

В дальнейшем нам придется вычислять и другие интегралы вида

$$\int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} F(E_{0\mathbf{k}}), \quad (16.12)$$

где подынтегральное выражение зависит от волнового вектора только через энергию электрона. Переходя в (16.12) к сферическим координатам, получим

$$\int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} F(E_{0\mathbf{k}}) = \int_0^\infty \frac{k^2 dk}{\pi^2} F(E_{0\mathbf{k}}) = \int_{-\infty}^\infty dE \cdot g(E) F(E), \quad (16.13)$$

где

$$g(E) = \begin{cases} \frac{m}{\hbar^2 \pi^2} \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} = \frac{3n}{2E_F^{3/2}} \sqrt{E}, & E > 0 \\ 0, & E < 0. \end{cases} \quad (16.14)$$

Величина $g(E)$ называется *плотностью состояний*. Она равна числу электронных уровней в единичном интервале энергий и единичном объеме. Важное значение в физике металлов имеет величина плотности состояний вблизи поверхности Ферми. Используя явные выражения для граничного волнового числа Ферми и энергии Ферми

$$k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}, \quad E_F = \frac{\hbar^2 (3\pi^2 n)^{2/3}}{2m}, \quad (16.15)$$

легко получить:

$$g(E_F) = \frac{mk_F}{\pi^2 \hbar^2} = \frac{3}{2} \frac{n}{E_F}. \quad (16.16)$$

Используя плотность состояний, запишем плотность числа частиц электронного газа и плотность энергии электронного газа следующим образом

$$n = \int_{-\infty}^{\infty} dE g(E) f(E), \quad (16.17)$$

$$u = \int_{-\infty}^{\infty} dE g(E) f(E) E. \quad (16.18)$$

Для интегралов вида

$$\int_{-\infty}^{\infty} dE Z(E) f(E) \quad (16.19)$$

можно найти простое разложение (т.н. разложение Зоммерфельда), основанное на том, что почти все температуры, представляющие интерес для металлов, гораздо меньше температуры Ферми $T_F = E_F/k_B$, порядок величины которой составляет 10^3 К. Это разложение имеет вид

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} dE Z(E) f(E) = & \int_{-\infty}^{\mu} dE Z(E) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 Z'(\mu) + \frac{7\pi^4}{360} (k_B T)^4 Z'''(\mu) \\ & + \frac{31\pi^6}{15120} (k_B T)^6 Z^{(5)}(\mu) + \frac{127\pi^8}{604800} (k_B T)^8 Z^{(7)}(\mu) + \dots \end{aligned} \quad (16.20)$$

§ 17. Химпотенциал и теплоемкость в теории металлов Зоммерфельда

Используя первые два члена разложения (16.19), получим из (16.17) и (16.18) следующие выражения для плотности энергии и плотности числа частиц электронного газа:

$$u = \int_0^{\mu} E g(E) dE + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 [\mu g'(\mu) + g(\mu)] + O(T^4), \quad (17.1)$$

$$n = \int_0^{\mu} g(E) dE + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 g'(\mu) + O(T^4). \quad (17.2)$$

Как будет показано ниже, разность $\mu(T) - \mu(0) = \mu(T) - E_F$ имеет порядок T^2 . Поэтому с точностью до членов, пропорциональных T^2 , можно записать

$$\int_0^{\mu} dEZ(E) = \int_0^{E_F} dEZ(E) + (\mu - E_F)Z(E_F). \quad (17.3)$$

Используя (17.3) и заменяя μ на E_F в членах, где уже имеется множитель T^2 , можно получить

$$u = \int_0^{E_F} Eg(E)dE + E_F \left[(\mu - E_F)g(E_F) + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 g'(E_F) \right] + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 g(E_F) + O(T^4), \quad (17.4)$$

$$n = \int_0^{E_F} dEg(E) + \left[(\mu - E_F)g(E_F) + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 g'(E_F) \right] + O(T^4). \quad (17.5)$$

Не зависящие от температуры первые члены в правых частях (17.4) и (17.5) представляют собой просто значения плотности энергии и плотности частиц электронного газа для основного состояния при $T = 0$. Если нас интересуют термодинамические величины при постоянном объеме, то плотность электронов не зависит от температуры и из (17.5) следует:

$$0 = (\mu - E_F)g(E_F) + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 g'(E_F). \quad (17.6)$$

Условие (17.6) определяет отклонение химического потенциала от энергии Ферми

$$\mu = E_F \left[1 - \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 \frac{g'(E_F)}{g(E_F)} \right]. \quad (17.7)$$

Поскольку для свободных электронов $g(E) \propto \sqrt{E}$, имеем

$$\mu = E_F \left[1 - \frac{1}{3}(k_B T)^2 \left(\frac{\pi k_B T}{2E_F} \right)^2 \right], \quad (17.8)$$

т.е., действительно, разность $\mu - E_F$ оказывается величиной порядка T^2 . В силу (17.6), величина в квадратных скобках в правой части (17.4) равна нулю. Получим

$$u = u_0 + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 g(E_F) + O(T^4). \quad (17.9)$$

Вычислим удельную теплоемкость в модели Зоммерфельда. Из (17.9) находим

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_n = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 T g(E_F) \quad (17.10)$$

или, используя (16.16), получим

$$c_v = \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{k_B T}{E_F} \right) n k_B. \quad (17.11)$$

Сравнивая это с классическим результатом для идеального газа $c_v = \frac{3}{2} n k_B$, видим, что за счет статистики Ферми-Дирака появляется множитель $(\pi^2/3)(k_B T/E_F)$. Малость этого множителя ($\sim 10^{-2}$ при комнатной температуре) объясняет отсутствие заметного вклада электронов в удельную теплоемкость металлов.

§ 18. Теплопроводность и термо-э.д.с. в теории Зоммерфельда

Вычислим коэффициент теплопроводности и число Лоренца. Воспользуемся выведенной ранее в § 14 формулой

$$\kappa = \frac{1}{3} v^2 \tau c_v. \quad (18.1)$$

Квадрат скорости в модели Зоммерфельда определяется выражением

$$v_F^2 = 2E_F/m. \quad (18.2)$$

Подставляя (17.11) и (18.2) в (18.1), получим

$$\kappa = \frac{\pi^2 n}{3m} \tau k_B^2 T. \quad (18.3)$$

Для числа Лоренца имеем

$$\Lambda = \frac{\kappa}{\sigma T} = \frac{1}{3} \left(\frac{\pi k_B}{e} \right)^2 = 2,7145 \cdot 10^{-13} \frac{\Gamma \cdot \text{см}}{\text{с}^2 \text{К}^2} = 2,443 \frac{\text{Вт} \cdot \text{Ом}}{\text{К}^2}. \quad (18.4)$$

Эта величина отличается множителем $2\pi^2/9$ от полученной в теории Друде и неожиданно хорошо для столь упрощенного рассмотрения согласуется с экспериментальными данными для многих металлов.

При вычислении термо-э.д.с. воспользуемся полученной в § 15 формулой

$$Q = \frac{c_v}{3ne}. \quad (18.5)$$

Подставляя зоммерфельдовскую теплоемкость (17.11) в (18.5), получим для дифференциальной термо-э.д.с.

$$Q = -\frac{\pi^2}{6} \frac{k_B}{e} \left(\frac{k_B T}{E_F} \right) = -2,443 \cdot 10^{-13} \left(\frac{k_B T}{E_F} \right) \frac{(\text{Г} \cdot \text{см})^{1/2}}{\text{с} \cdot \text{К}} = -1,4175 \cdot 10^{-4} \left(\frac{k_B T}{E_F} \right) \frac{\text{В}}{\text{К}}. \quad (18.6)$$

Эта величина отличается от полученной в теории Друде множителем $(\pi^2/3)(k_B T/E_F)$ и гораздо лучше соответствует наблюдаемым значениям дифференциальной термо-э.д.с.

ГЛАВА 5. МЕЖАТОМНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И СИЛЫ СЦЕПЛЕНИЯ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

§ 19. Силы Ван-дер-Ваальса. Квантовое рассмотрение

Между двумя любыми нейтральными атомами или группами атомов действует слабая сила притяжения, которая быстро спадает при увеличении расстояния между атомами. Ван-дер-Ваальс обратил внимание на существование этой силы столетие назад, однако ее «атомистическая» интерпретация была дана лишь после появления квантовой механики.

Чтобы проследить происхождение сил Ван-дер-Ваальса, рассмотрим два нейтральных атома сначала как независимые изолированные системы, а затем как единую систему. Утверждение, что каждый изолированный атом в основном состоянии имеет нулевой дипольный момент, означает, что положения всех электронов, усредненные по распределению их плотности, совпадают с положением ядра.

Теперь рассмотрим одновременно два атома, пока в приближении независимых атомов, подобном приближению независимых электронов для отдельного атома. В этом приближении распределения вероятности для электронов этих двух атомов по-прежнему независимы, а их средние дипольные моменты по-прежнему равны нулю. На самом же деле положения электронов обоих атомов коррелированы благодаря электростатическому отталкиванию между электронами, которое и надо учесть в следующем приближении. Например, маловероятно, что электроны обоих атомов сосредоточатся в пространстве между двумя ядрами. Наиболее вероятны такие распределения электронов, при которых потенциальная энергия минимальна.

Этот эффект является типично квантовым. Среднее значение дипольного момента атома равно нулю, хотя средний квадрат дипольного момента не равен нулю, подобно тому, как средняя скорость электрона в атоме может равняться нулю, тогда как средний квадрат скорости отличен от нуля. Корреляция положений электронов в двух атомах приводит к притяжению, потому что два выстроенных в линию одинаково ориентированных диполя притягиваются друг к другу. Следовательно, собст-

венное значение энергии основного состояния двухатомной системы в тех случаях, когда атомы находятся близко друг к другу, меньше, чем когда они расположены на большом расстоянии.

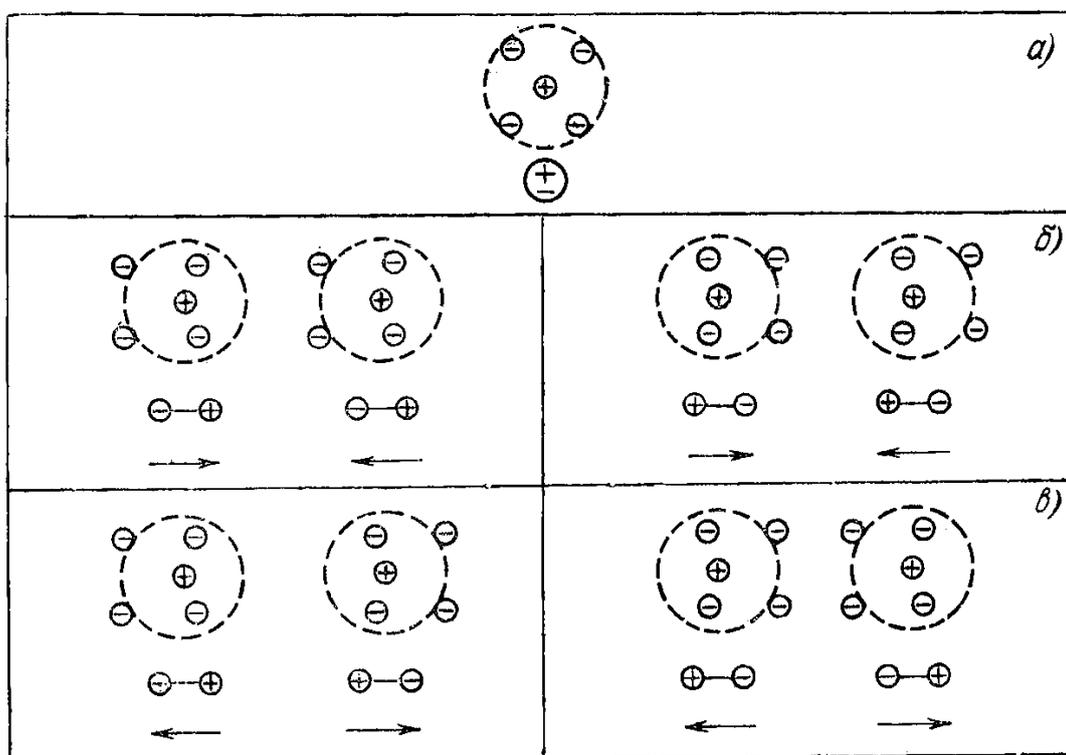


Рис. 19.1. Примеры вероятных и маловероятных распределений электронов: а – изолированный атом; б – вероятное распределение, при котором возникает притяжение дипольных моментов; в – маловероятное распределение, при котором возникает отталкивание дипольных моментов^[4]

Можно считать, что полная энергия двухатомной системы состоит из двух частей. Первая часть представляет кинетическую и потенциальную энергии частиц в каждом атоме и в данный момент нас не интересует. Вторая часть представляет потенциальную энергию взаимодействия каждой частицы одного атома с каждой частицей другого.

Для простоты рассмотрим только одну пару единичных зарядов в каждом атоме, образованную ядром и одним электроном. Вклады в энергию взаимодействия от остальных пар зарядов можно рассмотреть отдельно.

Пусть векторы \mathbf{R}' и \mathbf{R}'' задают положения ядер первого и второго атомов, а векторы $\mathbf{r}' = \mathbf{R}' + \boldsymbol{\rho}'$ и $\mathbf{r}'' = \mathbf{R}'' + \boldsymbol{\rho}''$ – положения электронов в первом и втором атоме. Относительное положение двух ядер обозначим вектором $\mathbf{R} = \mathbf{R}' - \mathbf{R}''$. Потенциальная энергия взаимодействия между двумя атомами равна:

$$\begin{aligned}
 V &= e^2 \left\{ \frac{1}{|\mathbf{R}' - \mathbf{R}''|} + \frac{1}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}''|} - \frac{1}{|\mathbf{r}' - \mathbf{R}''|} - \frac{1}{|\mathbf{r}'' - \mathbf{R}'|} \right\} = \\
 &= e^2 \left\{ \frac{1}{R} + \frac{1}{|\mathbf{R} + \boldsymbol{\rho}' - \boldsymbol{\rho}''|} - \frac{1}{|\mathbf{R} + \boldsymbol{\rho}'|} - \frac{1}{|\mathbf{R} - \boldsymbol{\rho}''|} \right\}.
 \end{aligned} \tag{19.1}$$

Если расстояния между электроном и ядром внутри каждого атома ρ' и ρ'' малы по сравнению с межъядерным расстоянием R , то выражение (19.1) можно представить в виде:

$$\begin{aligned}
 V &= e^2 \left\{ \frac{1}{R} + \left[\frac{1}{R} - \frac{(\boldsymbol{\rho}' - \boldsymbol{\rho}'') \cdot \mathbf{R}}{R^2} + \frac{3[(\boldsymbol{\rho}' - \boldsymbol{\rho}'') \cdot \mathbf{R}]^2 - |\boldsymbol{\rho}' - \boldsymbol{\rho}''|^2 R^2}{2R^5} + \dots \right] - \right. \\
 &\left. - \left[\frac{1}{R} - \frac{\boldsymbol{\rho}' \cdot \mathbf{R}}{R^2} + \frac{3(\boldsymbol{\rho}' \cdot \mathbf{R})^2 - \rho'^2 R^2}{2R^5} + \dots \right] - \left[\frac{1}{R} + \frac{\boldsymbol{\rho}'' \cdot \mathbf{R}}{R^2} + \frac{3(\boldsymbol{\rho}'' \cdot \mathbf{R})^2 - \rho''^2 R^2}{2R^5} + \dots \right] \right\}.
 \end{aligned} \tag{19.2}$$

Здесь было использовано разложение:

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{|\mathbf{R} + \mathbf{x}|} &= (\mathbf{R}^2 + 2\mathbf{R} \cdot \mathbf{x} + x^2)^{-1/2} = \frac{1}{R} \left\{ 1 - \frac{\mathbf{R} \cdot \mathbf{x}}{R^2} - \frac{x^2}{2R^2} + \right. \\
 &\left. + \frac{3}{8} \left(\frac{2\mathbf{R} \cdot \mathbf{x}}{R^2} + \frac{x^2}{R^2} \right)^2 - \dots \right\} = \frac{1}{R} - \frac{\mathbf{R} \cdot \mathbf{x}}{R^3} + \frac{3(\mathbf{R} \cdot \mathbf{x})^2 - x^2 R^2}{2R^5} + \dots
 \end{aligned} \tag{19.3}$$

Приводя подобные члены в правой части (19.2), получим:

$$V = -e^2 \left[\frac{3(\boldsymbol{\rho}' \cdot \mathbf{R})(\boldsymbol{\rho}'' \cdot \mathbf{R})}{R^5} - \frac{\boldsymbol{\rho}' \cdot \boldsymbol{\rho}''}{R^3} + \dots \right]. \tag{19.4}$$

Взаимодействие нейтральных атомов с любым числом электронов N_1 и N_2 можно описывать формулой (19.4), положив

$$\boldsymbol{\rho}' = \sum_{n=1}^{N_1} \boldsymbol{\rho}'_n, \quad \boldsymbol{\rho}'' = \sum_{n=1}^{N_2} \boldsymbol{\rho}''_n. \tag{19.5}$$

Изменение собственных значений энергии двухатомной системы определяется вторым порядком теории возмущений (члены первого порядка обращаются в нуль). Обозначим через $|s's''\rangle$ невозмущенные состояния двухатомной системы. Соответствующие собственные энергии пары невозмущенных атомов определяются суммой $E'_{s'} + E''_{s''}$.

Запишем выражение для поправки к энергии основного состояния ($s'=0, s''=0$):

$$E_{00} - (E'_0 + E''_0) = - \sum_{s',s''} \frac{\langle 00 | V | s's'' \rangle \langle s's'' | V | 00 \rangle}{E'_{s'} + E''_{s''} - E'_0 - E''_0}. \tag{19.6}$$

Подставляя сюда (19.4), получим:

$$E_{00} - (E'_0 + E''_0) = -\frac{e^2}{R^{10}} \sum_{s', s''} \frac{|\langle s' s'' | 3(\rho' \cdot \mathbf{R})(\rho'' \cdot \mathbf{R}) - \rho' \cdot \rho'' R^2 | 00 \rangle|^2}{E'_{s'} + E''_{s''} - E'_0 - E''_0}. \quad (19.7)$$

Из формулы (19.7) видно, что поправки к энергии основного состояния отрицательны, что соответствует притяжению, и обратно пропорциональны шестой степени расстояния между атомами.

Приведем далее более простое выражение для случая двух одинаковых атомов, находящихся в основном состоянии s -типа. Предварительно заметим, что входящая в выражение для поправки к энергии функция Грина

$$G = \sum_i \frac{|i\rangle\langle i|}{E - E_i} \quad (19.8)$$

является скаляром и не влияет на усреднение по направлениям. Выполним интегрирование квадрата матричного элемента взаимодействия по телесным углам:

$$\begin{aligned} & \langle |3(\rho' \cdot \mathbf{R})(\rho'' \cdot \mathbf{R}) - R^2 \rho' \cdot \rho''|^2 \rangle_{\Omega, \Omega'} = \\ & = R^4 \langle |3\rho'_z \rho''_z - (\rho'_x \rho''_x + \rho'_y \rho''_y + \rho'_z \rho''_z)|^2 \rangle = \\ & = \langle [9(\rho'_z \rho''_z)^2 - 6(\rho'_z \rho''_z) + 3(\rho'_x \rho''_x + \rho'_y \rho''_y)] \rangle_{\Omega, \Omega'} = 6 \langle (\rho'_z \rho''_z)^2 \rangle_{\Omega, \Omega'}. \end{aligned} \quad (19.9)$$

Поскольку отличны от нуля лишь те матричные элементы оператора координаты, которые смешивают основное состояние s -типа с состояниями p -типа, в сумме (19.7) остается лишь одно слагаемое. Введем обозначения:

$$d \equiv e \langle s' | \rho'_z | p' \rangle, \quad \Delta E \equiv E'_p - E'_s. \quad (19.10)$$

Тогда имеем:

$$E - E'_s - E''_s = -\frac{3|d|^4}{R^6 \Delta E}. \quad (19.11)$$

Обычно порядок величины ван-дер-ваальсовского взаимодействия составляет сотые доли эВ. Это, как мы увидим далее, значительно меньше, чем энергии связи, характерные для других типов межатомных взаимодействий. Поэтому ван-дер-ваальсовское взаимодействие проявляется прежде всего для кристаллов инертных газов, построенных из атомов с заполненными электронными оболочками, для которых другие типы связей отсутствуют.

§ 20. Силы Ван-дер-Ваальса. Классическое рассмотрение

Как мы уже отмечали, последовательное рассмотрение ван-дер-ваальсова взаимодействия может быть выполнено лишь на основе квантовой теории. Тем не менее, существует не строгая, но достаточно наглядная

интерпретация этого взаимодействия. Пусть в какой-то момент атом 1 имеет дипольный момент \mathbf{d}_1 . Этот дипольный момент создает в центре второго атома электрическое поле \mathbf{F} , которое наводит индуцированный дипольный момент у второго атома.

Рассмотрим два одинаковых атома инертного газа, расположенных друг от друга на расстоянии \mathbf{R} , достаточно большом по сравнению с любой разумной величиной атомных радиусов. Посмотрим, как взаимодействуют между собой эти два нейтральных атома? Если бы среднее положение ядра атома всегда совпадало с центром сферического электронного облака, окружающего ядро, то взаимодействие между атомами равнялось бы нулю, так как вне нейтрального атома электростатический потенциал сферического электронного облака компенсировался бы электростатическим потенциалом заряда ядра. Связь между атомами инертного газа отсутствовала бы, и твердое тело не могло бы образоваться. Однако это противоречит эксперименту. Электроны в атоме постоянно движутся относительно ядер, даже находясь в низшем энергетическом состоянии.

В результате этого движения мгновенное положение центра электронного облака может не совпадать в точности с ядром атома – в эти моменты у атома появляется отличный от нуля электрический дипольный момент (усредненный по времени дипольный момент равен нулю). Мгновенный дипольный момент атома величиной \mathbf{d}_1 создает в центре второго атома, расположенного на расстоянии \mathbf{R} , электрическое поле

$$\mathbf{F} = \frac{3(\mathbf{R} \cdot \mathbf{d}_1)\mathbf{R} - \mathbf{d}_1 R^2}{R^5}. \quad (20.1)$$

Это поле, в свою очередь, наводит мгновенный дипольный момент

$$\mathbf{d}_2 = \alpha \mathbf{F} = \alpha \frac{3(\mathbf{R} \cdot \mathbf{d}_1)\mathbf{R} - \mathbf{d}_1 R^2}{R^5}, \quad (20.2)$$

где α – поляризуемость атома. Энергия диполь-дипольного взаимодействия равна:

$$U = -\frac{3(\mathbf{R} \cdot \mathbf{d}_1)(\mathbf{R} \cdot \mathbf{d}_2) - (\mathbf{d}_1 \cdot \mathbf{d}_2)R^2}{R^5}. \quad (20.3)$$

Подставляя (20.2) в выражение (20.3), получим:

$$U = -\alpha \frac{3(\mathbf{R} \cdot \mathbf{d}_1)^2 + d_1^2 R^2}{R^8}. \quad (20.4)$$

Минимальное значение U , которое достигается при $\mathbf{d}_1 \parallel \mathbf{R}$, равно:

$$U = -4\alpha d_1^2 / R^6 \equiv -C / R^6. \quad (20.5)$$

Поскольку энергия диполь-дипольного взаимодействия пропорциональна R^{-6} , это взаимодействие быстро увеличивается с уменьшением расстояния. Типичные значения энергии связи при $R \approx 4 \text{ \AA}$ составляют величину $\sim 10^{-2}$ эВ ($\sim 100^\circ\text{K}$ в температурных единицах), что соответствует по порядку величины температуре плавления кристаллов инертных газов.

§ 21. Взаимное отталкивание атомов. Потенциал Ленарда-Джонса

На малых расстояниях требуется учесть взаимное отталкивание атомов. Рассмотрим упрощенную картину, в которой пространственное распределение электронов в атоме ограничено жесткой сферой. Кинетическая энергия электронов при таком ограничении увеличивается, что соответствует наличию силы отталкивания, препятствующей сжатию сферы (см. рис. 21.1). Полная энергия атома, разумеется, тоже увеличивается с уменьшением радиуса сферы. Имеется и другой, обычно более существенный, механизм отталкивания, связанный с перекрытием электронных облаков двух близких атомов. По мере уменьшения расстояния между атомами их электронные облака начинают перекрываться (см. рис. 21.2) и электростатическая энергия системы меняется. На близких расстояниях это соответствует отталкиванию. Для атомов с заполненными электронными оболочками энергия взаимодействия отрицательна благодаря принципу Паули. В соответствии с этим принципом в состоянии с заданным полным набором квантовых чисел не может находиться больше

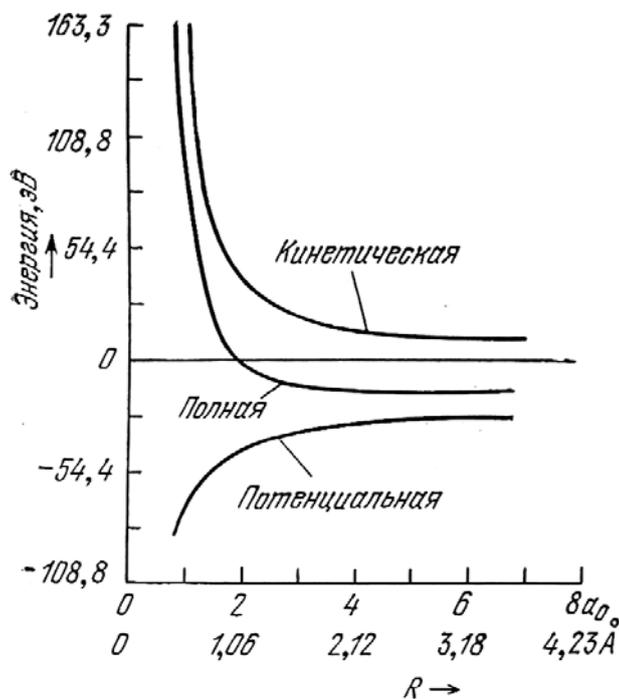


Рис. 21.1. Кинетическая, потенциальная и полная энергия атома водорода, модель жесткой сферы с радиусом $R^{[2]}$

одного электрона. При перекрывании электронных облаков двух атомов электроны атома II стремятся занять состояния в атоме I, которые уже

заняты электронами этого атома, и наоборот. Поскольку из-за принципа Паули это невозможно, электроны должны переходить в незанятые состояния с большей энергией. При этом полная энергия системы увеличивается, что соответствует появлению сил отталкивания.

Экспериментальные данные для инертных газов хорошо описываются эмпирической формулой для потенциала сил отталкивания в виде B/R^{12} , где B – некоторая положительная константа. В полную потенциальную энергию отталкивающий потенциал входит вместе с притягивающим потенциалом (20.5). Параметры B и C определяются из независимых измерений, выполненных в газовой фазе.

Представим полную потенциальную энергию взаимодействия двух атомов, находящихся на расстоянии R , в виде:

$$U(R) = 4\nu \left[\left(\varrho/R \right)^{12} - \left(\varrho/R \right)^6 \right], \quad (21.1)$$

где введены новые константы ε и σ

$$C \equiv 4\nu\varrho^6, \quad B = 4\nu\varrho^{12}. \quad (21.2)$$

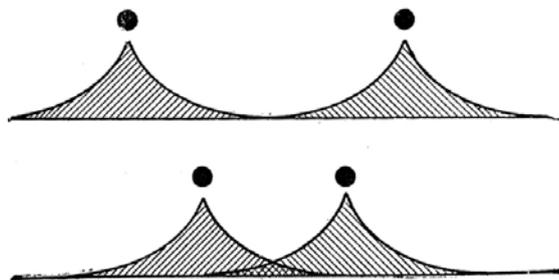


Рис. 21.2. Перекрывание электронных облаков атомов при их сближении

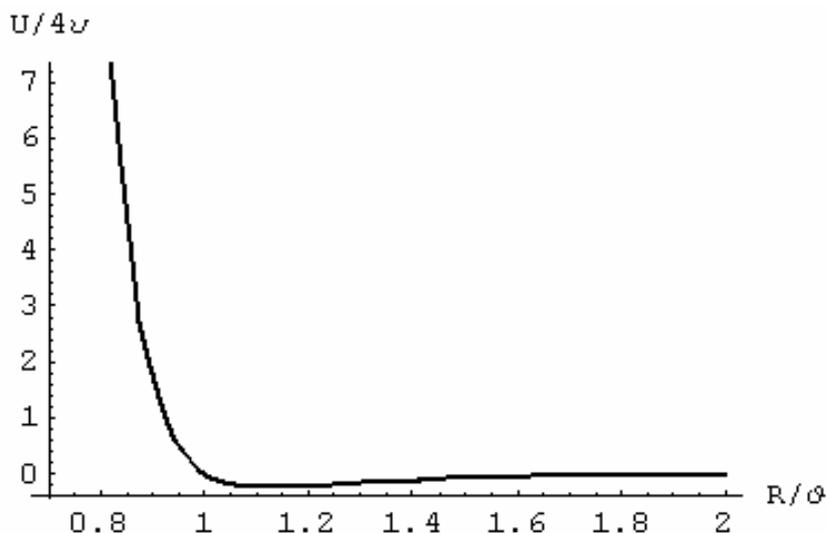


Рис 21.3. График потенциала Ленарда-Джонса (21.1)

Формула (21.1) описывает т.н. потенциал Ленарда-Джонса, график которого приведен на рис. 21.3. Сила взаимодействия между атомами равна $-\partial U/\partial R$. Значения констант ν и ϱ , полученные из измерений в газовой фазе были приведены в табл. 21.1. Поэтому результаты расчетов твердого тела не включают свободных параметров.

Минимум потенциала на рис.21.1 наблюдается при $R/\varrho = 2^{1/6} \cong 1,122$. Значение полной энергии U в минимуме равно $-\nu$; $U=0$ при $R = \varrho$.

Таблица 21.1

Некоторые свойства кристаллов инертных газов
(экстраполированные к 0°К и нулевому давлению)

	Расстояние между ближайшими соседями, Å	Экспериментальные значения энергии связи		Температура плавления, °К	Потенциал ионизации свободного атома, эВ	Параметры, входящие в выражение для потенциала Ленарда-Джонса	
		кДж/моль	эВ/атом			$\epsilon, 10^{-16}$ эрг	$\sigma, \text{Å}$
He	При нулевом давлении находится в жидком состоянии				24,58	14	2,56
Ne	3,13	1,88	0,02	24	21,56	50	2,74
Ar	3,76	7,74	0,08	84	15,76	167	3,40
Kr	4,01	11,2	0,116	117	14,00	225	3,65
Xe	4,35	16,0	0,17	161	12,13	320	3,98

Если пренебречь кинетической энергией атомов инертного газа, то энергия связи кристалла инертного газа получится в результате суммирования выражения (21.1) по всем парам атомов в кристалле. Обозначим теперь через R расстояние между ближайшими соседями, тогда расстояние между i -м и j -м атомами представим в виде $s_{ij}R$. Для кристалла с N атомами выражение для полной энергии принимает вид:

$$U_{\text{tot}} = \frac{1}{2}N(4\nu) \left[\sum_j \left(\frac{\varrho}{s_{ij}R} \right)^{12} - \sum_j \left(\frac{\varrho}{s_{ij}R} \right)^6 \right]. \quad (21.3)$$

Для гранецентрированной кубической решетки

$$\sum_j (1/s_{ij})^{12} = 12,13188, \quad \sum_j (1/s_{ij})^6 = 14,45392. \quad (21.4)$$

Равновесное расстояние R_0 между ближайшими соседями определяется из условия минимума U_{tot} :

$$\frac{\partial U_{\text{tot}}}{\partial R} = 0 = 2N\nu \left[(12)(12,13188) \frac{\varrho^{12}}{R^{13}} - 6(14,45392) \frac{\varrho^6}{R^7} \right]. \quad (21.5)$$

откуда:

$$R_0/\mathcal{G} = 1,09. \quad (21.6)$$

Эмпирические значения R_0/\mathcal{G} приведены в табл. 21.2.

Таблица 21.2

Значения величины R_0/\mathcal{G} для инертных газов

	Ne	Ar	Kr	Xe
R_0/\mathcal{G}	1.14	1.11	1.10	1.09

Видно, что совпадение расчетных и наблюдаемых значений R_0/\mathcal{G} оказывается очень хорошим, особенно для наиболее тяжелых атомов.

Энергия связи получается подстановкой (21.4), (21.6) в (21.3):

$$U_{\text{tot}} = 2N\varepsilon \left[(12,13188) \frac{\mathcal{G}^{12}}{R^{12}} - (14,45392) \frac{\mathcal{G}^6}{R^6} \right]. \quad (21.7)$$

При $R=R_0$:

$$U_{\text{tot}}(R_0) = -8,6N\nu. \quad (21.8)$$

Если вернуться к модели жестких сфер, то ясно, что поправка энергии, вызванная объемным ограничением движения атома, обратно пропорциональна массе атома, что находится в хорошем соответствии с величиной отношения поправок для неона (атомный вес 20,2, энергия связи уменьшается на 28%) и ксенона (атомный вес 130, энергия связи уменьшается на 4%).

Рассчитаем далее сжимаемость и объемный модуль упругости для материала, где доминирует ван-дер-ваальсово взаимодействие, описываемое потенциалом Ленарда-Джонса.

Определим *модуль объемного сжатия* как

$$B = -\Omega \frac{dp}{d\Omega}, \quad (21.9)$$

где Ω – объем, а p – давление. Сжимаемость определяется как величина, обратная объемному модулю упругости. При абсолютном нуле температуры энтропия постоянна, так что изменение энергии и сопровождающее ее изменение объема связаны между собой термодинамическим тождеством $dU = -p \cdot d\Omega$. Таким образом,

$$dp/d\Omega = -d^2U/d\Omega^2, \quad (21.10)$$

$$B = \Omega \frac{d^2U}{d\Omega^2}. \quad (21.11)$$

Модуль объемного сжатия отражает степень жесткости кристалла. Пусть постоянная решетки для ГЦК кристалла равна a . Поскольку в элементарной ячейке находятся 4 атома, объем, занимаемый N атомами, равен

$\Omega = Na^3/4$. Учитывая, что расстояние между ближайшими соседями, $R = a/\sqrt{2}$, получим:

$$U_{\text{tot}}(V) = \frac{\beta_{12}}{\Omega^4} - \frac{\beta_6}{\Omega^2}, \quad (21.12)$$

где:

$$\beta_{12} = \frac{1}{2}(12,13)N^5\nu\mathcal{G}^{12}, \quad \beta_6 = (14,45)N^3\nu\mathcal{G}^6. \quad (21.13)$$

Для равновесного случая при $p=0$ имеем:

$$\frac{dU_{\text{tot}}}{d\Omega} = 0 = -\frac{4\beta_{12}}{\Omega^5} + \frac{2\beta_6}{\Omega^3}. \quad (21.14)$$

Согласно (21.14) равновесный объем кристалла равен:

$$\Omega_0 = \left(\frac{2\beta_{12}}{\beta_6}\right)^{1/2} = \left(\frac{12,13}{14,45}\right)^{1/2} N\mathcal{G}^3. \quad (21.15)$$

Для объемного модуля упругости получим:

$$B = \left(\Omega \frac{d^2U}{d\Omega^2}\right)_{\Omega_0} = \frac{20\beta_{12}}{\Omega_0^5} - \frac{6\beta_6}{\Omega_0^3} = \sqrt{2} \frac{\beta_6^{5/2}}{\beta_{12}^{3/2}} \propto \frac{\nu}{\mathcal{G}^3}. \quad (21.16)$$

Таким образом, на основе измерений параметров межатомного взаимодействия, выполненных в газовой фазе, можно получить вполне удовлетворительную интерпретацию наблюдаемых свойств кристаллов инертных газов.

§ 22. Ионные кристаллы

Ионные кристаллы состоят из положительных и отрицательных ионов, которые образуют кристаллическую решетку благодаря тому, что кулоновское притяжение между ионами противоположного знака сильнее, чем кулоновское отталкивание между ионами одного знака.

Электронные оболочки ионов в ионном кристалле представляют собой оболочки атомов инертных газов. Так в наиболее типичных ионных материалах – щелочно-галогидных кристаллах – добавочный электрон металла переходит на галоид. Распределение зарядов ионов в ионном кристалле сферически симметрично, поскольку ионы, как и атомы инертных газов, обладают заполненными электронными оболочками. Некоторое нарушение сферической симметрии происходит лишь из-за слабого перекрытия электронных оболочек соседних ионов.

Для понимания того, что же представляет собой энергия связи в ионном материале, рассмотрим в качестве примера процесс образования кристалла NaCl из газообразных натрия и хлора. Сначала нужно затра-

туть энергию ионизации 5,14 эВ на отрыв внешнего электрона от натрия. Этот электрон захватывается хлором, делая его электронной оболочку полностью замкнутой. При этом выделяется энергия электронного сродства 3,61 эВ. Затем положительные ионы натрия и отрицательные ионы хлора образуют кристалл хлористого натрия. При этом выделяется энергия связи 7,9 эВ. Всего на одну молекулу в кристалле NaCl приходится энергия $(7,9+3,61-5,14)$ эВ=6,37 эВ.

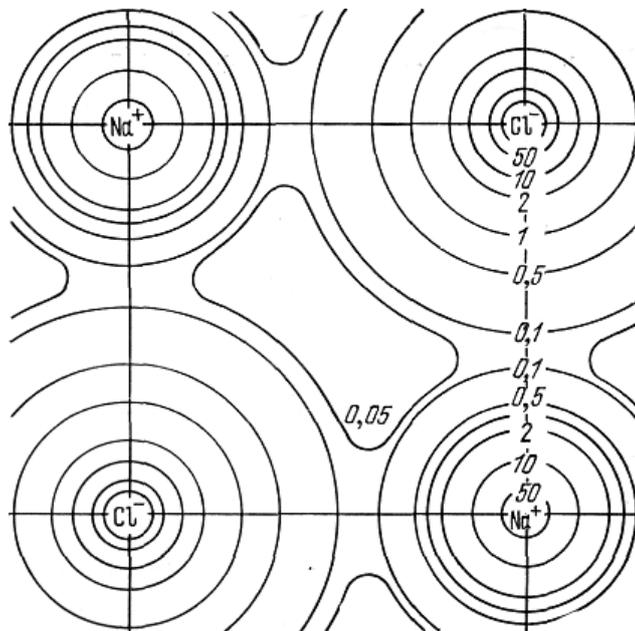


Рис.22.1 Распределение электронной плотности в базовой плоскости кристалла NaCl, полученное с помощью рентгеновского анализа^[2]

На больших расстояниях взаимодействие между ионами с зарядом $\pm q$ представляет собой кулоновское притяжение и отталкивание ионов одинакового и противоположного знаков с потенциалом $\pm q^2/r$. Очевидно, что на очень малых расстояниях действуют и силы отталкивания, природа которых такая же, как в случае взаимодействия между атомами инертных газов. Силы притяжения Ван-дер-Ваальса можно здесь не учитывать, т.к. они вносят вклад в энергию связи, примерно на два порядка меньший, чем рассматриваемая в данном разделе электростатическая энергия (энергия Маделунга).

Энергию взаимодействия некоторого выделенного i -го иона со всеми остальными ионами можно представить в виде:

$$U_i = \sum_{i \neq j} U_{ij}, \quad (22.1)$$

где U_{ij} – энергия взаимодействия между i -м и j -м ионами, которая может быть представлена в виде суммы кулоновского потенциала $\pm q^2/r$ и по-

тенциала отталкивания. Последний выберем в виде $\nu \cdot \exp(-r/r_q)$, где ν и r_q – параметры, которые нам предстоит определить. Имеем:

$$U_{ij} = \nu \exp(-r_{ij}/r_q) \pm \frac{q^2}{r_{ij}}, \quad (22.2)$$

где знак плюс относится к случаю зарядов одного знака, а минус – к случаю зарядов противоположного знака.

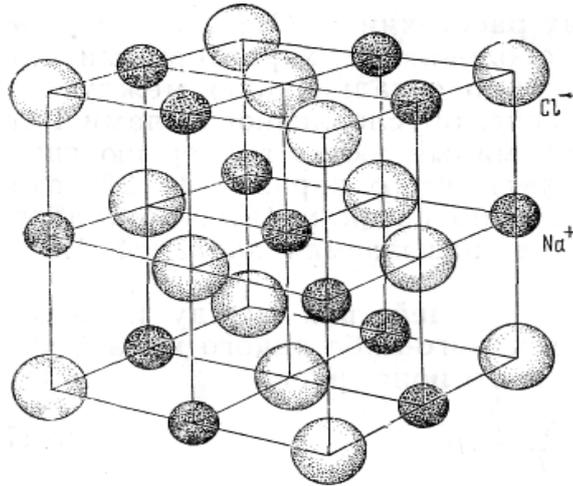


Рис. 22.2. Решетка NaCl^[2]

Если не учитывать эффекты, связанные с конечными размерами кристалла, то в структуре NaCl величина U_i не зависит от выбора i -го иона. Полную энергию решетки U_{tot} кристалла, образованного N молекулами, можно представить в виде:

$$U_{\text{tot}} = NU_i. \quad (22.3)$$

Выразим расстояния между i -м и j -м ионами через расстояние между ближайшими соседями R : $r_{ij} \equiv s_{ij}R$. Поскольку отталкивание актуально только для ближайших соседей, получим:

$$U_{ij} = \begin{cases} \nu \exp(-R/r_q) - q^2/R & (\text{для ближайших соседей}), \\ \pm \frac{1}{s_{ij}} \frac{q^2}{R} & (\text{для остальных пар ионов}). \end{cases} \quad (22.4)$$

Из (22.1), (22.3) и (22.4) получим

$$U_{\text{tot}} = NU_i = N \left(\nu e^{-R/r_q} - \alpha_M q^2 / R \right), \quad (22.5)$$

где z – ближайшее число соседей иона решетки, α_M – константа Маделунга:

$$\alpha_M \equiv \sum_j \frac{\pm 1}{s_{ij}}. \quad (22.6)$$

Методы вычисления константы Маделунга будут рассмотрены ниже.

При равновесии $dU_{\text{tot}}/dR = 0$. Для $R = R_0$, где R_0 – равновесное расстояние между ближайшими соседями, имеем:

$$N \frac{dU_i}{dR} \Big|_{R=R_0} = -\frac{Nz\nu}{r_q} \exp(-R_0/r_q) + \frac{N\alpha_M q^2}{R_0^2} = 0 \quad (22.7)$$

или

$$R_0^2 \exp(-R_0/r_q) = \frac{r_q \alpha_M q^2}{z\nu}. \quad (22.8)$$

Из (22.7) можно определить равновесное расстояние R_0 , если известны параметры ν и r_q , характеризующие отталкивание.

Полную энергию кристаллической решетки в состоянии равновесия можно представить в виде:

$$U_{\text{tot}} = -\frac{N\alpha_M q^2}{R_0} - \frac{N\alpha_M q^2 r_q}{R_0^2}, \quad (22.9)$$

причем первое слагаемое в правой части (22.9) представляет собой энергию Маделунга.

Перейдем к вычислению константы Маделунга α_M , которая определяется формулой (22.6). Сравнительно легко можно рассчитать α_M , для бесконечной одномерной периодической цепочки, в которой чередуются ионы противоположного знака. В этом случае $\alpha_M = 2 \ln 2$. В случае же трехмерной решетки простое суммирование получающихся рядов бесперспективно, т.к. сходимость рядов оказывается очень плохой.

В качестве примера рассмотрим гранцентрированную кубическую решетку NaCl (рис. 22.2). Если для определенности принять за исходный отрицательный ион, то его ближайшими соседями оказываются шесть положительных ионов, вклад которых в α_M равен 6. За ближайшими соседями следуют 12 отрицательных ионов, для которых $s = \sqrt{2}$. Их вклад в α_M равен $-6\sqrt{2}$. Вклад следующих далее 8 положительных ионов ($s = \sqrt{3}$) равен $8\sqrt{3}/3$. Потом идут 6 отрицательных ионов ($s = 2$) с вкладом -3 и т. д. Получается ряд:

$$\alpha_M = 6 - 6\sqrt{2} + 8\sqrt{3}/3 - 3 + \dots = 6 - 8.4853 + 4.6188 - 3 + \dots \quad (22.10)$$

Ясно, что такой ряд сходится медленно.

Чтобы улучшить дело, можно попытаться сгруппировать члены ряда таким образом, чтобы скомпенсировать положительные и отрица-

тельные электрические заряды, что в некотором смысле эквивалентно замене медленно спадающего с расстоянием кулоновского взаимодействия⁴ на убывающие с расстоянием гораздо быстрее мультиполь-мультипольные взаимодействия (диполь-дипольное, диполь-квадрупольное и т.д.).

Весьма эффективный метод расчета сумм Маделунга был предложен Эвьеном. Мы рассмотрим этот метод, обратившись снова к структуре NaCl.

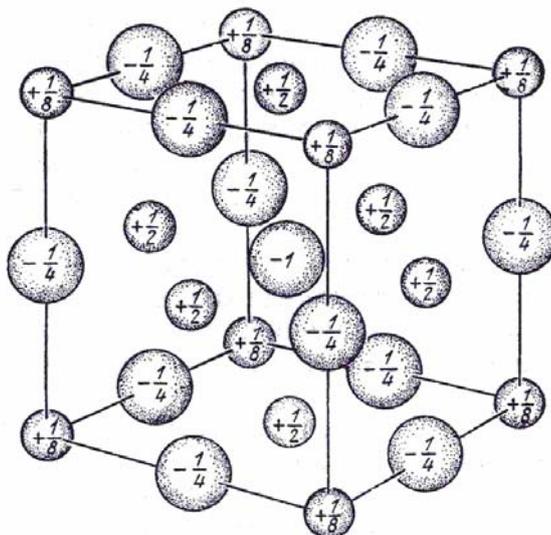


Рис. 22.3. Модель решетки NaCl с дробными зарядами для расчета суммы Маделунга по методу Эвьена^[2]

Будем рассматривать заряды на границах кубической ячейки следующим образом: заряды на гранях принадлежат двум соседним ячейкам (в каждой ячейке заряд равен 1/2), заряды на ребрах принадлежат четырем ячейкам (по 1/4 в каждой ячейке), заряды в вершинах куба принадлежат восьми ячейкам (по 1/8 в каждой ячейке). Нетрудно убедиться в том, что вклад в α_M от изображенного на рис. 22.3 куба равен 1,46. Если взять следующий по величине куб, включающий рассмотренный нами, то получается $\alpha_M = 1,75$, что мало отличается от точного значения для решетки NaCl $\alpha = 1,7476$. Для решетки CsCl $\alpha_M = 1,7627$, для ZnO (цинковая обманка) $\alpha_M = 1,6381$.

Рассчитаем для решетки NaCl объемный модуль упругости B , который определяется при $T=0$ формулой (21.9). N молекул в ГЦК решетке NaCl занимают объем $\Omega = 2NR^3$, где $R = a/2$ – расстояние между ближайшими соседями. Тогда

$$\frac{dU}{d\Omega} = \frac{dU}{dR} \frac{dR}{d\Omega}, \quad \frac{dR}{d\Omega} = \frac{1}{3} (\Omega^2 N)^{-1/3} = \frac{1}{6N^2}, \quad (22.11)$$

⁴ Дальнедействующий характер кулоновского взаимодействия мы обсудим в § 24, посвященном твердотельной плазме.

$$\frac{d^2U}{d\Omega^2} = \frac{d^2U}{dR^2} \left(\frac{dR}{d\Omega} \right)^2 + \frac{dU}{dR} \frac{d^2R}{d\Omega^2}. \quad (22.12)$$

В состоянии равновесия второе слагаемое в правой части (22.12) исчезает. Получаем

$$B = \Omega(R_0) \frac{d^2U}{dR^2} \Big|_{R=R_0} \left(\frac{1}{6NR_0^2} \right)^2 = \frac{1}{18NR_0} \frac{d^2U}{dR^2} \Big|_{R=R_0}. \quad (22.13)$$

Воспользовавшись (22.5) и (22.8), получим:

$$\frac{d^2U}{dR^2} \Big|_{R_0} = \frac{Nzv}{r_q^2} e^{-R_0/r_q} - \frac{2N\alpha_M q^2}{R_0^3} = \frac{N\alpha_M q^2}{R_0^3} \left(\frac{R_0}{r_q} - 2 \right). \quad (22.14)$$

Из (22.13) и (22.14) следует:

$$B = \frac{\alpha_M q^2}{18R_0^4} \left(\frac{R_0}{r_q} - 2 \right). \quad (22.15)$$

Из соотношения (22.15), зная из эксперимента значения R_0 и B , можно определить параметр r_q . Так, например, для KCl $B = 1,97 \cdot 10^{11}$ дин/см², $R_0 = 3,14 \cdot 10^{-8}$ см, $\alpha_M = 1,7476$. В результате получим $r_q \approx 0,298 \cdot 10^{-8}$ см. Как и следовало ожидать, силы отталкивания проявляются лишь на очень коротких расстояниях, на порядок меньших расстояния между соседними атомами в решетке.

Для энергии связи, приходящейся на одну молекулу, получим с помощью (22.5):

$$\frac{U_{\text{tot}}}{N} = -\frac{\alpha_M q^2}{R_0} \left(1 - \frac{r_q}{R_0} \right) \approx -7,26 \text{ эВ}. \quad (22.16)$$

Эта величина хорошо согласуется с опытным значением для KCl $-7,4$ эВ. Отметим также, что энергия связи в основном задается энергией Маделунга.

Наконец, с помощью (22.8) и с учетом того, что число ближайших соседей $z = 6$, определим параметр ν , характеризующий потенциал сил отталкивания.

$$\nu = \frac{r_q \alpha_M q^2}{zR_0^2} e^{R_0/r_q} \approx 7,67 \cdot 10^{-9} \text{ эрг} \approx 4,79 \cdot 10^3 \text{ эВ}. \quad (22.17)$$

§ 23. Ковалентная связь

Механизм ковалентной связи имеет чисто квантовую природу. Ковалентные кристаллы характеризуются высокой твердостью (аналогично

металлам), однако они значительно более хрупкие. Ковалентный тип связи присущ как диэлектрикам, так и полупроводникам. В последнем случае их электропроводность зависит от концентрации примесей и быстро возрастает с увеличением температуры. Ковалентные кристаллы обычно имеют широкую полосу пропускания света с коротковолновой границей (край полосы фундаментального поглощения) в ближней ИК или видимой области спектра. Оптические свойства ковалентных кристаллов характеризуются большим показателем преломления и большой диэлектрической проницаемостью.

Примером материалов с ковалентной связью могут служить кристаллы, построенные из элементов IV группы: C, Si и Ge. В кристаллах типа A_nB_{8-n} имеет место смешанная ионно-ковалентная связь, причем степень ионности увеличивается с уменьшением n от трех до единицы. В принципе, необязательно делать какое-либо резкое разграничение между ионной и ковалентной связью или на том же основании между ковалентной и металлической связью. Дело в том, что энергия связи и соответственно температура плавления в ионных и ковалентных кристаллах оказываются величинами одного порядка (~ 10 эВ на атом).

При ковалентной связи происходит обобществление атомами четного числа электронов, по два на каждую связь. Кратную связь образуют $2n$ электронов, где $(n-1)$ – порядок связи. Пусть в атомах типа A (катионы) имеется p валентных электронов, а в атомах B (анионы) $8-p$ валентных электронов. Распределение электронов в A–B связи смещено по направлению от A к B. Такая смешанная ионно-ковалентная связь может быть описана суперпозицией волновых функций ионного и ковалентного состояний. Это означает, что валентные электроны часть времени проводят в ионном состоянии, а часть времени – в ковалентном состоянии. Это явление иногда называют резонансом. Здесь использована аналогия с гармоническим осциллятором, где периодически потенциальная энергия переходит в кинетическую и наоборот.

Наиболее выраженной особенностью ковалентной связи является ее пространственная направленность. Так углерод, кремний и германий кристаллизуются в структуру типа алмаза. В этой структуре связи каждого атома с четырьмя ближайшими соседями образуют тетраэдрические углы. Рассмотрим подробнее случай углерода, атом которого имеет электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^2$. Для того чтобы атом углерода образовал связи с соседними атомами, его следует перевести в валентное состояние с конфигурацией $1s^2 2s 2p^3$. Четыре тетраэдрические орбитали, соответствующие этой конфигурации, представим в виде

$$\begin{aligned} \psi_1 &= \frac{1}{2}(|s\rangle + |p_x\rangle + |p_y\rangle + |p_z\rangle), \quad \psi_2 = \frac{1}{2}(|s\rangle + |p_x\rangle - |p_y\rangle - |p_z\rangle), \\ \psi_3 &= \frac{1}{2}(|s\rangle + |p_y\rangle - |p_x\rangle - |p_z\rangle), \quad \psi_4 = \frac{1}{2}(|s\rangle + |p_z\rangle - |p_x\rangle - |p_y\rangle), \end{aligned} \quad (23.1)$$

где

$$\begin{aligned} |s\rangle &= (4\pi)^{1/2}, \quad |p_x\rangle = \sqrt{\frac{1}{2}}(Y_{11} + Y_{1-1}) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin\theta \cos\varphi, \\ |p_y\rangle &= -i\sqrt{\frac{1}{2}}(Y_{11} - Y_{1-1}) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin\theta \sin\varphi, \quad |p_z\rangle = Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta. \end{aligned} \quad (23.2)$$

Квадраты модулей функций ψ_i ($i=1-4$) описывают угловые распределения электронов в соответствующих состояниях и принимают максимальное значение в направлениях (111) , $(1\bar{1}\bar{1})$, $(\bar{1}1\bar{1})$ и $(\bar{1}\bar{1}1)$, см. рис. 23.1, где изображена картина связывания атомов в случае тетраэдрических орбиталей двух типов – связывающих и разрыхляющих.

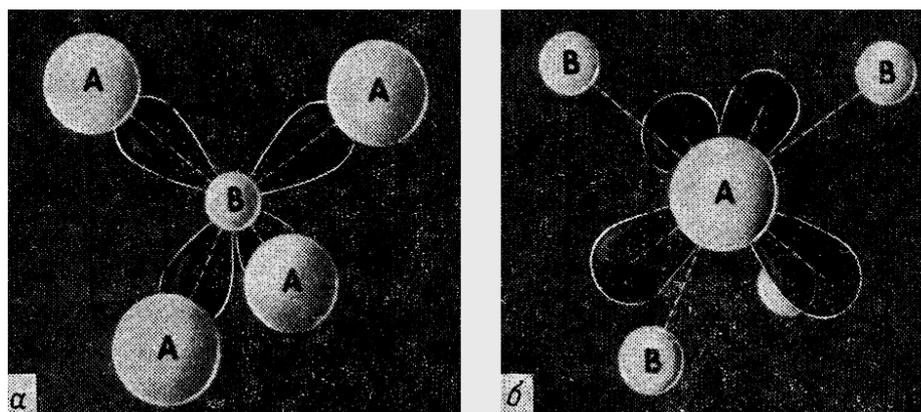


Рис. 23.1. Типы орбиталей: а – связывающие орбитали; б – разрыхляющие орбитали^[3]

Связывающие орбитали обладают меньшей энергией, так как они направлены в сторону ближайших соседей и распределение электронной плотности для них сосредоточено преимущественно вблизи более электроотрицательного иона. Для разрыхляющих орбиталей распределение электронной плотности сосредоточено на атоме с меньшим числом валентных электронов.

§ 24. Плазма

Плазма – это совокупность относительно подвижных заряженных частиц, взаимодействующих друг с другом по закону Кулона. Такую систему можно представить себе как проводящий газ или проводящую жидкость, характеризующиеся способностью реагировать на электрическое или магнитное возмущения. Примерами систем, проявляющих плазменные свойства, служат газовый разряд, электроны и дырки в полупровод-

никах и электроны в металлах. Однако далеко не любая совокупность заряженных частиц обладает такими свойствами. Например, кристалл NaCl состоит из положительно и отрицательно заряженных ионов, которые закреплены в узлах кристаллической решетки. Материал при этом совершенно не похож на плазму. Дело в том, что ионы в NaCl сильно связаны друг с другом за счет кулоновского взаимодействия и не являются достаточно свободными.

При этом не существует точного критерия степени подвижности частиц, при которой состоящая из них система может считаться плазмой. В случае NaCl из интуитивных соображений можно предположить, что ионы Na^+ и Cl^- становятся подвижными, когда их колебательная (тепловая) энергия сопоставима с кулоновской энергией. Этот пример показывает, что условие плазмоподобного поведения должно иметь вид

$$V/K < 1, \quad (24.1)$$

где V – средняя потенциальная энергия взаимодействия между частицами, K – их кинетическая энергия. В дальнейшем мы убедимся в том, что отношение V/K представляет собой критический параметр, определяющий свойства плазмы. Фактически в случае NaCl кристалл плавится (и ионы становятся подвижными) при значении V/K , намного превышающем единицу. В металлах плазмоподобное поведение также наблюдается при значениях V/K , существенно превышающих единицу. Можно заключить, что условие плазмоподобного поведения должно иметь вид $V/K \lesssim 10$.

Как видно из рассмотренных примеров, системы заряженных частиц ведут себя совершенно по-разному в областях $V/K \ll 10$ и $V/K \gg 10$. Если $V/K \ll 10$, то система является плазмой. Составляющие ее частицы свободно перемещаются одна относительно другой и дальний порядок отсутствует. Если же $V/K \gg 10$, то частицы упорядочиваются, т.е. кристаллизуются в решетку. К системам, проявляющим подобные свойства, относится ионный кристалл типа NaCl. Другой пример – это разреженный газ свободных электронов, заряд которых нейтрализован однородным фоном положительных зарядов.

Вигнер показал, что в пределе $V/K \gg 1$ эта система также образует кристалл, решетка которого составлена из электронов (а не ионов). Для обоих случаев существенно то, что энергия кулоновского взаимодействия преобладает при $V/K \gg 1$. В этом пределе основное состояние можно получить, определяя конфигурацию частиц, которой соответствует минимум электростатической энергии. Это и есть конфигурация, в которой заряженные частицы располагаются в периодической структуре. Рассмотренные представления хорошо иллюстрируются другим приме-

ром – щелочными металлами. Кристалл Na содержит два типа зарядов – подвижные электроны проводимости и ионы Na^+ , закрепленные в решетке. В металлическом натрии электронный газ вырожден, и поэтому его кинетическая энергия велика. В щелочных металлах отношение V/K порядка единицы (реально несколько выше единицы). Потому можно ожидать, что электронный газ в таких металлах обладает свойствами плазмы, что и наблюдается экспериментально.

Наоборот, ионы из-за большой массы не вырождены и имеют малую кинетическую энергию. Для них отношение V/K велико. Поэтому они образуют решетку. Таким образом, в одном веществе можно наблюдать оба предельных случая поведения систем, состоящих из заряженных частиц. Мы в основном будем интересоваться плазмой, т.е. системой заряженных частиц, для которой $V/K \lesssim 10$. В действительности плазма твердого тела перекрывает диапазон от $V/K \ll 1$ до $V/K \approx 5$. Желательно детально понять свойства плазмы во всем указанном диапазоне. Однако в настоящее время это невозможно. Пока полностью решены проблемы только для тех плазменных систем, в которых взаимодействие частиц представляет собой в некотором смысле малое возмущение, т.е. для систем, для которых $V/K \ll 1$.

К счастью, многие из основных свойств такой плазмы со слабым взаимодействием имеют место и в системах с более сильным взаимодействием. Условие $V/K \ll 1$ встречается в двух важных случаях. Первый из них – это разреженная высокотемпературная плазма. Тепловая энергия $3/2 k_B T$ заряженных частиц здесь велика по сравнению со средней энергией кулоновского взаимодействия. В большинстве случаев газовая плазма относится к этому типу, так же как и плазма полупроводников. Второй случай – это холодная плотная плазма, в которой концентрация электронного газа столь высока, что он вырожден. Хотя при этом и нет тепловой энергии, электроны приобретают кинетическую энергию благодаря принципу Паули. При достаточно высоких плотностях эта энергия становится больше энергии кулоновского взаимодействия, что опять-таки позволяет рассматривать взаимодействие как возмущение. Приблизительно такая же ситуация имеет место в металлах. Менее тривиальным является тот факт, что подобная ситуация реализуется в сильно легированных полупроводниках. В таких материалах кулоновское взаимодействие между носителями уменьшается вследствие большой диэлектрической проницаемости, а фермиевская энергия увеличивается за счет малых эффективных масс.

Как правило, рассматривается какой-либо один из этих предельных случаев. Существует много примеров плазмы твердого тела, для которой выполняется условие $V/K \ll 1$. Но и в тех случаях, когда это условие не удовлетворяется, для выяснения качественных особенностей по-

ведения плазмы полезно применить теорию слабой связи. Теория слабой связи объясняет большинство важных свойств плазмы и только с ее помощью можно относительно просто провести детальное микроскопическое рассмотрение. Однако следует иметь в виду, что теория слабой связи лишь приближенно верна в случае плазмы, для которой $V/K \geq 1$.

Рассмотрим подробнее условия слабой связи. Для того чтобы осуществить предельный случай разреженной высокотемпературной плазмы, средняя энергия кулоновского взаимодействия заряженных частиц невырожденной плазмы должна быть мала по сравнению с $k_B T$. Кулоновская энергия равна $e^2/(\epsilon_0 r_0)$, где ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость среды, r_0 – среднее расстояние между частицами, определяемое формулой (10.1). Для отношения потенциальной энергии к кинетической получим:

$$\frac{V}{K} \approx \frac{e^2 (4\pi n_0)^{1/3} 2m}{\epsilon_0 3^{1/3} \hbar^2 (3\pi^2 n_0)^{2/3}} = \frac{2r_0}{a_0^{\text{eff}}} \left(\frac{4}{9\pi} \right)^{2/3} \approx 0,543 r_s, \quad (24.2)$$

где n_0 – концентрация частиц, $r_s \equiv r_0/a_0^{\text{eff}}$, $a_0^{\text{eff}} \equiv \epsilon_0 a_B$, $a_B = \hbar^2/(me^2)$ – боровский радиус.

В газовой плазме концентрации электронов относительно малы, а температуры довольно высоки. Для электрического газового разряда типичные значения $n_0 \approx 10^{12} \text{ см}^{-3}$ и $k_B T \approx 5 \text{ эВ}$. В такой среде отношение $V/K \approx 2 \cdot 10^{-4}$, так что условие слабой связи выполняется. Это справедливо почти для любой газовой плазмы.

Ситуация в твердых телах несколько иная. Важным случаем невырожденной плазмы является электронная или дырочная плазма полупроводников. Здесь концентрация заряженных частиц на несколько порядков выше, чем в газовой плазме (обычно $n_0 \sim 10^{16} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$). Эксперименты, как правило, проводятся при комнатной или более низкой температуре. Более высокие концентрации и более низкие температуры приводят к росту отношения V/K в плазме полупроводников. Роль этих факторов до некоторой степени снижается тем обстоятельством, что в полупроводниках, которые обычно используются в экспериментах по физике плазмы твердого тела, статическая диэлектрическая проницаемость $\epsilon_0 \approx 10$. В таких материалах условие (24.1) выполняется при комнатной температуре, если $n_0 \leq 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Многие полупроводники имеют меньшую концентрацию носителей, и их плазма является «хорошей» в смысле выполнения условия (24.1). Однако это условие становится более жестким при низких температурах. В то же время, при низких температурах электронный газ в полупроводниках становится вырожденным и его можно рассматривать как холодную плотную плазму со слабой связью. Некоторые материалы действительно обладают такими свойствами. В любом

случае ясно, что плазма полупроводников в смысле выполнения условия (24.1) может быть как «хорошей», так и «плохой». Критерий типа (24.1) применим и к холодной вырожденной плазме. Для достижения предела слабой связи в этом случае необходимо, чтобы фермиевская энергия электронов (но не $k_B T$) была велика по сравнению с их средней кулоновской энергией. Поскольку фермиевская энергия пропорциональна $n_0^{2/3}$, а кулоновская энергия меняется как $n_0^{1/3}$, ясно, что в любой плазме можно достичь предела вырождения и слабой связи путем достаточно сильного ее сжатия. Условие, аналогичное (24.1), теперь принимает вид

$$\frac{e^2 n_0^{1/3}}{\varepsilon_0 E_F} \ll 1. \quad (24.3)$$

С учетом (24.2) условие, аналогичное соотношениям (24.1) и (24.3), можно представить в виде

$$r_s \ll 1. \quad (24.4)$$

Безразмерный параметр r_s , часто используется для характеристики степени электрон-электронного взаимодействия в вырожденной плазме. В большинстве металлов параметр r_s не мал по сравнению с единицей. Его величина находится обычно в интервале $2 < r_s < 6$. Поэтому нельзя ожидать, что теория плотной плазмы со слабой связью будет количественно описывать свойства реальных металлов. Тем не менее, теория слабой связи гораздо лучше описывает плазму металлов, чем это можно было бы ожидать, исходя из приведенных выше значений параметра r_s . Эта теория, кроме того, дает единственную модель вырожденной плазмы, позволяющую детально рассчитать параметры такой плазмы для любых значений частот и волновых векторов. В сильно легированных вырожденных полупроводниках концентрации электронов малы по сравнению с концентрациями в металлах и обычно имеют величину порядка $10^{18} - 10^{20} \text{ см}^{-3}$. На первый взгляд, кажется, что значение параметра связи r_s в таких системах должно быть много больше единицы. Однако это не всегда так. Подобные кристаллы часто имеют значительную диэлектрическую проницаемость и малую эффективную массу, что ведет к большой величине эффективного боровского радиуса.

Поэтому оказывается возможным удовлетворить условию слабой связи $r_s \ll 1$ в материалах с концентрацией электронов порядка $10^{18} - 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Для некоторых полупроводников (InSb, InAs, PbTe и др.) это условие легко выполняется. Еще лучше выполняется критерий слабой связи для висмута, являющегося полуметаллом. В этом случае $n_0 \approx 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $\varepsilon_0 \approx 100$ и $m_{\text{eff}} \approx 0,1 m$ (использованное значение эффективной массы m_{eff} получается при усреднении анизотропного тензора эффективной массы). В результате для Вi имеем $r_s \approx 0,1$. При низких температурах

электроны и дырки в V_i образуют вырожденную плазму, для которой условие (24.4) достаточно хорошо выполняется.

Поля в плазме возникают за счет крупномасштабного возмущения среды и сложения отдельных малых вкладов от многих частиц. Для этого необходимо, чтобы отдельные вклады находились в фазе друг с другом, т.е. возмущение плазмы должно быть когерентным. Рассмотрим выражение для потенциальной энергии системы заряженных частиц

$$V = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{\varepsilon_0 |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}', \quad (24.5)$$

где $\rho(\mathbf{r})$ – плотность заряда в точке \mathbf{r} . Предположим, что невозмущенная плазма нейтральна, т.е. $\rho(\mathbf{r})=0$. Пусть каким-либо образом возникла флуктуация плотности заряда:

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_k e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + \text{с.с.} \quad (24.6)$$

Тогда, как легко показать, получается следующее выражение для потенциальной энергии, приходящейся на единицу объема:

$$V_k = |\rho_k|^2 \frac{4\pi}{\varepsilon_0 k^2}. \quad (24.7)$$

Важной особенностью выражения (24.7) является расходимость правой части при $k \rightarrow 0$. Эта расходимость обусловлена дальнодействующей природой кулоновского взаимодействия и связана с энергией взаимодействия многих частиц (бесконечного числа частиц в пределе $k \rightarrow 0$), занимающих большую область пространства. Наличие данной расходимости связано не с интенсивностью взаимодействия отдельных частиц, а лишь с природой этого взаимодействия.

Как будет показано в дальнейшем, плазма проявляет совершенно разные свойства в зависимости от длины волны возмущения, отклик на которое используется для изучения её свойств. При коротковолновом возмущении (большие k) кулоновская энергия согласно (24.7) относительно мала. При этом поведение плазмы со слабой связью оказывается таким же, как у системы невзаимодействующих частиц.

В отличие от этого, при длинноволновом возмущении (малые k), кулоновская энергия превалирует, что обуславливает коллективный отклик плазмы. В этом случае никак не проявляются одночастичные аспекты поведения плазмы, которая становится похожей на проводящую жидкость. Свойства такой жидкости описываются дисперсионным уравнением, которое в основном определяется кулоновскими силами, а не динамикой отдельных частиц. Флуктуации плотности частиц в длинноволновом пределе подавляются кулоновским взаимодействием. Флуктуации, статистически вероятные в системе незаряженных частиц, в

плазме становятся энергетически невыгодными. Проявляется это в том, что кулоновские силы поддерживают величину плотности заряда гораздо ближе к ее среднему значению, чем это предписывается статистикой. Среда в такой ситуации ведет себя как континуум, а не как совокупность отдельных частиц. Тот или иной характер поведения плазмы определяется некоторой характеристической длиной. Отклик плазмы является коллективным для длин волн, превосходящих характеристическую длину. Отклик на коротковолновые возмущения, как уже отмечалось, оказывается таким же, как у системы невзаимодействующих частиц.

Указанная характеристическая длина в случае невырожденной плазмы называется дебаевским радиусом экранирования, а в случае вырожденной плазмы – радиусом экранирования Томаса-Ферми.

Рассмотрим случай однокомпонентной классической (максвелловской плазмы), нейтрализованной однородно распределенным положительным зарядом. Вычислим вероятность P_N того, что в малом объеме δV находится N электронов. Если среднее число частиц ($N_{av} = n_0 \delta V$) в выделенном объеме велико, то в пренебрежении кулоновским взаимодействием

$$P_N \sim \exp \left[-\frac{(N - N_{av})^2}{2N_{av}} \right]. \quad (24.8)$$

Учет взаимодействия изменяет P_N за счет кулоновской энергии V_N флуктуации заряда. Имеем:

$$V_N \sim \frac{e^2 (N - N_{av})^2}{r}, \quad (24.9)$$

где $(4\pi/3)r^3 = \delta V$. Вероятность найти N электронов в объеме δV при температуре T с учетом кулоновского взаимодействия равна

$$P_N \sim \exp \left\{ -\frac{(N - N_{av})^2}{2N_{av}} \left[1 + \frac{2N_{av}e^2}{r\epsilon_0 k_B T} \right] \right\}. \quad (24.10)$$

Кулоновский член можно переписать в виде:

$$\frac{2N_{av}e^2}{r\epsilon_0 k_B T} \approx \frac{2n_0 \delta V e^2}{\epsilon_0 k_B T r} = \frac{8\pi n_0 r^3 e^2}{3\epsilon_0 k_B T r} = \frac{r^2}{\tilde{r}_D^2}, \quad (24.11)$$

где

$$\tilde{r}_D^2 = \frac{3}{8\pi} \frac{k_B T \epsilon_0}{e^2 n_0} = \frac{3}{2} r_D^2, \quad r_D^2 = \frac{k_B T \epsilon_0}{4\pi e^2 n_0}. \quad (24.12)$$

Величина r_D называется дебаевским радиусом экранирования. В выделенном объеме плазмы, линейный размер которого мал по сравнению с

r_D , кулоновская поправка в (24.10) незначительна и флуктуации плотности частиц являются чисто статистическими. В противоположном предельном случае ($r \gg r_D$) кулоновский член доминирует и подавляет статистически вероятные флуктуации плотности. Определяемая соотношением (24.12) характерная длина имеет и другой важный смысл. Это длина экранирования плазмы, т.е. расстояние, на которое проникает в плазму внешнее электростатическое поле, нейтрализуемое полями, индуцированными вследствие поляризации среды. Для того чтобы понять, как осуществляется экранирование, представим, что в электронный газ помещен небольшой внешний заряд с плотностью $\rho_{\text{ext}}(\mathbf{r})$. Внешний заряд (для определенности положительный) притягивает к себе соседние электроны и поляризует плазму, как показано на рис. 24.1.

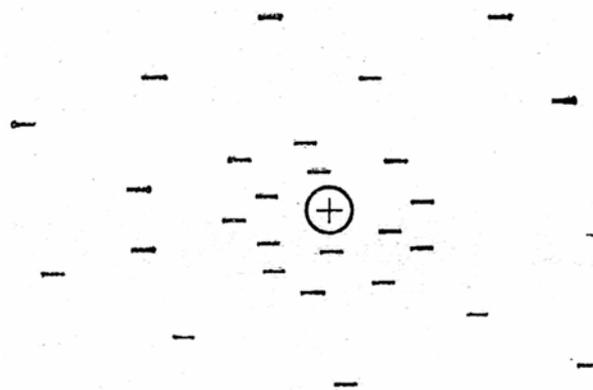


Рис.24.1. Экранирование внешнего положительного заряда в плазме^[7]

Полная плотность заряда состоит, таким образом, из двух частей: плотности внешнего заряда $\rho_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ и плотности индуцированного заряда $\rho_{\text{ind}}(\mathbf{r})$, возникшего из-за отклонения плазмы от однородности. Электростатический потенциал, создаваемый полным зарядом, можно рассчитать из уравнения Пуассона

$$-\nabla^2 \varphi = \frac{4\pi}{\varepsilon_0} (\rho_{\text{ext}} + \rho_{\text{ind}}). \quad (24.13)$$

Уравнение (24.13) содержит две неизвестные функции φ и ρ_{ind} . Однако при наличии термодинамического равновесия плотность индуцированного заряда связана с индуцированным потенциалом соотношением Больцмана

$$\rho = (en_0 + \rho_{\text{ind}}) = en_0 \exp\left(-\frac{e\varphi}{k_B T}\right), \quad (24.14)$$

$$\rho_{\text{ind}} = en_0 \left[\exp\left(-\frac{e\varphi}{k_B T}\right) - 1 \right]. \quad (24.15)$$

Подставляя (24.15) в (24.13), получим нелинейное дифференциальное уравнение для φ . Однако при малом $\rho_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ индуцированный потенциал тоже мал ($e\varphi/k_B T \ll 1$). Поэтому (24.15) можно представить в более простой форме:

$$\rho_{\text{ind}} \approx -\frac{e^2 n_0 \varphi}{k_B T}. \quad (24.16)$$

Подставляя (24.16) в (24.13), получим линеаризованное уравнение для φ :

$$-\nabla^2 \varphi + \frac{4\pi n_0 e^2}{\varepsilon_0 k_B T} \varphi = \frac{4\pi}{\varepsilon_0} \rho_{\text{ind}}. \quad (24.17)$$

Формула (24.17) представляет собой известное из ядерной физики уравнение Юкавы. Переходя к фурье-представлению, получим:

$$q^2 \varphi(\mathbf{q}) + r_D^{-2} \varphi(\mathbf{q}) = \frac{4\pi}{\varepsilon_0} \rho_{\text{ext}}(\mathbf{q}), \quad (24.18)$$

$$\varphi(\mathbf{q}) = \frac{4\pi}{\varepsilon_0 (q^2 + r_D^{-2})} \rho_{\text{ext}}(\mathbf{q}). \quad (24.19)$$

Для точечного заряда $\rho_{\text{ext}}(\mathbf{q}) = 1$ (фурье-образ δ -функции). Тогда, выполняя обратное фурье-преобразование, получим:

$$\varphi(\mathbf{r}) = \frac{e}{|\mathbf{r}|} \exp\left(-\frac{|\mathbf{r}|}{r_D}\right). \quad (24.20)$$

Это и есть известное выражение для плазменного экранирования. Следует подчеркнуть, что выражения (24.19), (24.20) относятся к максвелловской плазме. Экранирование существует также в вырожденной и неравновесной плазме, Однако в этих случаях оно может иметь вид, отличный от (24.20).

В вырожденной плазме длина, характеризующая экранирование потенциала, есть радиус Томаса-Ферми, определяемый как:

$$r_{\text{FT}}^{-2} \equiv \kappa_{\text{FT}}^2 = \frac{6\pi n_0 e^2}{\varepsilon_0 E_F}. \quad (24.21)$$

Соотношение (24.21) получается из выражения для дебаевского радиуса заменой $(3/2)k_B T \rightarrow E_F$. При значениях $|\mathbf{r}|$, меньших r_{FT} , экранированный потенциал в вырожденной плазме спадает, в основном по экспоненциальному закону. Однако в случае больших значений $|\mathbf{r}|$ потенциал имеет длинный неэкспоненциальный осциллирующий «хвост». Это свойство вырожденной плазмы, которое мы рассмотрим в следующих разделах, не имеет аналога в классическом случае.

В легированных полупроводниках значения радиусов экранирования (r_D или r_{FT}) находятся в пределах 10^{-4} – 10^{-6} см в зависимости от концентрации примесей. В металлах плазма гораздо плотнее и всегда вырожденная. Типичное значение радиуса экранирования в металле $r_{FT} \sim 10^{-8}$ см.

Рассмотренные выше характерные длины разделяют область длин волн $\lambda = 2\pi/k$ на две. В первой из них ($\lambda > r_D$) отклик плазмы является коллективным, во второй ($\lambda < r_D$) ее поведение близко к одночастичному. Существует и аналогичное разделение по времени (или по частоте). Имеется характерная частота, т.н. плазменная частота, определяющая тип отклика плазмы на переменное возмущение. Плазменная частота – это частота основной моды коллективных колебаний заряженной среды, представляющей собой продольную волну плотности заряда. В пределе $\lambda > r_D$ (или $\lambda > r_{FT}$) свойства этих колебаний могут быть достаточно просто исследованы.

Рассмотрим электронный газ с плотностью n_0 , нейтрализованный неподвижным фоновым зарядом. Исследуем поведение небольшой флуктуации плотности в подобном газе. Плотность электронов можно записать в виде

$$n(\mathbf{r}, t) = n_0 + n_1(\mathbf{r}, t), \quad (24.22)$$

где $n_1(\mathbf{r}, t)$ – флуктуация плотности в точке \mathbf{r} в момент времени t , причем $|n_1|/n_0 \ll 1$. Возмущение n_1 создает электростатическое поле, приводящее к появлению токов в плазме. Поток частиц $\mathbf{\Pi}(\mathbf{r}, t)$ должен удовлетворять уравнению непрерывности:

$$\frac{\partial n_1(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{\Pi} = 0. \quad (24.23)$$

Электростатическое поле определяется уравнением Пуассона

$$\nabla \cdot \mathbf{F} = 4\pi e n_1. \quad (24.24)$$

Наконец, нам потребуется материальное уравнение, связывающее $\mathbf{\Pi}$ и \mathbf{F} . Ограничимся предельным случаем больших длин волн. Тогда электрон в плазме находится в однородном осциллирующем поле плазменной волны, и уравнение его движения имеет вид:

$$m \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} \equiv m \dot{\mathbf{v}} = e \mathbf{F}. \quad (24.25)$$

Поскольку $\mathbf{\Pi} \approx n_0 \mathbf{v}$, материальное уравнение принимает вид:

$$\frac{\partial \mathbf{\Pi}}{\partial t} = \frac{n_0 e \mathbf{F}}{m}. \quad (24.26)$$

Из (24.23) – (24.26) получаем уравнение гармонического осциллятора:

$$\frac{\partial^2 n_1}{\partial t^2} + \omega_p^2 n_1 = 0, \quad (24.27)$$

описывающее колебания электронной плотности в длинноволновых плазменных колебаниях. Характерная частота этих колебаний равна:

$$\omega_p = \left(4\pi n_0 e^2 / m\right)^{1/2}. \quad (24.28)$$

Происхождение плазменных колебаний понятно из приведенного выше вывода. Возмущение плотности плазмы создает согласно (24.24) электростатическое поле. Поле, в свою очередь, вызывает ток (24.26) в таком направлении, чтобы сгладить начальное возмущение. Однако из-за инерционности электронов этот процесс приводит к «перелету»: области, первоначально заряженные отрицательно, приобретают положительный заряд, и наоборот. Этот процесс повторяется и приводит к колебаниям, описываемым уравнением (24.27). Возвращающаяся сила в рассматриваемых колебаниях возникает за счет кулоновского взаимодействия между электронами.

Частота ω_p разделяет высокочастотную и низкочастотную области, в которых плазма ведет себя совершенно различным образом. Электростатические поля с частотой, меньшей ω_p , экранируются, тогда как влияние плазмы на поля с частотой, большей ω_p , несущественно. Схожее поведение наблюдается и в случае поперечных полей – плазма, отражает электромагнитные волны с частотами ниже ω_p , но пропускает более высокочастотные волны. В металлах плотность электронов велика и частота ω_p очень высока – типичное значение составляет $\sim 10^{16} \text{ с}^{-1}$. Квант плазменных колебаний ($\hbar\omega_p$) составляет обычно ~ 10 эВ. Эта энергия значительно выше тепловой энергии, так что плазменные волны (или плазмоны) в металлах в обычных условиях не возбуждаются. Для того чтобы возбуждать плазменные волны, требуются источники высокой энергии, например, высокоэнергетические электроны. Рассмотрим типичный эксперимент подобного рода. Моноэнергетический (с точностью до десятых долей эВ) пучок быстрых электронов (энергии порядка нескольких кэВ) проходит сквозь тонкую (толщина обычно не превосходит 500 \AA) металлическую фольгу. Затем энергетический спектр электронов измеряется с высоким разрешением. Типичный спектр характеристических потерь энергии (число электронов в зависимости от потерянной ими энергии) для Al показан на рис. 24.2. Видно, что характеристические потери энергии соответствуют энергиям, кратным элементарному кванту, который в Al и других простых металлах почти точно равен $\hbar\omega_p$ [см. (24.28)]. Таким образом, в этих эксперимен-

тах, несомненно, наблюдается множественное возбуждение плазмонов пучком быстрых электронов.

Плазмоны в металлах впервые наблюдались в середине пятидесятих годов 20 века именно в экспериментах рассмотренного типа. С тех

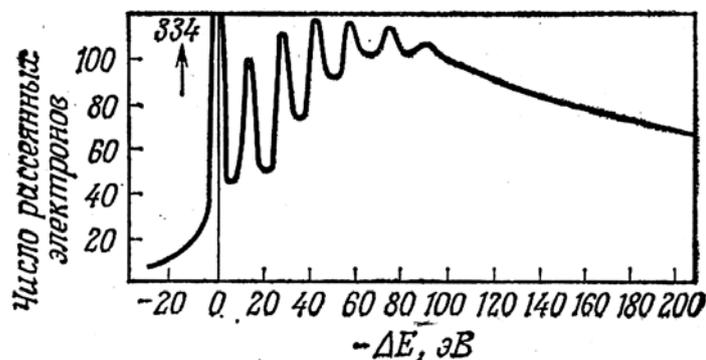


Рис. 24.2 Спектр характеристических потерь энергии в Al^[7]

пор подобные эксперименты многократно повторялись и были настолько усовершенствованы, что позволили измерить дисперсию плазмонов и скорость их затухания.

Плазменные волны существуют и в полупроводниках. В легированных полупроводниках существуют две моды плазменных колебаний — высокочастотная мода, включающая все валентные электроны, и низкочастотная мода в которой участвуют только электроны проводимости. Высокочастотная мода изучалась, так же как и в металлах, с помощью экспериментов по характеристическим потерям энергии. В кремнии, например, спектр характеристических потерь подобен спектру, наблюдавшемуся в Al (фиг. 24.2). Измеренное значение плазменной частоты согласуется с величиной (24.28) в предположении, что на один атом кремния приходится четыре электрона. Энергия ($\hbar\omega_p$) такой волны гораздо больше ширины запрещенной зоны E_g в кремнии. При таких частотах валентные электроны практически свободны и не «чувствуют» периодического потенциала кристаллической решетки. Это обстоятельство обуславливает то, что спектры характеристических потерь в металлах и полупроводниках похожи, несмотря на совершенно различные электрические свойства, которыми эти материалы обладают на низких частотах. В полупроводниках с единственной изотропной зоной проводимости (таких, как InSb или GaAs) выражение для низкочастотной плазменной моды имеет вид

$$\omega_p = \left(\frac{4\pi n_0 e^2}{m_{\text{eff}} \epsilon_0} \right)^{1/2}. \quad (24.29)$$

Здесь ϵ_0 — статическая диэлектрическая проницаемость нелегированного кристалла. Определяемая выражением (24.29) частота, конечно, меняет-

ся в зависимости от степени легирования кристалла. Типичное значение энергии низкочастотных плазменных колебаний находится в области $\hbar\omega_p \approx 0.01$ эВ. Такие энергии слишком малы чтобы их можно было измерить в обычных экспериментах по рассеянию электронов (неупругое рассеяние с возбуждением плазмонов). Поэтому для изучения подобных колебаний часто используют рассеяние света. Полупроводники сравнительно прозрачны для световых волн, частота которых лежит в диапазоне $\omega < \omega_p < E_g/\hbar$. Эта полоса частот обычно находится в инфракрасной области спектра, для которой, существуют мощные лазерные источники. Поэтому рассеяние света с использованием таких источников, как Nd:ИАГ- или CO₂-лазеров, стало мощным методом изучения структуры электронной плазмы в полупроводниках.

В случае низкочастотных плазменных колебаний такие эксперименты являются аналогом экспериментов по характеристическим потерям энергии, использующихся для исследования высокочастотных плазменных волн. Метод рассеяния света применялся для изучения многочисленных низкочастотных коллективных мод в полупроводниковой плазме, а также для измерения распределения электронов по скоростям.

Плазма полупроводников особенно интересна своим разнообразием и сильным влиянием внешних полей и квантовомеханических эффектов на ее свойства.

Рассмотрим коротко вопрос о пространственной дисперсии в плазме, где имеются две характерные длины:

$$l_1 \approx v_{av}/\omega \text{ и } l_2 \approx v_{av}\tau, \quad (24.30)$$

где v_{av} – средняя скорость частицы, τ – время между столкновениями, причем l_1 это расстояние, которое частица пролетает за период колебаний поля, а l_2 – расстояние, которое она пролетает между столкновениями. Корреляционная длина r_{corr} в плазме это меньшая из этих двух величин. При $\omega\tau \gg 1$ корреляционной длиной является l_1 . Пространственная дисперсия важна при $kr_{corr} \gtrsim 1$ и незначительна при $kr_{corr} \ll 1$. Таким образом, при $\omega\tau \gg 1$ пространственная дисперсия существенна, если $\omega \ll kv_{av}$ и не играет никакой роли при $\omega \gg kv_{av}$. Соответственно в первом случае выражение для диэлектрической проницаемости имеет вид:

$$\epsilon_l = 1 + \frac{1}{k^2 r_{D(FT)}^2}, \quad (24.31)$$

а во втором случае

$$\epsilon_l = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}. \quad (24.32)$$

При рассмотрении широкого круга эффектов, связанных с электрон-электронным взаимодействием, чрезвычайно важно четко различать физические ситуации, описываемые формулами (24.31) и (24.32).

§ 25. Металлическая связь

Более половины всех элементов таблицы Менделеева являются металлами, свойства которых определяются, в первую очередь, наличием большого числа электронов, принадлежащих не отдельным атомам, а всему кристаллу. Удобным примером для иллюстрации металлических свойств является 11-й элемент периодической таблицы – натрий (Na). Электронная оболочка натрия включает 10 электронов в заполненных оболочках $1s^2 2s^2 2p^6$ и один электрон на внешней незаполненной $3s$ -оболочке. Последний электрон слабо связан с ядром и может легко покинуть свой атом. Концентрация свободных (валентных) электронов в Na составляет $\sim 10^{23} \text{ см}^{-3}$. Именно высокой концентрацией свободных электронов объясняются такие свойства металлов, как большая электропроводность и теплопроводность. Так, например, при комнатной температуре электропроводность натрия $\sigma = 2 \cdot 10^5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Оптические характеристики металла также обусловлены свойствами плотного электронного газа.

Как правило, ионный остов металла занимает лишь 10-20% объема. Тем не менее, газ свободных электронов не может покинуть кристаллическую решетку, так как для этого каждый из электронов должен преодолеть потенциальный барьер высотой в несколько эВ (т.е. совершить работу выхода). Этот барьер может быть преодолен с помощью света с достаточно большой энергией фотонов (внешний фотоэффект).

Характерные энергии связи обычно находятся в пределах от 1 до 5 эВ на один атом. В металлах 1-ой группы Li, Na, K, Rb и Cs значения энергии связи находятся вблизи нижней границы указанного интервала, что соответствует относительно низким температурам плавления щелочных металлов ($\sim 100^\circ\text{C}$ в случае Na). Наибольшие значения энергии связи имеет в переходных металлах (например, вольфрам W), с чем связаны высокие значения температуры плавления этих металлов.

Вопрос об энергии сцепления металла был удовлетворительным образом решен лишь в 60-х годах XX века, когда В. Коэн показал, что энергия сцепления металла может быть получена во втором порядке по взаимодействию V между свободными электронами и ионами. Тогда в результирующей энергии взаимодействия можно выделить слагаемое, соответствующее эффективному парному взаимодействию между ионами. Это взаимодействие можно представить в виде суммы «голого» кулоновского взаимодействия и косвенного взаимодействия между ионами, обусловленного поляризацией электронного газа.

Учтем экранирующее действие газа свободных электронов. Введем «голое» электрон-ионное взаимодействие:

$$V_b(\mathbf{r}) = \sum_j v_b(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j), \quad (25.1)$$

а также «голое» взаимодействие между ионами

$$\frac{1}{2} \sum_{ij} \varphi_b(|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|). \quad (25.2)$$

Для обычного кулоновского взаимодействия между точечными ионом и электроном или между двумя точечными ионами голое взаимодействие имеет следующий вид:

$$v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \approx -\frac{ze^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|}, \quad \varphi(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) \approx \frac{(ze)^2}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|}, \quad (25.3)$$

где z – валентность иона. Основная идея данного анализа состоит в том, что, аналогично тому, как это делается в электростатике, потенциалы (25.3) нужно заменить потенциалами

$$v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \approx -\frac{ze^2}{\varepsilon |\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|}, \quad \varphi(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) \approx \frac{(ze)^2}{\varepsilon |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|}, \quad (25.4)$$

где ε – диэлектрическая проницаемость электронного газа. Рассмотрим сначала экранирование газом свободных электронов «голого» (затравочного) электрон-ионного потенциала (25.1). Предположим, что эффективный (экранированный) потенциал можно представить в виде:

$$V(\mathbf{r}) = V_b(\mathbf{r}) + V_{sc}(\mathbf{r}). \quad (25.5)$$

В соответствии с обычной электростатикой экранирующий потенциал V_{sc} связан с плотностью валентных электронов $\rho(\mathbf{r})$ уравнением Пуассона

$$\nabla^2 V_{sc}(\mathbf{r}) = -4\pi e^2 \delta\rho, \quad (25.6)$$

где $\delta\rho$ – изменение электронной плотности относительно ее среднего значения в кристалле. Величина ρ является квантово-механической плотностью вероятности, которую для случая нулевой температуры можно записать в виде:

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_{k < k_F} \psi_k^*(\mathbf{r}) \psi_k(\mathbf{r}). \quad (25.7)$$

В правую часть (25.7) входит волновая функция электронов ψ_k , которая удовлетворяет уравнению Шрёдингера

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right\} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (25.8)$$

Таким образом, мы приходим к самосогласованной задаче – для расчета потенциала $V(\mathbf{r})$ необходимо решить уравнение Шрёдингера (25.8), которое само содержит этот потенциал. Эту самосогласованную задачу в данном случае удастся решить, используя малость потенциала V , который учитывается с помощью теории возмущений (ТВ). В первом порядке ТВ имеем для волновых функций:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) + \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \frac{V(\mathbf{q}) \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r}]}{E_{0\mathbf{k}} - E_{0\mathbf{k}+\mathbf{q}}}, \quad (25.9)$$

где $V(\mathbf{q})$ – фурье-образ потенциала $V(\mathbf{r})$, $E_{0\mathbf{k}} = \hbar^2 k^2 / (2m)$ – невозмущенная энергия свободных электронов. Во втором порядке ТВ энергия $E_{\mathbf{k}}$ принимает вид:

$$E_{\mathbf{k}} = E_{0\mathbf{k}} + V(0) + \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \frac{|V(\mathbf{q})|^2}{E_{0\mathbf{k}} - E_{0\mathbf{k}+\mathbf{q}}}. \quad (25.10)$$

Теперь можно определить электронную плотность $\rho(\mathbf{r})$. Удобнее сначала определить фурье-образ

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{q}) &= \frac{1}{\Omega} \int \rho(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} = \\ &= \frac{2}{\Omega} \sum_{k < k_F} \int \psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (25.11)$$

В первом порядке по V получим:

$$\begin{aligned} \rho^{(1)}(\mathbf{q}) &= \frac{2}{\Omega^2} \sum_{k < k_F} \int d\mathbf{r} \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \times \\ &\times \left[\sum_{\mathbf{q}' \neq 0} \frac{V(\mathbf{q}') \exp(i\mathbf{q}' \cdot \mathbf{r})}{E_{0\mathbf{k}} - E_{0\mathbf{k}+\mathbf{q}'}} + \sum_{\mathbf{q}' \neq 0} \frac{V^*(\mathbf{q}') \exp(-i\mathbf{q}' \cdot \mathbf{r})}{E_{0\mathbf{k}} - E_{0\mathbf{k}+\mathbf{q}'}} \right] = \\ &= \frac{2}{\Omega} \sum_{k < k_F} \left[\frac{V(\mathbf{q})}{E_{0\mathbf{k}} - E_{0\mathbf{k}+\mathbf{q}}} + \frac{V^*(-\mathbf{q})}{E_{0\mathbf{k}} - E_{0\mathbf{k}-\mathbf{q}}} \right] = \\ &= 4 \frac{V(\mathbf{q})}{\Omega} \sum_{k < k_F} \frac{1}{E_{0\mathbf{k}} - E_{0\mathbf{k}+\mathbf{q}}}. \end{aligned} \quad (25.12)$$

Здесь мы использовали то, что $V(\mathbf{q}) = V^*(-\mathbf{q})$, а также

$$\sum_{k < k_F} \frac{1}{E_{0\mathbf{k}} - E_{0\mathbf{k}-\mathbf{q}}} = \sum_{k < k_F} \frac{1}{E_{0\mathbf{k}} - E_{0\mathbf{k}+\mathbf{q}}}. \quad (25.13)$$

Вычисляя сумму (25.13) получим:

$$\sum_{k < k_F} \frac{1}{E_{0k} - E_{0k-q}} = -\frac{mk_F}{\pi^2 \hbar^2} \chi\left(\frac{q}{2k_F}\right), \quad (25.14)$$

где

$$\chi(y) = \frac{1}{2} + \frac{1-y^2}{4y} \ln \left| \frac{1+y}{1-y} \right|. \quad (25.15)$$

Нетрудно убедиться, что

$$\chi(0) = 1, \quad \chi(1) = \frac{1}{2}, \quad \chi'(1) \rightarrow \infty, \quad \chi(y)|_{y \gg 1} \approx \frac{1}{2y^2}. \quad (25.16)$$

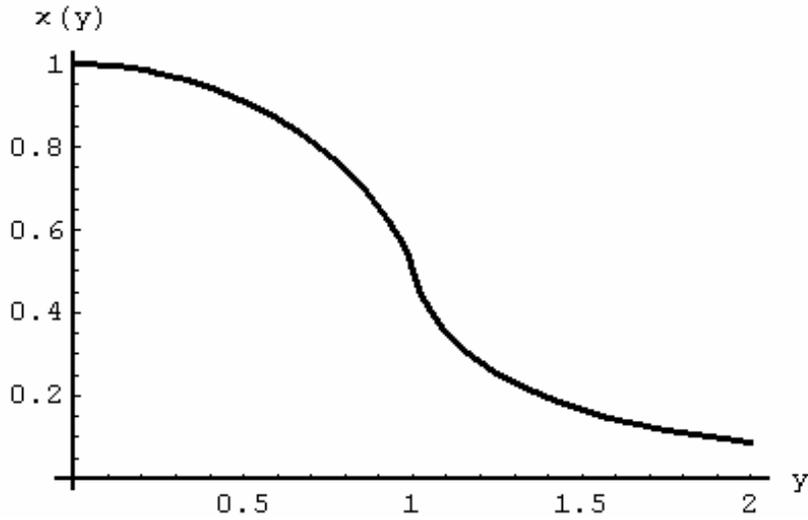


Рис. 25.1. Функция χ , определяющая поляризуемость газа свободных электронов

Из (25.12) и (25.14) получим:

$$\rho^{(1)}(\mathbf{q}) = -\frac{mk_F}{\pi^2 \hbar^2} V(\mathbf{q}) \chi\left(\frac{q}{2k_F}\right). \quad (25.17)$$

Из уравнения Пуассона (25.6) получим:

$$V_{sc} = \frac{4\pi e^2}{q^2} \rho^{(1)}(\mathbf{q}) \equiv -\frac{\kappa_{FT}^2}{q^2} V(\mathbf{q}) \chi\left(\frac{q}{2k_F}\right), \quad (25.18)$$

где

$$\kappa_{FT}^2 = \frac{4\pi e^2 mk_F}{\pi^2 \hbar^2} = \frac{4k_F}{\pi a_0} = r_{FT}^{-2}. \quad (25.19)$$

Из уравнений (25.18) и (25.5) исключим V_{sc} :

$$V(\mathbf{q}) - V_b(\mathbf{q}) = -\frac{\kappa_{\text{FT}}^2}{q^2} V(\mathbf{q}) \chi\left(\frac{q}{2k_{\text{F}}}\right),$$

$$V(\mathbf{q}) = \frac{V_b(\mathbf{q})}{1 + \frac{\kappa_{\text{FT}}^2}{q^2} \chi\left(\frac{q}{2k_{\text{F}}}\right)} \equiv \frac{V_b(\mathbf{q})}{\varepsilon_{\text{H}}(\mathbf{q})}, \quad (25.20)$$

где $\varepsilon_{\text{H}}(q)$ – диэлектрическая проницаемость Хартри:

$$\varepsilon_{\text{H}}(\mathbf{q}) = 1 + \frac{\kappa_{\text{FT}}^2}{q^2} \chi\left(\frac{q}{2k_{\text{F}}}\right) = 1 + \frac{4\pi z e^2}{\Omega_0 q^2 \left(\frac{2}{3} E_{\text{F}}\right)} \chi\left(\frac{q}{2k_{\text{F}}}\right), \quad (25.21)$$

z/Ω_0 – средняя плотность электронов. При $q \rightarrow 0$ $\varepsilon_{\text{H}}(q)$ определяется предельным выражением Томаса-Ферми:

$$\varepsilon_{\text{H}}(\mathbf{q}) = 1 + \frac{\kappa_{\text{FT}}^2}{q^2}. \quad (25.22)$$

Выполним обратное преобразование Фурье в формуле (25.20). При этом, чтобы выделить зависимость потенциалов от расстояний, удобно воспользоваться дифракционной моделью, представляя

$$V(\mathbf{q}) = S(\mathbf{q})v(\mathbf{q}), \quad V_b(\mathbf{q}) = S(\mathbf{q})v_b(\mathbf{q}). \quad (25.23)$$

Тогда получим

$$v_b(q) = -\frac{4\pi z e^2}{\Omega_0 q^2}, \quad v_b(r) = \frac{z e^2}{r}, \quad v(q) = \frac{v_b(q)}{\varepsilon_{\text{FT}}} = \frac{4\pi z e^2}{\Omega_0 (q^2 + \kappa_{\text{FT}}^2)}. \quad (25.24)$$

Эти зависимости изображены схематически на рис. 25.2. В случае реального металла затравочный кулоновский потенциал v_b нужно заменить атомным псевдопотенциалом, который показан на фиг. 25.2 пунктиром.

Выясним вид экранирующего заряда вокруг каждого иона. Воспользуемся снова дифракционной моделью:

$$\rho(\mathbf{q}) = S(\mathbf{q})\rho_a(\mathbf{q}), \quad (25.25)$$

где $\rho_a(\mathbf{q})$ – фурье-образ плотности заряда, экранирующего отдельный ион, помещенный в начало координат.

В координатном пространстве имеем:

$$\begin{aligned} \rho_a(\mathbf{r}) &= \frac{\Omega_0}{(2\pi)^3} \int \rho_a(\mathbf{q}) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{q} = \\ &= \frac{\Omega_0}{(2\pi)^3} \int \rho_a(q) \frac{\sin qr}{qr} 4\pi q^2 dq. \end{aligned} \quad (25.26)$$

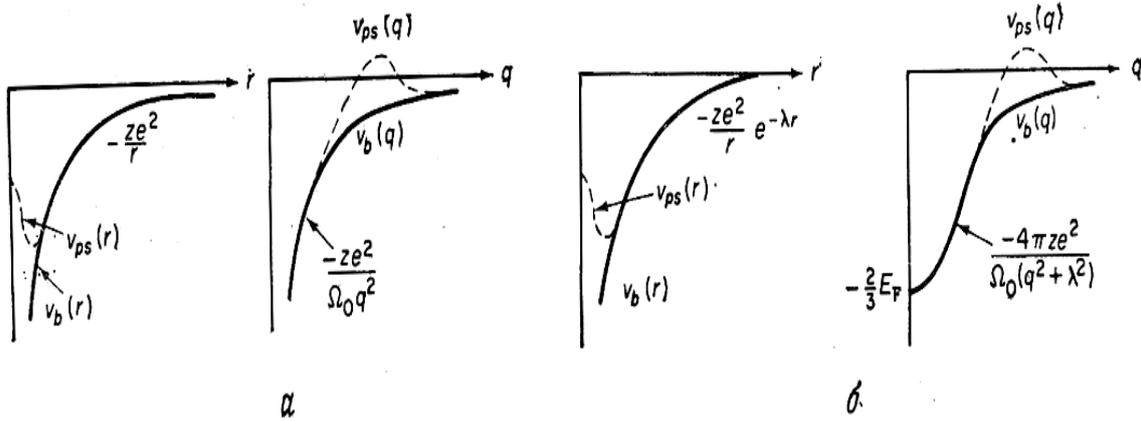


Рис. 25.2. Типы потенциалов: а – «голый» ионный потенциал, псевдопотенциал и их фурье-образы, б – экранированный ионный потенциал, экранированный псевдопотенциалы их фурье-образы^[3]

Для нахождения асимптотического поведения $\rho_a(r)$ на больших расстояниях следует дважды проинтегрировать (25.26) по частям. На каждом этапе появляется производная от $\rho_a(q)$, а интеграл от синуса будет давать множитель $1/r$. Согласно (25.17) в выражение для $\rho_a(q)$ входит функция $\chi(q/(2k_F))$. Понятно, что главный вклад в интеграл вносит область вблизи $q=2k_F$, где функция $\chi(q/(2k_F))$ имеет бесконечную производную. В результате довольно сложных вычислений получаем следующую формулу:

$$\rho_a(r) \approx \frac{9\pi^2 v(2k_F)}{\Omega_0 E_F \varepsilon_H (2k_F)^3} \cos 2k_F r. \quad (25.27)$$

Формула (25.27) описывает осцилляции Фриделя, связанные с видом поверхности Ферми, т.е. с крутым спадом при $k = k_F$ вероятности заполнения электронами состояний в \mathbf{k} -пространстве (см. фиг. 25.3).

Аналогия между экранирующим зарядом в металле и распределением заряда валентных электронов в свободном атоме позволяет назвать псевдоатомом систему электрон+экранирующий заряд в металле. Рассмотрим потенциал ион-ионного взаимодействия. Запишем полную энергию взаимодействия ионов, включая эффекты поляризации электронного газа, в виде

$$\Phi_T = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \varphi_b(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) + \Phi_{sc}, \quad (25.28)$$

где Φ_{sc} описывает косвенное взаимодействие «ион-электрон-ион», обусловленное поляризуемостью газа валентных электронов. Такое косвенное взаимодействие соответствует двукратному электрон-ионному взаимодействию (см. рис. 25.4).

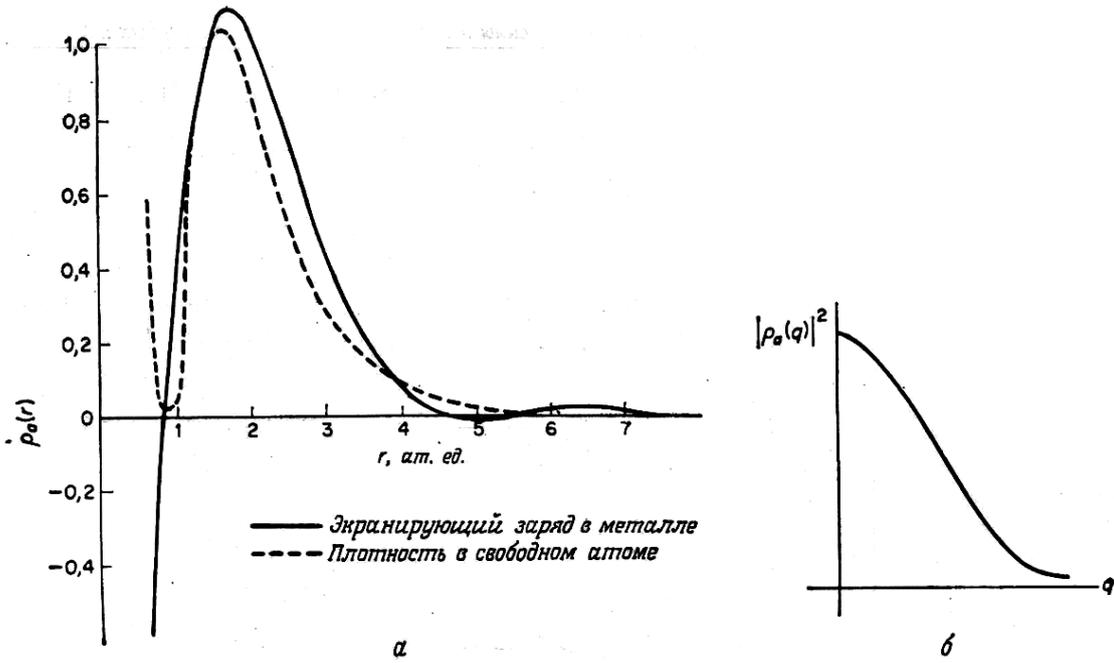


Рис. 25.3. а – осцилляции экранирующего заряда в металле (сплошная кривая) и распределение заряда в свободном атоме (штриховая кривая) в координатном пространстве, б – фурье-образ экранирующего заряда^[3]

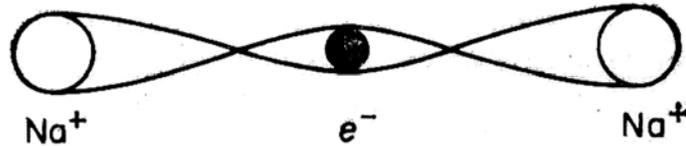


Рис. 24.4. Косвенное ион–ионное взаимодействие через поле поляризации валентных электронов^[3]

Из обычной электростатики следует, что энергия взаимодействия Φ_{sc} имеет вид:

$$\Phi_{sc} = \int V_b(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (25.29)$$

т.е. представляет собой интеграл по объему металла от произведения плотности заряда электронов на голый потенциал электрон-ионного взаимодействия. Удобно разложить V_b и ρ в ряд Фурье и воспользоваться дифракционной моделью:

$$\rho(\mathbf{q}) = S(\mathbf{q})\rho_a(\mathbf{q}), \quad V_b(\mathbf{q}) = S(\mathbf{q})v_b(\mathbf{q}), \quad (25.30)$$

$$\begin{aligned} \Phi_{sc} &= \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{q}'} \int V_b(\mathbf{q})\rho(\mathbf{q}') \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \exp(i\mathbf{q}' \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} = \\ &= \int d\mathbf{r} \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{q}'} S(\mathbf{q})S(\mathbf{q}')v_b(\mathbf{q})\rho_a(\mathbf{q}') \exp[i(\mathbf{q} + \mathbf{q}') \cdot \mathbf{r}] = \end{aligned} \quad (25.31)$$

$$= \Omega \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{q}'} S(\mathbf{q})S(\mathbf{q}')v_b(\mathbf{q})\rho_a(\mathbf{q}')\delta_{\mathbf{q}, -\mathbf{q}'} \equiv -\Omega \sum_{\mathbf{q}} S(\mathbf{q})S^*(\mathbf{q}) \left[\frac{4\pi e^2 z^2}{q^2 \Omega_0^2} G(q) \right],$$

где величина

$$G(q) = - \left(\frac{4\pi e^2 z^2}{q^2 \Omega_0^2} \right)^{-1} v_b(q) \rho_a^*(q) \quad (25.32)$$

называется характеристической функцией «энергия–волновое число». Но согласно (25.17)

$$\rho_a^*(\mathbf{q}) = - \frac{mk_F}{\pi^2 \hbar^2} v^*(\mathbf{q}) \chi \left(\frac{q}{2k_F} \right), \quad v^*(\mathbf{q}) = \frac{v_b^*(q)}{\varepsilon_H(q)}, \quad (25.33)$$

$$\chi \left(\frac{q}{2k_F} \right) = [\varepsilon_H(q) - 1] \frac{q^2}{\kappa_{\text{FT}}^2} = [\varepsilon_H(q) - 1] \frac{q^2 \pi \hbar^2}{4k_F m e^2}.$$

С учетом (25.33) имеем:

$$G(q) = \left(\frac{4\pi e^2 z^2}{q^2 \Omega_0^2} \right)^{-2} |v_b(q)|^2 \left[1 - \frac{1}{\varepsilon_H(q)} \right]. \quad (25.34)$$

В случае, когда v_b является обычным кулоновским потенциалом

$$G(q) = 1 - \frac{1}{\varepsilon_H(q)}, \quad (25.35)$$

причем $G(0) = 1$. Типичная зависимость $G(q)$ показана на рис. 25.5.

Выясним, как выглядит ион-ионное взаимодействие в координатном пространстве. Запишем Φ_{sc} в виде суммы парных потенциалов взаимодействия:

$$\Phi_{\text{sc}} = \frac{1}{2N} \sum_{i \neq j} \varphi_{\text{sc}}(|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|). \quad (25.36)$$

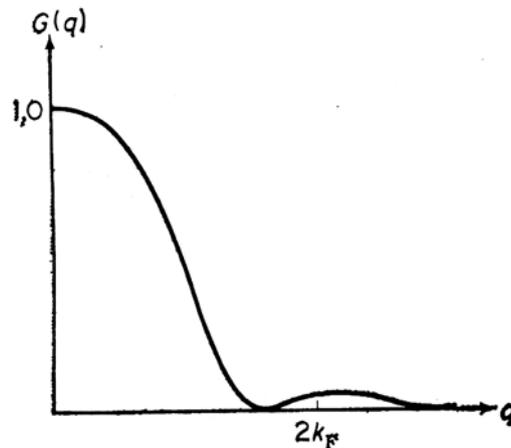


Рис. 25.5. Характеристическая функция «энергия – волновое число», определяющая осциллирующий поляризационный вклад в межйонное взаимодействие^[3]

Воспользуемся также следующим представлением для структурного фактора:

$$S(\mathbf{q}) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}_i} \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_i). \quad (25.37)$$

Согласно (25.31) имеем:

$$\Phi_{sc} = -\frac{\Omega}{N^2} \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j} \exp[-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)] \left[\frac{4\pi e^2 z^2}{q^2 \Omega_0^2} G(q) \right]. \quad (25.38)$$

Сравнивая (25.36) и (25.38), получим:

$$\varphi_{sc}(\mathbf{R}) = -\frac{2N\Omega_0}{N^2} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \left(\frac{4\pi z^2 e^2}{\Omega_0^2 q^2} \right) G(q) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}). \quad (25.39)$$

Перейдем от суммирования к интегрированию в правой части (25.39). При этом появляется множитель:

$$\varphi_{sc}(R) = -\frac{4z^2 e^2}{\pi} \int_0^\infty dq \frac{\sin qR}{qR} G(q). \quad (25.40)$$

Полную энергию взаимодействия между ионами можно представить в виде суммы парных потенциалов:

$$\varphi_T(R) = \varphi_b(R) + \varphi_{sc}(R) = \frac{z^2 e^2}{R} \left[1 - \frac{4}{\pi} \int_0^\infty dq \frac{\sin qR}{q} G(q) \right]. \quad (25.41)$$

Можно показать, что при больших R снова появляются осцилляции Фриделя:

$$\varphi_{sc}(R) \propto \frac{\cos k_F R}{(2k_F R)^3}. \quad (25.42)$$

В проведенном выше анализе в качестве затравочного потенциала обычно фигурируют т.н. *псевдопотенциалы*. При вычислении полной энергии металла исходным пунктом является вычисление потенциала голого иона (т.е. атома, лишённого всех электронных оболочек, выше верхней заполненной). Эту задачу, в принципе, можно решить достаточно точно с использованием уравнений Хартри-Фока. Затем конструируется т.н. *модельный псевдопотенциал* (И.В. Абаренков, В. Хейне, 1965 г.):

$$v_b(r) = \begin{cases} -A_l, & r \leq r_c \\ -\frac{ze^2}{r}, & r > r_c. \end{cases} \quad (25.43)$$

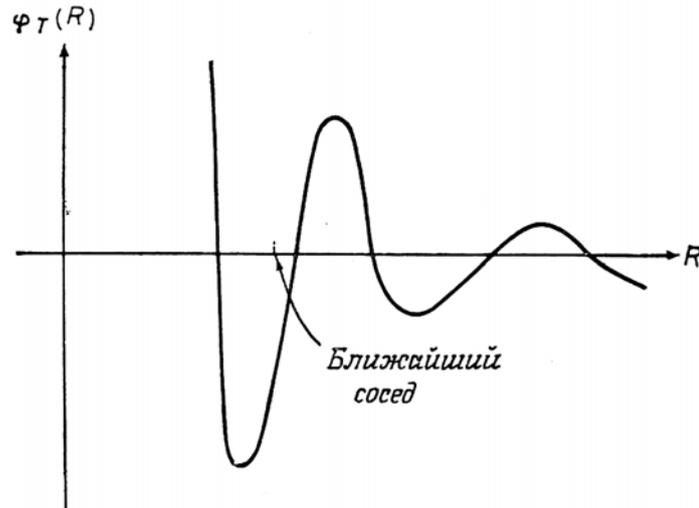


Рис. 25.6. Полный потенциал взаимодействия между ионами, характеризующийся дальнедействующими осцилляциями^[3]

В формуле (25.43) r_c – некий произвольный радиус, обычно не меньший радиуса иона и не больший радиуса плотно упакованных сфер. Глубины ям A_l подбираются так, чтобы рассчитанные с данным потенциалом уровни свободных электронов (уровни одного электрона, добавленного к иону) совпадали со спектроскопически наблюдаемыми уровнями. Например, в Al^{3+} это уровни $3s, 4s, 3p, 4p, 3d$ и т.д. Для уровней с различными l берутся разные A_l , так что в действительности v_b это нелокальный оператор:

$$v_b(r) = -\sum_l A_l(E)P_l, \text{ где } r \leq r_c, \quad (25.44)$$

P_l – проекционный оператор, действующий следующим образом:

$$P_l\varphi(\mathbf{r}) = \varphi_l(\mathbf{r}). \quad (25.45)$$

Нелокальность оператора проектирования становится очевидной при использовании явного выражения для P_l

$$P_l = \sum_m Y_{lm}(\theta, \varphi)Y_{lm}^*(\theta', \varphi'), \quad (25.46)$$

$$P_l\varphi(\mathbf{r}) = \sum_m \left[\int d\mathbf{r}' Y_{lm}^*(\theta', \varphi')\varphi(\mathbf{r}') \right] Y_{lm}(\theta, \varphi).$$

Псевдопотенциалы выбираются таким образом, чтобы при решении соответствующего уравнения Шрёдингера не появлялись собственные состояния в области энергий заполненных электронных оболочек.

Обычно роль нелокальности псевдопотенциала невелика. Значения A_l на практике оказываются достаточно близки друг к другу. Часто они малы, что используется в модели пустой сердцевины Ашкрофта. Это согласуется с т.н. теоремой о компенсации: если при определении псевдопотенциала радиус внутренней области выбрать близким к радиусу ос-

това, то величина псевдопотенциала во внутренней области практически равна нулю. Точнее, псевдопотенциал может быть сложным оператором, но его матричные элементы на функциях плавно меняющихся на расстоянии r_c равны нулю.

Псевдопотенциал «пустая сердцевина Ашкрофта» является простейшим частным случаем потенциала (25.43):

$$v_b(r) = \begin{cases} 0, & r \leq r_c \\ -\frac{ze^2}{r}, & r > r_c. \end{cases} \quad (25.47)$$

Фурье-образ этого потенциала имеет вид:

$$v_b(q) = -\frac{4\pi ze^2}{\Omega_0 q^2} \cos qr_c, \quad v(q) = \frac{v_b(q)}{\varepsilon_H(q)}. \quad (25.48)$$

Рассчитаем энергию ион-ионного взаимодействия

$$\Phi_T = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{(ze)^2}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} + \Phi_0 - \Omega \sum_{\mathbf{q}} S(\mathbf{q}) S^*(\mathbf{q}) \frac{4\pi z^2 e^2}{\Omega_0^2 q^2} G(q), \quad (25.49)$$

где Φ_0 – отличие средней потенциальной энергии ионов при однородном фоне валентных электронов от таковой для обычного потенциала без сердцевины.

Имеем: $S(\mathbf{q}) = \tau_{\mathbf{q},g} E$. Из формул (25.31), (25.34) и (25.48) получим:

$$\Phi_{sc} = -\Omega \sum_{\mathbf{g} \neq 0} \frac{4\pi z^2 e^2}{\Omega_0^2 g^2} \left[1 - \frac{1}{\varepsilon_H(\mathbf{g})} \right] \left(\frac{4\pi ze^2}{\Omega_0 g^2} \right)^{-2} \left(\frac{4\pi ze^2}{\Omega_0 g^2} \right)^2 \cos^2 gr_c, \quad (25.50)$$

или с учетом того, что $\Omega = N\Omega_0$,

$$\Phi_{sc} = -N \sum_{\mathbf{g} \neq 0} \frac{4\pi z^2 e^2}{\Omega_0 g^2} \left[1 - \frac{1}{\varepsilon_H(\mathbf{g})} \right] \cos^2 gr_c, \quad (25.51)$$

причем сумма в правой части (25.51) берется по векторам обратной решетки и для заданного типа решетки может быть вычислена с любой заданной точностью.

Осталось определить величину Φ_0 . Имеем:

$$\Phi_0 = \frac{zN}{\Omega_0} \int_0^\infty \left[v_b(r) - \left(-\frac{ze^2}{r} \right) \right] 4\pi r^2 dr, \quad (25.52)$$

где N – число ионов, а $v_b(r)$ дается формулой (25.47). После элементарных вычислений получим:

$$\Phi_0 = \frac{N}{\Omega_0} \int_0^{r_c} \frac{(ze)^2}{r} 4\pi r^2 dr = \frac{2\pi N}{\Omega_0} (ezr_c)^2. \quad (25.53)$$

Выразим Ω_0 в (25.53) через среднее расстояние r_0 между валентными электронами:

$$\Omega_0 = \frac{4}{3} \pi r_0^3 z. \quad (25.54)$$

Тогда

$$\Phi_0 = \frac{2\pi N e^2 3z r_c^2}{4\pi r_0^3} \equiv \frac{3\alpha_0 N}{4\pi r_0^3}. \quad (25.55)$$

где $\alpha_0 = 2\pi e^2 r_c^2 z$.

Энергия связи определяется суммой Φ_T и энергии взаимодействующих свободных электронов. Последняя включает в себя кинетическую энергию, которая в расчете на 1 электрон составляет:

$$\frac{2 \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_0^{k_F} 4\pi k^2 \frac{\hbar^2 k^2}{2m} dk}{2 \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_0^{k_F} 4\pi k^2 dk} = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} \cong \frac{2.21}{r_s^2} Ry. \quad (25.56)$$

где $r_s = r_0/a_B$, $Ry = e^2/(2a_B)$ и $a_B = \hbar^2/(me^2)$. Приведем вычисление правой части (25.56):

$$\begin{aligned} k_F &= (3\pi^2 n_0)^{1/3} = \left(\frac{3\pi^2 z}{\Omega_0} \right)^{1/3} = \left(\frac{3\pi^2 z \cdot 3}{4\pi z r_0^3} \right)^{1/3} = \left(\frac{9\pi}{4} \right)^{1/3} \frac{1}{r_0}, \\ \frac{3}{5} \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} &= \frac{3}{5} \left(\frac{9\pi}{4} \right)^{2/3} \frac{\hbar^2 e^2}{2me^2 r_0^2} = \frac{3}{5} \left(\frac{9\pi}{4} \right)^{2/3} e^2 a_B \frac{a_0^2}{2r_0^2 a_B^2} = \\ &= \frac{3}{5} \left(\frac{9\pi}{4} \right)^{2/3} \frac{1}{r_s^2} Ry \cong \frac{2.21}{r_s^2} Ry. \end{aligned} \quad (25.57)$$

В модели свободных электронов ионы описываются как однородный фон положительного заряда. Поэтому потенциал ионов в точности сокращается с «прямым» потенциалом электронов. Однако в уравнениях Хартри-Фока для волновой функции, где в правой части фигурирует $E_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, в гамильтониане появляется т.н. обменный член:

$$-\sum_{\mathbf{k}'} \int d\mathbf{r}' \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_{\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}') \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}') \psi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}). \quad (25.58)$$

Очевидно, что обменный член представляет собой нелокальный потенциал вида:

$$\int d\mathbf{r}' V(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}'). \quad (25.59)$$

В модели свободных электронов обменный член легко вычисляется. Имеем:

$$\begin{aligned} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}), \\ \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} &= \frac{4\pi e^2}{\Omega} \sum_{\mathbf{q}} \frac{\exp[i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')] }{q^2} = \frac{4\pi e^2}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{q} \frac{\exp[i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')] }{q^2}. \end{aligned} \quad (25.60)$$

Подставим (25.60) в (25.58). Имеем:

$$-4\pi e^2 \sum_{\mathbf{k}'} \int d\mathbf{r}' \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} \frac{\exp[i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')] }{q^2} \frac{\exp[i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}'] }{\Omega} \frac{\exp(i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r})}{\sqrt{\Omega}}. \quad (25.61)$$

Выполним интегрирование по $d\mathbf{r}'$. Получим $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$. Подставляя это значение \mathbf{q} в оставшиеся после интегрирования сомножители в (25.61), получим следующее выражение для обменного члена:

$$-\frac{4\pi e^2}{\Omega} \sum_{\mathbf{k}' < k_F} \frac{1}{|\mathbf{k}' - \mathbf{k}|^2} \cdot \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) = -\frac{2e^2}{\pi} k_F \chi\left(\frac{k}{k_F}\right) \cdot \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}), \quad (25.62)$$

где $\chi(y)$ по-прежнему определяется формулой (25.15). Полная энергия электронного газа представляет собой сумму кинетической и обменной энергии:

$$E = 2 \sum_{k < k_F} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{e^2 k_F}{\pi} \sum_{k < k_F} \left[1 + \frac{k_F^2 - k^2}{2kk_F} \ln \left| \frac{k_F + k}{k_F - k} \right| \right]. \quad (25.63)$$

Вычисляя суммы в правой части (25.63), получим:

$$E = N_{el} \left[\frac{3}{5} E_F - \frac{3}{4} \frac{e^2 k_F}{\pi} \right], \quad (25.64)$$

где N_{el} полное число электронов. Энергию, приходящуюся на 1 электрон, запишем в виде:

$$\frac{E}{N_{el}} = \left[\frac{2.21}{r_s^2} - \frac{0.916}{r_s} \right] Ry. \quad (25.65)$$

В металлах, где обычно $2 < r_s < 6$, кинетическая и обменная энергия электронов сопоставимы по величине.

Вычисление следующих членов разложения по r_s приводит к т.н. корреляционным поправкам к энергии:

$$\frac{E}{N_{el}} = \left[\frac{2.21}{r_s^2} - \frac{0.916}{r_s} - 0.096 + 0.0622 \ln r_s + 0(r_s) \right] Ry. \quad (25.66)$$

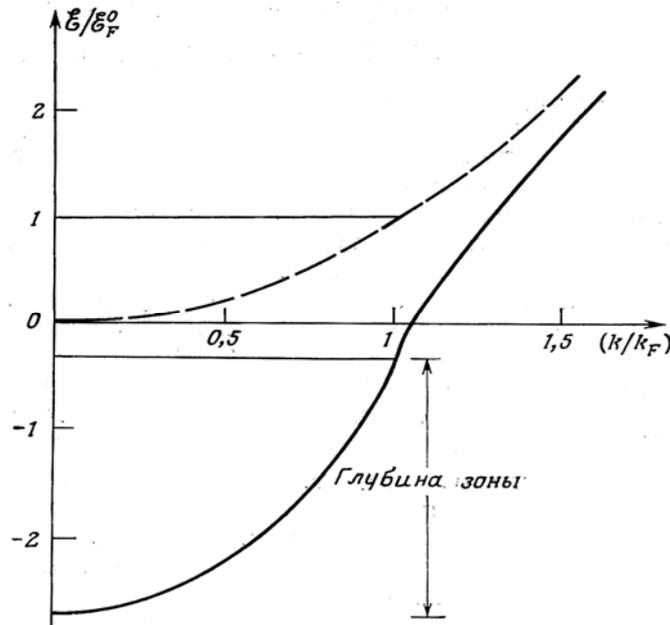


Рис. 25.8. Энергия Хартри-Фока при $r_s = 4$ (нижняя кривая)^[1]

Вводя $w = k/k_F$, представим энергию Хартри-Фока в виде:

$$\frac{E_k}{E_F} = \left[w^2 - 0.663 r_s \chi(w) \right]. \quad (25.67)$$

Энергия Хартри-Фока при $r_s = 4$ дается на рис. 25.8, где верхняя кривая представляет собой энергию невзаимодействующих электронов. Обменный член не только существенно понижает энергию электронов, но и значительно увеличивает глубину зоны (от 1 до 2.33 в используемых здесь единицах). Глубиной зоны мы называем расстояние по энергии от ее дна до уровня Ферми.

ГЛАВА 6. КОЛЕБАНИЯ РЕШЕТКИ

§ 26. Теплоемкость решетки

В этом разделе мы используем представление о колебаниях решетки как о газе фононов, характеризуемых волновым вектором \mathbf{q} и поляризацией s ($s=1, 2, 3$). Частота и энергия фонона равны, соответственно, $\omega_s(\mathbf{q})$ и $\hbar\omega_s(\mathbf{q})$. Фактически представление о фононах будет введено в следующих разделах.

Полная внутренняя энергия решетки, определяемая колебаниями, равна

$$U = \sum_{\mathbf{q},s} (\bar{n}_{\mathbf{q},s} + 1/2) \hbar \omega_s(\mathbf{q}), \quad (26.1)$$

где средние числа заполнения $\bar{n}_{\mathbf{q},s}$ даются *распределением Планка*:

$$\bar{n}_{\mathbf{q},s} = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar \omega_s(\mathbf{q})}{k_B T}\right) - 1}, \quad (26.2)$$

совпадающим с *распределением Бозе-Эйнштейна* при значении химпотенциала $\mu=0$. При высоких температурах, когда $\hbar \omega_s(\mathbf{q})/(k_B T) \ll 1$, сумма в правой части (26.1) равна $3Nk_B T$, т.к. число всех мод равно $3N$, где N – число атомов решетки. Теплоемкость решетки определяется соотношением

$$C_V = (\partial U / \partial T)_V. \quad (26.3)$$

При высоких температурах

$$C_V = 3Nk_B \quad (26.4)$$

и не зависит от температуры (*закон Дюлонга и Пти*). В расчете на один грамм-атом (число атомов в грамм-атоме равно $6,062 \cdot 10^{23}$) теплоемкость $C_V = 5,96$ кал/град и одинакова для всех веществ. При низких температурах закон Дюлонга и Пти не выполняется, в чем мы вскоре убедимся.

Пусть число нормальных мод колебаний кристалла между значениями $\omega_{s\mathbf{q}}$ и $\omega_{s\mathbf{q}} + d\omega_{s\mathbf{q}}$ составляет $g_{\text{ph}}(\omega_{s\mathbf{q}})d\omega_{s\mathbf{q}}$. Поскольку полное число всех мод равно $3N$, имеем следующее условие нормировки для функции плотности фононных состояний:

$$\int g_{\text{ph}}(\omega) d\omega = 3N, \quad (26.5)$$

где интеграл берется по всей области собственных частот кристалла. Теперь внутреннюю энергию решетки можно представить в виде:

$$U = \int g_{\text{ph}}(\omega) (\bar{n} + 1/2) \hbar \omega d\omega. \quad (26.6)$$

Задача сводится, таким образом, к определению функции плотности фононных состояний $g_{\text{ph}}(\omega)$. Простейшая модель колебательного спектра была предложена А. Эйнштейном в 1906 г. В этой модели частоты всех колебаний одинаковы:

$$g_{\text{ph}}(\omega) = 3N \delta(\omega - \omega_E). \quad (26.7)$$

В случае металла можно предположить, что ионы, взаимодействующие по закону Кулона, колеблются с частотой порядка плазменной

$$\omega_p = \left(\frac{4\pi z^2 e^2}{M\Omega_0} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (26.8)$$

где z – валентность, M – масса иона, Ω_0 – объем элементарной ячейки. По порядку величины $\omega_p \sim 10^{12} \text{ с}^{-1}$. Если разделить потенциальную энергию осциллятора между тремя степенями свободы, приходящимися на 1 ион, то получим оценку $\omega_E \approx \omega_p / \sqrt{3}$.

С помощью (26.6) и (26.7) получим

$$U = 3N \left[\frac{1}{\exp(\hbar\omega_E/k_B T) - 1} + \frac{1}{2} \right] \hbar\omega_E. \quad (26.9)$$

Отсюда для теплоемкости получим:

$$C_V = \frac{3N(\hbar\omega_E)^2 \exp(\hbar\omega_E/k_B T)}{[\exp(\hbar\omega_E/k_B T) - 1]^2 k_B T^2}. \quad (26.10)$$

Введем эйнштейновскую температуру $\theta_E = \hbar\omega_E/k_B$, а также безразмерную переменную $y = \theta_E/T$. Тогда вместо (26.10) получим

$$C_V = \frac{3Nk_B y^2 \exp(y)}{[\exp(y) - 1]^2}. \quad (26.11)$$

При высоких температурах ($y \ll 1$) получаем снова $C_V = 3Nk_B$ (т.е. закон Дюлонга и Пти). Однако при низких температурах ($y \gg 1$) эйнштейновская теплоемкость спадает по экспоненте

$$C_V = Nk_B y^2 \exp(-y), \quad (26.12)$$

что совершенно не согласуется с экспериментальными данными.

Гораздо более удачная модель была предложена в 1912 г. П. Дебаем. В этой модели предполагается, что частота фонона линейно зависит от волнового вектора:

$$\omega(q) = c_s q, \quad (26.13)$$

где c_s – скорость звука. Кроме того, имеется максимальное допустимое волновое число q_D (дебаевское волновое число), которому соответствует максимальная частота колебаний $\omega_D = c_s q_D$. Вычисление q_D формально похоже на вычисление граничного волнового числа Ферми k_F : $3N$ нормальных мод помещаются в объем Ω в обычном пространстве и в сферу в \mathbf{q} -пространстве с радиусом q_D :

$$\frac{3}{(2\pi)^3} \left(\frac{4\pi}{3} q_D^3 \right) \Omega = 3N, \quad (26.14)$$

причем множитель 3 в правой части соответствует трем возможным поляризациям колебаний. Из (26.14) следует, что

$$q_D = \left(6\pi^2 \frac{N}{\Omega} \right)^{1/3}. \quad (26.15)$$

При $N/\Omega = 10^{23} \text{ см}^{-3}$ имеем $q_D \approx 2 \cdot 10^8 \text{ см}^{-1}$, т.е. величину порядка размера зоны Бриллюэна, минимальная длина волны фононов $\lambda_D = 2\pi/q_D$ имеет, соответственно, порядок постоянной решетки, а дебаевская частота при типичной скорости звука $c_s = 5 \cdot 10^5 \text{ см/с}$ равна $\omega_D \approx 10^{14} \text{ с}^{-1}$.

Для плотности состояний имеем:

$$g_{\text{ph}}(\omega) = 3 \frac{4\pi q^2 dq}{(2\pi)^3} = \frac{3\omega^2 d\omega}{2\pi^2 c_s^3}. \quad (26.16)$$

Точнее,

$$g_{\text{ph}}(\omega) = \begin{cases} \xi \omega^2 & (\omega \leq \omega_D) \\ 0 & (\omega > \omega_D) \end{cases}, \quad \xi = \frac{3\omega^2}{2\pi^2 c_s^3}. \quad (26.17)$$

Для теплоемкости C_V имеем

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{3\hbar^2}{2\pi^2 c_s^3 k_B T^2} \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^4 \exp(\hbar\omega/k_B T)}{[\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1]^2} d\omega. \quad (26.18)$$

Введем

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

Тогда

$$\begin{aligned} C_V &= \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^5 \frac{3\hbar^2}{2\pi^2 c_s^3 k_B T^2} \int_0^{x_D} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx = \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \frac{3k_B^4 \theta_D^3}{(2\pi)^2 \hbar^3 c_s^3} \int_0^{x_D} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx = \\ &= 9Nk_B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx. \end{aligned} \quad (26.19)$$

При высоких температурах $x_D \ll 1$, $e^x - 1 \approx x$ и интеграл в (26.19) равен $(1/3)(\theta_D/T)^3$. Тогда, как и следовало ожидать, получим закон Дюлонга и Пти $C_V = 3Nk_B$. При низких температурах $x_D \gg 1$. С учетом того, что

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

получим

$$C_V \approx \frac{12\pi^4 Nk_B}{5} \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3. \quad (26.20)$$

На рис. 26.1 показана зависимость $C_V/(9Nk_B)$ от T/θ_D для широкой области температур. Следует отметить, что для очень многих твердых тел эта зависимость удивительно хорошо (для такой простой модели) описывает экспериментальные данные.

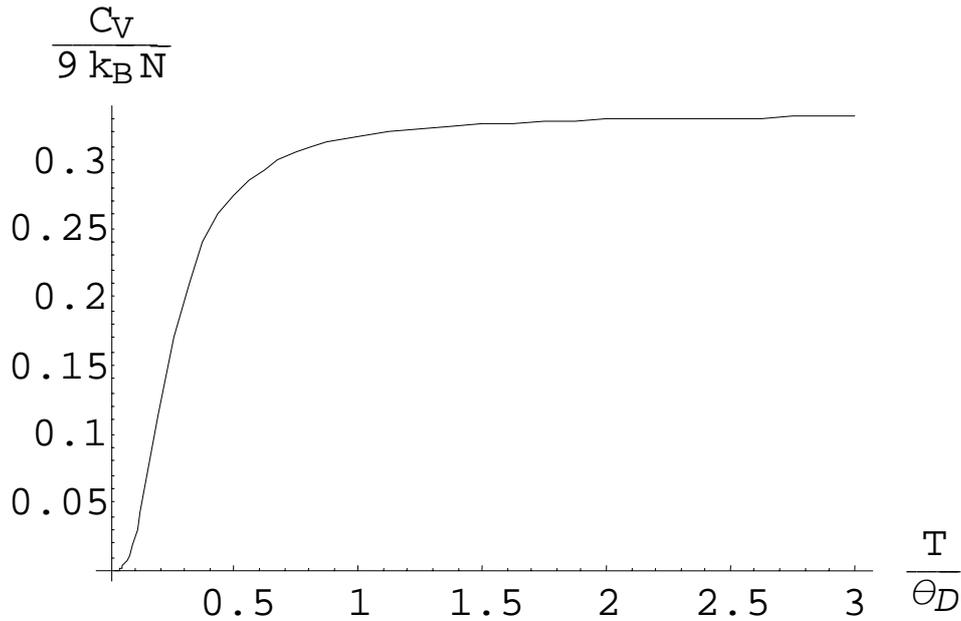


Рис. 26.1. Зависимость дебаевской теплоемкости от температуры

Представляет определенный интерес связь между моделями Эйнштейна и Дебая. Можно в некотором смысле считать, что *эйнштейновская частота* ω_E соответствует неэкранированному взаимодействию между ионами. Если все же ввести экранирование, то формально следует заменить e^2 в формуле (26.8) на e^2/ϵ .

В статическом пределе при малых q диэлектрическая проницаемость дается формулой (25.22) $\epsilon(q) = 1 + \kappa_{FT}^2/q^2$. Подставляя это в выражение для эйнштейновской частоты, получаем при $q \rightarrow 0$ спектр дебаевского типа:

$$u_s = \omega_p / (\sqrt{3}\kappa_{FT}). \quad (26.21)$$

Величина $u_{B-S} = \sqrt{3}u_s$ называется скоростью звука Бома-Стейвера. Имеем:

$$\begin{aligned}
 u_{\text{B-S}} &= \frac{\left(\frac{4\pi N z^2 e^2}{\Omega M}\right)^{1/2}}{\left(\frac{4k_{\text{F}}}{\pi a_{\text{B}}}\right)^{1/2}} = \left(\frac{4\pi^2 N z^2 a_{\text{B}}}{4k_{\text{F}}\Omega M}\right)^{1/2} = \\
 &= \left(\frac{4\pi N z^2 \pi \hbar^2}{4me^2 k_{\text{F}}\Omega M}\right)^{1/2} v_{\text{F}} \sqrt{\frac{m^2}{\hbar^2 k_{\text{F}}^2}} = v_{\text{F}} \sqrt{\frac{zm}{3M}},
 \end{aligned}
 \tag{26.22}$$

где v_{F} – скорость электронов с граничным волновым числом Ферми. Соответствующая аппроксимация дебаевской температуры θ_{D} называется дебаевской температурой в модели желе:

$$\theta_{\text{J}} = \frac{\hbar \omega_{\text{p}}}{k_{\text{B}} \sqrt{3\varepsilon(q_{\text{D}})}}.
 \tag{26.23}$$

Модель желе вполне удовлетворительно описывает экспериментальные значения дебаевской температуры для переходных металлов.

§ 27. Колебания трехмерной решетки

Пусть в элементарной ячейке имеется r атомов. Эти атомы пронумерованы индексом h : $1 \leq h \leq r$. Положение ячейки задается вектором $\boldsymbol{\rho} = \{n_x \mathbf{a}_x, n_y \mathbf{a}_y, n_z \mathbf{a}_z\}$ (это может быть, например, положение ее центра). Здесь n_x, n_y, n_z — целые числа (или нули), $\mathbf{a}_x, \mathbf{a}_y, \mathbf{a}_z$ — базисные векторы решетки. Совокупность величин n_x, n_y, n_z можно рассматривать как компоненты некоего вектора $\mathbf{n} = \{n_x, n_y, n_z\}$. Совокупность значков h и n_x, n_y, n_z обозначим через a : $a = \{h, n_x, n_y, n_z\}$.

Используем граничные условия Борна-Кармана. В качестве основного объема кристалла выбираем куб со стороной L . Вдоль каждой стороны укладывается $N_x = L/a_x, N_y = L/a_y, N_z = L/a_z$ элементарных ячеек. Тогда $0 \leq n_\alpha \leq N_\alpha$. Общее число ячеек $N = N_x N_y N_z$.

Кинетическая энергия решетки имеет вид:

$$K = \frac{1}{2} \sum_a M_a \dot{\mathbf{R}}_a^2,
 \tag{27.1}$$

где \mathbf{R}_a — координаты a -го атома, M_a — его масса.

Потенциальная энергия решетки V может быть представлена в виде разложения в ряд по степеням $\mathbf{u}_a = \mathbf{R}_a - \mathbf{R}_a^{(0)}$ отклонений атомов от их положений равновесия:

$$U(\mathbf{R}) = U(\mathbf{R}^0) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{a, a' \\ \alpha, \alpha'}} D_{aa'}^{\alpha\alpha'} u_{a,\alpha} u_{a',\alpha'} + \dots,
 \tag{27.2}$$

где α — нумерует декартовы координаты, \mathbf{R}, \mathbf{R}^0 — совокупности всех \mathbf{R}_a и $\mathbf{R}_a^{(0)}$.

Минимум $U(\mathbf{R})$ соответствует устойчивому равновесию. Фигурирующая в (27.2) величина $U(\mathbf{R}^0)$ — аддитивная константа. Ее можно исключить из рассмотрения надлежащим выбором начала отсчета энергии. Коэффициенты разложения в правой части (27.2) равны:

$$D_{aa'}^{\alpha\alpha'} = \left. \frac{\partial^2 U}{\partial R_{a\alpha} \partial R_{a'\alpha'}} \right|_{\mathbf{R}=\mathbf{R}^0}. \quad (27.3)$$

Очевидно, что

$$D_{aa'}^{\alpha\alpha'} = D_{a'a}^{\alpha'\alpha}. \quad (27.4)$$

Из условия минимальности потенциальной энергии при $a = a', \alpha = \alpha'$ следует, что

$$D_{aa}^{\alpha\alpha} > 0. \quad (27.5)$$

Кроме того, из эквивалентности элементарных ячеек вытекает, что

$$D_{aa'}^{\alpha\alpha'} = D_{hh'}^{\alpha\alpha'} (\mathbf{n} - \mathbf{n}'). \quad (27.6)$$

Гамильтониан системы в гармоническом приближении имеет вид:

$$H = \frac{1}{2} \sum_a M_a \dot{u}_a^2 + \frac{1}{2} \sum_{a,a'} D_{aa'}^{\alpha\alpha'} (\mathbf{n} - \mathbf{n}') u_{a\alpha} u_{a'\alpha'}. \quad (27.7)$$

Постараемся привести выражение гамильтониан H к диагональному виду, убрав перекрестные члены. Для этого надо ввести нормальные координаты:

$$\mathbf{u}_a = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{q},s} \{ \zeta_h(\mathbf{q},s) \eta(\mathbf{q},s,t) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{p}} \}, \quad (27.8)$$

где s — номер моды, $\zeta_h(\mathbf{q},s)$ — векторы, которые и надо выбрать так, чтобы не было перекрестных членов, η — новые координаты, вообще говоря, комплексные, \mathbf{q} — волновой вектор, $q_x = 2\pi m_x/L$ и т.д., благодаря периодическим граничным условиям.

В силу вещественности смещений \mathbf{u}_a

$$\zeta_h(\mathbf{q},s) \eta(\mathbf{q},s,t) = \zeta_h^*(-\mathbf{q},s) \eta^*(-\mathbf{q},s,t). \quad (27.9)$$

Для кинетической энергии имеем:

$$K = \frac{1}{2N} \sum_{\mathbf{q},\mathbf{q}'} \sum_{s,s'} \sum_h K_{\mathbf{q},\mathbf{q}',s,s',h} \sum_{\mathbf{n}} e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{q}')\cdot\mathbf{p}}, \quad (27.10)$$

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

Используем известное соотношение:

$$\sum_{\mathbf{n}} e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{q}')\cdot\mathbf{p}} = N\delta_{\mathbf{q},-\mathbf{q}'}. \quad (27.11)$$

Тогда

$$T = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} M_h \zeta_{h\alpha}(\mathbf{q}, s) \zeta_{h\alpha}^*(\mathbf{q}, s') \dot{\eta}(\mathbf{q}, s, t) \dot{\eta}^*(\mathbf{q}, s', t), \quad (27.12)$$

т.е в выражении для кинетической энергии осталось выполнить диагонализацию лишь по s и s' .

Далее введем вместо \mathbf{p} и \mathbf{p}' новые координаты \mathbf{p}_1 и \mathbf{p}_2 : $\mathbf{p}_1 = \mathbf{p} - \mathbf{p}'$, $2\mathbf{p}_2 = \mathbf{p} + \mathbf{p}'$ (и, соответственно, $\mathbf{n}_1 = \mathbf{n} - \mathbf{n}'$, $2\mathbf{n}_2 = \mathbf{n} + \mathbf{n}'$). Теперь запишем формулу для потенциальной энергии:

$$U = \frac{1}{2N} \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{q}'} \sum_{s, s'} \sum_{h, h'} \sum_{n, n'} V_{\mathbf{q}, \mathbf{q}', s, s', h, h', n, n'} e^{i(\mathbf{q}\cdot\mathbf{p} + \mathbf{q}'\cdot\mathbf{p}')}, \quad (27.13)$$

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

Далее:

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{n}, \mathbf{n}'} D_{hh'}^{\alpha\alpha'}(\mathbf{n} - \mathbf{n}') e^{i(\mathbf{q}\cdot\mathbf{p} + \mathbf{q}'\cdot\mathbf{p}')} &= \sum_{\mathbf{n}_1} D_{hh'}^{\alpha\alpha'}(\mathbf{n}_1) e^{\frac{i}{2}(\mathbf{q}-\mathbf{q}')\cdot\mathbf{p}_1} \sum_{\mathbf{n}_2} e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{q}')\cdot\mathbf{p}_2} = \\ &= N \sum_{\mathbf{n}_1} D_{hh'}^{\alpha\alpha'}(\mathbf{n}_1) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{p}_1} \delta_{\mathbf{q}, -\mathbf{q}'}, \end{aligned} \quad (27.14)$$

т.к.

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

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

Введем обозначение

$$\sum_{\bar{\mathbf{n}}_1} D_{hh'}^{\alpha\alpha'}(\mathbf{n}_1) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{p}_1} \equiv D_{hh'}^{\alpha\alpha'}(\mathbf{q}), \quad (27.15)$$

где величина в правой части называется *динамической матрицей*. Тогда

$$U = \frac{1}{2} \sum_{s, s'} \sum_{h, h'} \sum_{n, n'} D_{hh'}^{\alpha\alpha'}(\mathbf{q}) \zeta_{h\alpha}(\mathbf{q}, s) \zeta_{h'\alpha'}^*(\mathbf{q}, s') \eta(\mathbf{q}, s, t) \eta^*(\mathbf{q}, s', t), \quad (27.16)$$

т.е члены с различными \mathbf{q} и здесь не перемешиваются. Остается справиться с перемешиванием членов, у которых различны s и s' . Для этого достаточно, чтобы выполнялось соотношение:

$$\sum_h D_{hh'}^{\alpha\alpha'}(\mathbf{q}) \zeta_{h\alpha}(\mathbf{q}, s) = \omega_s^2(\mathbf{q}) M_{h'} \zeta_{h'\alpha'}(\mathbf{q}, s), \quad (27.17)$$

следствием которого является условие ортогональности:

$$\sum_h M_h \zeta_{h\alpha}^*(\mathbf{q}, s) \zeta_{h\alpha}(\mathbf{q}, s') = 0 \text{ при } s \neq s'. \quad (27.18)$$

(Весьма громоздкое доказательство этого см. в [16], Приложение IX.)

Легко убедиться в том, что при выполнении условий (27.17), (27.18) исчезают перекрестные члены из выражений для кинетической и потенциальной энергии.

Из определения динамической матрицы следует, что:

$$D_{hh'}^{\alpha\alpha'}(\mathbf{q}) = [D_{h'h}^{\alpha'\alpha}(-\mathbf{q})]^*. \quad (27.19)$$

Такие же соотношения справедливы и для детерминанта этой матрицы, ее собственных значений и собственных векторов:

$$\omega_s^2(\mathbf{q}) = [\omega_s^2(-\mathbf{q})]^*, \quad \zeta(\mathbf{q}, s) = \zeta^*(-\mathbf{q}, s). \quad (27.20)$$

Потенциальная энергия инвариантна относительно смещений \mathbf{u}_0 решетки как целого. То же относится к производным (никаких сил при таких смещениях не возникает).

$$\left. \frac{\partial U}{\partial u_\alpha(\mathbf{p}, h)} - \frac{\partial U}{\partial u_\alpha(\mathbf{p}, h)} \right|_0 = \sum_{h'=1}^r \sum_{\mathbf{n}'} \frac{\partial^2 U}{\partial u_\alpha(\mathbf{p}, h) \partial u_{\alpha'}(\mathbf{p}', h')} \bigg|_0 u_{0,\alpha} + \dots = 0, \quad (27.21)$$

т.е. (по определению)

$$\sum_{h'=1}^r \sum_{\mathbf{n}'} D_{hh'}^{\alpha\alpha'}(\mathbf{n} - \mathbf{n}') u_{0,\alpha'} = 0. \quad (27.22)$$

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

$$\sum_{h'=1}^r \sum_{\mathbf{n}'} D_{hh'}^{\alpha\alpha'}(\mathbf{n}') = 0 \quad \text{или} \quad \sum_{h'=1}^r D_{hh'}^{\alpha\alpha'}(\mathbf{q}) \bigg|_{\mathbf{q}=0} = 0. \quad (27.23)$$

Если $r=1$, то

$$\sum_{\mathbf{n}'} D_{11}^{\alpha\alpha'}(\mathbf{n}') = 0 \quad \text{или} \quad D_{11}^{\alpha\alpha'}(\mathbf{q}) \bigg|_{\mathbf{q}=0} = 0. \quad (27.24)$$

Теперь нужно вернуться к решению задачи на собственные значения (27.17). Поскольку матрица D эрмитова, то ω_s^2 — вещественные величины и $\omega_s^2 > 0$.

Введем следующее условие нормировки:

$$\sum_{h=1}^r M_h |\zeta_h(\mathbf{q}, s)|^2 = M, \quad M = \sum_{h=1}^r M_h. \quad (27.25)$$

Тогда гамильтониан (27.7) принимает вид:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q},s} M \left\{ |\dot{\eta}(\mathbf{q},s,t)|^2 + \omega_s^2(\mathbf{q}) |\eta(\mathbf{q},s,t)|^2 \right\}. \quad (27.26)$$

Это выражение похоже на энергию системы осцилляторов, но $\eta(\mathbf{q},s,t)$ суть комплексные координаты: $\eta(\mathbf{q},s,t) = \eta^*(-\mathbf{q},s,t)$. Задача теперь состоит в том, чтобы ввести вещественные координаты $x(\mathbf{q},s)$, такие, что

$$\ddot{x}(\mathbf{q},s) + \omega_s^2(\mathbf{q})x(\mathbf{q},s) = 0. \quad (27.27)$$

Положим:

$$\eta(\mathbf{q},s,t) = \frac{1}{2} \left\{ x(\mathbf{q},s) + x(-\mathbf{q},s) + \frac{i}{\omega_s(\mathbf{q})} [\dot{x}(\mathbf{q},s) - \dot{x}(-\mathbf{q},s)] \right\}. \quad (27.28)$$

Тогда

$$\dot{\eta}(\mathbf{q},s,t) = \frac{1}{2} \left\{ \dot{x}(\mathbf{q},s) + \dot{x}(-\mathbf{q},s) - i\omega_s(\mathbf{q})[x(\mathbf{q},s) - x(-\mathbf{q},s)] \right\}. \quad (27.28a)$$

Подставляя (27.28) и (27.29) в (27.26) приводим гамильтониан к виду:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q},s} \left\{ M\dot{x}^2(\mathbf{q},s) + M\omega_s^2(\mathbf{q})x^2(\mathbf{q},s) \right\}. \quad (27.29)$$

Точнее, следует еще ввести «импульсы» $P(\mathbf{q},s) = M\dot{x}(\mathbf{q},s)$. В результате получим:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q},s} \left\{ M\dot{x}^2(\mathbf{q},s) + M\omega_s^2(\mathbf{q})x^2(\mathbf{q},s) \right\}. \quad (27.30)$$

Выражение (27.30) требуемую имеет форму гамильтониана системы не-взаимодействующих гармонических осцилляторов.

Выразим нормальные координаты через смещения. Используем формулы (27.8) и (27.25), а также равенство (27.11). Умножим обе части (27.8) на $e^{-i\mathbf{q}'\cdot\mathbf{p}}\zeta_{h,\alpha}^*(s',\mathbf{q}')M_h$ и просуммируем по \mathbf{n}, h, α . Получим:

$$\begin{aligned} & \sum_{\mathbf{n},h,\alpha} M_h \zeta_{h,\alpha}^*(s',\mathbf{q}') e^{-i\mathbf{q}'\cdot\mathbf{p}} u_{\mathbf{n},h,\alpha} = \\ & = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{q},s} \sum_{\mathbf{n},h,\alpha} M_h \zeta_{h,\alpha}(\mathbf{q},s) \zeta_{h,\alpha}^*(\mathbf{q}',s') e^{i(\mathbf{q}-\mathbf{q}')\cdot\mathbf{p}} \eta(\mathbf{q}',s',t) = \\ & = \sqrt{N} \delta_{s,s'} M \eta(\mathbf{q},s',t). \end{aligned} \quad (27.31)$$

Из (27.31) следует, что

$$\eta(\mathbf{q}, s, t) = \frac{1}{M\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{n}, h, \alpha} M_h u_{\mathbf{n}, h, \alpha} \zeta_{h, \alpha}^*(s, \mathbf{q}) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{p}}. \quad (27.32)$$

Видно, что нормальные координаты включают колебания всех атомов, т.е. описывают коллективные движения частиц системы.

Рассмотрим вопрос о частотах нормальных колебаний решетки и типах колебаний. Вернемся к системе уравнений (27.17):

$$\sum_h D_{hh'}^{\alpha\alpha'}(\mathbf{q}) \zeta_{h\alpha}(\mathbf{q}, s) = \omega_s^2(\mathbf{q}) M_h \zeta_{h'\alpha'}(\mathbf{q}, s). \quad (27.33)$$

Нетривиальные решения системы (27.33) существуют, если её детерминант обращается в нуль:

$$\begin{vmatrix} D_{11}^{xx} - M_1 \omega_s^2 & D_{11}^{xy} & D_{11}^{xz} & D_{12}^{xx} & D_{12}^{xy} & D_{12}^{xz} & \dots & D_{1r}^{xz} \\ D_{11}^{yx} & D_{11}^{yy} - M_1 \omega_s^2 & D_{11}^{yz} & D_{12}^{yx} & D_{12}^{yy} & D_{12}^{yz} & \dots & D_{1r}^{yz} \\ D_{11}^{zx} & D_{11}^{zy} & D_{11}^{zz} - M_1 \omega_s^2 & D_{12}^{zx} & D_{12}^{zy} & D_{12}^{zz} & \dots & D_{1r}^{zz} \\ D_{21}^{xx} & D_{21}^{xy} & D_{21}^{xz} & D_{22}^{xx} - M_2 \omega_s^2 & D_{22}^{xy} & D_{22}^{xz} & \dots & D_{2r}^{xz} \\ D_{21}^{yx} & D_{21}^{yy} & D_{21}^{yz} & D_{22}^{yx} & D_{22}^{yy} - M_2 \omega_s^2 & D_{22}^{yz} & \dots & D_{2r}^{yz} \\ D_{21}^{zx} & D_{21}^{zy} & D_{21}^{zz} & D_{22}^{zx} & D_{22}^{zy} & D_{22}^{zz} - M_2 \omega_s^2 & \dots & D_{2r}^{zz} \\ \dots & \dots \\ D_{r1}^{xx} & D_{r1}^{xy} & D_{r1}^{xz} & D_{r2}^{xx} & D_{r2}^{xy} & D_{r2}^{xz} & \dots & D_{rr}^{xz} - M_r \omega_s^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (27.34)$$

Это уравнение степени $3r$ относительно ω_s^2 . Соответственно имеется $3r$ собственных частот и $3r$ функций $\zeta(\mathbf{q}, s)$, описывающих различные ветви колебаний.

Рассмотрим сначала простую решетку ($s=1, 2, 3$). При $\mathbf{q}=0$:

$$\sum_{\alpha} D_{11}^{\alpha\alpha'}(0) \zeta_{1\alpha}(0, s) = \omega_s^2(0) \zeta_{1\alpha'}(0, s). \quad (27.35)$$

Но в простой решетке согласно (27.24) $D_{11}^{\alpha\alpha'}(0) = 0$. Тогда $\omega_s(0) = 0$. При этом ω_s^2 — это четная функция от \mathbf{q} , т.е. ее разложение в ряд по \mathbf{q} должно начинаться с квадратичных членов:

$$\omega_s^2(\mathbf{q}) = c_{\alpha\beta}(s) q_{\alpha} q_{\beta}. \quad (27.36)$$

В изотропном случае: $\omega_s = c_s q$. Колебания с таким законом дисперсии называются акустическими. В простой решетке имеются лишь колебания этого типа.

При $r > 1$ в сложных решетках также имеются 3 ветви колебаний акустического типа. Чтобы убедиться в этом, рассмотрим систему (27.17) для случая $\mathbf{q} = 0$, предполагая заранее, что $\omega_s(0) = 0$:

$$\sum_{\alpha} \sum_{h=1}^r D_{hh'}^{\alpha\alpha'}(0) \zeta_{h\alpha}(0, s) = 0. \quad (27.37)$$

Из (27.37) следует, что система (27.17) имеет нетривиальные решения. В самом деле, если $\zeta_{h\alpha}$ не зависят от h , т.е. все атомы в ячейке в пределе длинных волн смещаются одинаково, $\zeta_{h\alpha}(0, s) = \zeta_{\alpha}(s)$, то левая часть (27.37) обращается в нуль в силу соотношения (27.23). Итак, имеются 3 ветви акустических колебаний ($s=1, 2, 3$) — две ветви поперечных и одна ветвь продольных колебаний. Но при $r > 1$ выполняется условие $3r \geq 6$ и еще имеется $3r - 3$ колебаний, не имеющих аналога в сплошной среде. Для длинных волн при $s \geq 4$

$$\omega(\mathbf{q}, s) = \omega_0(s) - \sigma_s q^2. \quad (27.38)$$

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

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

$$\sum_{\alpha} \sum_{h=1}^r D_{hh'}^{\alpha\alpha'}(0) \zeta_{h\alpha}(0, s) = M_{h'} \omega_0^2(s) \zeta_{h'\alpha'}(0, s). \quad (27.39)$$

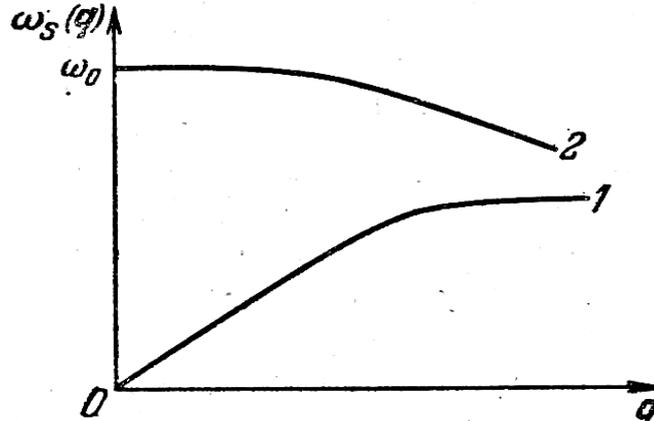


Рис. 27.1. Типичная дисперсия акустических (1) и оптических (2) колебаний^[16]

Просуммируем обе части (27.39) по h' и поменяем в левой части порядок суммирования по h и h' . Получим:

$$\sum_{\alpha} \sum_{h=1}^r \zeta_{h\alpha}(0, s) \underbrace{\sum_{h'=1}^r D_{hh'}^{\alpha\alpha'}(0)}_{=0} = \sum_{h'=1}^r M_{h'} \omega_0^2(s) \zeta_{h'\alpha'}(0, s). \quad (27.40)$$

В силу (27.23) левая часть (27.20) обращается в нуль. Таким образом, имеем:

$$\sum_{h'=1}^r M_{h'} \zeta_{h'\alpha'}(0, s) = 0, \quad (27.41)$$

т.е. центр тяжести элементарной ячейки не смещается при оптических колебаниях.



Рис. 27.2. Смещения соседних атомов при акустических и оптических колебаниях^[16]

Для иллюстрации принципиального различия между акустическими и оптическими колебаниями рассмотрим кристалл, элементарная ячейка которого содержит 2 атома. При длинноволновых акустических колебаниях соседние атомы движутся синфазно, а при оптических колебаниях соседние атомы движутся в противофазе. В ионных и ионно-ковалентных кристаллах при оптических колебаниях изменяется дипольный момент элементарной ячейки. Соответствующие колебательные моды могут возбуждаться электромагнитным излучением инфракрасного диапазона (поэтому эти колебания и называются оптическими). Рассмотрим полученные выше результаты применительно к частному случаю одномерной цепочки из одинаковых атомов. Теперь в уравнениях (27.17) $r=1$, $M_h=M$, $\alpha'=\alpha=x$, т.е. индексы h, h', α, α' можно опустить. Имеем:

$$D(q)\zeta(q, s) = M\omega_s^2(q)\zeta(q, s), \quad (27.42)$$

откуда следует, что

$$\omega_s^2(q) = D(q)/M. \quad (27.43)$$

Видно, что в этом случае имеется лишь один тип нормальных колебаний. Индекс s может быть опущен, $\rho = na$. Имеем

$$D(n-n') = \left. \frac{\partial^2 U}{\partial R_n \partial R_{n'}} \right|_{R=R_0}, \quad (27.44)$$

$$D(q) = \sum_{n_1=-\infty}^{\infty} D(n_1) e^{iqan_1} = D(0) + 2 \sum_{n_1=1}^{\infty} D(n_1) \cos(qan_1). \quad (27.45)$$

Учитывая, что при $q=0$ величина $D(q)$ равна нулю, получим из (27.45):

$$D(0) = -2 \sum_{n_1=1}^{\infty} D(n_1) = 0. \quad (27.46)$$

Согласно (27.5) $D(0) > 0$. Тогда из (27.45) и (27.47) следует:

$$D(q) = -4 \sum_{n_1}^{\infty} D(n_1) \sin^2 \left(\frac{qan_1}{2} \right). \quad (27.47)$$

Вектор ζ может считаться единичным, т.к. согласно (27.25) $\zeta^2 = 1$. Из (27.42) и (27.47) получим:

$$\omega(q) = \frac{2}{M} \sqrt{-\sum_{n_1}^{\infty} D(n_1) \sin^2 \left(\frac{qan_1}{2} \right)}. \quad (27.48)$$

При малых значениях q имеем:

$$\omega(q) \approx q \frac{a}{M} \sqrt{\sum_{n_1=1}^{\infty} D(n_1) n_1^2}. \quad (27.49)$$

Перейдем к квантованию колебаний решетки. Запишем выражение для смещений \mathbf{u}_a в виде:

$$\mathbf{u}_a = \frac{1}{2\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{q}, s} \zeta_h(\mathbf{q}, s) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{p}} \left\{ x(\mathbf{q}, s) + x(\mathbf{q}, s) + i \frac{P(\mathbf{q}, s) - P(-\mathbf{q}, s)}{M\omega_s(\mathbf{q})} \right\}. \quad (27.50)$$

В слагаемых с $-\mathbf{q}$ заменим $-\mathbf{q}$ на \mathbf{q} с учетом того, что согласно (27.20)

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

Тогда

$$\begin{aligned} \mathbf{u}_a = \frac{1}{2\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{q}, s} \left\{ \zeta(\mathbf{q}, s) \left[x(\mathbf{q}, s) + i \frac{P(\mathbf{q}, s)}{M\omega_s(\mathbf{q})} \right] e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{p}} + \right. \\ \left. + \zeta_h^*(\mathbf{q}, s) \left[x(\mathbf{q}, s) - i \frac{P(\mathbf{q}, s)}{M\omega_s(\mathbf{q})} \right] e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{p}} \right\}. \end{aligned} \quad (27.51)$$

Рассмотрим случай $r=1$. Тогда величины $D^{\alpha\alpha'}(\mathbf{q})$ вещественны. В самом деле:

$$D^{\alpha\alpha'}(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{n}_1} D^{\alpha\alpha'}(\mathbf{n}_1) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{p}_1}. \quad (27.52)$$

Но решетка с одним атомом в элементарной ячейке является решеткой Бравэ, где всегда есть центр инверсии. Стало быть, в сумме в правой части слагаемому с любым \mathbf{n}_1 соответствует комплексно сопряженное слагаемое с $(-\mathbf{n}_1)$. Поэтому

$$D^{\alpha\alpha'}(\mathbf{q}) = D^{\alpha\alpha'}(0) + 2 \sum_{\mathbf{n}_1} D^{\alpha\alpha'}(\mathbf{n}_1) \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{p}_1), \quad (27.53)$$

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

Вернемся к выражению для энергии (27.30)

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q},s} \left\{ M^{-1} P^2(\mathbf{q},s) + M \omega_s^2(\mathbf{q}) x^2(\mathbf{q},s) \right\}. \quad (27.54)$$

При квантовом рассмотрении задачи величины $x(\mathbf{q},s)$ и $P(\mathbf{q},s) = i\hbar \partial / \partial x(\mathbf{q},s)$ становятся операторами, которые удовлетворяют соотношению:

$$x(\mathbf{q},s)P(\mathbf{q}',s') - P(\mathbf{q}',s')x(\mathbf{q},s) = i\hbar \delta_{\mathbf{q},\mathbf{q}'} \delta_{s,s'}. \quad (27.55)$$

Уравнение Шрёдингера имеет вид:

$$\sum_{\mathbf{q},s} \left\{ \frac{P^2(\mathbf{q},s)}{2M} + \frac{M \omega_s^2(\mathbf{q})}{2} x^2(\mathbf{q},s) \right\} \Phi = E \Phi. \quad (27.56)$$

Это уравнение описывает совокупность малых колебаний решетки. Число аргументов Φ – это $3rN$ величин $x(\mathbf{q},s)$. Обозначим через f совокупность значений \mathbf{q} и s . Волновая функция представляется в виде произведения:

$$\Phi = \prod_f \varphi(x_f), \quad E = \sum_f E_f. \quad (27.57)$$

Уравнение Шрёдингера для каждого осциллятора имеет вид:

$$\left(\frac{P_f^2}{2M} + \frac{M \omega_f^2 x_f^2}{2} \right) \varphi(x_f) = E_f \varphi(x_f). \quad (27.58)$$

Решение уравнения (27.58) хорошо известно:

$$\varphi_{n_f}(x_f) = \left(\frac{M \omega_f}{\pi \hbar} \right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{2^{n_f} n_f!}} \exp\left(-\frac{M \omega_f}{2\hbar} x_f^2 \right) H_{n_f} \left(x_f \sqrt{\frac{M \omega_f}{\hbar}} \right), \quad (27.59)$$

где $H_n(x)$ — полиномы Чебышева—Эрмита:

$$H_n(x) = (-1)^n e^{x^2} \frac{d^n}{dx^n} e^{-x^2}, \quad \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} H_n^2(x) dx = 2^n n! \sqrt{\pi}. \quad (27.60)$$

Волновые функции (27.59) нормированы на единицу:

$$\int dx |\varphi_n(x)|^2 = 1, \quad (27.61)$$

а собственные значения энергии определяются формулой

$$E_f = \hbar\omega_f(n_f + 1/2), \quad (27.62)$$

где n_f – целые неотрицательные числа.

Опуская индексы f , введем операторы уничтожения и рождения квазичастиц – фононов:

$$b = \left(\frac{M}{2\hbar}\right)^{1/2} \left(\omega^{1/2}x - i\frac{\omega^{-1/2}}{M}P \right), \quad b^+ = \left(\frac{M}{2\hbar}\right)^{1/2} \left(\omega^{1/2}x + i\frac{\omega^{-1/2}}{M}P \right). \quad (27.63)$$

Эти операторы удовлетворяют соотношениям коммутации:

$$[b_{\mathbf{q},s}, b_{\mathbf{q}',s'}^+] = \delta_{\mathbf{q},\mathbf{q}'}\delta_{s,s'}, \quad [b_{\mathbf{q},s}, b_{\mathbf{q}',s'}] = [b_{\mathbf{q},s}^+, b_{\mathbf{q}',s'}^+] = 0. \quad (27.64)$$

Как нетрудно убедиться, действие операторов b и b^+ на волновые функции (27.59) описывается соотношениями

$$b\varphi_n = \sqrt{n}\varphi_{n-1}, \quad b^+\varphi_n = \sqrt{n+1}\varphi_{n+1}. \quad (27.65)$$

Из формул (27.65) следует, что операторы уничтожения b_f и рождения b_f^+ уменьшают или увеличивают, соответственно, число фононов s -й ветви с волновым вектором \mathbf{q} . Величину $\hat{n} \equiv b^+b$ называют оператором числа частиц. В самом деле:

$$\hat{n}\varphi_n = b^+b\varphi_n = n\varphi_n. \quad (27.66)$$

Воспользовавшись формулами (27.8), (27.27), (27.28), (27.32), (27.50), выразим смещения и импульсы через операторы рождения и уничтожения фононов:

$$\mathbf{u}_a = \sqrt{\frac{\hbar}{2MN}} \sum_{\mathbf{q},s} \frac{\zeta_h(\mathbf{q},s)}{\sqrt{\omega_s(\mathbf{q})}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{p}} (b_{\mathbf{q},s} + b_{-\mathbf{q},s}^+), \quad (27.67)$$

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

В свою очередь, воспользовавшись соотношением ортогональности (27.18), можно выразить операторы рождения и уничтожения фононов через смещения и импульсы отдельных атомов. Имеем:

$$b_{\mathbf{q},s} = \sqrt{\frac{\omega_s(\mathbf{q})}{2\hbar MN}} \sum_a \zeta_h^*(\mathbf{q},s) \left[M_h \mathbf{u}_a + \frac{i}{\omega_s(\mathbf{q})} \mathbf{P}_a \right] e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{p}}, \quad (27.68)$$

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

Выразим гамильтониан колебательной системы через операторы рождения и уничтожения фононов:

$$H = \sum_{\mathbf{q},s} (b_{\mathbf{q}s}^+ b_{\mathbf{q}s} + 1/2) \hbar \omega_s(\mathbf{q}) \quad (27.69)$$

или

$$H = \sum_{\mathbf{q},s} (\hat{n}_{\mathbf{q}s} + 1/2) \hbar \omega_s(\mathbf{q}). \quad (27.70)$$

Напомним, что с усреднения именно этого выражения мы начали рассмотрение теплоемкости решетки в § 26.

§ 28. Формула Лиддена-Сакса-Теллера

В длинноволновой оптической моде ($\mathbf{q} \approx 0$) ионы с противоположным знаком заряда в каждой элементарной ячейке смещаются в противоположные стороны, что приводит к появлению плотности поляризации $\mathbf{P} \neq 0$. С ней связано макроскопическое электрическое поле \mathbf{F} и индукция \mathbf{D} :

$$\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P}, \quad \mathbf{D} = \varepsilon\mathbf{F}. \quad (28.1)$$

В отсутствие свободных зарядов $\nabla \cdot \mathbf{D} = 0$. Поле \mathbf{F} можно представить в виде градиента некоторого потенциала φ . Поэтому $\nabla \times \mathbf{F} = \nabla \times (-\nabla \varphi) = 0$. В кубических кристаллах тензор диэлектрической проницаемости ε сводится к скаляру. При этом, очевидно, $\mathbf{D} \parallel \mathbf{F} \parallel \mathbf{P}$. Если зависимость этих величин от пространственных координат имеет вид:

$$\begin{Bmatrix} \mathbf{D} \\ \mathbf{F} \\ \mathbf{P} \end{Bmatrix} = \text{Re} \begin{Bmatrix} \mathbf{D}_0 \\ \mathbf{F}_0 \\ \mathbf{P}_0 \end{Bmatrix} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}, \quad (28.2)$$

то условие с дивергенцией сводится к $\mathbf{q} \cdot \mathbf{D} = 0$, откуда следует, что либо $\mathbf{D} = 0$, либо $\mathbf{D}, \mathbf{F}, \mathbf{P} \perp \mathbf{q}$. Условие с ротором сводится к $\mathbf{q} \times \mathbf{F} = 0$, откуда следует, что либо $\mathbf{F} = 0$, либо $\mathbf{D}, \mathbf{F}, \mathbf{P} \parallel \mathbf{q}$.

В продольной оптической моде $\mathbf{P} \parallel \mathbf{q}$ ($\mathbf{P} \neq 0$). Поэтому

$$\mathbf{D} = 0, \quad \mathbf{F} = -4\pi\mathbf{P}, \quad (28.3)$$

т.е. $\varepsilon = 0$. Несколько позже мы выведем выражение для $\varepsilon(\omega)$, такое что $\varepsilon(\omega_l) = 0$, где ω_l — частота продольных оптических колебаний.

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

$$\mathbf{F} = 0, \quad (\varepsilon = \infty). \quad (28.4)$$

В дальнейшем будет показано, что $\varepsilon(\omega_i) = \infty$, где ω_i — частота поперечных оптических колебаний.

Теперь перейдем к теории Хуан Куня. Для оптических колебаний с $\mathbf{q}=0$ введем координату

$$\mathbf{w} = (M_r n)^{1/2} (\mathbf{u}_+ - \mathbf{u}_-), \quad (28.5)$$

где $\mathbf{u}_+ - \mathbf{u}_-$ — относительное смещение подрешеток положительных и отрицательных ионов, $M_r = M_+ M_- / (M_+ + M_-)$ — их приведенная масса, 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 w^2, F^2 и $\mathbf{w} \cdot \mathbf{F}$ где \mathbf{F} — макроскопическое внутреннее поле. Рассматривается общий случай, когда ионы могут обладать индуцированной поляризацией (так называемые «нежесткие» ионы).

Для плотности лагранжиана имеем:

$$L = \frac{1}{2} \dot{w}^2 - \left(\frac{1}{2} \gamma_{11} w^2 - \gamma_{12} \mathbf{w} \cdot \mathbf{F} - \frac{1}{2} \gamma_{22} F^2 \right), \quad (28.6)$$

где $\gamma_{11}, \gamma_{12}, \gamma_{22}$ — константы, смысл которых будет выяснен ниже.

Уравнение Лагранжа

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{\mathbf{w}}} - \frac{\partial L}{\partial \mathbf{w}} = 0 \quad (28.7)$$

принимает вид:

$$\ddot{\mathbf{w}} + \gamma_{11} \mathbf{w} - \gamma_{12} \mathbf{F} = 0. \quad (28.8)$$

Плотность импульса, соответствующего координате \mathbf{w} , равна

$$\mathbf{\Pi} = \frac{\partial L}{\partial \dot{\mathbf{w}}} = \dot{\mathbf{w}}, \quad (28.9)$$

а плотность гамильтониана H равна:

$$H = \frac{1}{2} \mathbf{\Pi}^2 + \frac{1}{2} \gamma_{11} w^2 - \gamma_{12} \mathbf{w} \cdot \mathbf{F} - \frac{1}{2} \gamma_{22} F^2. \quad (28.10)$$

Для поляризации имеем по определению:

$$\mathbf{P} = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{F}} = \gamma_{12} \mathbf{w} + \gamma_{22} \mathbf{F}. \quad (28.11)$$

При поперечных оптических колебаниях отсутствует деполяризующее поле \mathbf{F} . Тогда уравнение Лагранжа (28.8) сводится к следующему:

$$\ddot{\mathbf{w}}_l + \gamma_{11} \mathbf{w}_l = 0, \quad (28.12)$$

т.е.

$$\gamma_{11} = \omega_l^2. \quad (28.13)$$

В статическом случае $\ddot{\mathbf{w}} = 0$. Наложение внешнего поля приводит к смещению $\mathbf{w} = (\gamma_{12}/\gamma_{11})\mathbf{F}$. Подставим это в формулу для поляризации (28.11). Имеем:

$$\mathbf{P} = \left(\frac{\gamma_{12}^2}{\gamma_{11}} + \gamma_{22} \right) \mathbf{F} = \frac{\varepsilon_0 - 1}{4\pi} \mathbf{F}, \quad (28.14)$$

где ε_0 – статическая диэлектрическая проницаемость.

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

$$\mathbf{P} = \gamma_{22} \mathbf{F} = \frac{\varepsilon_\infty - 1}{4\pi} \mathbf{F}, \quad (28.15)$$

где ε_∞ определяется «быстрой» электронной поляризуемостью.

Отсюда следует, что

$$\gamma_{22} = \frac{\varepsilon_\infty - 1}{4\pi}, \quad \gamma_{12} = \left(\frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{4\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \omega_l, \quad (28.16)$$

поскольку

$$\frac{\gamma_{12}^2}{\gamma_{11}} + \gamma_{22} = \frac{\varepsilon_0 - 1}{4\pi}, \quad \gamma_{12}^2 = \gamma_{11} \left[\left(\frac{\varepsilon_0 - 1}{4\pi} \right) - \left(\frac{\varepsilon_\infty - 1}{4\pi} \right) \right], \quad \gamma_{12}^2 = \omega_l^2 \left[\frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{4\pi} \right]. \quad (28.16a)$$

Для продольных длинноволновых колебаний в отсутствие внешнего поля $\mathbf{D} = \mathbf{F} + 4\pi\mathbf{P}$. Тогда из (28.11) получим:

$$\mathbf{F} + 4\pi\mathbf{P} = (1 + 4\pi\gamma_{22})\mathbf{F} + 4\pi\gamma_{12}\mathbf{w}_l = 0. \quad (28.17)$$

Исключая поле \mathbf{F} с помощью (28.17) запишем уравнение движения (28.8) в виде:

$$\ddot{\mathbf{w}}_l + \gamma_{11}\mathbf{w}_l + \frac{4\pi\gamma_{12}^2}{1 + 4\pi\gamma_{22}}\mathbf{w}_l = 0. \quad (28.18)$$

Согласно (28.18) получаем для частоты продольных оптических колебаний:

$$\omega_l^2 = \gamma_{11} + \frac{4\pi \gamma_{12}^2}{1 + 4\pi\gamma_{22}} = \omega_t^2 \left[1 + \frac{4\pi(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)}{4\pi\varepsilon_\infty} \right] = \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\infty} \omega_t^2, \quad (28.19)$$

т.е.

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

Это и есть соотношение Лиддена-Сакса-Теллера.

Фигурирующие в правой части (28.19) статическая и высокочастотная диэлектрические проницаемости удовлетворяют неравенству $\varepsilon_0 > \varepsilon_\infty$, т.к. статическая диэлектрическая проницаемость ε_0 включает вклады «быстрой» (электронной) и «медленной» (решеточной) подсистем, а высокочастотная диэлектрическая проницаемость ε_∞ включает вклад лишь «быстрой» подсистемы. Поэтому, согласно (28.19) $\omega_l > \omega_t$.

Выведем выражение для дисперсии диэлектрической проницаемости.

Имеем:

$$\mathbf{D} = \varepsilon \mathbf{F} = \mathbf{F} + 4\pi \mathbf{P} = \mathbf{F} + 4\pi(\gamma_{12} \mathbf{w} + \gamma_{22} \mathbf{F}). \quad (28.20)$$

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 (28.8), получим

$$\mathbf{w}(\omega) = \frac{\gamma_{12}}{\omega_t^2 - \omega^2} \mathbf{F}(\omega). \quad (28.21)$$

Далее имеем

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

но $\varepsilon_0 = \varepsilon_\infty \omega_l^2 / \omega_t^2$, поэтому

$$\begin{aligned} \varepsilon(\omega) &= \varepsilon_\infty + \frac{\omega_t^2}{\omega_t^2 - \omega^2} \varepsilon_\infty \left(\frac{\omega_l^2}{\omega_t^2} - 1 \right); \\ \varepsilon(\omega) &= \varepsilon_\infty \left(1 + \frac{\omega_l^2 - \omega_t^2}{\omega_t^2 - \omega^2} \right) = \varepsilon_\infty \frac{\omega_l^2 - \omega^2}{\omega_t^2 - \omega^2}. \end{aligned}$$

Итак:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty \frac{\omega_l^2 - \omega^2}{\omega_t^2 - \omega^2}. \quad (28.22)$$

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

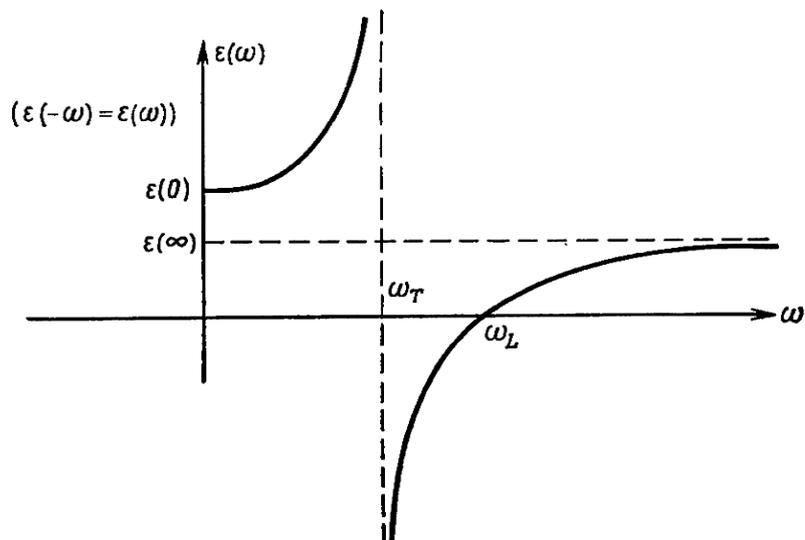


Рис. 28.1. Дисперсия диэлектрической проницаемости в ионном кристалле с двумя атомами в элементарной ячейке^[1]

Если диэлектрическая проницаемость ϵ вещественна, то коэффициент отражения света от кристалла

$$r = \left(\frac{\sqrt{\epsilon} - 1}{\sqrt{\epsilon} + 1} \right)^2. \quad (28.23)$$

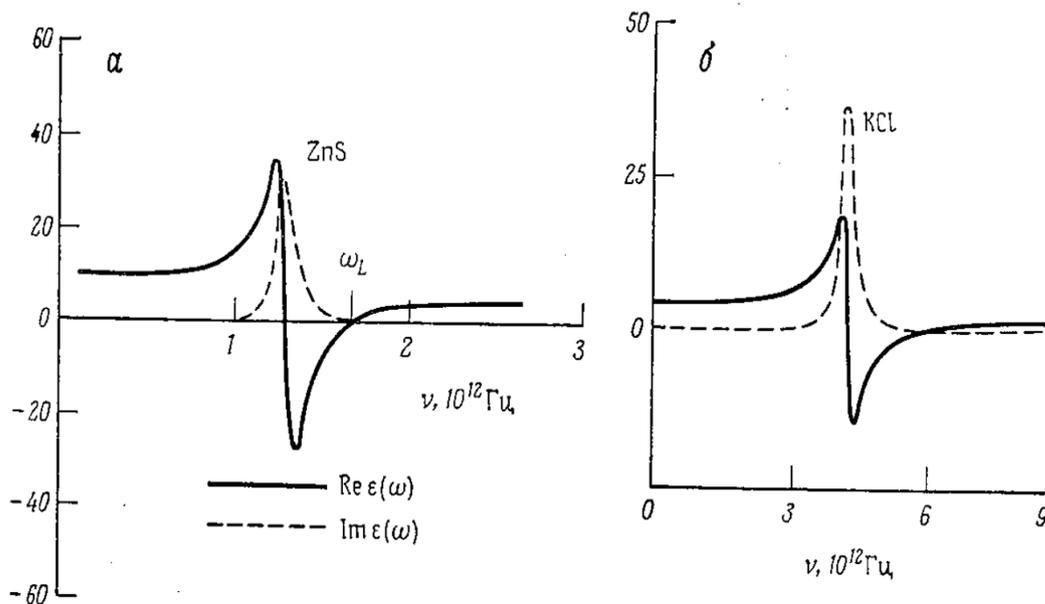


Рис. 28.2. Дисперсия действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости для ZnS (а) и KCl (б)^[1]

При $\varepsilon \rightarrow \infty$ $r \rightarrow 1$. Таким образом, при $\omega = \omega_l$ излучение полностью отражается. 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 $\omega \approx \omega_l$. Это так называемые остаточные лучи (Reststrahlen).

Таблица 28.1

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

Кристалл	ε_0	ε_∞	$\hbar\omega_l$, эВ	Кристалл	ε_0	ε_∞	$\hbar\omega_l$, 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

§ 29. Взаимодействие оптических фононов с фотонами

Рассмотрим совместное решение уравнений Максвелла с уравнениями колебаний решетки:

$$\begin{aligned} \nabla \times \mathbf{H} &= \frac{1}{c}(\dot{\mathbf{F}} + 4\pi\dot{\mathbf{P}}), & \nabla \times \mathbf{F} &= -\frac{1}{c}\dot{\mathbf{H}}, \\ \nabla \cdot \mathbf{H} &= 0, & \nabla \cdot (\mathbf{F} + 4\pi\mathbf{P}) &= 0, \\ \ddot{\mathbf{w}} + \gamma_{11}\mathbf{w} - \gamma_{12}\mathbf{F} &= 0, & \mathbf{P} &= \gamma_{12}\mathbf{w} + \gamma_{22}\mathbf{F}. \end{aligned} \quad (29.1)$$

Ищем решения, соответствующие поперечным колебаниям, $\mathbf{F} \perp \mathbf{q}$, считая, что характер электростатического поля такой же, как в свободном пространстве:

$$\left. \begin{array}{l} F_x \\ w_x \\ P_x \\ H_y \end{array} \right\} = \left. \begin{array}{l} F_x(0) \\ w_x(0) \\ P_x(0) \\ H_y(0) \end{array} \right\} e^{i(\omega t - qz)}. \quad (29.2)$$

Подставим (29.2) в (29.1), имея в виду, что

$$(\mathbf{A} \times \mathbf{B})_x = A_y B_z - A_z B_y, (\mathbf{A} \times \mathbf{B})_y = A_z B_x - A_x B_z, (\mathbf{A} \times \mathbf{B})_z = A_x B_y - A_y B_x.$$

Получим:

$$\begin{aligned} -(-iq)H_y &= \frac{i\omega}{c}(F_x + 4\pi P_x), \quad -iqF_x = -\frac{i\omega}{c}H_y; \\ (-\omega^2 + \gamma_{11})W_x &= \gamma_{12}F_x, \quad P_x = \gamma_{12}W_x + \gamma_{22}F_x. \end{aligned} \quad (29.3)$$

Пронумеруем переменные следующим образом:

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

Решение системы (29.3) существует, если ее детерминант равен нулю:

$$\begin{vmatrix} \frac{\omega}{c} & \frac{4\pi\omega}{c} & -q & 0 \\ q & 0 & -\frac{\omega}{c} & 0 \\ \gamma_{12} & 0 & 0 & \omega^2 - \gamma_{11} \\ \gamma_{22} & -1 & 0 & \gamma_{12} \end{vmatrix} = 0. \quad (29.4)$$

Раскрываем детерминант:

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

или

$$\left(\frac{\omega}{c}\right)^2 (\omega^2 - \gamma_{11}) - 4\pi \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 [\gamma_{12}^2 - \gamma_{22}(\omega^2 - \gamma_{11})] - k^2 (\omega^2 - \gamma_{11}) = 0. \quad (29.5)$$

Умножая обе части (29.5) на c^2 , получим

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

или

$$\varepsilon_\infty \omega^4 - [\omega_t^2 \varepsilon_\infty + \omega_t^2 (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) + c^2 q^2] \omega^2 + \omega_t^2 c^2 q^2 = 0. \quad (29.6)$$

Решая (29.6), получим:

$$\omega_\pm^2 = \frac{1}{2\varepsilon_\infty} (\omega_t^2 \varepsilon_0 + c^2 q^2) \pm \sqrt{\frac{1}{4\varepsilon_\infty^2} (\omega_t^2 \varepsilon_0 + c^2 q^2)^2 - \frac{\omega_t^2 q^2 c^2}{\varepsilon_\infty}}. \quad (29.7)$$

При $q \rightarrow 0$ имеем:

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

Итак, при малых q

$$\omega_+^2 = \omega_l^2, \quad \omega_-^2 = c^2 q^2 / \varepsilon_0. \quad (29.8)$$

При $q \rightarrow \infty$

$$\omega_+^2 = c^2 q^2 / \varepsilon_\infty, \quad \omega_-^2 = \omega_t^2. \quad (29.9)$$

Дисперсионные зависимости, соответствующие (29.7), схематически изображены на рис. 29.1. По существу, на этом рисунке показана дисперсия новых квазичастиц, построенных из фотонов и поперечных оптических фононов. Такие составные квазичастицы называются поляритонами. В данном случае мы имеем дело с фотон-фотонными поляритонами. Существует множество типов поляритонов – экситон-фотонные, плазмон-фотонные и т.д.

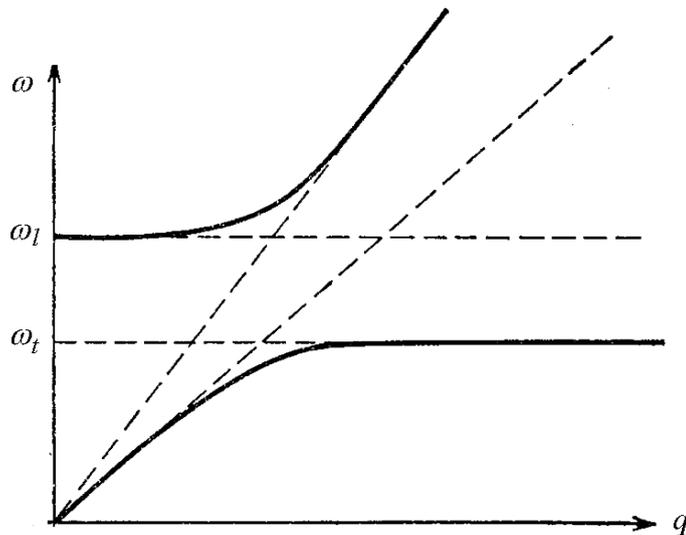


Рис. 29.1. Дисперсия двух ветвей спектра фотон-фотонных поляритонов

Вернемся к закону дисперсии, показанному на рис. 29.1. Согласно (29.8) нижняя поляритонная ветвь при малых значениях волнового вектора q совпадает с законом дисперсии низкочастотных фотонов $\omega_- = cq / \sqrt{\varepsilon_0}$, а при больших q ω_- приближается к частоте поперечных оптических фононов. Частота верхней ветви при малых q совпадает с частотой продольных фононов $\omega_+ = \omega_l$, а при больших q верхняя ветвь совпадает с законом дисперсии фотонов $\omega_+ = cq / \sqrt{\varepsilon_\infty}$. При значениях

частоты $\omega_l < \omega < \omega_l$ поперечные волны в среде распространяться не могут.

§ 30. Рассеяние нейтронов

Наиболее распространенным методом получения информации о колебательных спектрах кристаллов является неупругое рассеяние тепловых нейтронов, которые могут быть получены при замедлении нейтронов с энергией около 2 МэВ, возникших при расщеплении тяжелых ядер. Энергии медленных (тепловых) нейтронов сопоставимы с температурой порядка комнатной. Поскольку дебройлевская длина волны таких нейтронов оказывается порядка 1 \AA , они должны испытывать дифракцию на кристаллической решетке.

В приведенных ниже формулах величины со штрихом и без штриха относятся к состояниям системы до и после рассеяния нейтрона. Закон сохранения энергии при рассеянии нейтронов с импульсом \mathbf{p} и энергией E имеет вид:

$$E' - E = - \sum_{\mathbf{q},s} \hbar \omega_{\mathbf{q},s} \Delta n_{\mathbf{q},s}, \quad \Delta n_{\mathbf{q},s} = n'_{\mathbf{q},s} - n_{\mathbf{q},s}, \quad (30.1)$$

т.е. суммарное изменение энергии нейтрона и рассеивающей среды должно быть равно нулю. Закон сохранения квазиимпульса выглядит следующим образом:

$$\mathbf{p}' - \mathbf{p} = - \sum_{\mathbf{q},s} \hbar \mathbf{q} \Delta n_{\mathbf{q},s} + \hbar \mathbf{g}, \quad (30.2)$$

где \mathbf{g} — вектор обратной решетки.

При бесфононном рассеянии, записывая импульс падающего нейтрона в виде $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$, а импульс рассеянного нейтрона $\mathbf{p}' = \hbar \mathbf{k}'$, получим $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{g}$, что совпадает с условием Лауэ.

Упруго рассеянные нейтроны могут быть обнаружены лишь в направлениях, удовлетворяющих условиям Брэгга. Информация о кристаллической решетке оказывается, в принципе, той же, что может быть получена при рентгеновском рассеянии.

Рассмотрим далее однофононное рассеяние. В случае поглощения фонона имеем:

$$E' = E + \hbar \omega_s(\mathbf{q}), \quad \mathbf{p}' = \mathbf{p} + \hbar \mathbf{q} + \hbar \mathbf{g}. \quad (30.3)$$

В случае испускания фонона:

$$E' = E - \hbar \omega_s(\mathbf{q}), \quad \mathbf{p}' = \mathbf{p} - \hbar \mathbf{q} + \hbar \mathbf{g}. \quad (30.4)$$

Частоты колебаний являются периодическими функциями в обратной решетке:

$$\omega_s(\mathbf{q} \pm \mathbf{g}) = \omega_s(\mathbf{q}). \quad (30.5)$$

Два закона сохранения для энергии и импульса можно объединить в одном уравнении:

$$\frac{p'^2}{2M_n} = \frac{p^2}{2M_n} + \hbar\omega_s\left(\frac{\mathbf{p}-\mathbf{p}'}{\hbar}\right) - \text{поглощение фонона}, \quad (30.6a)$$

$$\frac{p'^2}{2M_n} = \frac{p^2}{2M_n} - \hbar\omega_s\left(\frac{\mathbf{p}-\mathbf{p}'}{\hbar}\right) - \text{испускание фонона}. \quad (30.6b)$$

Обычно в эксперименте заданы величины E и \mathbf{p} . Если считать закон дисперсии известным, то остаются три неизвестные величины: компоненты импульса рассеянного нейтрона \mathbf{p}' . Они связаны одним уравнением. Если решение этого уравнения существует, то им определяется поверхность (или несколько поверхностей в \mathbf{p}' -пространстве). Если направление \mathbf{p}' задано, то решение определяет одну точку (или несколько точек) на поверхностях, т.е. рассеянные в однофононных процессах нейтроны можно обнаружить лишь при дискретном наборе значений \mathbf{p}' или E' . Зная энергию и направление, в котором вылетают рассеянные нейтроны, можно найти $\mathbf{p}-\mathbf{p}'$ и $E-E'$, т.е. найти одну точку в законе дисперсии $\omega_s(\mathbf{q})$. Варьируя энергию падающих частиц, ориентацию кристалла и направление детектирования, можно, в принципе, восстановить весь фононный спектр.

При рассмотрении двухфононного рассеяния мы ограничимся для простоты лишь случаем поглощения двух фононов:

$$E' = E + \hbar\omega_s(\mathbf{q}) + \hbar\omega_{s'}(\mathbf{q}'), \quad \mathbf{p}' = \mathbf{p} + \hbar\mathbf{q} + \hbar\mathbf{q}' + \hbar\mathbf{g}. \quad (30.7)$$

Тогда

$$\frac{p'^2}{2M_n} = \frac{p^2}{2M_n} + \hbar\omega_s(\mathbf{q}) + \hbar\omega_{s'}\left(\frac{\mathbf{p}-\mathbf{p}'}{\hbar} - \mathbf{q}\right). \quad (30.8)$$

По сравнению с аналогичным уравнением для однофононного случая появляется лишний параметр (\mathbf{q}), который может меняться непрерывно в пределах зоны Бриллюэна. Поэтому рассеянные нейтроны обладают непрерывным спектром энергий.

На рис. 30.1 показана зависимость количества рассеянных в заданном направлении нейтронов от изменения их энергии. Сплошная плавная линия соответствует фону, возникающему из-за процессов с участием двух и более фононов. Вертикальные линии соответствуют пикам, обусловленным однофононным рассеянием. Ширины пиков (штриховые линии) обусловлены конечностью времен жизни фононов.

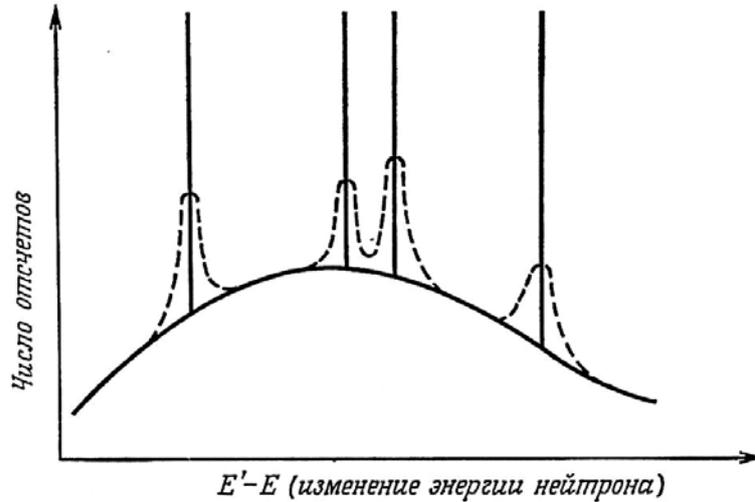


Рис. 30.1. Зависимость числа рассеянных в фиксированном направлении нейтронов от переданной при рассеянии энергии^[1]

Рассмотрим далее квантовую теорию рассеяния нейтронов. В качестве гамильтониана взаимодействия используем т.н. псевдопотенциал Ферми:

$$V_I(\mathbf{R}) = \frac{\hbar^2}{2M_n} \sum_j 4\pi v_j \delta(\mathbf{R} - \mathbf{R}_j), \quad (30.9)$$

где \mathbf{R} — координата нейтрона, \mathbf{R}_j — координаты атомов. Полное сечение рассеяния (на один атом в борновском приближении) равно $4\pi v^2$. Псевдопотенциал Ферми описывает рассеяние нейтронов атомными ядрами.

Существует и другой механизм, ответственный за рассеяние нейтронов. Этот механизм связан с флуктуациями спиновой плотности (ФСП) электронов и наличием у нейтронов магнитного момента. Эффективность этого механизма связана с электрической нейтральностью ФСП, которые в отличие от обычных флуктуаций плотности заряда не экранируются. С механизмом ФСП связан ряд и ряд оптических эффектов, в т.ч. рассеяние света с переворотом спина электрона, а также оптический эффект Фарадея в полупроводниках.

Матричный элемент рассеяния нейтронов из состояния \mathbf{k} в состояние \mathbf{k}' равен:

$$V_I(\mathbf{q}) \equiv \langle \mathbf{k}' | V_I | \mathbf{k} \rangle = \frac{1}{\Omega} \int d\mathbf{R} e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{R}} V_I(\mathbf{R}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} = \frac{2\pi\hbar^2}{M_n \Omega} \sum_j v_j e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_j}, \quad (30.10)$$

где $\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$, Ω — объем кристалла.

Вероятность перехода, в результате которого рассеивающей системе (кристаллической решетке) передается от нейтрона импульс $\hbar\mathbf{q}$ и энергия $\hbar\omega = E - E'$, а система переводится из начального состояния $|0\rangle$,

с равными нулю числами заполнения фононов, в конечное состояние $|s\rangle$ с одним или несколькими фононами, равна:

$$W(\mathbf{q}, \omega) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_s \left| \langle 0 | V_I(\mathbf{q}) | s \rangle \right|^2 \delta[\hbar\omega - (E_s - E_0)]. \quad (30.11)$$

Здесь учитывается тот факт, что в отсутствие взаимодействия (30.9) волновая функция системы «кристалл+нейтрон» равна произведению волновых функций кристалла и нейтрона.

Если учесть распределение решетки по начальным состояниям s' :

$$\rho_{s'} = \exp(-\beta E_{s'}) / \sum_n \exp(-\beta E_n), \quad \beta = 1/k_B T, \quad (30.12)$$

то вместо (30.11) получим:

$$W(\mathbf{q}, \omega) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{s, s'} \rho_{s'} \left| \langle s | V_I(\mathbf{q}) | s' \rangle \right|^2 \delta[\hbar\omega - (E_s - E_{s'})]. \quad (30.13)$$

Для расчета дифференциального сечения нужно вычислить скорость переходов в интервал конечных состояний $d\mathbf{k}'$:

$$W' = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} W(\mathbf{q}, \omega) d\mathbf{k}'. \quad (30.14)$$

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

$$d(\hbar\omega) = \frac{\hbar^2}{M_n} k' dk', \quad \text{т.е.} \quad k' dk' = \frac{M_n}{\hbar} d\omega. \quad (30.15)$$

Тогда имеем

$$W' = \frac{W(\mathbf{q}, \omega) k' M_n}{(2\pi)^3 \hbar} \Omega d\omega d\gamma. \quad (30.16)$$

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

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \omega \partial \gamma} = \Omega^2 \frac{M_n^2}{(2\pi)^3} \frac{|\mathbf{k}'|}{|\mathbf{k}|} \frac{1}{\hbar^3} \sum_{s, s'} \rho_{s'} \left| \langle s | V_I(\mathbf{q}) | s' \rangle \right|^2 \delta(\hbar\omega - (E_s - E_{s'})). \quad (30.17)$$

При когерентном рассеянии все $\nu_j = \nu$. Тогда

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \omega \partial \gamma} = \nu \frac{|\mathbf{k}'|}{|\mathbf{k}|} F(\mathbf{q}, \omega), \quad (30.18)$$

где $F(\mathbf{q}, \omega)$ называется *динамическим форм-фактором системы*. Из (30.10), (30.11), (30.17) и (30.18) получим:

$$F(\mathbf{q}, \omega) = \frac{M_n^2}{(2\pi)^2 \hbar^3} \frac{(2\pi)^2 \hbar^4}{M_n^2 \underbrace{\hbar}_{\text{из } \delta \text{ функции}}} \frac{\Omega^2}{\Omega^2} \sum_{s,s'} \rho_{s'} |\langle s | \sum_j e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_j} | s' \rangle|^2 \delta(\omega - \omega_{ss'}), \quad (30.19)$$

где $\hbar\omega_{ss'} = E_s - E_{s'}$. После выполнения элементарных операций получим:

$$F(\mathbf{q}, \omega) = \sum_{s,s'} \rho_{s'} |\langle s | \sum_j e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_j} | s' \rangle|^2 \delta(\omega - \omega_{ss'}). \quad (30.20)$$

Используем следующие соотношения и тождества:

$$\delta(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{ixt}, \quad (30.21)$$

$$\langle s | e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}} | s' \rangle^* = \langle s' | e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}} | s \rangle.$$

С помощью (30.21) получим из (30.19):

$$F(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i(\omega - \omega_{ss'})t} \sum_{s,s',j,k} \rho_{ss'} \langle s' | e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_j} | s \rangle \langle s | e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_k} | s' \rangle. \quad (30.22)$$

Введем оператор плотности атомов решетки:

$$n(\mathbf{R}) = \sum_j \delta(\mathbf{R} - \mathbf{R}_j), \quad n(\mathbf{q}) = \sum_j \int d\mathbf{R} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}} \delta(\mathbf{R} - \mathbf{R}_j) = \sum_j e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_j}. \quad (30.23)$$

Используя (30.23), получим из (30.22):

$$F(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt \sum_{s,s'} e^{i\omega t} \langle s' | e^{\frac{iE_s t}{\hbar}} n(\mathbf{q}) e^{-\frac{iE_{s'} t}{\hbar}} | s \rangle \langle s | n(-\mathbf{q}) | s' \rangle. \quad (30.24)$$

Введем зависящие от времени *гайзенберговские операторы*:

$$0(t) = \exp(i\hat{H}t/\hbar) 0 \exp(-i\hat{H}t/\hbar). \quad (30.25)$$

Учтем также, что если $|s\rangle$ и $|s'\rangle$ являются собственными функциями гамильтониана H , то

$$\langle s' | e^{\frac{iE_s t}{\hbar}} n(\mathbf{q}) e^{-\frac{iE_{s'} t}{\hbar}} | s \rangle = \langle s' | e^{\frac{iHt}{\hbar}} n(\mathbf{q}) e^{-\frac{iHt}{\hbar}} | s \rangle = \langle s' | n(\mathbf{q}, t) | s \rangle, \quad (30.26)$$

$$\sum_s |s\rangle \langle s| = 1, \quad (30.27)$$

$$\sum_{s'} \rho_{s'} 0_{s's'} \equiv \langle 0 \rangle, \quad (30.28)$$

где $\langle 0 \rangle$ обозначает среднее значение оператора 0 .

С помощью (30.25)-(30.28) преобразуем (30.24) к виду:

$$F(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \langle n(\mathbf{q}, t) n(-\mathbf{q}, t) \rangle. \quad (30.29)$$

Величина в правой части (30.29) является коррелятором «плотность-плотность». Чтобы убедиться в этом, покажем, что выражение (30.29) может быть представлено в виде:

$$F(\mathbf{q}, \omega) = \frac{N}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \int d\mathbf{R} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}} P(\mathbf{R}, t). \quad (30.30)$$

где

$$P(\mathbf{R}, t) = \frac{1}{N} \int d\mathbf{R}' \langle n(\mathbf{R} + \mathbf{R}', t) n(\mathbf{R}', 0) \rangle. \quad (30.31)$$

Поскольку

$$n(\mathbf{q}, t) = \int d\mathbf{R}' e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}'} n(\mathbf{R}', t), \quad n(-\mathbf{q}, t) = \int d\mathbf{R}'' e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}''} n(\mathbf{R}'', 0), \quad (30.32)$$

то

$$n(\mathbf{q}, t) n(-\mathbf{q}, 0) = \iint d\mathbf{R}' d\mathbf{R}'' e^{-i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{R}' - \mathbf{R}'')} n(\mathbf{R}', t) n(\mathbf{R}'', 0). \quad (30.33)$$

При вычислении интеграла в правой части (30.33) введем $\mathbf{R} = \mathbf{R}' - \mathbf{R}''$, перейдем к новым переменным \mathbf{R} и \mathbf{R}'' и переобозначим переменную интегрирования \mathbf{R}'' в \mathbf{R}' . В результате получим

$$n(\mathbf{q}, t) n(-\mathbf{q}, 0) = \int d\mathbf{R} d\mathbf{R}' e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}} n(\mathbf{R} + \mathbf{R}', t) n(\mathbf{R}', 0), \quad (30.34)$$

что доказывает соотношения (30.30), (30.31).

Запишем динамический форм-фактор в виде

$$F(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \left\langle \sum_{j,k} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_j(t)} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_k(0)} \right\rangle. \quad (30.35)$$

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

$$\mathbf{R}_j(t) = \mathbf{R}_j^0 + \mathbf{u}(\mathbf{R}_j, t), \quad \mathbf{R}_k(0) = \mathbf{R}_k^0 + \mathbf{u}(\mathbf{R}_k, 0), \quad (30.36)$$

Тогда

$$F(\mathbf{q}, \omega) = \sum_{j,k} e^{-i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{R}_j^0 - \mathbf{R}_k^0)} \int \frac{dt}{2\pi} e^{i\omega t} \left\langle e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}(\mathbf{R}_j, t)} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}(\mathbf{R}_k, 0)} \right\rangle. \quad (30.37)$$

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

$$\langle e^A e^B \rangle = e^{\frac{1}{2}\langle A^2 + B^2 + 2AB \rangle}. \quad (30.38)$$

С помощью (30.38) получим:

$$\begin{aligned} & \langle e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}(\mathbf{R}_j, t)} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}(\mathbf{R}_k, 0)} \rangle = \\ & \exp\left\{-\frac{1}{2}\langle(\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}(\mathbf{R}_j, t))^2\rangle - \frac{1}{2}\langle(\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}(\mathbf{R}_k, 0))^2\rangle + \langle(\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}(\mathbf{R}_j, t))(\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}(\mathbf{R}_k, 0))\rangle\right\}. \end{aligned} \quad (30.39)$$

Но фигурирующие в экспоненте в правой части (30.39) усредненные произведения операторов зависят только от относительных координат и времен:

$$\langle(\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}(\mathbf{R}_j, t))^2\rangle = \langle(\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}(\mathbf{R}_k, 0))^2\rangle \equiv 2W_{\text{DW}}, \quad (30.40)$$

$$\langle(\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}(\mathbf{R}_k, 0))(\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}(\mathbf{R}_j, t))\rangle = \langle(\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}(0, 0))(\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_k, 0))\rangle. \quad (30.41)$$

Величина W_{DW} называется *фактором Дебая-Уоллера*. Переобозначая далее $\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_k$ через \mathbf{R}_j , получим из (30.37):

$$F(\mathbf{q}, \omega) = e^{-2W_{\text{DW}}} \int \frac{dt}{2\pi} e^{i\omega t} N \sum_j e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_j^0} \exp\langle(\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}(0))(\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}(\mathbf{R}_j, t))\rangle. \quad (30.42)$$

Множитель N возникает в правой части (30.42) после выполнения одного из двух суммирований по узлам решетки в (30.37).

Разложим экспоненту в правой части (30.42) в ряд:

$$\exp\langle(\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}(0))(\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}(\mathbf{R}_j, t))\rangle = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{m!} \left(\langle(\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}(0))(\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}(\mathbf{R}_j, t))\rangle \right)^m. \quad (30.43)$$

Тогда

$$F(\mathbf{q}, \omega) = e^{-2W_{\text{DW}}} N \int \frac{dt}{2\pi} e^{i\omega t} \sum_j \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{m!} \left(\langle(\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}(0))(\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}(\mathbf{R}_j, t))\rangle \right)^m e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_j^0}. \quad (30.44)$$

Для рассмотрения бесфононного вклада в форм-фактор рассеяния нейтронов сохраним в сумме по m в (30.44) лишь член с $m=0$. Получим:

$$F_0(\mathbf{q}, \omega) = e^{-2W_{\text{DW}}} \delta(\omega) N^2 \sum_{\mathbf{g}} \delta_{\mathbf{q}, \mathbf{g}}. \quad (30.45)$$

Еще один множитель N появляется в правой части (30.45) из-за суммирования по j в (30.44). Для сечения бесфононного рассеяния нейтронов получим из (30.18) и (30.45):

$$\frac{d\sigma}{d\gamma} = \int d\omega \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \omega \partial \gamma} = e^{-2W_{\text{DW}}} (N\nu)^2 \sum_{\mathbf{g}} \delta_{\mathbf{q},\mathbf{g}}. \quad (30.46)$$

Фактор Дебая-Уоллера W_{DW} растет с температурой (при высоких температурах $W_{\text{DW}} \propto T$). Тем не менее, полностью пики в рассеянии не исчезают.

Однофононный вклад связан с членами $m=1$ в сумме (30.44). Теперь нам нужно вычислить $\langle (\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}(0))(\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{R}, t)) \rangle$. Воспользуемся разложением (27.67) смещений в ряд по операторам b и b^+ :

$$\mathbf{u}(\mathbf{R}) = \sqrt{\frac{\hbar}{2MN}} \sum_{\mathbf{q},s} \frac{\boldsymbol{\zeta}(\mathbf{q},s)}{\sqrt{\omega_s(\mathbf{q})}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}} (b_{\mathbf{q},s} + b_{-\mathbf{q},s}^+). \quad (30.47)$$

Для простоты считаем, что в элементарной ячейке содержится один атом ($r=1$) и опускаем индекс h .

Далее надо воспользоваться следующими соотношениями:

$$\begin{aligned} b_{\mathbf{q},s}(t) &= e^{-i\omega_s(\mathbf{q})t} b_{\mathbf{q},s}, \quad b_{\mathbf{q},s}^+(t) = b_{\mathbf{q},s}^+ e^{i\omega_s(\mathbf{q})t}, \\ \langle b_{\mathbf{q},s}^+ b_{\mathbf{q},s} \rangle &= n_s(\mathbf{q}) \delta_{\mathbf{q},\mathbf{q}} \delta_{s,s'}, \quad \langle b_{\mathbf{q},s}^+ b_{\mathbf{q}',s'}^+ \rangle = 0, \\ \langle b_{\mathbf{q},s} b_{\mathbf{q}',s'}^+ \rangle &= [1 + n_s(\mathbf{q})] \delta_{\mathbf{q},\mathbf{q}'} \delta_{s,s'}, \quad \langle b_{\mathbf{q},s} b_{\mathbf{q}',s'} \rangle = 0. \end{aligned} \quad (30.48)$$

Получим:

$$\begin{aligned} F_1(\mathbf{q}, \omega) &= e^{-2W_{\text{DW}}} \frac{N\hbar}{2NM} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dt}{2\pi} e^{i\omega t} \sum_j e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_j^0} \left\langle \left(\mathbf{q} \cdot \sum_{\mathbf{q}',s'} \frac{\boldsymbol{\zeta}_{s'}(\mathbf{q}') (b_{\mathbf{q}',s'} + b_{-\mathbf{q}',s'}^+)}{\sqrt{\omega_{s'}(\mathbf{q}')(\bar{q}')}} \right) \times \right. \\ &\quad \left. \times \left(\mathbf{q} \cdot \sum_{\mathbf{q}'',s''} \frac{\boldsymbol{\zeta}_{s''}(\mathbf{q}'') e^{i\mathbf{q}''\cdot\mathbf{R}_j^0} (b_{\mathbf{q}'',s''} e^{-i\omega_{s''}(\mathbf{q}'')t} + b_{-\mathbf{q}'',s''}^+ e^{i\omega_{s''}(\mathbf{q}'')t})}{\sqrt{\omega_{s''}(\mathbf{q}'')}} \right) \right\rangle. \end{aligned} \quad (30.49)$$

Усреднение произведений операторов дает: $s' = s'' (\equiv s)$, $\mathbf{q}'' = -\mathbf{q}'$. В результате снимается одно суммирование по s' (или s'') и суммирование по \mathbf{q}' . Суммирование по j приводит к $\mathbf{q}'' = -\mathbf{q}'$ и появляется множитель N . В результате имеем:

$$\begin{aligned} F_1(\mathbf{q}, \omega) &= e^{-2W_{\text{DW}}} N \frac{\hbar}{2M} \sum_s \frac{1}{\omega_s(\mathbf{q})} (\mathbf{q} \cdot \boldsymbol{\zeta}_s(\mathbf{q}))^2 \times \\ &\quad \times \left\{ \underbrace{[1 + n_s(\mathbf{q})] \delta[\omega + \omega_s(\mathbf{q})]}_{\text{испускание фонона}} + \underbrace{n_s(\mathbf{q}) \delta[\omega - \omega_s(\mathbf{q})]}_{\text{поглощение фонона}} \right\}. \end{aligned} \quad (30.50)$$

Для дифференциального сечения однофононного рассеяния нейтронов получим:

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \gamma \partial \omega} = F_1(\mathbf{q}, \omega) v^2 \left| \frac{\mathbf{k}'}{\mathbf{k}} \right|^2. \quad (30.51)$$

В (30.50) фигурирует число атомов решетки N в первой степени. Дополнительное Лишнее N в сечении бесфононного рассеяния (30.46) связано с когерентностью этого типа рассеяния. Из формулы (30.50) видно, что зависимость сечения от энергии имеет вид ряда резких δ -образных пиков. Конечная ширина и амплитуда этих пиков может быть получена с учетом эффектов ангармонизма колебаний решетки. Эти эффекты будут рассмотрены в следующей главе.

§ 31. Ангармонические эффекты

Многие эффекты, обусловленные колебаниями кристаллической решетки, могут быть вполне адекватно описаны в гармоническом приближении. Однако имеется ряд свойств твердых тел, которые в принципе не могут быть объяснены в рамках этого приближения. В их числе:

- а) отклонение удельной теплоёмкости от классического закона Дюлонга-Пти в области температур, больших по сравнению с дебаевской температурой;
- б) зависимость равновесных размеров от температуры;
- в) конечная величина теплопроводности бездефектной кристаллической решетки;
- г) конечная ширина пиков однофононного рассеяния нейтронов бездефектной кристаллической решеткой.

Для адекватного описания этих и ряда других свойств твердых тел необходим выход за рамки гармонического приближения.

Сохраняя предположение о малости колебаний, представим разложение энергии взаимодействия ионов U по степеням их смещений \mathbf{u} из положений равновесия в виде:

$$U = U(\mathbf{R}^0) + U^h + U^a, \quad (31.1)$$

где $U(\mathbf{R}^0)$ – равновесная потенциальная энергия решетки, U^h – потенциальная энергия в гармоническом приближении (см. (27.2)). Ангармоническая часть энергии имеет вид:

$$U^a = \sum_{n=3}^{\infty} \frac{1}{n!} \sum_{\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_n} D_{\alpha_1, \dots, \alpha_n}^{(n)}(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_n) u_{\alpha_1}(\mathbf{R}_1) \dots u_{\alpha_n}(\mathbf{R}_n), \quad (31.2)$$

где

$$D_{\alpha_1, \dots, \alpha_n}^{(n)}(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_n) = \left. \frac{\partial^n U}{\partial u_{\alpha_1}(\mathbf{R}_1) \dots \partial u_{\alpha_n}(\mathbf{R}_n)} \right|_{\mathbf{R} = \mathbf{R}^0}. \quad (31.3)$$

Естественно было бы предположить, что в разложении (31.2) достаточно сохранить лишь члены нижайшего по \mathbf{u} порядка, т.е. кубические члены.

Этого, однако, нельзя сделать, т.к. кубичный гамильтониан не имеет основного состояния и, кроме того, в кубичном приближении из-за ограничений, связанных с законами сохранения энергии и импульса, учитывается недостаточное число процессов рассеяния фононов.

Докажем теперь, что в строго гармоническом приближении коэффициент теплового расширения кристалла был бы равен нулю. Найдем уравнение состояния кристалла. Напомним сначала основные термодинамические потенциалы и соотношения между ними: F – свободная энергия; U – внутренняя энергия, Q – тепло, полученное телом, S – энтропия,

$$\begin{aligned} F &= U - TS, \quad \partial Q = dU + PdV, \quad TdS = dU + pdV, \quad dQ = TdS, \\ dF &= dU - TdS - SdT = TdS - SdT = -pdV - SdT, \\ p &= -(\partial F/\partial V)_T, \quad S = -(\partial F/\partial T)_V. \end{aligned} \quad (31.4)$$

Для удобства дальнейших вычислений выразим давление через внутреннюю энергию⁵:

$$\begin{aligned} U &= F + TS = F - T(\partial F/\partial T)_V, \\ (\partial U/\partial T)_V &= (\partial F/\partial T)_V - (\partial F/\partial T)_V - T(\partial^2 F/\partial T^2)_V = T(\partial S/\partial T)_V, \end{aligned} \quad (31.5)$$

$$\begin{aligned} P &= -(\partial F/\partial V)_T = -[\partial(U - TS)/\partial V]_T = -\left\{ \partial[U + T(\partial F/\partial T)_V] / \partial V \right\}_T = \\ &= -\frac{\partial}{\partial V} \left[U - T \int_0^T dT' (\partial S/\partial T')_V \right] = -\frac{\partial}{\partial V} \left[U - T \int_0^T dT'/T' (\partial U/\partial T')_V \right] = \\ &= -\partial/\partial V \left[U - T \int_0^T dT'/T' \partial/\partial T' U(T', V) \right]. \end{aligned} \quad (31.6)$$

Мы воспользовались тем, что согласно третьему закону термодинамики при $T=0$ энтропия S обращается в нуль.

Внутренняя энергия решетки в гармоническом приближении дается выражением:

$$U = U(\mathbf{R}^0) + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}, s} \hbar \omega_s(\mathbf{q}) + \sum_{\mathbf{q}, s} \frac{\hbar \omega_s(\mathbf{q})}{\exp[\hbar \omega_s(\mathbf{q})/k_B T] - 1}. \quad (31.7)$$

Подставим (31.7) в (31.6)

⁵ В этом разделе объем обозначен буквой V .

$$P = -\frac{\partial}{\partial V} \left[U(\mathbf{R}^0) + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q},s} \hbar \omega_s(\mathbf{q}) + \sum_{\mathbf{q},s} \frac{\hbar \omega_s(\mathbf{q})}{\exp[\hbar \omega_s(\mathbf{q})/k_B T] - 1} - T \int_0^T \frac{dT'}{T'} \frac{\partial}{\partial T'} \left(\sum_{\mathbf{q},s} \frac{\hbar \omega_s(\mathbf{q})}{\exp[\hbar \omega_s(\mathbf{q})/k_B T'] - 1} \right) \right]. \quad (31.8)$$

Вводя обозначения

$$T' = \frac{\hbar \omega_s(\mathbf{q})}{k_B x'}, \quad x = \frac{\hbar \omega_s(\mathbf{q})}{k_B T}, \quad (31.9)$$

запишем (31.8) в виде

$$P = -\frac{\partial}{\partial V} \left[U(\mathbf{R}^0) + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q},s} \hbar \omega_s(\mathbf{q}) + \sum_{\mathbf{q},s} \frac{\hbar \omega_s(\mathbf{q})}{\exp[\hbar \omega_s(\mathbf{q})/k_B T] - 1} - k_B T \sum_{\mathbf{q},s} \int_{-\infty}^x \frac{\partial}{\partial x'} \left(\frac{1}{\exp(x') - 1} \right) x' dx' \right] = -\frac{\partial}{\partial V} \left[U(\mathbf{R}^0) + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q},s} \hbar \omega_s(\mathbf{q}) + \sum_{\mathbf{q},s} \frac{\hbar \omega_s(\mathbf{q})}{\exp[\hbar \omega_s(\mathbf{q})/k_B T] - 1} - k_B T \left(\sum_{\mathbf{q},s} x' \frac{1}{\exp(x') - 1} \Big|_{-\infty}^x - \sum_{\mathbf{q},s} \int_{-\infty}^x \frac{1}{\exp(x') - 1} dx' \right) \right]. \quad (31.10)$$

Используя выражение для производной от интеграла с пределом, зависящим от переменной

$$\frac{\partial}{\partial y} \int_{-\infty}^{f(y)} g(x) dx = g(f(y)) f'(y), \quad (31.11)$$

получим из (31.10):

$$P = -\frac{\partial}{\partial V} \left[U(\mathbf{R}^0) + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q},s} \hbar \omega_s(\mathbf{q}) \right] + \sum_{\mathbf{q},s} \left[-\frac{\partial}{\partial V} (\hbar \omega_s(\mathbf{q})) \right] \frac{1}{\exp(\hbar \omega_s(\mathbf{q})/k_B T) - 1}. \quad (31.12)$$

Первое слагаемое в правой части (31.12) представляет собой взятую с обратным знаком производную по объёму от энергии основного состояния. Второе слагаемое, отличное от нуля при $T > 0$, представляет собой взятую с обратным знаком производную по объёму от энергии фононной системы.

В состоянии равновесия зависимость давления от температуры обусловлена согласно (31.12) лишь зависимостью частот нормальных колебаний от объема кристалла. Однако, как мы покажем ниже, в гармо-

ническом приближении частоты нормальных колебаний не зависят от объёма.

Энергию решетки в гармоническом приближении запишем в матричной форме

$$U = U(\mathbf{R}^0) + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} \mathbf{u}(\mathbf{R}) \mathbf{D}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \mathbf{u}(\mathbf{R}'). \quad (31.13)$$

Рассмотрим помимо исходной решетки Бравэ, образованной векторами \mathbf{R} , новую (увеличенную или сжатую) решетку, образованную векторами $\mathbf{R}_\delta = (1 + \delta)\mathbf{R}$, причем объём новой решётки отличается от объёма исходной решетки множителем $(1 + \delta)^3$. Смещения ионов в новой решетке будем обозначать через \mathbf{u}_δ . Координаты ионов $\tilde{\mathbf{R}}_\delta(\mathbf{R}_\delta) = \mathbf{R}_\delta + \mathbf{u}_\delta(\mathbf{R}_\delta)$ в новой решетке можно в аналогичной форме выразить через равновесные координаты и смещения атомов в старой решетке $\tilde{\mathbf{R}}_\delta(\mathbf{R}) = \mathbf{R} + \mathbf{u}(\mathbf{R})$, если новые и старые смещения связаны соотношением:

$$\mathbf{u}(\mathbf{R}) = \delta \mathbf{R} + \mathbf{u}_\delta(\mathbf{R}_\delta). \quad (31.14)$$

Определим потенциальную энергию в новой решетке, где атомы смещены на векторы $\mathbf{u}_\delta(\mathbf{R}_\delta)$ из равновесных положений \mathbf{R}_δ . Подставим (31.14) в (31.13):

$$U = U(\mathbf{R}^0) + \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} [\delta \mathbf{R} + \mathbf{u}_\delta(\mathbf{R}_\delta)] \mathbf{D}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') [\delta \mathbf{R}' + \mathbf{u}_\delta(\mathbf{R}'_\delta)]. \quad (31.15)$$

С учетом того, что линейные по \mathbf{u}_δ члены должны сокращаться, если новые узлы \mathbf{R}_δ соответствуют равновесной конфигурации решетки, получим:

$$U = U(\mathbf{R}^0) + \frac{1}{2} \delta^2 \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} \mathbf{R} \mathbf{D}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \mathbf{R}' + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} \mathbf{u}_\delta(\mathbf{R}_\delta) \mathbf{D}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \mathbf{u}_\delta(\mathbf{R}'_\delta) \quad (31.16)$$

Сравнивая (31.16) с (31.14), мы видим, что в новой решетке с измененным объемом возникает точно такая же динамическая задача, как в исходной решетке. Ясно, что и собственные частоты колебаний останутся теми же. Итак, частоты нормальных мод строго гармонического кристалла не зависят от объёма! Отсюда в соответствии с формулой (31.12) следует, что в строго гармоническом кристалле давление не зависит от температуры. Но в этом случае и равновесный объём при фиксированном давлении не может зависеть от температуры, поскольку из термодинамики известно соотношение:

$$(\partial V / \partial T)_P = (\partial P / \partial T)_V / (\partial P / \partial V)_T. \quad (31.17)$$

Из приведенных выше рассуждений следует, что коэффициент теплового расширения в строго гармонической решетке равен нулю:

$$\alpha_T = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{3V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{3B} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_T = 0, \quad (31.18)$$

где B – модуль всестороннего сжатия:

$$B = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T. \quad (31.19)$$

Отсутствие теплового расширения в строго гармоническом кристалле влечет за собой ряд других термодинамических аномалий. Удельные теплоёмкости при постоянном давлении и постоянном объеме связаны соотношением:

$$c_p = c_v - T/V \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V^2 / \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_T, \quad (31.20)$$

откуда следует, что в гармоническом кристалле $c_p = c_v$.

Все эти явно не соответствующие реальному положению дел результаты являются следствием использования гармонического приближения для описания динамики решетки. Очевидно, что при рассмотрении многих важных задач требуется учет ангармонических эффектов. Собственные частоты нормальных колебаний в реальных кристаллических решетках зависят от равновесного объема. Подставим выражение (31.12) для давления P в формулу (31.18) для коэффициента теплового расширения α_T :

$$\alpha_T = \frac{1}{3B} \sum_{\mathbf{q},s} \left[-\frac{\partial}{\partial V} \hbar \omega_s(\mathbf{q}) \right] \frac{\partial}{\partial T} \bar{n}_{\mathbf{q}s}, \quad \bar{n}_{\mathbf{q}s} = \frac{1}{e^{\frac{\hbar \omega_s(\mathbf{q})}{k_B T}} - 1}. \quad (31.21)$$

Выражение для удельной теплоемкости имеет вид:

$$c_v = \sum_{\mathbf{q},s} \frac{\hbar \omega_s(\mathbf{q})}{V} \frac{\partial}{\partial T} \bar{n}_{\mathbf{q}s}. \quad (31.22)$$

Теперь определим величину, представляющую вклад в удельную теплоёмкость за счет нормальной моды \mathbf{q}, s :

$$c_{v,s}(\mathbf{q}) = \frac{\hbar \omega_s(\mathbf{q})}{V} \frac{\partial}{\partial T} \bar{n}_{\mathbf{q}s}. \quad (31.23)$$

Определим теперь параметр Грюнайзена $\gamma_{\mathbf{q}s}$ для указанной моды:

$$\gamma_{\mathbf{q}s} = -\frac{V}{\omega_s(\mathbf{q})} \frac{\partial \omega_s(\mathbf{q})}{\partial V} = -\frac{\partial \ln(\omega_s(\mathbf{q}))}{\partial \ln(V)}. \quad (31.24)$$

Введем также полный параметр Грюнайзена:

$$\gamma = \frac{\sum_{\mathbf{q},s} \gamma_{\mathbf{q}s} c_{V,s}(\mathbf{q})}{\sum_{\mathbf{q},s} c_{V,s}(\mathbf{q})}. \quad (31.25)$$

Теперь выражение (31.21) можно представить в виде:

$$\alpha_T = \frac{\gamma c_V}{3B}. \quad (31.26)$$

Представление коэффициента теплового расширения в форме (31.26) имеет смысл в том случае, когда параметры Грюнайзена $\gamma_{\mathbf{q}s}$ оказываются одинаковыми для всех колебательных мод, как это имеет место, например, в модели Дебая. С учетом того, что объемный модуль упругости B обычно слабо зависит от температуры, в этом случае коэффициент теплового расширения должен иметь примерно такую же зависимость от температуры, как и удельная теплоёмкость. Так величина α_T при температурах, больших по сравнению с дебаевской температурой, стремится к постоянному значению, а при низких температурах и должна стремиться к нулю пропорционально T^3 . При комнатной температуре значения коэффициента линейного расширения неметаллических кристаллов обычно лежат в диапазоне 10^{-6} - 10^{-4} K^{-1} .

Проведенный выше анализ практически относился к диэлектрикам. В случае металла следует принять во внимание и электронный вклад в величину $(\partial P/\partial T)_V$. Уравнение состояния газа свободных электронов (теория металлов Зоммерфельда):

$$P = \frac{2U}{3V}. \quad (31.27)$$

Поэтому имеем:

$$\left(\frac{\partial P^{\text{el}}}{\partial T}\right)_V = \frac{2}{3} \frac{(\partial U/\partial T)_V}{V} = \frac{2}{3} c_V^{\text{el}}. \quad (31.28)$$

Таким образом, выражение для коэффициента теплового расширения металла принимает вид:

$$\alpha_T = \frac{1}{3B} \left(\gamma c_V^{\text{lattice}} + \frac{2}{3} c_V^{\text{el}} \right). \quad (31.29)$$

При низких температурах $c_V^{\text{lattice}} \propto T^3$, а $c_V^{\text{el}} \propto T$. Фактически электронный вклад в теплоемкость и в коэффициент линейного расширения металла доминирует в области температур, меньших 10 К.

Типичные значения коэффициента линейного расширения металлов при комнатной температуре находятся в диапазоне 10^{-5} - 10^{-4} K^{-1} .

Рассмотрим далее вопрос о теплопроводности решётки. Передачу тепловой энергии будем обсуждать в терминах фононов. Для описания процессов передачи тепловой энергии следует предположить, что фонон локализован в области, размеры которой малы по сравнению с размером кристалла, но велики по сравнению с постоянной решетки.

Здесь требуется существенное уточнение. Каждая колебательная мода с заданным волновым вектором \mathbf{q} включает смещения всех атомов решетки. Поэтому локализованное возмущение кристалла нельзя рассматривать как состояние с одним фононом. Локализованные возмущения фононного типа можно построить из суперпозиции состояний решетки с одной возбужденной колебательной модой, характеризуемой волновым вектором, лежащим в малой области с размерами $\Delta\mathbf{q}$ вблизи значения \mathbf{q} . Размер области локализации при этом составляет $\Delta x \sim 1/\Delta q$.

В отсутствие дефектов кристаллической решетки и в пренебрежении ангармоническими эффектами фононы являются стационарными состояниями кристалла. Если по каким-либо причинам в кристалле возникло распределение фононов, соответствующее ненулевому потоку тепловой энергии, то это распределение и тепловой поток также будут стационарными. Это означает, что теплопроводность идеального строго гармонического кристалла бесконечна.

Конечные значения теплопроводности реальных кристаллов обусловлены рядом причин. Во-первых, всегда присутствует некоторое количество дефектов решетки (примеси, дислокации, изотопические неоднородности и т.п.), на которых происходит рассеяние фононов. Улучшая качество решетки можно, в принципе, минимизировать роль дефектов. Во-вторых, фононы рассеиваются на граничных поверхностях кристалла. Роль границ также может быть минимизирована за счет увеличения размеров кристалла. Наконец, остаются эффекты ангармонизма. Даже в идеально чистом кристалле бесконечных размеров фононные состояния являются стационарными лишь для гармонического гамильтониана. Для полного гамильтониана, включающего ангармонические поправки к энергии решетки, фононы лишь приближённо могут рассматриваться в качестве стационарных состояний. В частности, фононные числа заполнения могут меняться со временем.

При расчете вероятностей процессов, обусловленных ангармоническими членами в гамильтониане решетки, эти члены рассматриваются в качестве возмущений, вызывающих переходы между состояниями гармонического гамильтониана. Очевидно, в первом порядке теории возмущений член p -й степени по смещениям \mathbf{u} атомов из положений равновесия вызывает переходы между состояниями, у которых различаются p чисел заполнения фононов. Так кубичным ангармонизмом могут быть обусловлены переходы двух типов.

I) Фонон с волновым вектором \mathbf{q} , принадлежащий s -й ветви, распадается на два фонона с волновыми векторами \mathbf{q}' и \mathbf{q}'' , принадлежащими, соответственно, ветвям s' и s'' : $n_{q_s}, n_{q's'}, n_{q''s''} \rightarrow n_{q_s} - 1, n_{q's'} + 1, n_{q''s''} + 1$ (см. рис. 31.1а).

II). Два фонона, принадлежащих ветвям s и s' с волновыми векторами \mathbf{q} и \mathbf{q}' сливаются в фонон ветви s'' с волновым вектором \mathbf{q}'' : $n_{q_s}, n_{q's'}, n_{q''s''} \rightarrow n_{q_s} - 1, n_{q's'} - 1, n_{q''s''} + 1$ (см. рис. 31.1б).

Ангармонические члены четвертого порядка могут вызывать следующие процессы: распад одного фонона на три фонона: $n_{q_s}, n_{q's'}, n_{q''s''}, n_{q'''s'''} \rightarrow n_{q_s} - 1, n_{q's'} + 1, n_{q''s''} + 1, n_{q'''s'''} + 1$ (рис. 31.2а), превращение двух фононов в два других фонона: $n_{q_s}, n_{q's'}, n_{q''s''}, n_{q'''s'''} \rightarrow n_{q_s} - 1, n_{q's'} - 1, n_{q''s''} + 1, n_{q'''s'''} + 1$ (рис. 31.2б), слияние трех фононов в один фонон $n_{q_s}, n_{q's'}, n_{q''s''}, n_{q'''s'''} \rightarrow n_{q_s} - 1, n_{q's'} - 1, n_{q''s''} - 1, n_{q'''s'''} + 1$ (рис. 31.2в).

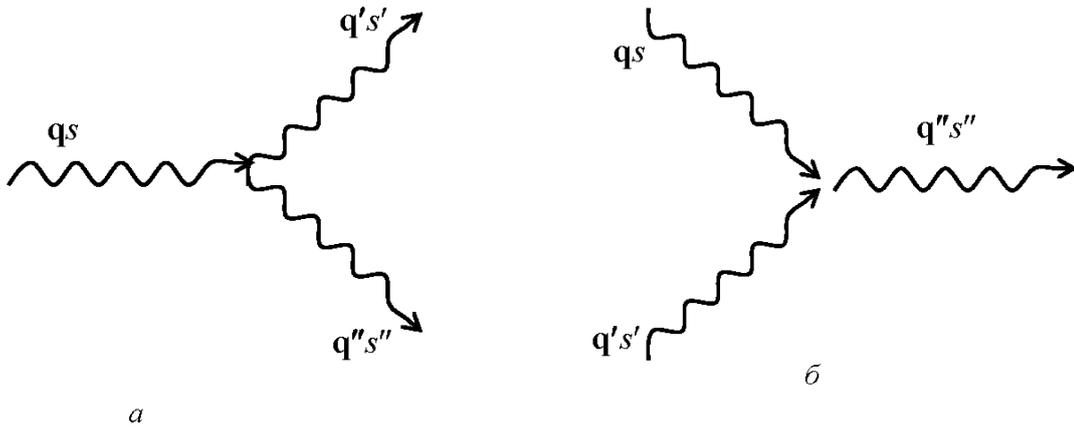


Рис. 31.1. Процессы, обусловленные кубичным ангармонизмом – а: распад одного фонона на два, б: соединение двух фононов в один

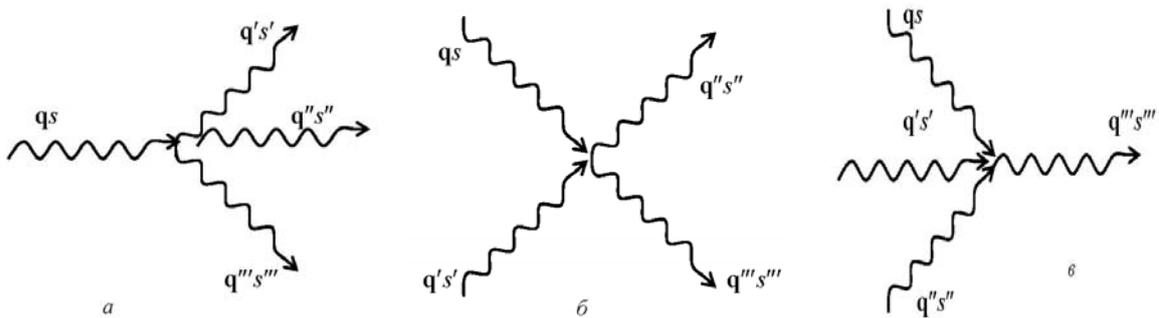


Рис. 31.2. Процессы, обусловленные ангармонизмом 4-го порядка – а: распад одного фонона на три, б: превращение двух фононов в два других фонона, в: соединение трех фононов в один

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 дает:

$$\sum_{\mathbf{q},s} \hbar \omega_s(\mathbf{q}) n_{\mathbf{q}s} = \sum_{\mathbf{q},s} \hbar \omega_s(\mathbf{q}) n'_{\mathbf{q}s}, \quad (31.30)$$

а из закона сохранения квазиимпульса следует:

$$\sum_{\mathbf{q},s} \mathbf{q} n_{\mathbf{q}s} = \sum_{\mathbf{q},s} \mathbf{q} n'_{\mathbf{q}s} + \mathbf{g}, \quad (31.31)$$

где \mathbf{g} – произвольный вектор обратной решетки. Если $\mathbf{g}=0$, то говорят о *нормальном процессе* (N -процесс). При $\mathbf{g} \neq 0$ говорят о *процессе переброса* (U -процесс, от нем. Umklapp Prozeß).

По аналогии с кинетическими явлениями с участием электронов описанные выше процессы, в том числе процессы, где число частиц не сохраняется, принято называть столкновениями. В терминах таких столкновений выполним элементарное рассмотрение (в духе теории металлов Друде) теплопроводности кристаллической решетки. Ограничимся для простоты случаем решеток с одним атомом в элементарной ячейке, когда имеют место лишь акустические колебания с дебаевским законом дисперсии.

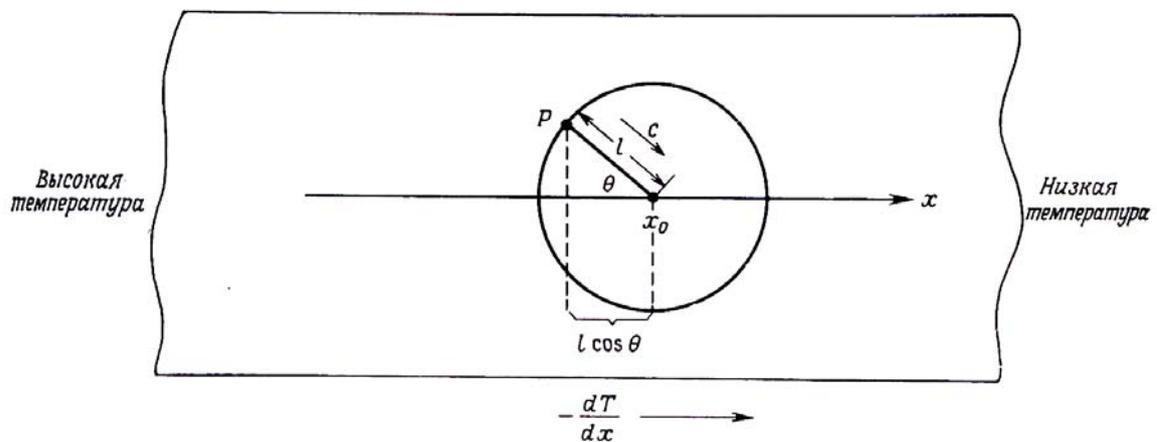


Рис. 31.3. Перенос тепла в решетке. Пояснения в тексте^[1]

Пусть имеет место постоянный градиент температуры вдоль оси x . Вычислим поток тепла в точке x_0 , предполагая, что последнее столкновение фонон испытал в точке P , расположенной в направлении, образующим с осью x угол θ , на расстоянии $l = c_s \tau$, где c_s – скорость звука, τ – среднее время между столкновениями. Имеем

$$\begin{aligned} j &= \langle c_{sx} u(x_0 - l \cos \theta) \rangle_\theta = \\ &= \frac{1}{4\pi} \int_0^\pi c_s \cos \theta u(x_0 - l \cos \theta) 2\pi \sin \theta d\theta = \frac{1}{2} \int_{-1}^1 \lambda d\lambda c_s u(x_0 - l\lambda), \end{aligned} \quad (31.32)$$

где $\langle \dots \rangle_\theta$ обозначает усреднение по углам, u – плотность внутренней энергии. Предполагая, что величина u мало меняется на длине свободного пробега фонона l , разложим $u(x_0 - l \cos \theta)$ в ряд по $l \cos \theta$:

$$u(x_0 - l \cos \theta) = u(x_0) - \frac{\partial u}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x} l \cos \theta + \dots = u(x_0) - c_V \frac{\partial T}{\partial x} l \cos \theta + \dots \quad (31.33)$$

Из (31.32) и (31.33) следует:

$$j = c_s l c_V \frac{1}{2} \int_{-1}^1 \lambda^2 d\lambda \left(-\frac{\partial T}{\partial x} \right) = \frac{1}{3} c_s l c_V \left(-\frac{\partial T}{\partial x} \right), \quad (31.34)$$

где c_V – удельная теплоемкость решетки. Выражение (31.34) можно представить в виде

$$j = \kappa \left(-\frac{\partial T}{\partial x} \right), \quad (31.35)$$

где коэффициент теплопроводности κ определяется выражениями

$$\kappa = \frac{1}{3} c_V c_s l = \frac{1}{3} c_V c_s^2 \tau. \quad (31.36)$$

Естественно, что (31.36) формально совпадает с выражением (14.8) для коэффициента теплопроводности электронного газа в теории Друде.

Температурная зависимость κ в основном определяется температурной зависимостью теплоемкости решетки c_V и времени между столкновениями фононов τ . Анализ следует проводить отдельно для случаев высоких и низких температур.

Рассмотрим сначала случай высоких температур ($T \gg \theta_D$). Числа заполнения фононов пропорциональны температуре:

$$n_{\mathbf{q}s} = \frac{1}{e^{\hbar\omega_s(\mathbf{q})/k_B T} - 1} \approx \frac{k_B T}{\hbar\omega_s(\mathbf{q})}. \quad (31.37)$$

Число столкновений фононов увеличивается с ростом числа рассеивающих частиц (других фононов), т.е. время между столкновениями τ должно уменьшаться с ростом температуры. При этом удельная теплоемкость c_V практически не зависит от температуры, следовательно, коэффициент теплопроводности κ должен уменьшаться при повышении температуры. При $T \gg \theta_D$ обычно наблюдается зависимость типа $\kappa \propto T^{-f}$, где $1 \lesssim f \lesssim 2$.

При низких температурах ($T \ll \theta_D$) в основном возбуждаются лишь фононы с малыми энергиями и квазиимпульсами, для которых $\omega_s(\mathbf{q}) \ll \omega_D$ и $q \ll q_D$. При столкновениях фононов, обусловленных ангармонизмом третьего или четвертого порядка, суммарная энергия и суммарный квазиимпульс всех сталкивающихся частиц также малы по

сравнению с $\hbar\omega_D$ и q_D . В силу закона сохранения энергии, суммарная энергия фононов после столкновения остается малой по сравнению с $\hbar\omega_D$, что возможно лишь в случае, когда квазиимпульсы всех фононов остаются малыми по сравнению с q_D . Описанная выше ситуация реализуется лишь, если вектор обратной решетки \mathbf{g} , входящий в закон сохранения квазиимпульса равен нулю, т.е. при низких температурах с заметной вероятностью происходят лишь N -процессы.

Однако, если в какой-либо момент времени возникло распределение фононов с отличным от нуля суммарным импульсом, и соответствующим потоком тепловой энергии, нормальные столкновения не могут вызвать релаксацию этого распределения к изотропной форме. Поскольку ненулевой тепловой поток сохраняется в отсутствие градиента температуры, очевидно, что в отсутствие процессов переброса теплопроводность кристалла бесконечно велика.

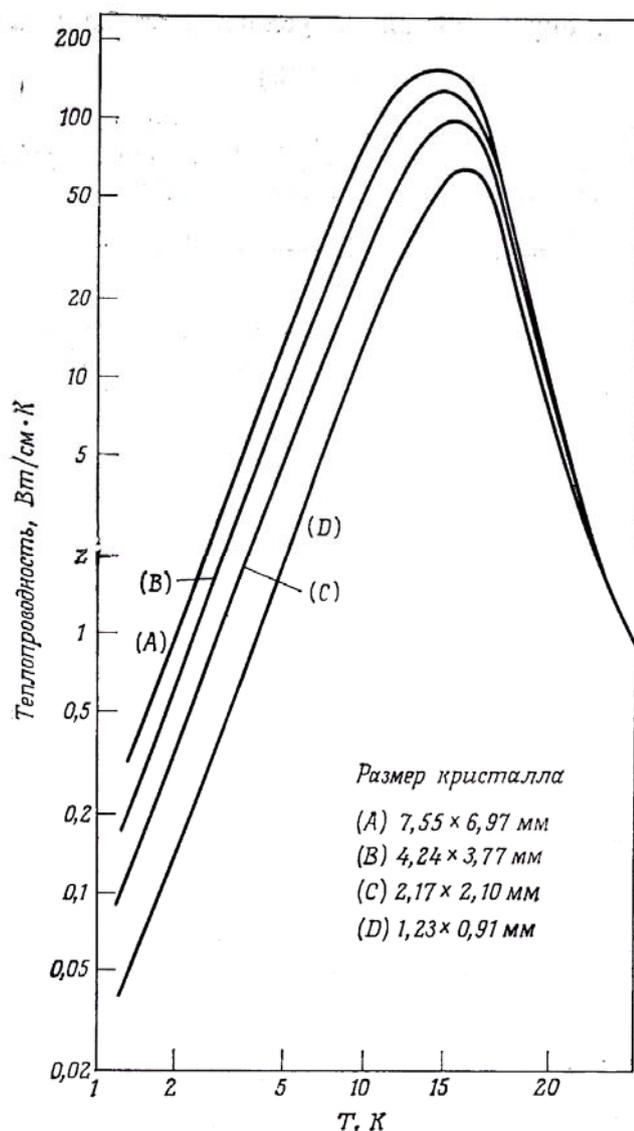


Рис. 31.4. Температурная зависимость теплопроводности $\text{LiF}^{[1]}$

Таким образом, конечное значение теплопроводности при низких температурах обусловлено наличием маловероятных процессов переброса. Для того, чтобы реализовать процесс переброса, надо, чтобы у одного из сталкивающихся фононов был импульс порядка дебаевского. При $T \ll \theta_D$ число таких фононов

$$n_{qs} = \frac{1}{e^{\hbar\omega_s(\mathbf{q})/k_B T} - 1} \approx \frac{1}{e^{\theta_D/T} - 1} \approx e^{-\theta_D/T}. \quad (31.38)$$

На основании (31.38) можно заключить, что время между столкновениями, входящее в выражение (31.36) для коэффициента теплопроводности, должно зависеть от температуры по закону $\tau \sim \exp(T_0/T)$, где T_0 – температура порядка дебаевской.

При очень низких температурах (для очень чистых образцов $T \lesssim 10$ К) теплопроводность ограничивается температурно-независимыми процессами рассеяния на дефектах или границах кристалла. Поэтому κ растет с температурой как $c_V \propto T^3$ (см. рис. 31.4). Область роста ограничена сверху температурой, при которой частота U -процессов возрастает в такой степени, что длина свободного пробега становится меньше не зависящего от температуры значения. При дальнейшем росте температуры теплопроводность быстро падает за счет множителя $\tau \sim \exp(T_0/T)$, связанного, как мы видели, с U -процессами. Уменьшение продолжается до температур гораздо выше θ_D , но уже гораздо медленнее, чем по экспоненте.

ГЛАВА 7. ЭЛЕКТРОН-ФОНОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

§ 32. Взаимодействие электронов с акустическими фононами.

Деформационный потенциал

В результате упругой деформации кристалла создается область с повышенной плотностью, и, следовательно, повышенной поляризуемостью. Область уплотнения притягивает к себе электрон, действуя, как потенциальная яма.

Относительное изменение объема при деформации, как установлено в теории упругости, может быть выражено через дивергенцию вектора $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ смещения точки при деформации (вектора деформации):

$$\frac{\delta\Omega}{\Omega} = \nabla \cdot \mathbf{u}. \quad (32.1)$$

Выражение для энергии электрона естественно записать в форме:

$$E[\mathbf{u}(\mathbf{r})] = E_0 - \xi \nabla \cdot \mathbf{u}(\mathbf{r}), \quad (32.2)$$

где E_0 – энергия электрона в недеформированном кристалле. Коэффициент ξ называется константой деформационного потенциала.

Метод деформационного потенциала был одновременно и независимо предложен в 1951 г. американскими физиками, лауреатами Нобелевской премии Дж. Бардиным и В. Шокли и советскими физиками С.И. Пекаром и М.Ф. Дейгеном.

Ограничимся для простоты случаем решетки с одним атомом в элементарной ячейке. Вектор деформации в этом случае может быть представлен (см. формулу (30.47)) в виде разложения по операторам уничтожения и рождения фононов $b_{\mathbf{q}s}, b_{\mathbf{q}s}^+$

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{\hbar}{2MN}} \sum_{\mathbf{q},s} \frac{\zeta(\mathbf{q},s)}{\sqrt{\omega_s(\mathbf{q})}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} (b_{\mathbf{q},s} + b_{-\mathbf{q},s}^+). \quad (32.3)$$

Подставляя (32.3) во второе слагаемое в правой части (32.2) получим следующее выражение для оператора взаимодействия электрона с колебаниями решетки:

$$H'_a = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{q},s} F_s(\mathbf{q})(b_{\mathbf{q}s} - b_{-\mathbf{q}s}^+) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}, \quad (32.4)$$

где

$$F_s(\mathbf{q}) = -i\xi \sqrt{\frac{\hbar |\mathbf{q}|}{2Mc_s}}. \quad (32.5)$$

При выводе (32.4), (32.5) мы использовали дебаевский закон дисперсии для акустических колебаний: $\omega_s = c_s q$, где c_s – скорость звука. Ясно, что благодаря присутствию дивергенции в (32.2) взаимодействие имеет место лишь для продольных колебаний. Следует также иметь в виду, что более точная запись суммы в правой части (32.3) имеет форму

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

При дифференцировании члена с $b_{\mathbf{q}}^+$ получается «минус», а затем уже идет переход к записи типа (32.4).

Для дальнейшего рассмотрения удобно ввести т.н. ψ -операторы:

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (32.5)$$

где $a_{\mathbf{k}}^+, a_{\mathbf{k}}$ — операторы рождения и уничтожения электронов в состояниях, описываемых волновыми функциями

$$\psi_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}. \quad (32.6)$$

Здесь для простоты мы пользуемся волновыми функциями свободных электронов.

Напомним некоторые свойства ψ -операторов. Пусть i – совокупность всех квантовых чисел, определяющих состояние частицы, а ν – совокупность всех ее координат. По определению:

$$\Psi(\nu) = \sum_i \psi_i(\nu) a_i, \quad \Psi^+(\nu) = \sum_i \psi_i^*(\nu) a_i^+. \quad (32.6)$$

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

$$\sum_i \psi_i^*(\nu_0) \psi_i(\nu) = \delta(\nu - \nu_0), \quad (32.7)$$

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

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

$$\begin{aligned} \Psi^+(\nu') \Psi(\nu) + \Psi(\nu) \Psi^+(\nu') &= \delta(\nu - \nu'), \\ \Psi(\nu') \Psi(\nu) + \Psi(\nu) \Psi(\nu') &= 0. \end{aligned} \quad (32.8)$$

Рассмотрим одно- и двухчастичные операторы в представлении вторичного квантования. Пусть

$$\hat{F}^{(1)}(\nu) = \sum_a \hat{f}^{(1)}(\nu_a), \quad (32.9)$$

где суммирование проводится по всем частицам системы. В представлении вторичного квантования $F^{(1)}$ принимает вид

$$\hat{F}^{(1)} = \int \Psi^+(\nu) f^{(1)} \Psi(\nu) d\nu, \quad (32.10)$$

откуда получим:

$$\hat{F}^{(1)} = \sum_{i,k} f_{ik}^{(1)} a_i^+ a_k. \quad (32.11)$$

Аналогичным образом, для двухчастичного оператора имеем:

$$\hat{F}^{(2)} = \sum_{a>b} \hat{f}_{ab}^{(2)}, \quad (32.12)$$

$$\hat{F}^{(2)} = \frac{1}{2} \iint \Psi^+(\nu) \Psi^+(\nu') \hat{f}^{(2)} \Psi(\nu') \Psi(\nu) d\nu d\nu', \quad (32.13)$$

$$\hat{F}^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{iklm} \langle ik | f^{(2)} | lm \rangle a_i^+ a_k^+ a_m a_l. \quad (32.14)$$

Возвращаясь к взаимодействию электронов с акустическими фононами, получим:

$$H_{\text{int}} = \int \Psi^+(\mathbf{r}) H'_a \Psi(\mathbf{r}) d^3r = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}, s} F_s(\mathbf{q}) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+ a_{\mathbf{k}} (b_{\mathbf{q}s} - b_{-\mathbf{q}s}^+). \quad (32.15)$$

Оценим теперь величину константы деформационного потенциала. Экстраполируем формулу (32.2) на случай немалых деформаций. Тогда ξ представляет собой сдвиг края зоны при $\delta\Omega = \Omega_0$, т.е. при изменении объема в 2 раза. Это должна быть энергия порядка энергии электрона во внешней атомной оболочке, т.е. $|\xi| \sim 1 \div 10$ эВ. Знак ξ может быть любым.

Для случая металла приведем другую оценку. Предположим, что параболический закон дисперсии сохраняется до уровня Ферми. Тогда

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 \frac{N}{\Omega} \right)^{2/3}. \quad (32.16)$$

При изменении объема:

$$\delta E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{2}{3} \left(3\pi^2 \frac{N}{\Omega} \right)^{2/3} \frac{\delta\Omega}{\Omega} = \frac{2}{3} E_F \frac{\delta\Omega}{\Omega}. \quad (32.17)$$

Сравнивая (32.17) и (32.2), приходим к заключению, что

$$\xi \approx \frac{2}{3} E_F. \quad (32.18)$$

Это приводит к оценке $|\xi| \sim 10$ эВ.

Рассмотрим рассеяние электронов на акустических фононах. Вероятность поглощения электроном с волновым вектором \mathbf{k} фонона с волновым вектором \mathbf{q} равна:

$$\begin{aligned} W(\mathbf{k} + \mathbf{q}, n_q - 1 | \mathbf{k}, n_q) &= \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \mathbf{k} + \mathbf{q}, n_q - 1 | H'_a | \mathbf{k}, n_q \rangle \right|^2 \delta(E_{\mathbf{k}} + \hbar\omega_{\mathbf{q}} - E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}), \end{aligned} \quad (32.19)$$

где согласно (32.15) и (32.5)

$$\left| \langle \mathbf{k} + \mathbf{q}, n_q - 1 | H'_a | \mathbf{k}, n_q \rangle \right|^2 = \frac{|\xi|^2 q \hbar}{2NM c_s} n_q. \quad (32.20)$$

Вероятность испускания фонона равна:

$$W(\mathbf{k} - \mathbf{q}, n_q + 1 | \mathbf{k}, n_q) = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \mathbf{k} - \mathbf{q}, n_q + 1 | H'_a | \mathbf{k}, n_q \rangle \right|^2 \delta(E_{\mathbf{k}} - \hbar\omega_{\mathbf{q}} - E_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}), \quad (32.21)$$

где

$$\left| \langle \mathbf{k} - \mathbf{q}, n_q + 1 | H'_a | \mathbf{k}, n_q \rangle \right|^2 = \frac{|\xi|^2 q \hbar}{2NMc_s} (n_q + 1). \quad (32.22)$$

Здесь использовано (см. также (27.65)):

$$\langle n_q - 1 | b_{\mathbf{q}} | n_q \rangle = \sqrt{n_q}, \quad \langle n_q + 1 | b_{\mathbf{q}}^+ | n_q \rangle = \sqrt{n_q + 1}. \quad (32.23)$$

При $T = 0$ $n_q = 0$ и идет только процесс с испусканием фонона. Для вероятности этого процесса получим:

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{2\pi}{(2\pi)^3} N\Omega_0 \frac{|\xi|^2 \hbar}{2NMc_s} \int_0^1 d\lambda \int_0^{q_D} dq \cdot q^3 \delta(E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} - \hbar c_s q), \quad (32.24)$$

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 (32.34)

$$W = \frac{|\xi|^2}{4\pi c_s \rho} \int_0^1 d\lambda \int_0^{q_D} dq \cdot q^3 \delta\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m_c} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_c} - \frac{\hbar^2 q^2}{2m_c} + \frac{\hbar^2 q k \lambda}{m_c} - \hbar c_s q\right), \quad (32.25)$$

где m_c — эффективная масса электрона.

Введем $q_c = 2m_c c_s / \hbar$. Тогда для δ -функции под интегралом в правой части (32.25) имеем:

$$\delta\left(2\frac{\hbar^2 q k \lambda}{2m_c} - \frac{\hbar^2 q^2}{2m_c} - \frac{\hbar^2 q q_c}{2m_c}\right) = \frac{2m_c}{\hbar^2} \delta(2qk\lambda - q^2 - qq_c). \quad (32.26)$$

Минимальное значение волнового вектора электрона, способного испустить фотон:

$$k_{\min} = \frac{1}{2}(q + q_c). \quad (32.27)$$

При $q = 0$ имеем

$$k_{\min} = \frac{1}{2}q_c = \frac{m_c c_s}{\hbar}. \quad (32.28)$$

При $k = k_{\min}$ групповая скорость электронов равна скорости звука.

Рассмотрим случай квазиупругого рассеяния при $k \gg q_c$. Очевидно, что в формуле (32.26) $\lambda > 0$. Вычисляем интегралы в правой части (32.25). Имеем:

$$\int_{-1}^1 d\lambda \int_0^{q_D} dq \frac{q^3}{q} \delta(2k\lambda - q) = \int_0^1 d\lambda (2k\lambda)^2 = \frac{4}{3} k^2. \quad (32.29)$$

Для вероятности перехода получим:

$$W \approx \frac{|\xi|^2}{4\pi c_s \rho} \frac{2m_c}{\hbar^2} \frac{4}{3} k^2 = \frac{2|\xi|^2 m_c k^2}{3\pi \rho c_s \hbar^2}, \quad (32.30)$$

т.е. в этом случае $W \propto E_k$.

При испускании фонона под углом θ к первоначальному направлению квазиимпульса электрона \mathbf{k} компонента \mathbf{k} в этом направлении уменьшается на величину $q \cos \theta$. Относительное уменьшение k при этом составляет $q \cos \theta / k$. Скорость этого уменьшения дается выражением:

$$\frac{k}{\tau_k} \equiv -\frac{dk}{dt} = -\sum_{\mathbf{q}} \lambda q (w_{\mathbf{kq}}^{(+)} + w_{\mathbf{kq}}^{(-)}), \quad (32.31)$$

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

Рассмотрим рассеяние на фононах при высоких температурах, когда $T \gg \theta_D$. Введем $\Theta = k_B T$. Тогда на колебательную моду \mathbf{q} приходится тепловая энергия $\Theta = n_{\mathbf{q}} \hbar \omega_{\mathbf{q}}$, причем $n_{\mathbf{q}} = \Theta / (\hbar c_s q) \gg 1$. В этих условиях $w_{\mathbf{kq}}^{(+)} + w_{\mathbf{kq}}^{(-)} \approx 2w_{\mathbf{kq}}^{(+)}$, а для обратного транспортного времени релаксации получим:

$$\frac{1}{\tau_k} \approx 2 \frac{|\xi|^2}{4\pi \rho c_s^2 \hbar^3} \frac{2m_c}{k} \frac{\Theta}{k} \int_{-1}^1 d\lambda \cdot \lambda \int_0^{q_D} \frac{dq \cdot q^2}{q \cdot q} q \cdot q \delta(q - 2k\lambda) \quad (32.32)$$

или

$$\frac{1}{\tau_k} \approx \frac{|\xi|^2 m_c \Theta k}{\pi \rho c_s^2 \hbar^3}. \quad (32.33)$$

Таким образом, в этом случае сопротивление линейно зависит от температуры.

Теперь рассмотрим случай низких температур. Опять используем квазиупругое приближение $k \gg q_c$, поскольку в металлах и в некоторых полупроводниках энергии электронов намного больше энергий акустических фононов. Тогда вероятности $w_{\mathbf{kq}}^{(+)}$ и $w_{\mathbf{kq}}^{(-)}$ различаются лишь за

счет множителей (n_q+1) и n_q . С учетом того, что $(2n_q + 1) = 2(n_q + 1/2)$, получим:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau_k} &= 2 \frac{|\xi|^2 2m_c}{4\pi\rho c_s \hbar^2 k} \times \\ &\times \int_{-1}^1 d\lambda \cdot \lambda \int_0^{q_D} \frac{q^2 dq}{q} q \cdot q \left\{ 1/2 + 1/\left[\exp(\hbar c_a q/\Theta) - 1 \right] \right\} \cdot \delta(q - 2k\lambda) = . \quad (32.34) \\ &= \frac{4}{5} \frac{|\xi|^2 m_c k^2}{\rho c_s \hbar^2} + 8 \frac{|\xi|^2 m_c k^2}{\rho c_s \hbar^2} \int_0^1 \frac{\lambda^4 d\lambda}{\exp(\hbar c_a 2k\lambda/\Theta) - 1} . \end{aligned}$$

Вводя новую переменную интегрирования $x = 2\hbar c_a k\lambda/\Theta$, получим из (32.34):

$$\frac{1}{\tau_k} = \frac{m_c |\xi|^2}{\pi\rho\hbar^2 c_s} \left(\frac{4}{5} k^2 + \frac{\Theta^5}{4\hbar^5 c_s^5 k^3} \int_0^\infty \frac{dx \cdot x^4}{e^x - 1} \right). \quad (32.35)$$

При выводе (32.35) мы использовали то обстоятельство, что при низких температурах можно распространить интегрирование по dx до ∞ . Интеграл в правой части (32.35) равен $24\zeta(5) \approx 24,88$ ($\zeta(x)$ – дзета-функция Римана). В случае металла или полуметалла всегда доминирует второе слагаемое в скобках в правой части (32.35). Сопротивление при низких температурах возрастает, таким образом, пропорционально 5-й степени температуры.

§ 33. Взаимодействие электронов с продольными оптическими фононами. Поляроны

В ионных кристаллах сильное взаимодействие электронов с оптическими фононами происходит благодаря электрическому полю поляризационной волны. Это дальнедействующая связь. В пренебрежении дисперсией фононный гамильтониан имеет вид:

$$H_{\text{phon}}^{(0)} = \hbar\omega_l \sum_{\mathbf{q}} b_{\mathbf{q}}^+ b_{\mathbf{q}}. \quad (33.1)$$

Оператор поляризации, как и оператор смещения, можно представить в виде:

$$\mathbf{P} = B \sum_{\mathbf{q}} \zeta_{\mathbf{q}} (b_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} + b_{\mathbf{q}}^+ e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}), \quad (33.2)$$

где B – константа, которую нам предстоит определить. Электростатический потенциал запишем в виде:

$$\varphi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{q}} (\varphi_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} + \varphi_{\mathbf{q}}^+ e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}). \quad (33.3)$$

Тогда для напряженности \mathbf{F} электрического поля получим

$$\mathbf{F} = -\nabla\varphi = -i\sum_{\mathbf{q}}\mathbf{q}\left(\varphi_{\mathbf{q}}e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} - \varphi_{\mathbf{q}}^+e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}\right). \quad (33.4)$$

Поскольку в продольной оптической моде $\mathbf{D} = 0$ (см. формулу (28.3)), имеем:

$$\mathbf{F} + 4\pi\mathbf{P} = 0. \quad (33.5)$$

Тогда

$$\varphi_{\mathbf{q}} = -i\frac{4\pi B}{q}b_{\mathbf{q}}. \quad (33.6)$$

Теперь надо определить константу B . Идея состоит в том, что энергия взаимодействия двух электронов должна иметь вид $e^2/\varepsilon r$, где ε — диэлектрическая проницаемость.

Рассмотрим электроны в точках \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 . Они взаимодействуют по закону Кулона, а также через поля оптических фононов. Соответствующий гамильтониан взаимодействия имеет вид:

$$\begin{aligned} H'(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= e\varphi(\mathbf{r}_1) + e\varphi(\mathbf{r}_2) = \\ &= -4\pi i B e \sum_{\mathbf{q}} q^{-1} \left(b_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_1} - b_{\mathbf{q}}^+ e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_1} + b_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_2} - b_{\mathbf{q}}^+ e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_2} \right). \end{aligned} \quad (33.7)$$

Полагаем $T = 0$. Во втором порядке по возмущению (33.7) получим поправку к энергии:

$$H''(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -2 \sum \frac{\langle 0 | e\varphi(\mathbf{r}_1) | \mathbf{q} \rangle \langle \mathbf{q} | e\varphi(\mathbf{r}_2) | 0 \rangle}{\hbar\omega_{\mathbf{q}}}, \quad (33.8)$$

где $|0\rangle$ — фононный вакуум, $|\mathbf{q}\rangle$ — состояние с одним фононом с волновым вектором \mathbf{q} и энергией $\hbar\omega_{\mathbf{q}}$. При выводе (33.8) учитывались лишь члены с произведением функций от \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 . Остальные слагаемые описывают собственную энергию и не имеют отношения к взаимодействию зарядов в точках \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 . Множитель 2 в (33.8) возникает из-за того, что помимо суммы в правой части появляется еще и равная ей по величине сумма, где $\mathbf{r}_1 \rightleftharpoons \mathbf{r}_2$.

Подставляя (33.3) и (33.6) в правую часть (33.8), получим:

$$H''(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\frac{2e^2(4\pi B)^2}{\hbar\omega_{\mathbf{q}}} \sum_{\mathbf{q}} \frac{1}{q^2} e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)}, \quad (33.9)$$

Имея в виду, что

$$\sum_{\mathbf{q}} \frac{4\pi}{q^2} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} = \frac{\Omega}{|\mathbf{r}|}, \quad (33.10)$$

получим поправку к энергии основного состояния:

$$-\frac{8\pi e^2 B^2 \Omega}{\hbar \omega_l |\mathbf{r}|}. \quad (33.11)$$

Выражение (33.11) имеет форму притягивающего кулоновского взаимодействия. Это и есть ионный вклад во взаимодействие. Поскольку статическая диэлектрическая проницаемость ε_0 содержит вклады от электронной и ионной подсистем, а высокочастотная диэлектрическая проницаемость ε_∞ — только от электронной подсистемы, справедливо равенство:

$$\frac{1}{\varepsilon_0} = \frac{1}{\varepsilon_\infty} + \left(-\frac{8\pi B^2 \Omega}{\hbar \omega_l} \right). \quad (33.12)$$

Отсюда следует:

$$B = \sqrt{\frac{\hbar \omega_l}{8\pi \Omega} \left(\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_0} \right)}. \quad (33.13)$$

Перепишем теперь выражение для гамильтониана:

$$H'_F = e\varphi(\mathbf{r}) = -i\sqrt{\frac{2\pi\hbar\omega_l}{\Omega}} e \sum_{\mathbf{q}} q^{-1} (b_{\mathbf{q}} - b_{-\mathbf{q}}^+) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}. \quad (33.14)$$

Это *гамильтониан Фрёлиха* (Н. Fröhlich). В представлении вторичного квантования гамильтониан Фрёлиха равен

$$H_F = \int d\mathbf{r} \Psi^+(\mathbf{r}) H'_F(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}) = -ie\sqrt{\frac{2\pi\hbar\omega_l}{\Omega}} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} q^{-1} a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+ a_{\mathbf{k}} (b_{\mathbf{q}} - b_{-\mathbf{q}}^+). \quad (33.15)$$

Приступая к рассмотрению проблемы полярона, рассчитаем в приближении слабой связи число оптических фононов, сопровождающих электрон. В первом приближении можно представить возмущенную волновую функцию электрон фононной системы в виде:

$$\begin{aligned} |\mathbf{k}, 0\rangle_1 &= |\mathbf{k}, 0\rangle + \sum_{\mathbf{q}'} |\mathbf{k} - \mathbf{q}', 1\mathbf{q}'\rangle \frac{\langle \mathbf{k} - \mathbf{q}', 1\mathbf{q}' | H_F | \mathbf{k}, 0 \rangle}{E(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k} - \mathbf{q}') - \hbar\omega_{\mathbf{q}'}}}, \\ {}_1\langle 0, \mathbf{k} | &= \langle 0, \mathbf{k} | + \sum_{\mathbf{q}''} \langle 1\mathbf{q}'', \mathbf{k} - \mathbf{q}'' | \frac{\langle \mathbf{k}, 0 | H_F | \mathbf{k} - \mathbf{q}'', 1\mathbf{q}'' \rangle}{E(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k} - \mathbf{q}'') - \hbar\omega_{\mathbf{q}''}}}. \end{aligned} \quad (33.16)$$

Полное число фононов, сопровождающих электрон, равно рассчитанному на функциях (33.16) среднему значению оператора $\sum_{\mathbf{q}} b_{\mathbf{q}}^+ b_{\mathbf{q}}$. С учетом того, что $b_{\mathbf{q}}^+ b_{\mathbf{q}} |1\mathbf{q}''\rangle = \delta_{\mathbf{q}\mathbf{q}''} \cdot 1 \cdot |1\mathbf{q}''\rangle$, получим

$$\langle N \rangle = \sum_{\mathbf{q}} \frac{|\langle \mathbf{k} - \mathbf{q}, 1\mathbf{q} | H_F | \mathbf{k}, 0 \rangle|^2}{[E(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k} - \mathbf{q}) - \hbar\omega_{\mathbf{q}}]^2}. \quad (33.17)$$

Для квадрата модуля матричного элемента имеем:

$$|\langle \mathbf{k} - \mathbf{q}, 1\mathbf{q} | H_F | \mathbf{k}, 0_{\mathbf{q}} \rangle|^2 = \left(\frac{4\pi eB}{q} \right)^2 = \frac{2\pi e^2 \hbar \omega_l}{q^2 \Omega} \frac{1}{\varepsilon^*}, \quad (33.18)$$

где

$$\frac{1}{\varepsilon^*} \equiv \left(\frac{1}{\varepsilon_{\infty}} - \frac{1}{\varepsilon_0} \right). \quad (33.19)$$

Тогда

$$\langle N \rangle = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \frac{2\pi e^2 \hbar \omega_l}{\Omega} \frac{1}{\varepsilon^*} \int_0^{\infty} \frac{dq \cdot q^2}{q^2} \int d\gamma \left[\frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} - \frac{\hbar^2 (\mathbf{k} - \mathbf{q})^2}{2m^*} - \hbar\omega_l \right]^{-2}. \quad (33.20)$$

Интегрирование по телесным углам $d\gamma$ в (33.20) сводится к

$$\int \dots d\gamma \rightarrow 2\pi \int_{-1}^1 \dots d\lambda, \quad (33.21)$$

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

Далее имеем для случая $\hbar\omega_l > \hbar^2 k^2 / (2m_c)$:

$$\int_0^{\infty} \frac{dq \cdot 2\hbar^2}{(\hbar q^2 + m_c \omega_l - 2\hbar kq)(\hbar q^2 + m_c \omega_l + 2\hbar kq)} = \frac{\pi \hbar^{3/2}}{4m_c \omega_l \sqrt{2m_c \omega_l - \hbar k^2}}. \quad (33.22)$$

Для $k \rightarrow 0$ получим:

$$\langle N \rangle = \frac{\sqrt{2} e^2 m_c^{1/2}}{4\omega_l^{1/2} \hbar^{3/2} \varepsilon^*} \equiv \frac{\alpha_F}{2}. \quad (33.23)$$

Безразмерная величина α_F , определяемая формулой (33.22), называется *константой Фрёлыха*. В случаях $\alpha_F \ll 1$, $\alpha_F \sim 1$, $\alpha_F \gg 1$ говорят о слабой, промежуточной и сильной связи электронов с продольными оптическими фононами. Во многих материалах реализуются условия промежуточной и сильной связи (см. табл. 33.1, где приведены значения α_F для некоторых ионных кристаллов).

Электрон и окружающее его «облако» виртуальных фононов образуют новую квазичастицу — полярон. Наше рассмотрение ограничено, в основном, случаем слабой связи. Фактически, формулы, полученные в

приближении слабой связи, оказываются применимыми при $\alpha \lesssim 3$. Однако исторически представления о поляроне впервые были предложены для случая сильной связи Л.Д. Ландау еще в 30-е годы и развиты С.И. Пекаром и его учениками в 40-х-50-х годах прошлого века. Задача о поляроне Ландау-Пекара – это задача об электроном, захваченном потенциальной ямой, возникшей благодаря созданной тем же электроном поляризации решетки. В дальнейшем физикой поляронов занимались многие крупные специалисты, в том числе Н.Н. Боголюбов и Р. Фейнман, успешно применивший для данной задачи развитый им метод интегралов по траекториям.

Таблица 33.1

Константа Фрëлиха 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

Вычислим в приближении слабой связи энергию связи и эффективную массу и полярона. Энергия электрона с учетом поправки второго порядка по электрон-фононному взаимодействию равна:

$$E(\mathbf{k}) = E_0(\mathbf{k}) - \frac{2m_c}{\hbar^2} \sum_{\mathbf{q}} \frac{|\langle \mathbf{k} - \mathbf{q}, 1\mathbf{q} | H_F | \mathbf{k}, 0\mathbf{q} \rangle|^2}{q^2 - 2\mathbf{k} \cdot \mathbf{q} + q_p^2}, \quad (33.24)$$

где $q_p^2 = 2m^* \omega_l \hbar^{-1}$. Выполняя стандартные вычисления, получим:

$$E(\mathbf{k}) - E_0(\mathbf{k}) = -\frac{\Omega}{(2\pi)^3} (4\pi eB)^2 \frac{2m_c}{\hbar^2} 2\pi \int_{-1}^1 d\lambda \int_0^\infty dq \frac{1}{q^2 - 2\lambda qk + q_p^2}. \quad (33.25)$$

Ограничимся случаем медленных электронов, $k \ll q_p$. Введем: $x = q/q_p$, $\eta = k/q_p$. Раскладываем подынтегральное выражение в правой части (33.25) в ряд по параметру $\lambda\eta$:

$$\frac{1}{1+x^2} \left[1 + \frac{2\lambda\eta x}{1+x^2} + \frac{4\eta^4 \lambda^2 x^2}{(1+x^2)^2} + \dots \right]. \quad (33.26)$$

После интегрирования по $d\lambda$ имеем вместо (33.26):

$$\frac{1}{1+x^2} \left[2 + \frac{8}{3} \eta^2 \frac{x^2}{(1+x^2)^2} + \dots \right]. \quad (33.27)$$

С учетом того, что

$$\int_0^\infty \frac{dx}{1+x^2} = \frac{\pi}{2}, \quad \int_0^\infty \frac{x^2 dx}{(1+x^2)^3} = \frac{\pi}{16}, \quad (33.28)$$

получим

$$E(\mathbf{k}) - E_0(\mathbf{k}) = -\frac{\Omega}{(2\pi)^3} \frac{(4\pi eB)^2}{q_p \varepsilon^*} \frac{2m_c}{\hbar^2} 2\pi \cdot \pi \left(1 + \frac{\hbar^2 k^2}{6 \cdot 2m_c \hbar \omega_l} + \dots \right) \quad (33.29)$$

или

$$E(\mathbf{k}) - E_0(\mathbf{k}) = -\alpha_F \hbar \omega_l \left(1 + \frac{1}{6} \frac{\hbar^2 k^2}{2m_c \hbar \omega_l} + \dots \right). \quad (33.30)$$

Из формулы (33.30) следует, что энергия связи для основного состояния полярона составляет $\alpha_F \hbar \omega_l$.

Кинетическая энергия полярона равна

$$E_{\min} = \frac{\hbar^2}{2m_c} \left(1 - \frac{\alpha_F}{6} \right) k^2. \quad (33.31)$$

При $\alpha_F/6 \ll 1$ получим для эффективной массы полярона

$$m_{\text{pol}}^* \approx m_c (1 + \alpha/6) \quad (33.32)$$

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

В приближении сильной связи ($\alpha_F \gg 1$) выражения для эффективной массы и энергии связи полярона оказываются совершенно иными:

$$m_{\text{pol}}^{**} \approx \frac{16\alpha_F^4 m_c}{81\pi^2} \approx \frac{1}{48} m_c \alpha_F^4, \quad (33.33)$$

$$E(0) - E_0(0) \approx -0.1088 \alpha_F^2 \hbar \omega_l. \quad (33.34)$$

Полярны могут перемещаться в кристалле под действием внешних полей. Подвижность поляронов μ в случае, когда рассеяние происходит на оптических колебаниях, дается выражением:

$$\mu = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \frac{e}{m_{\text{pol}}^{**} \alpha_F \omega_l} \frac{g(z)(e^z - 1)}{\sqrt{z}}, \quad (33.35)$$

где $z = \hbar \omega_l / (k_B T)$, функция $g(z)$ стремится к единице при $z \rightarrow 0$. Таким образом, в случае высоких температур $\mu \propto \sqrt{z}$.

При низких температурах, когда $z \rightarrow \infty$, $g(z) \rightarrow \text{const} \cdot \sqrt{z}$. В этом случае подвижность $\mu \propto (e^z - 1) \propto 1/\bar{n}_{\text{phon}}$.

При рассеянии поляронов на акустических фонах подвижность определяется формулой

$$\mu_a = \frac{e}{m_{\text{pol}}^{**}} \frac{2}{3} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{l_a}{(k_B T / m^*)^{1/2}}, \quad (33.36)$$

где l_a — длина свободного пробега.

Пекаром было установлено важное соотношение (1:3) между энергией термической и оптической диссоциации полярона.

ГЛАВА 8. ЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ

§ 34. Методы расчета зонной структуры кристаллов

Обзор методов расчета электронной зонной структуры мы начнем с метода сильной связи.

В окрестности каждого из узлов решетки полный гамильтониан электронной системы аппроксимируется гамильтонианом H_{at} отдельного атома, причем волновые функции этого гамильтониана локализованы с характерным радиусом, меньшим постоянной решетки и удовлетворяют уравнению Шрёдингера:

$$H_{\text{at}} \psi_n = E_n \psi_n. \quad (34.1)$$

Гамильтониан кристалла можно представить в виде:

$$H = H_{\text{at}} + \delta V(\mathbf{r}). \quad (34.2)$$

Если ψ_n удовлетворяет (34.1), то при условии, что $\delta V(\mathbf{r}) = 0$ в тех областях решетки, где $\psi_n(\mathbf{r}) \neq 0$, ψ_n удовлетворяет и (34.2). В этом случае n -й уровень каждого атома ($E_n, \psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R})$) дает в кристалле N -кратно вырожденный уровень. Правильными волновыми функциями нулевого приближения являются такие линейные суперпозиции атомных функций, которые удовлетворяют теореме Блоха:

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \psi(\mathbf{r}). \quad (34.3)$$

Соответствующие N линейных комбинаций имеют вид:

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}). \quad (34.4)$$

Число функций (34.4) совпадает с числом различных значений N , которые может принимать волновой вектор \mathbf{k} в первой зоне Бриллюэна. Легко убедиться в том, что функции (34.4) удовлетворяют соотношению (34.3):

$$\begin{aligned} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) &= \sum_{\mathbf{R}'} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}'} \psi_n(\mathbf{r} + \mathbf{R} - \mathbf{R}') = \\ &= e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \sum_{\mathbf{R}''} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}''} \psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}'') = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (34.5)$$

Функции (34.4) пока не являются решением задачи, т.к. приводят к совершенно плоским зонам с энергиями $E_n(\mathbf{k}) = E_n$. Поэтому все же надо учесть добавочный потенциал $\delta V(\mathbf{r})$, в предположении, что этот потенциал мал там, где функции $\psi_n(\mathbf{r})$ не малы. Ищем решение уравнения Шрёдингера с гамильтонианом H (34.2) в виде:

$$\Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}). \quad (34.6)$$

Представим $\varphi(\mathbf{r})$ в виде разложения:

$$\varphi(\mathbf{r}) = \sum_n a_n \psi_n(\mathbf{r}). \quad (34.7)$$

Умножим обе части уравнения Шрёдингера

$$H\Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = [H_{\text{at}} + \delta V(\mathbf{r})]\Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E(\mathbf{k})\Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (34.8)$$

на $\psi_m^*(\mathbf{r})$ и проинтегрируем по $d\mathbf{r}$. Учитываем при этом следующие соотношения:

$$H = \sum_i |i\rangle H_i \langle i|, \quad \langle n|H = \sum_i \langle n|i\rangle H_i \langle i| = H_n \langle n|, \quad (34.9)$$

$$\int \psi_m^*(\mathbf{r}) H_{\text{at}} \Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int (H_{\text{at}} \psi_m(\mathbf{r}))^* \Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = E_m \int \psi_m^*(\mathbf{r}) \Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (34.10)$$

Из (34.8) и (34.10) получим:

$$[E(\mathbf{k}) - E_m] \int \psi_m^*(\mathbf{r}) \Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int \psi_m^*(\mathbf{r}) \delta V(\mathbf{r}) \Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (34.11)$$

Подставим (34.6) и (34.7) в (34.11) и учтем, что

$$\int \psi_m^*(\mathbf{r}) \psi_n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \delta_{nm}. \quad (34.12)$$

Получим:

$$\begin{aligned} [E(\mathbf{k}) - E_m] \int \psi_m^*(\mathbf{r}) \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \sum_n a_n \psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) d\mathbf{r} = \\ = \int \psi_m^*(\mathbf{r}) \delta V(\mathbf{r}) \sum_{\mathbf{R}} a_n \psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (34.13)$$

Отделяем в (34.13) члены с $\mathbf{R} = 0$. Получим:

$$\begin{aligned} [E(\mathbf{k}) - E_m] a_m = -[E(\mathbf{k}) - E_m] \sum_n \left(\sum_{\mathbf{R} \neq 0} \psi_m^*(\mathbf{r}) \psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} d\mathbf{r} \right) a_n + \\ + \sum_n a_n \int \psi_m^*(\mathbf{r}) \delta V(\mathbf{r}) \psi_n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \sum_n \left(\sum_{\mathbf{R} \neq 0} \psi_m^*(\mathbf{r}) \delta V(\mathbf{r}) \psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} d\mathbf{r} \right) a_n. \end{aligned} \quad (34.14)$$

Мы можем считать малыми величинами интегралы перекрывания атомных волновых функций, локализованных на разных атомах

$$\int \psi_m^*(\mathbf{r})\psi_n(\mathbf{r}-\mathbf{R})d\mathbf{r}, \quad (34.15)$$

а также интегралы, включающие произведения $\delta V(\mathbf{r})\psi_n(\mathbf{r})$. Поэтому правая часть (34.14) оказывается малой, равно как и произведение $[E(\mathbf{k})-E_m]a_m$. Поэтому ясно, что при решении задачи надо учитывать только состояния с энергией, близкой к энергии состояния, к которой вычисляется поправка. Так в случае зоны, построенной из состояний s -типа, задача сводится к одному уравнению, p -уровни дают задачу с детерминантом 3×3 , d -уровни — 5×5 . В случае переходных металлов с внешней s -оболочкой и частично заполненной d -оболочкой требуется решать задачу с детерминантом 6×6 , т.к. необходимо учитывать уровни и s - и d -типа.

Рассмотрим подробнее случай зоны, порождаемой одним атомным s -уровнем. В уравнении (34.14) остается лишь один коэффициент a_s , который естественно, сокращается. Имеем:

$$E(\mathbf{k}) = E_s - \frac{\int \delta V(\mathbf{r})|\psi_s(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} + \sum_{\mathbf{R} \neq 0} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \int \psi_s^*(\mathbf{r})\delta V(\mathbf{r})\psi_s(\mathbf{r}-\mathbf{R})d\mathbf{r}}{1 + \sum_{\mathbf{R} \neq 0} \int \psi_n^*(\mathbf{r})\psi_n(\mathbf{r}-\mathbf{R})e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} d\mathbf{r}}. \quad (34.16)$$

Запишем (34.16) в более компактном виде:

$$E(\mathbf{k}) = E_s - \frac{\bar{V} + \sum_{\mathbf{R} \neq 0} V_I(\mathbf{R})e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}}}{1 + \sum_{\mathbf{R} \neq 0} I(\mathbf{R})e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}}}, \quad (34.17)$$

где

$$\bar{V} = -\int \delta V(\mathbf{r})|\psi_s(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}, \quad (34.18)$$

$$I(\mathbf{R}) = \int d\mathbf{r}\psi_s^*(\mathbf{r})\psi_s(\mathbf{r}-\mathbf{R}), \quad (34.19)$$

$$V_I(\mathbf{R}) = \int d\mathbf{r}\psi_s^*(\mathbf{r})\delta V(\mathbf{r})\psi_s(\mathbf{r}-\mathbf{R}). \quad (34.20)$$

Воспользуемся далее соображениями симметрии. Рассмотрим случай кубического кристалла. Тогда

$$\delta V(-\mathbf{r}) = \delta V(\mathbf{r}), \quad I(-\mathbf{R}) = I(\mathbf{R}), \quad V_I(-\mathbf{R}) = V_I(\mathbf{R}). \quad (34.21)$$

Пренебрегаем поправкой к единице в знаменателе (34.17). При суммировании по решетке достаточно ограничиться учетом лишь ближайших соседей с координатами $\mathbf{R}=\mathbf{R}_{\text{cn}}$. Тогда все $V_I(\mathbf{R}_{\text{cn}})$ оказываются одинаковыми: $V_I(\mathbf{R}_{\text{cn}}) = V_I$. Тогда

$$E(\mathbf{k}) = E_s - \bar{V} - V_I \sum_{\mathbf{R}_{\text{cn}}} \cos \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{\text{cn}}. \quad (34.22)$$

Рассмотрим случай гранецентрированной кубической решетки. Координаты 12 ближайших соседей равны:

$$\mathbf{R}_{\text{cn}} = \frac{a}{2}(\pm 1, \pm 1, 0), \frac{a}{2}(\pm 1, 0, \pm 1), \frac{a}{2}(0, \pm 1, \pm 1). \quad (34.23)$$

Им соответствуют 12 значений скалярного произведения векторов $\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z)$ и \mathbf{R}_{cn} . Как нетрудно убедиться, их можно представить в следующей компактной форме:

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{\text{cn}} = \frac{a}{2}(\pm k_i \pm k_j), \quad i, j = x, y; y, z; z, x. \quad (34.24)$$

Используя (34.24), а также элементарное равенство

$$\cos(\alpha + \beta) = \cos \alpha \cos \beta - \sin \alpha \sin \beta,$$

получим из (34.22)

$$E(\mathbf{k}) = E_s - \bar{V} - 4V_I \left(\cos \frac{ak_x}{2} \cos \frac{ak_y}{2} + \cos \frac{ak_z}{2} \cos \frac{ak_y}{2} + \cos \frac{ak_x}{2} \cos \frac{ak_z}{2} \right), \quad (34.25)$$

где

$$V_I = - \int \psi_s^*(\mathbf{r}) \delta V(\mathbf{r}) \psi_s(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\text{cn}}) d\mathbf{r}. \quad (34.26)$$

Расстояние между максимальным и минимальным значениями $E(\mathbf{k})$

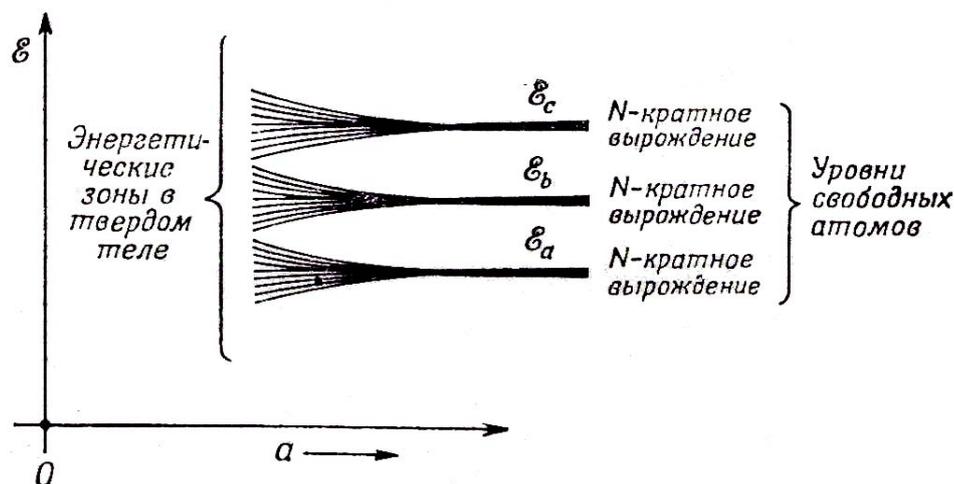


Рис. 34.1. Размытие дискретных атомных уровней в зоны при сближении атомов^[15]

(ширина зоны) пропорционально интегралу перекрытия V_I . При малых значениях ka получим из (34.25)

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

т.е.

$$E(\mathbf{k}) = E_s - \bar{V} - 12V_1 + V_1 a^2 k^2. \quad (34.27)$$

Отсюда следует, что эффективная масса в приближении сильной связи равна

$$m^* = \frac{\hbar^2}{2V_1 a^2}. \quad (34.28)$$

Результат (34.28) вполне понятен – чем меньше интеграл перекрытия, тем больше эффективная масса.

Во многих задачах физики твердого тела удобно пользоваться представлением т.н. *функций Ванье* (G.H. Wannier). Блоховскую волновую функцию $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ всегда можно разложить в ряд по векторам прямой решетки, т.к. $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ периодична в обратной решетке.

Определим функции Ванье $W(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ следующим образом:

$$W_l(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi_l(\mathbf{r}). \quad (34.29)$$

Функции Блоха, в свою очередь, могут быть выражены через функции Ванье:

$$\psi_{l\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} W_l(\mathbf{r} - \mathbf{R}). \quad (34.30)$$

В самом деле:

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

Для различных точек решетки функции Ванье ортогональны:

$$\int W_l^*(\mathbf{r}) W_l(\mathbf{r} - \mathbf{R}) d\mathbf{r} = 0, \quad \mathbf{R} \neq 0. \quad (34.31)$$

Для доказательства этого утверждения выполним следующие преобразования:

$$\int W_l^*(\mathbf{r}) W_l(\mathbf{r} - \mathbf{R}) d\mathbf{r} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \int e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi_{l\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \psi_{l\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} = \delta_{0, \mathbf{R}}. \quad (34.32)$$

Эта ортогональность отличает функции Ванье от атомных волновых функций в методе сильной связи.

В узлах решетки \mathbf{R} функции Ванье принимают максимальные значения. Для доказательства положим для простоты, что

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

Тогда

$$W(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{N}}u_0(\mathbf{r})\sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{R})}. \quad (34.33)$$

В одномерном случае:

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

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

Таким образом

$$W(x - X) \approx N^{-1/2}u_0(x) \frac{\sin[\pi(x - X)/a]}{\pi(x - X)/a}. \quad (34.34)$$

В случае трех измерений имеем произведение трех функций такого же вида.

Приведем без доказательства важное утверждение, которое носит название *теоремы Ванье*.

Пусть $E(\mathbf{k})$ — блоховская энергия, $H'(\mathbf{r})$ — возмущение периодического поля (внешнее поле, поле примеси, поле контакта и т.п.). Пусть $\Phi(\mathbf{r})$ является решением уравнения:

$$[E(-i\nabla) + H'(\mathbf{r})]\Phi(\mathbf{r}) = \lambda\Phi(\mathbf{r}). \quad (34.35)$$

Тогда волновая функция имеет вид:

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} \Phi(\mathbf{R})W(\mathbf{r} - \mathbf{R}). \quad (34.36)$$

При медленно меняющемся возмущении

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} \Phi(\mathbf{R}) \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \approx \sum_{\mathbf{R}} \Phi(\mathbf{R}) \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{R})} u_0(\mathbf{r}) = \Phi(\mathbf{r})u_0(\mathbf{r}). \quad (34.37)$$

До сих пор мы пользовались одноэлектронным приближением, хотя кристалл представляет собой многоэлектронную систему. При надлежащем выборе периодического потенциала $U(\mathbf{r})$, фигурирующего в одноэлектронном уравнении Шрёдингера

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\mathbf{r}) \right] \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E(\mathbf{k})\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (34.38)$$

в него включаются межэлектронные взаимодействия. Это достигается за счет итерационной процедуры самосогласования, позволяющей приближенно свести многочастичную задачу к одночастичной.

Изложенный выше метод сильной связи хорошо подходит для расчета глубоких зон ионного остова. Для описания вышележащих валентных зон (термин валентная зона здесь используется в более широком смысле, чем в физике полупроводников), полностью или частично заполненных либо пустых, требуются более мощные методы, краткий обзор которых будет приведен ниже. Для описания валентных зон метод почти свободных электронов подходит плохо, в частности, из-за того, что потенциальная энергия не может считаться малой по сравнению с кинетической. Если для грубой оценки считать потенциал кулоновским

$$U(\mathbf{r}) = -\frac{ze^2}{r}, \quad (34.39)$$

где z – атомный номер, то фурье-компонента потенциала (см. гл. 2, разд. 9) имеет вид:

$$U_{\mathbf{k}} = -\frac{1}{\Omega_0} \left(\frac{4\pi ze^2}{k^2} \right) \approx 8\pi z \frac{e^2}{2a_B} \left(\frac{a_B^3}{\Omega_0} \right), \quad (34.40)$$

Если учесть, что $e^2/2a_B = Ry \approx 13,6$ эВ, то становится очевидным, что для значительной части зоны Бриллюэна величина $U_{\mathbf{k}}$ составляет несколько эВ, что заведомо не мало по сравнению с кинетической энергией электрона.

Волновые функции остова очень сильно локализованы и быстро осциллируют (большая кинетическая энергия, которая в сумме с большой отрицательной потенциальной энергией дает полную энергию состояний остова). Потенциальные энергии у валентных и остовных электронов одинаковы, а полная энергия больше у валентных электронов. Поэтому у них больше кинетическая энергия и еще сильнее осцилляции. Отмечаем состояния остова и валентных зон верхними индексами c и v соответственно. Должно выполняться условие

$$\int d\mathbf{r} \psi_{\mathbf{k}}^c(\mathbf{r}) * \psi_{\mathbf{k}}^v(\mathbf{r}) = 0. \quad (34.41)$$

Интегрирование фактически должно проводиться по внутренней области атома в силу локализации остовных функций. Но тогда внутри атома функция валентного электрона должна включать такие осцилляции, чтобы быть ортогональной всем остовным функциям. Это недостижимо в методе почти свободных электронов, где учитывается лишь небольшое число плоских волн.

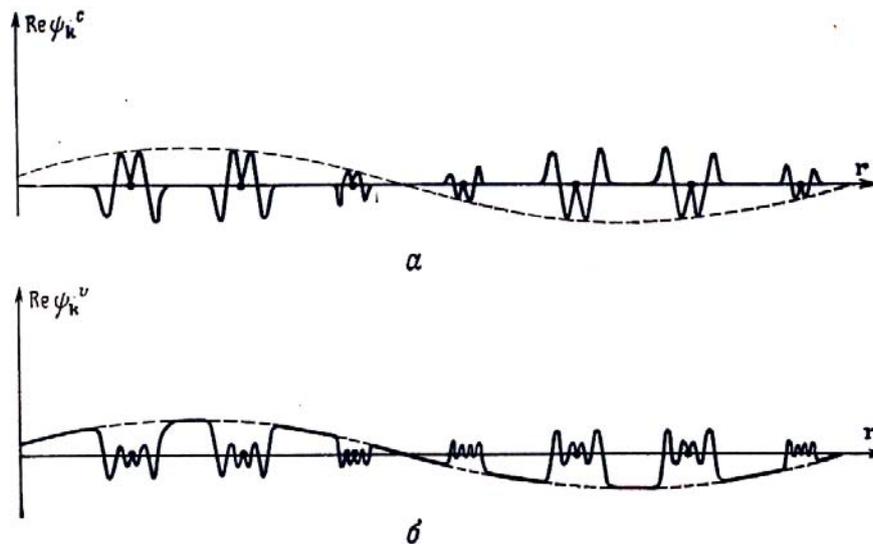


Рис. 34.2. Типичная пространственная зависимость волновых функций ионного остова (а) и валентных электронов (б)^[1]

Рассмотрим *метод ячеек Вигнера-Зейтца*. В рамках этого метода решается уравнение Шрёдингера внутри одной элементарной ячейки (ячейки Вигнера-Зейтца), а решение для всего кристалла получается затем с помощью теоремы Блоха

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

На границе элементарной ячейки должна быть непрерывна волновая функция и ее градиент. Именно граничные условия и вводят в решения вектор \mathbf{k} . Эти условия имеют вид:

$$\begin{aligned} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}), \\ \mathbf{n}(\mathbf{r}) \cdot \nabla \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= -e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \mathbf{n}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \cdot \nabla \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}), \end{aligned} \quad (34.42)$$

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

$$\mathbf{n}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = -\mathbf{n}(\mathbf{r}), \quad \nabla \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \nabla \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}). \quad (34.43)$$

Таким образом, нужно решить уравнение Шрёдингера (34.38) для одной ячейки, а затем использовать граничные условия. В методе ячеек Вигнера-Зейтца используется следующее приближение: внутри ячейки периодический потенциал $U(\mathbf{r})$ заменяется сферически симметричным потенциалом отдельного иона $V(r)$. В этом случае решения уравнения Шрёдингера можно записать в виде:

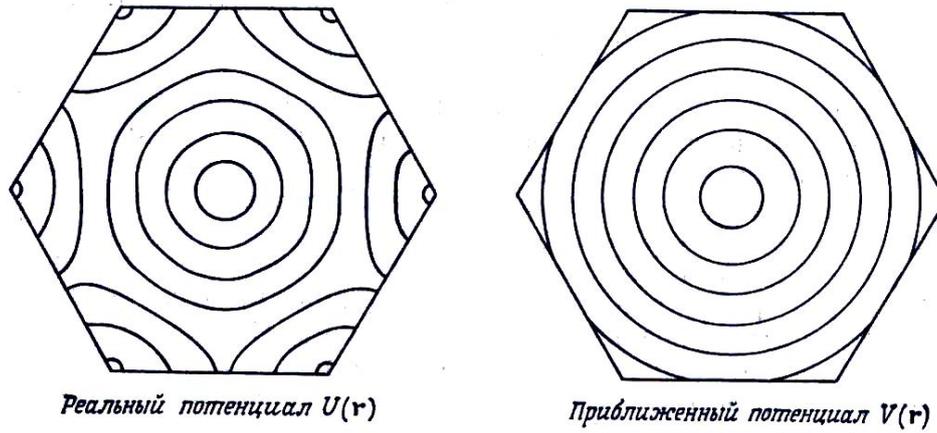


Рис. 34.3. Эквипотенциальные кривые для реального и приближенного потенциала внутри ячейки Вигнера-Зейтца^[1]

$$\psi_{lm}(\mathbf{r}) = Y_{lm}(\theta, \varphi) \chi_l(r), \quad (34.44)$$

где $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ – сферические функции, а радиальные функции $\chi_l(r)$ удовлетворяют уравнению

$$\chi_l''(r) + \frac{2}{r} \chi_l'(r) + \left\{ \frac{2m}{\hbar^2} [E - V(r)] - \frac{l(l+1)}{r^2} \right\} \chi_l(r) = 0. \quad (34.45)$$

При заданном потенциале $V(r)$ и фиксированном l имеется лишь одно решение (34.45), которое мы обозначим как $\chi_{lE}(r)$. Общее решение уравнения Шрёдингера для фиксированного значения энергии E имеет вид:

$$\psi(r, E) = \sum_{l,m} A_{lm} Y_{lm}(\theta, \varphi) \chi_{lE}(r), \quad (34.46)$$

где A_{lm} – произвольные коэффициенты. Граничные условия накладываются в конечном числе точек (равном числу коэффициентов). Получается зависящая от \mathbf{k} система линейных однородных уравнений для A_{lm} . Собственные значения E детерминанта системы суть искомые энергии $E(\mathbf{k})$.

Вигнер и Зейтц выполнили расчет наинизшего уровня в валентной зоне Na. В этом случае $\mathbf{k}=0$, в граничных условиях исчезает экспоненциальный множитель. Кроме того, элементарная ячейка была заменена сферой радиуса r_0 с тем же объемом. Граничные условия становятся сферически симметричными. Тогда и решение должно быть сферически симметричным, а в (34.46) остаются члены с $l=0$ и $m=0$. Тогда граничное условие принимает простую форму:

$$\chi_0'(r_0) = 0. \quad (34.47)$$

Остается, таким образом, решить уравнение (34.45) с граничным условием (34.47). Эта задача похожа на атомную, но в случае атома волновая функция обращается в ноль на бесконечности. Ячеечная волновая функция мало отличается от атомной внутри атома, но превосходит атомную функцию в межузельной области.

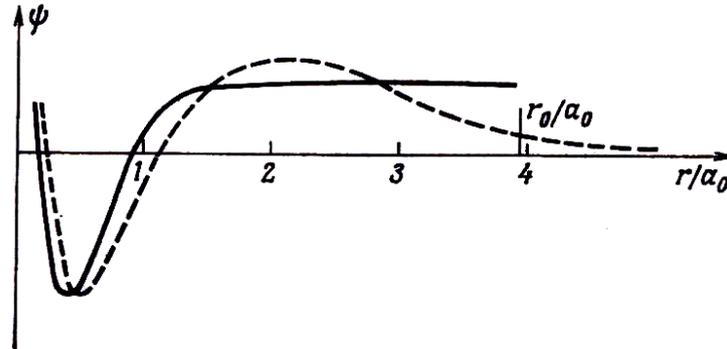


Рис. 34.4. Ячеечная (сплошная линия) и атомная (штриховая линия) волновая функция $3s^1$ -состояния в $\text{Na}^{[1]}$

Трудности метода ячеек обусловлены тем, приходится выполнять расчет с граничными условиями на поверхности ячейки Вигнера-Зейтца, представляющей собой сложный многогранник. Кроме того, в методе ячеек используется нефизичный потенциал, имеющий разрывную производную на границе ячейки. Для устранения этих трудностей вводят *muffin-tin* (МТ) потенциал. МТ потенциал совпадает со сферически симметричным потенциалом иона внутри сферы с радиусом r_0 , меньшим размера ячейки, тогда как в оставшейся области потенциал равен нулю:

$$U(\mathbf{r}) = \begin{cases} V(|\mathbf{r} - \mathbf{R}|) & \text{при } |\mathbf{r} - \mathbf{R}| < r_0 \\ V(r_0) = 0 & \text{при } |\mathbf{r} - \mathbf{R}| > r_0 \end{cases} \quad (34.48)$$

где r_0 меньше половины расстояния между ближайшими соседями в решетке.

Перейдем к рассмотрению *метода присоединенных плоских волн* (ППВ), предложенного Дж. Слэтером. Определим ППВ $\phi_{\mathbf{k},E}$ следующим образом: 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 можно определить для любой энергии и любого волнового вектора. Отдельные ППВ не удовлетворяют уравнению Шрёдингера с заданной энергией в области между узлами. ППВ непрерывны на границах между атомными областями и областями междоузлий. В каждой атомной области вокруг узла решетки \mathbf{R} ППВ удовлетворяют уравнению Шрёдингера для атома:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \phi_{\mathbf{k},E} + V(|\mathbf{r} - \mathbf{R}|) \phi_{\mathbf{k},E} = E \phi_{\mathbf{k},E}, \quad |\mathbf{r} - \mathbf{R}| < r_0. \quad (34.49)$$

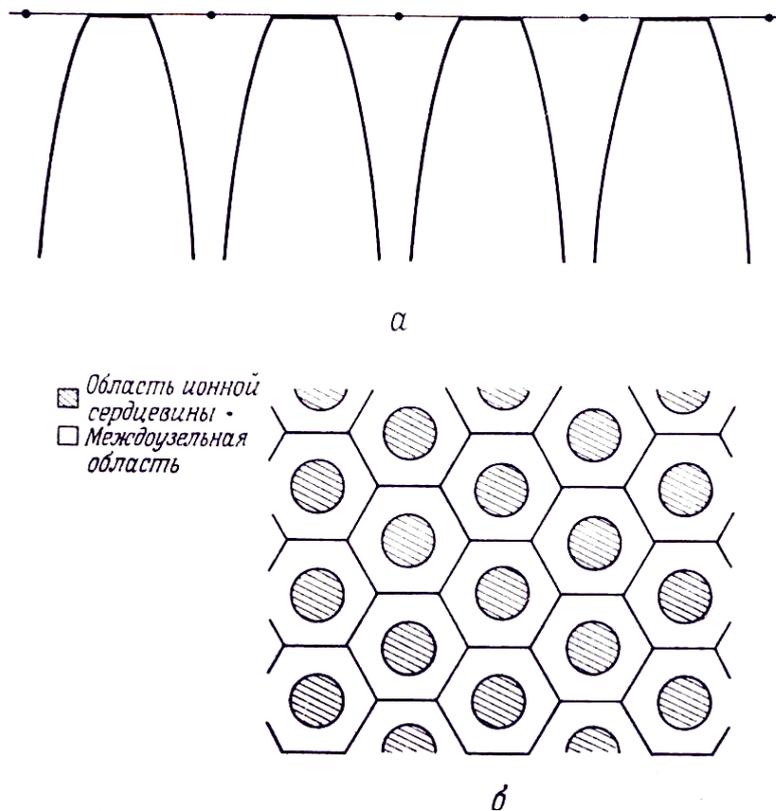


Рис. 34.5. МТ потенциал вдоль линии, соединяющей ионы (а) и в атомной плоскости решетки (б)^[1]

\mathbf{k} не входит явно в (34.49) и появляется в решении благодаря граничным условиям. Метод ППВ это аппроксимация решения уравнения Шрёдингера для кристалла с помощью линейной комбинации ППВ, соответствующих одинаковой энергии:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{G}} \phi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{r}), \quad (34.50)$$

где суммирование ведется по векторам обратной решетки. На практике достаточно использовать ~ 100 ППВ. Из-за разрывности производной ППВ на границе атомной и междоузельной области лучше не решать уравнение Шрёдингера, а использовать вариационный принцип, т.е. минимизировать функционал

$$E[\psi] = \frac{\int \left(\frac{\hbar^2}{2m} |\nabla \psi(\mathbf{r})|^2 + U(\mathbf{r}) |\psi(\mathbf{r})|^2 \right) d\mathbf{r}}{\int |\psi(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}}, \quad (34.51)$$

где пробные функции выбираются в виде (34.50). Минимизация функционала приводит к условиям $\partial E / \partial c_{\mathbf{G}} = 0$, дающим систему линейных

однородных уравнений относительно коэффициентов $c_{\mathbf{G}}$. Корни соответствующего определителя и дают энергии $E(\mathbf{k})$.

В методе *гриновских функций Корринги, Кона и Ростокера* (ККР) используется интегральная форма уравнения Шрёдингера:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' G_{E(\mathbf{k})}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') U(\mathbf{r}') \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}'), \quad (34.52)$$

где

$$G_E(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{2m}{\hbar^2} \frac{e^{iK|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{4\pi|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}, \quad K = \begin{cases} \sqrt{2mE}/\hbar, & E > 0, \\ i\sqrt{-2mE}/\hbar, & E < 0. \end{cases} \quad (34.53)$$

Функция Грина (34.53) удовлетворяет уравнению:

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} \nabla'^2 + E \right) G_{\mathbf{k},E}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (34.54)$$

Подставим в функции (34.52) выражение для МТ потенциала (34.48), где считается, что $V(\mathbf{r})=0$, если $r > r_0$:

$$U(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} V(|\mathbf{r} - \mathbf{R}|). \quad (34.55)$$

Выполним замену переменных $\mathbf{r}'' = \mathbf{r}' - \mathbf{R}$. Имеем

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}'' G_{E(\mathbf{k})}(\mathbf{r} - \mathbf{r}'' - \mathbf{R}) V(\mathbf{r}'') \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}'' + \mathbf{R}). \quad (34.56)$$

Воспользуемся теоремой Блоха и заменим \mathbf{r}'' на \mathbf{r}' . Тогда можно записать (34.56) в виде

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' G_{\mathbf{k},E(\mathbf{k})}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') V(\mathbf{r}') \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}'), \quad (34.57)$$

где

$$G_{\mathbf{k},E}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \sum_{\mathbf{R}} G_E(\mathbf{r} - \mathbf{r}' - \mathbf{R}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}}. \quad (34.58)$$

Вся зависимость от \mathbf{k} и от геометрии кристаллической решетки содержится в функции $G_{\mathbf{k},E}$. Интегрирование в (34.57) проводится внутри одной элементарной ячейки.

Функционал, вариация которого приводит к интегральному уравнению (34.52), имеет вид:

$$\Lambda = N \int \psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{4\pi} \iint \psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) G_{\mathbf{k},E}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') V(\mathbf{r}') \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}'. \quad (34.59)$$

Волновые функции снова выбираются в виде

$$\psi_{\mathbf{k}}(r) = \sum_{l,m} C_{lm} Y_{lm}(\theta, \varphi) \chi_l(r). \quad (34.60)$$

В конечном счете, функционал (34.59) представит собой квадратичную функцию коэффициентов C_{lm} :

$$\Lambda = \sum_{lm;l'm'} \Lambda_{lm;l'm'} C_{lm} C_{l'm'}. \quad (34.61)$$

Условие стационарности дает систему линейных уравнений, детерминант которой $|\Lambda_{lm;l'm'}|$ приравняется к нулю. Детерминант является функцией волнового вектора \mathbf{k} и энергии E . Корни детерминанта устанавливают соотношения, определяющие различные ветви функции $E(\mathbf{k})$. Зоны, рассчитанные методом ККР похожи на зоны, полученные методом почти свободных электронов.

Рассмотрим далее *метод ортогонализированных плоских волн* (ОПВ), предложенный С. Хёррингом. Волновые функции метода ОПВ соответствуют быстрым осцилляциям в областях, занятых ионами, с поведением типа плоских волн в междоузельных областях. В методе ОПВ не требуется использование МТ потенциала. Определим ОПВ следующим образом:

$$\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + \sum_c b_c \psi_{\mathbf{k}}^c(\mathbf{r}), \quad (34.62)$$

где суммирование ведется по всем уровням остова. Волновые функции остова считаются известными. Это могут быть, в частности, линейные комбинации атомных функций, получаемые методом сильной связи. Коэффициенты b_c получаются из условия ортогональности функций $\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ каждому из уровней остова:

$$\int d\mathbf{r} \psi_{\mathbf{k}}^{c*}(\mathbf{r}) \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = 0, \quad (34.63)$$

откуда следует, что

$$b_c = - \int d\mathbf{r} \psi_{\mathbf{k}}^{c*}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}. \quad (34.64)$$

Укажем следующие свойства ОПВ:

1. ОПВ ортогональны всем функциям остова и имеет требуемые быстрые осцилляции в областях ионной сердцевины.
2. В силу локализации функций остова вблизи узлов решетки в области между узлами ОПВ близка к плоской волне.

В силу того, что и плоская волна и функции остова подчиняются условию Блоха с волновым вектором \mathbf{k} , ему же удовлетворяет и ОПВ $\phi_{\mathbf{k}}$. Поэтому можно, как и в методе ППВ, искать решение уравнения Шрёдингера для кристалла в виде суперпозиции ОПВ:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}} c_{\mathbf{g}} \phi_{\mathbf{k}+\mathbf{g}}(\mathbf{r}). \quad (34.65)$$

Как и в методе ППВ, коэффициенты в (34.65) и энергии $E(\mathbf{k})$ определяются при подстановке (34.65) в функционал (34.51) и приравнянию к нулю производных получающегося выражения по $c_{\mathbf{g}}$.

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

$$\int \phi_{\mathbf{k}+\mathbf{g}}^*(\mathbf{r}) U(\mathbf{r}) \phi_{\mathbf{k}+\mathbf{g}} d\mathbf{r}. \quad (34.66)$$

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.

§ 35. \mathbf{k} - \mathbf{p} -теория возмущений. Эффективная масса

В полупроводниках в большинстве случаев не нужно знать весь энергетический спектр. Поскольку число носителей тока – электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне мало по сравнению с полным числом атомов в кристалле, при достаточно большой ширине запрещенной зоны и отсутствии внешних полей электроны и дырки находятся вблизи экстремумов соответствующих зон. В точках экстремумов

$$\partial E_n(\mathbf{k}_0) / \partial k_{\alpha} = 0. \quad (35.1)$$

Пусть \mathbf{K} – волновой вектор некоторой точки в \mathbf{k} -пространстве, причем $\mathbf{K} = \mathbf{k}_0 + \mathbf{k}$. Исследование спектра вблизи \mathbf{k}_0 проводится с помощью т.н. \mathbf{k} - \mathbf{p} – теории возмущений. Воспользуемся базисом Кона-Латтинджерса:

$$\varphi_{n\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \psi_{n\mathbf{k}_0} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \quad (35.2)$$

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

$$\psi_{n\mathbf{k}_0}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}_0\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}_0}(\mathbf{r}), \quad (35.3)$$

являющаяся собственной функцией гамильтониана

$$H_0 = (p^2 / 2m) + V(\mathbf{r}) \quad (35.4)$$

и соответствующая энергии $E_n(\mathbf{k}_0)$. Функции $\varphi_{n\mathbf{k}}$ нормированы на объем кристалла $\Omega = N\Omega_0$, а функции $u_{n\mathbf{k}_0}$ – на объем элементарной ячейки Ω_0 :

$$\frac{1}{\Omega_0} \int_{\Omega_0} u_{n\mathbf{k}_0}^* u_{n\mathbf{k}_0} d\mathbf{r} = 1. \quad (35.5)$$

Функции $\varphi_{n\mathbf{k}}$ ортогональны:

$$\langle \varphi_{n'\mathbf{k}'} | \varphi_{n\mathbf{k}} \rangle = \delta_{nn'} \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}. \quad (35.6)$$

Ортогональность функций $\varphi_{n\mathbf{k}}$ по \mathbf{k} следует из того, что при трансляции на вектор решетки \mathbf{R} матричный элемент $\langle \varphi_{n'\mathbf{k}'} | \varphi_{n\mathbf{k}} \rangle$, с одной стороны, не должен измениться, а с другой – умножается на отличную от единицы при $\mathbf{k} \neq \mathbf{k}'$ величину $\exp[i \mathbf{R} \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{k}')]$. Ортогональность по n следует из ортогональности блоховских амплитуд $u_{n\mathbf{k}_0}$.

Волновая функция $\psi_{n\mathbf{k}}$ может быть представлена в виде разложения по функциям $\varphi_{n\mathbf{k}}$:

$$\psi_{n\mathbf{k}} = \sum_{n'} c_{n'} \varphi_{n'\mathbf{k}}. \quad (35.7)$$

Коэффициенты c_n осуществляют переход от представления Блоха к представлению Кона-Латтинжера.

Подставим (35.6) в уравнение Шрёдингера

$$(H_0 - E)\psi_{n\mathbf{k}} = 0. \quad (35.8)$$

Умножим обе части (35.8) слева на $\varphi_{n\mathbf{k}}^*$ и проинтегрируем по $d\mathbf{r}$. Получается система уравнений:

$$\sum_{n'} \left\{ \left(E_n(\mathbf{k}_0) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E \right) + \frac{\hbar \mathbf{k} \cdot \mathbf{p}_{nn'}}{m} \right\} c_{n'} = 0. \quad (35.9)$$

При выводе (35.9) учтено, что

$$H_0(\mathbf{p})e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} H_0(\mathbf{p} + \hbar \mathbf{k}). \quad (35.10)$$

В формуле (35.9) $\mathbf{p}_{nn'}$ – матричные элементы импульса, вычисленные на блоховских функциях $\psi_{n\mathbf{k}_0}$:

$$\mathbf{p}_{nn'} \equiv \mathbf{p}_{n\mathbf{k}_0 n' \mathbf{k}_0} = \frac{1}{V} \int \psi_{n\mathbf{k}_0}^* \mathbf{p} \psi_{n' \mathbf{k}_0} d\mathbf{r}. \quad (35.11)$$

При малых \mathbf{k} можем считать возмущением в уравнении (35.11) малые члены

$$H_1 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad H_2 = \frac{\hbar \mathbf{k} \cdot \mathbf{p}}{m}, \quad (35.12)$$

причем междузонные матричные элементы имеет лишь оператор H_2 . Для того чтобы их устранить, требуется выполнить диагонализацию гамильтониана с помощью преобразования:

$$\tilde{H} = e^{-S} H e^S = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \{H, S\}^{(n)}, \quad (35.13)$$

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

$$\{H, S\}^{(0)} = H, \quad \{H, S\}^{(1)} = \{H, S\}, \quad \{H, S\}^{(2)} = \{\{H, S\}, S\}, \dots \quad (35.14)$$

Представим гамильтониан H в виде $H = H^0 + H_2$, где $H^0 = H_0 + H_1$ – диагональная часть гамильтониана, а H_2 – недиагональная. Оператор S тоже представим в виде ряда:

$$S = S_1 + S_2 + S_3 + \dots, \quad (35.15)$$

где S_n – матрица n -го порядка по возмущению $H' = H_1 + H_2$. Учитывая, что

$$\{H_0 S\}_{ml} = (E_m^0 - E_l^0) S_{ml}, \quad (35.16)$$

можно получить следующие выражения для матричных элементов оператора S :

$$S_{1ml} = -\frac{H'_{ml}}{E_m^0 - E_l^0}, \quad (35.17)$$

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

С помощью (35.13)-(35.16) запишем выражение для преобразованного гамильтониана. С точностью до членов второго порядка получим:

$$\tilde{H}_{mm'} = E_m^0 \delta_{mm'} + H'_{mm'} - \frac{1}{2} \sum_s \left(\frac{1}{E_s^0 - E_m^0} - \frac{1}{E_s^0 - E_{m'}^0} \right) H'_{ms} H'_{sm'}. \quad (35.18)$$

Формулы (35.17) и (35.18) относятся к ситуации, когда имеются вырожденные состояния или группы близких по энергии состояний, которые обозначаются одной буквой (например, $m, m', m'' \dots$ или $l, l', l'' \dots$) и более отдаленные состояния.

Используя соотношения (35.13)-(35.18), получим во втором приближении по \mathbf{k} :

$$\sum_{n'} \left\{ \left(E_n(\mathbf{k}_0) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E \right) + \frac{\hbar \mathbf{k} \cdot \mathbf{p}_{n\mathbf{k}_0 n' \mathbf{k}_0}}{m} + \frac{\hbar^2}{m^2} \sum_{\alpha, \beta} \sum_{n'' \neq n} k_\alpha k_\beta \frac{p_{n\mathbf{k}_0 n'' \mathbf{k}_0}^\alpha p_{n'' \mathbf{k}_0 n' \mathbf{k}_0}^\beta}{E_n(\mathbf{k}_0) - E_{n''}(\mathbf{k}_0)} \right\} c_{n'} = 0. \quad (35.19)$$

В случае невырожденной зоны из (35.19) следует, что энергия в квадратичном по \mathbf{k} приближении равна:

$$E_n(\mathbf{k}_0 + \mathbf{k}) = E_n(\mathbf{k}_0) + \frac{\hbar}{m} \sum_{\alpha} k_{\alpha} P_{n\mathbf{k}_0, n\mathbf{k}_0}^{\alpha} + \sum_{\alpha, \beta} \frac{\hbar^2}{2m_{\alpha\beta}} k_{\alpha} k_{\beta}, \quad (35.18)$$

где

$$\frac{1}{m_{\alpha\beta}} = \frac{1}{m} \delta_{\alpha\beta} + \frac{1}{m^2} \sum_{n' \neq n} \frac{P_{n\mathbf{k}_0, n'\mathbf{k}_0}^{\alpha} P_{n'\mathbf{k}_0, n\mathbf{k}_0}^{\beta} + P_{n\mathbf{k}_0, n'\mathbf{k}_0}^{\beta} P_{n'\mathbf{k}_0, n\mathbf{k}_0}^{\alpha}}{E_n(\mathbf{k}_0) - E_{n'}(\mathbf{k}_0)}. \quad (35.19)$$

Соотношение (35.19) связывает компоненты тензора обратной эффективной массы с другими параметрами зонной структуры. Для блоховских амплитуд имеем:

$$u_{n\mathbf{k}_0 + \mathbf{k}} = u_{n\mathbf{k}_0} + \frac{\hbar}{m} \sum_{\alpha, n' \neq n} k_{\alpha} \frac{P_{n'\mathbf{k}_0, n\mathbf{k}_0}^{\alpha}}{E_n(\mathbf{k}_0) - E_{n'}(\mathbf{k}_0)} u_{n'\mathbf{k}_0}. \quad (35.20)$$

Во многих полупроводниках (элементы 4-й группы, соединения A_3B_5) нижняя зона проводимости построена из функций s -типа, а верхние валентные зоны – из функций p -типа. Две верхних валентных зоны – зона тяжелых дырок и зона легких дырок вырождены при $\mathbf{k}=0$ (точка Γ зоны Бриллюэна). Ниже располагается зона, отщепленная спин-орбитальным взаимодействием. Величина зазора между этой зоной и зонами легких и тяжелых дырок при $\mathbf{k}=0$ составляет:

$$\Delta_{\text{SO}} = \frac{3\hbar i}{4m^2 c^2} \langle X | [\nabla U \times \mathbf{p}]_x | Y \rangle. \quad (35.21)$$

Эта величина является параметром теории и определяется из сопоставления теории с экспериментом. Другим параметром является величина

$$P = -i \frac{\hbar}{m} \langle S | p_z | Z \rangle. \quad (35.22)$$

В формулах (35.21) и (35.22) \mathbf{p} обозначает оператор импульса, а p_z – его z -компоненту, c – скорость света, $U \equiv U(\mathbf{r})$ – периодический потенциал решетки, $|S\rangle$, $|X\rangle$, $|Y\rangle$, $|Z\rangle$ – волновые функции, преобразующиеся при операциях симметрии решетки, как скаляр и компоненты вектора соответственно. Введем также энергетический параметр

$$E_P = \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right) P^2. \quad (35.23)$$

Отметим, что для всех соединений A_3B_5 значение $E_P \approx 20$ эВ (с отклонением, меньшим 20%). В теории Кейна (Е.О. Кане, 1957) имеет место следующее соотношение:

$$E_p = 3 \left(\frac{m}{m_c} - 1 \right) \left(\frac{2}{E_g} + \frac{1}{E_g + \Delta_{SO}} \right)^{-1}, \quad (35.24)$$

где E_g – ширина запрещенной зоны, m_c – эффективная масса электронов. Для эффективных масс легких дырок m_l , тяжелых дырок m_h и дырок в зоне, отщепленной спин-орбитальным взаимодействием, m_{SO} , в теории Кейна получены следующие приближенные выражения:

$$\begin{aligned} m_l \approx m_c \approx m \left[1 + \frac{E_p}{3} \left(\frac{2}{E_g} + \frac{1}{E_g + \Delta_{SO}} \right) \right] &\approx \\ \approx m \frac{E_g}{E_p}, \text{ для } \Delta_{SO} \ll E_g \ll E_p, & \end{aligned} \quad (35.25)$$

$$m_h \approx m \left[\frac{2E_p}{3E_g} - 1 \right]^{-1} \approx \frac{3E_g}{2E_p}, \quad (35.26)$$

$$m_{SO} \approx m \left[\frac{E_p}{3(E_g + \Delta_{SO})} \right]^{-1} \approx \frac{3}{E_p} (E_g + \Delta_{SO}). \quad (35.27)$$

§ 36. Экситоны

Пусть один из атомов идеальной кристаллической решетки переведен в возбужденное электронное состояние, тогда как остальные атомы находятся в основном состоянии. Такое возбуждение кристалла *называется экситоном Френкеля*. Поскольку имеет место перекрывание волновых функций валентных электронов соседних атомов, а любой из них может перейти в возбужденное состояние, энергия возбуждения может передаваться от одного узла решетки к другому. Это соответствует перемещению экситона Френкеля, который может рассматриваться квазичастица, соответствующая возбуждению всего кристалла.

Можно рассматривать задачу о возбуждении электронной системы кристалла с другой точки зрения. Для того, чтобы возбудить кристалл с полностью заполненной валентной зоной и пустой зоной проводимости, необходимо перевести один из электронов из состояния вблизи потолка валентной зоны в состояние вблизи дна зоны проводимости. Для этого требуется энергия $E \geq E_g$. Предположим, что состояние, в которое попадает электрон, перешедший из валентной зоны, представляет собой суперпозицию некоторого числа состояний вблизи дна зоны проводимости, образующих локализованный волновой пакет. Таким же волновым

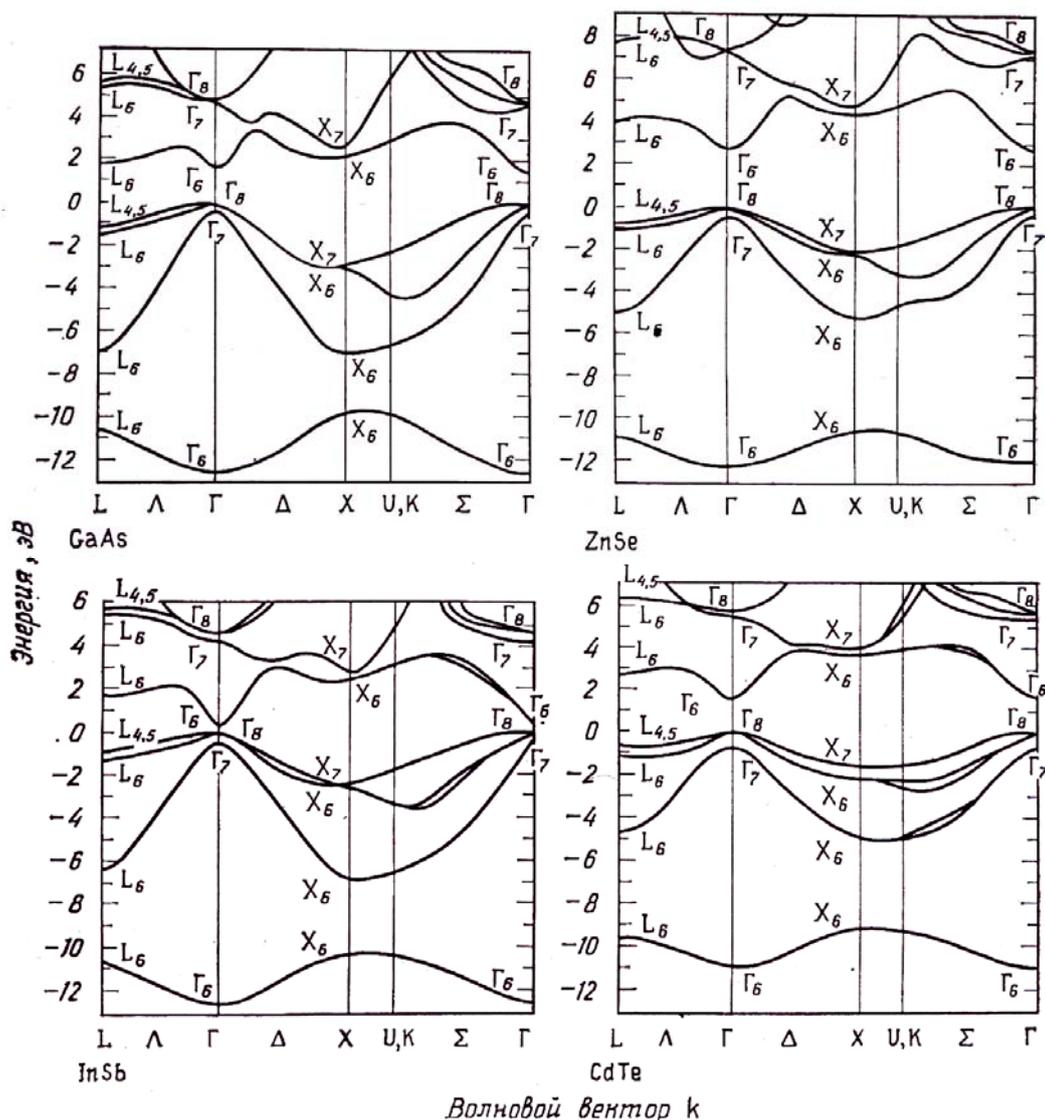


Рис. 35.1. Зонная структура GaAs, ZnSe, InSb и CdTe^[33]

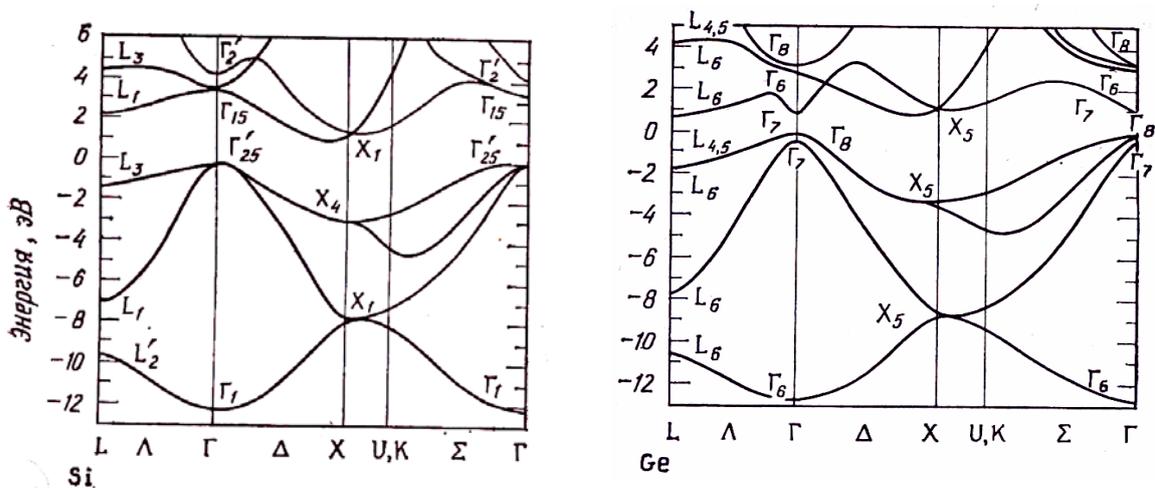


Рис. 35.1. Зонная структура Si и Ge^[33]

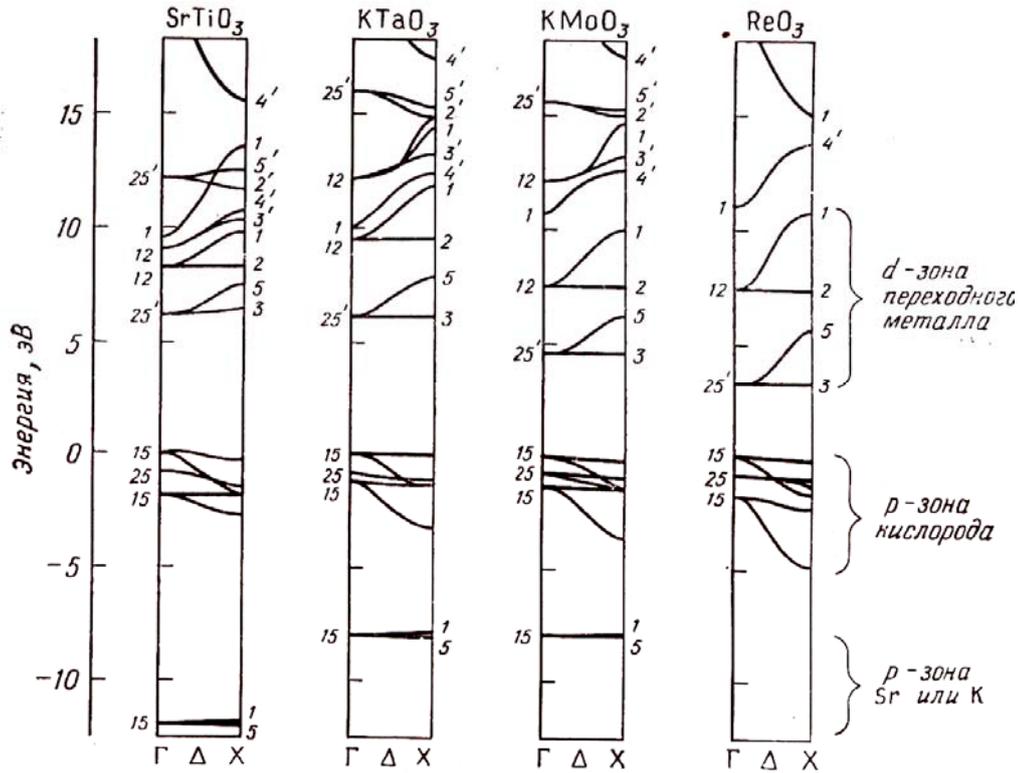


Рис. 35.1. Зонная структура соединений типа перовскита^[33]

пакетом представлено и исходное состояние электрона вблизи потолка валентной зоны. Тогда мы должны учесть поправку к энергии возбуждения, возникающую благодаря кулоновскому взаимодействию между электроном и образовавшейся на его месте дыркой в валентной зоне. С учетом теоремы Ванье, мы приходим к задаче об электронных состояниях атома водорода, где вместо атомного электрона фигурирует зонный электрон с эффективной массой m_c , вместо протона – дырка с эффективной массой m_v , вместо приведенной массы водородного атома – приведенная масса электрона и дырки

$$m_r = (m_c^{-1} + m_v^{-1})^{-1}, \quad (36.1)$$

а квадрат заряда заменяется на e^2/ϵ , где ϵ – диэлектрическая проницаемость. Энергия связи и боровский радиус состояния имеют вид:

$$Ry_e = \frac{m_r e^4}{2\hbar^2 \epsilon^2} = \frac{m_r}{m\epsilon^2} Ry, \quad (36.2)$$

$$a_e = \frac{\hbar^2 \epsilon}{m_r e^2} = \frac{\epsilon m}{m_r} a_B. \quad (36.3)$$

Видно, что энергия связи оказывается в $m_r/(m\epsilon^2)$ раз меньше обычной постоянной Ридберга ($Ry \approx 13,6$ эВ), а радиус состояния – в $\epsilon m/m_r$ раз

больше обычного боровского радиуса ($a_B \approx 0,529 \text{ \AA}$). Возбуждение, описываемое представленной выше моделью, называется *экситоном Ванье-Мотта*. Характерные энергии связи для экситонов Ванье-Мотта составляют от десятков до сотен мэВ, а значения боровского радиуса обычно лежат в диапазоне 20-100 \AA , что многократно превышает расстояние между соседними атомами в решетке.

Мы еще вернемся к вопросу об экситонах при рассмотрении оптических свойств объемных кристаллов и наноструктур.

ГЛАВА 9. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Некоторые оптические свойства твердых тел уже рассматривались в предыдущих разделах данного курса (см. §§ 13, 24, 27-29, 33). В данной главе мы очень кратко рассмотрим некоторые другие вопросы оптики твердого тела.

§ 37. Многофононное решеточное поглощение инфракрасного излучения в полупроводниках и диэлектриках

Случай, когда частота фотона ω совпадает с частотой ν_t^6 поперечных оптических фононов в ионных кристаллах, рассматривался в § 33 в связи с эффектом остаточных лучей. В некоторых полупроводниковых кристаллах возникают оптические колебания с очень малыми дипольными моментами. В этих случаях эффекты поляритонного типа не проявляются, и становится возможным наблюдение однофононного поглощения в экспериментах по пропусканию инфракрасного (ИК) света тонкими пленками. Нетрудно убедиться в том, что импульсы ИК фотонов q очень малы по сравнению с размерами зоны Бриллюэна. Фактически процессы поглощения света являются вертикальными (см. рис. 37.1). В поглощении может участвовать два или более фононов. Например, возможен процесс поглощения фотона, в котором рождается один оптический фонон и уничтожается один акустический фонон (см. рис. 37.2). При этом

$$\hbar\omega = \hbar\nu_{\text{opt}} - \hbar\nu_{\text{ac}}. \quad (37.1)$$

В пренебрежении малым импульсом фотона закон сохранения импульса в этом процессе принимает вид

$$\hbar\mathbf{q}_{\text{opt}} = \hbar\mathbf{q}_{\text{ac}}. \quad (37.2)$$

Фактически интерпретация спектров многофононного решеточного поглощения может оказаться весьма сложной. В частности, требуется исследование правил отбора для колебаний, которые при заданной сим-

⁶ В этой главе частоты фононов будут обозначаться буквой ν .

метрии решетки могут участвовать в процессах такого рода. Соответствующий анализ проводится с использованием аппарата теории групп.

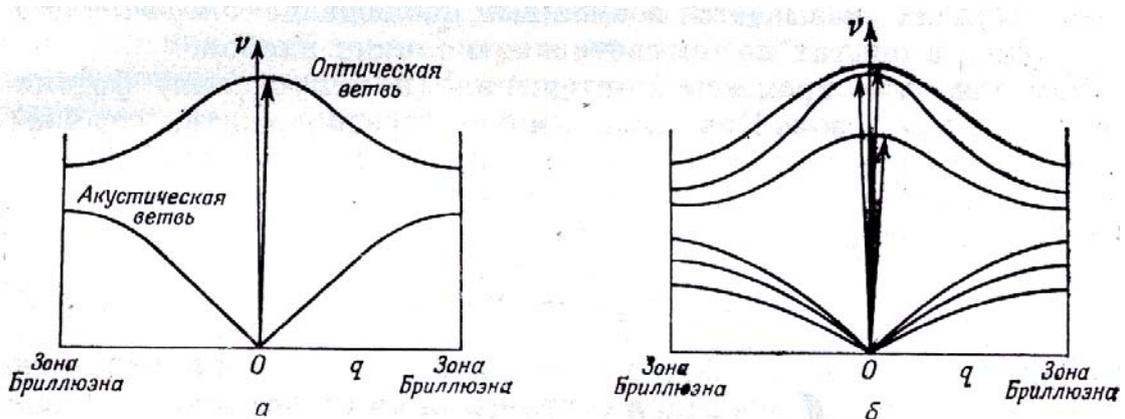


Рис. 37.1. Поглощение ИК света на оптических колебаниях решетки: а – одномерная модель, б – трехмерная модель^[15]

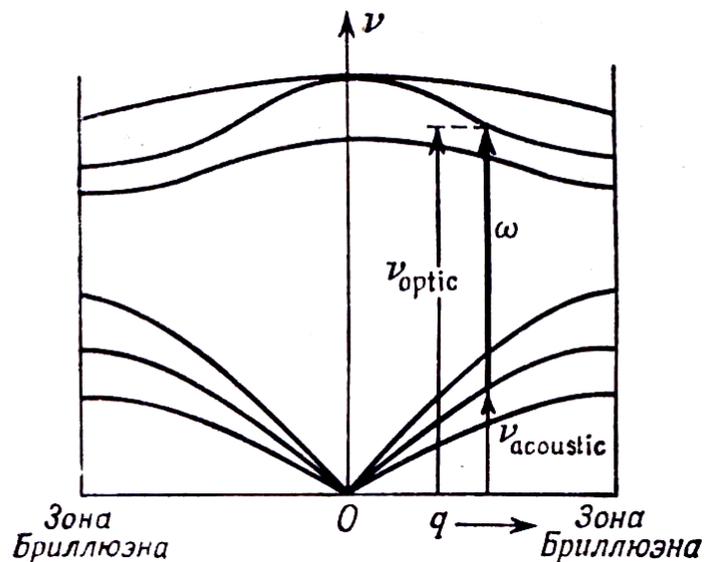


Рис. 37.2. Двухфононное поглощение света^[15]

§ 38. Поглощение света на межзонных переходах в диэлектриках и собственных полупроводниках

Рассмотрим одноэлектронный гамильтониан кристалла в поле электромагнитной волны

$$H = \frac{\tilde{p}^2}{2m} + U(\mathbf{r}), \quad (38.1)$$

где $U(\mathbf{r})$ – периодический (самосогласованный) потенциал решетки,

$$\tilde{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla - \frac{e}{c}\mathbf{A}(\mathbf{r}). \quad (38.2)$$

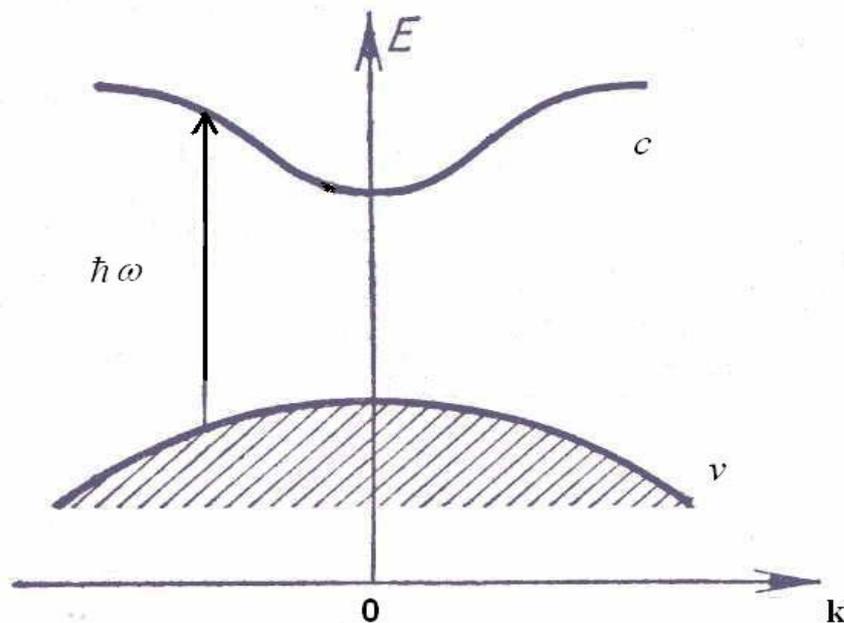


Рис. 38.1. Прямые межзонные оптические переходы

В формуле (38.2) $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ обозначает векторный потенциал электромагнитной волны

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \text{Re} \left[A_0 \mathbf{e}_{\mathbf{k}} e^{-i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})} \right], \quad (38.3)$$

где $\mathbf{e}_{\mathbf{k}}$ – единичный вектор поляризации световой волны. Волновой вектор фотона \mathbf{k} для излучения оптического диапазона мал по сравнению с волновыми векторами участвующих в процессе электронов, так что в дальнейшем мы будем считать, что $\mathbf{k} = 0$. При этом за рамками нашего рассмотрения остается ряд интересных эффектов, в том числе, эффект увлечения электронов фотонами.

С учетом (38.2) представим гамильтониан в виде:

$$H = H_0 + H_1 + H_2, \quad (38.4)$$

где

$$H_0 = p^2/2m + U(\mathbf{r}) \quad (38.5)$$

– гамильтониан невозмущенной электронной системы, собственными функциями которого являются обычные блоховские функции $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, а собственными значениями – блоховские энергии $E_l(\mathbf{k})$. В пренебрежении волновым вектором фотона \mathbf{k} оператор импульса $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$ коммутирует с векторным потенциалом \mathbf{A} . Линейный по \mathbf{A} оператор взаимодействия H_1 принимает вид:

$$H_1 = -\frac{e}{mc} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}. \quad (38.6)$$

При малых интенсивностях света квадратичную по \mathbf{A} часть взаимодействия H_2 можно не учитывать, тем более, что при $\mathbf{k}=0$ оператор H_2 не зависит от электронных переменных и не может вызывать межзонные переходы.

Вычислим вероятность перехода W_{vc} , вызываемого взаимодействием (38.6), между состояниями полностью заполненной валентной зоны v и пустой зоны проводимости c . 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:

$$W_{vc} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \left(\frac{eA_0}{mc} \right)^2 \int |\mathbf{e}_\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}_{vc}|^2 \delta \left(E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_r} - \hbar\omega \right) d\mathbf{k}. \quad (38.6)$$

В случае разрешенных межзонных переходов можно пренебречь зависимостью межзонного матричного элемента оператора импульса от \mathbf{k} . Выражая A_0 через плотность мощности излучения j_ω

$$A_0^2 = \frac{8\pi c}{\sqrt{\epsilon_\infty} \omega^2} j_\omega. \quad (38.7)$$

и выполняя с помощью δ -функции интегрирование в правой части (38.6), получим для числа переходов в единице объема за единицу времени выражение:

$$\frac{W_{vc}}{\Omega} = \begin{cases} \frac{2^{7/2} e^2 m_r^{3/2}}{m^2 c \hbar^4 \sqrt{\epsilon_\infty} \omega^2} |\mathbf{e}_\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}_{vc}|^2 \sqrt{\hbar\omega - E_g} j_\omega, & \hbar\omega \geq E_g, \\ 0, & \hbar\omega < E_g. \end{cases} \quad (38.8)$$

Коэффициент поглощения света α в области фундаментальной полосы ($\hbar\omega \geq E_g$) дается выражением

$$\alpha = \frac{W_{vc}}{\Omega} \frac{\hbar\omega}{j_\omega} = \frac{2^{7/2} e^2 m_r^{3/2}}{m^2 c \hbar^3 \sqrt{\epsilon_\infty} \omega} |\mathbf{e}_\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}_{vc}|^2 \sqrt{\hbar\omega - E_g}. \quad (38.9)$$

Типичные значения коэффициента поглощения в области выше края фундаментальной полосы составляют 10^4 - 10^5 см⁻¹.

При высоких интенсивностях j_ω поглощение света может происходить за счет многофотонных переходов. Рассмотрим простейший из таких процессов – *двухфотонное межзонное поглощение*. Для расчета вероятностей процессов второго порядка мы используем несколько модифи-

цированное «золотое правило» – в нем вместо матричного элемента $(H_1)_{if}$ возмущения H_1 , вызывающего переход между начальным i и конечным f состояниями фигурирует *составной матричный элемент*:

$$M_{if} = \sum_j \frac{(H_1)_{il}(H_1)_{jl}}{E_i - E_l}, \quad (38.10)$$

где суммирование производится по промежуточным *виртуальным состояниям* j , в которые, вообще говоря, система реально не переходит и для которых не требуется выполнения закона сохранения энергии.

По-прежнему считаем, что однофотонный переход между зонами v и c разрешен и ограничиваемся упрощенной моделью, включающей лишь эти две зоны. Тогда в качестве промежуточных состояний l в составном матричном элементе перехода остаются только начальные состояния в валентной зоне v и конечные состояния в зоне проводимости c . Имеем:

$$M_{vc} = \frac{(H_1)_{vv}(H_1)_{vc}}{E_v - E_v + \hbar\omega} + \frac{(H_1)_{vc}(H_1)_{cc}}{E_v - E_c + \hbar\omega}. \quad (38.11)$$

С учетом того, что $E_c - E_v = 2\hbar\omega$, выражение (38.10) можно записать в виде:

$$M_{vc} = \frac{1}{\hbar\omega} [(H_1)_{vv}(H_1)_{vc} - (H_1)_{vc}(H_1)_{cc}]. \quad (38.12)$$

Для дальнейших вычислений нам понадобятся выражения для внутризонных матричных элементов оператора импульса электрона:

$$\mathbf{p}_{ck,ck} = \frac{m}{m_c} \hbar\mathbf{k}, \quad \mathbf{p}_{vk,vk} = -\frac{m}{m_v} \hbar\mathbf{k}. \quad (38.13)$$

Подставляя величины (38.3), (38.6), (38.7), (38.12), (38.13) в выражение для вероятности двухфотонного межзонного перехода

$$W_{vc}^{(2)} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int |M_{vc}|^2 \delta\left(E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_r} - 2\hbar\omega\right) d\mathbf{k}, \quad (38.14)$$

получим после несложных вычислений

$$\frac{W_{vc}^{(2)}}{\Omega} = \frac{2^{15/2} \pi e^4 m_r^{1/2}}{3m^2 c^2 (\hbar\omega)^6 \varepsilon_\infty} |\mathbf{e}_\kappa \cdot \mathbf{p}_{vc}|^2 (2\hbar\omega - E_g)^{3/2} j_\omega^2. \quad (38.15)$$

Сравним вероятности одно- и двухфотонных межзонных переходов (считая, например, что в случае двухфотонного перехода ширина E_g вдвое больше, а остальные параметры такие же, как в случае однофотонных переходов). Имеем

$$\eta = \frac{W_{vc}^{(2)}}{W_{vc}} = \frac{16\pi e^2}{3m_r c \hbar \omega^3 \sqrt{\epsilon_\infty}} \frac{(2\hbar\omega - E_g)}{\hbar\omega} j_\omega. \quad (38.16)$$

В случае излучения видимого или ближнего ИК диапазона даже при интенсивностях света $j_\omega \sim 1$ ГВт/см² значения η обычно не превышают величины $\sim 10^{-4}$ - 10^{-3} . Следует иметь в виду, что даже при таких значениях η скорость двухфотонных переходов очень велика, и они существенным образом изменяют состояние кристалла.

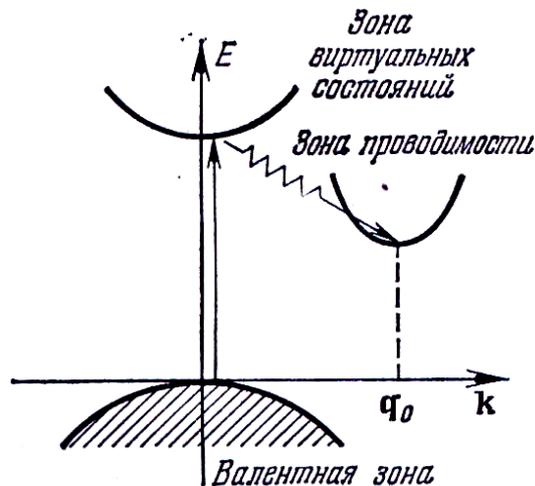


Рис. 38.2. Непрямые межзонные оптические переходы с участием фононов^[15]

Рассмотренные выше двухфотонные переходы относятся к типу разрешено-запрещенных. Поясним, что запрещенными называются такие переходы, матричные элементы которых в точке Γ (т.е. $\mathbf{k}=0$) в центре зоны Бриллюэна равны нулю в силу правил отбора. Фактически, это означает лишь, что в разложении матричного элемента оператора импульса \mathbf{p} по степеням волнового вектора \mathbf{k} нулевой член ряда оказывается равным нулю, а разложение начинается с членов первого порядка по \mathbf{k} , которые можно легко оценить в рамках $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ -теории возмущений с помощью формул (35.20) для блоховских амплитуд. К числу запрещенных переходов относятся внутризонные переходы (см. формулы (38.13)). Указанная зависимость матричных элементов запрещенных переходов приводит, как легко убедиться, к тому, что частотная зависимость вероятности однофотонных межзонных переходов в области выше края фундаментальной полосы определяется в основном множителем $(\hbar\omega - E_g)^{3/2}$, а не $(\hbar\omega - E_g)^{1/2}$, как в случае разрешенных переходов.

До сих пор мы рассматривали прямые межзонные переходы. Однако во многих полупроводниках и диэлектриках потолок валентной зоны расположен в различных точках зоны Бриллюэна (см. рис.

38.2). Закон сохранения импульса в таких переходах может выполняться лишь при участии в процессе «третьей частицы» (помимо электрона и фотона). В роли этой «третьей» частицы может выступать фонон, дополнительный свободный электрон в зоне проводимости или дырка в валентной зоне, потенциал дефекта решетки и т.д. Чаще всего рассматриваются не прямые оптические переходы с участием фононов. Здесь, как и в случае прямых двухфотонных переходов, мы имеем дело с процессами второго порядка. Возмущение, вызывающее переход, состоит из двух частей – взаимодействия электрона с электромагнитным полем H_1 и взаимодействия электрона с колебаниями решетки, которое описывается, например, деформационным потенциалом (32.15) или гамильтонианом Фрелиха (33.15). При этом промежуточными виртуальными состояниями служат состояния в зоне проводимости с квазиимпульсами, такими же, как у начальных состояний электрона вблизи потолка валентной зоны (рис. 38.2). Естественно, что возможны не прямые переходы как с испусканием, так и поглощением фонона. Как показывают расчеты, зависимость коэффициента поглощения света в области края непрямого поглощения определяется в основном множителями типа $(\hbar\omega - E_{gi} \pm \hbar\nu_{q_0})^2$, где E_{gi} – ширина не прямой энергетической щели между максимумом валентной зоны и минимумом зоны проводимости, $\hbar\nu_{q_0}$ – энергия фонона, с волновым вектором \mathbf{q}_0 .

§ 39. Поглощение в экситонной области спектра

В предыдущем параграфе мы рассматривали генерацию светом электрон-дырочных пар без учета эффектов кулоновского взаимодействия. Последние приводят к появлению экситонных состояний, для возбуждения которых требуется энергия (см. § 36)

$$E_n^{\text{exc}} = E_g - Ry_e/n^2 \quad (n=1, 2, 3). \quad (39.1)$$

Пусть $|0\rangle$ обозначает вакуум электрон-дырочных пар. Состояние с электрон-дырочной парой можно записать в виде $|e-h \text{ pair}\rangle = a_e^+(\mathbf{k}_e)a_h^+(\mathbf{k}_h)|0\rangle$. Волновая функция n -ого состояния экситона может быть представлена в виде разложения:

$$|\text{exc}_n\rangle = \sum_{\mathbf{k}} f_n(\mathbf{k}) a_e^+(\mathbf{k}) a_h^+(-\mathbf{k}) |0\rangle, \quad (39.2)$$

где функция $f_n(\mathbf{k})$ связана фурье-преобразованием с обычной волновой функцией для задачи о водородоподобной системе:

$$f_n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) f_n(\mathbf{k}). \quad (39.3)$$

Формула (39.2) записана в пренебрежении малым волновым вектором фотона. Было учтено, что при этом волновой вектор экситона как целого $\mathbf{K} = \mathbf{k}_e + \mathbf{k}_h = 0$, так что $\mathbf{k}_e = -\mathbf{k}_h = \mathbf{k}$.

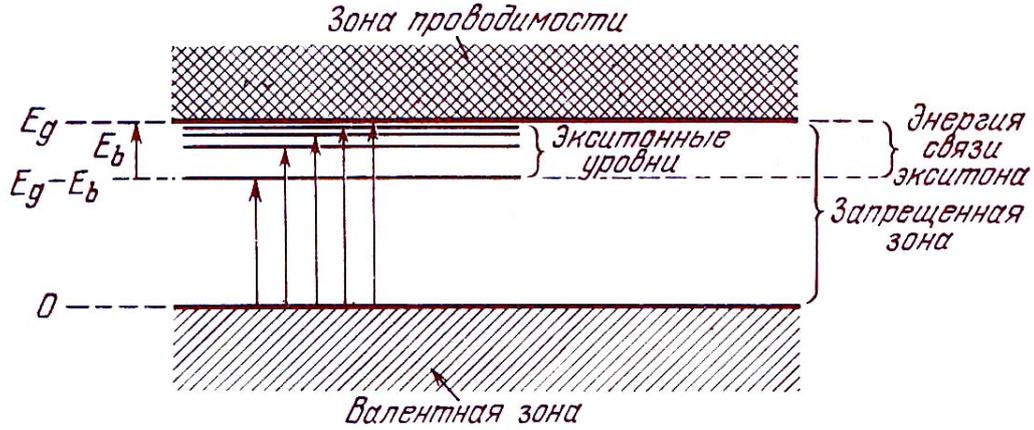


Рис. 39.1. Оптические переходы в состояния экситонов Ванье-Мотта^[15]

Запишем оператор импульса в представлении вторичного квантования:

$$\mathbf{p} = \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{p}_{vc}(\mathbf{k}) a_e(\mathbf{k}) a_h(-\mathbf{k}) + \text{H.c.} \quad (39.4)$$

Для квадрата модуля матричного элемента оператора (39.4) имеем:

$$|\langle 0 | \mathbf{p} | \text{exc}_n \rangle|^2 = \sum_{\mathbf{k}} f_n(\mathbf{k}) \mathbf{p}_{vc}(\mathbf{k}) \sum_{\mathbf{k}'} f_n^*(\mathbf{k}') \mathbf{p}_{vc}^*(\mathbf{k}'). \quad (39.5)$$

В пренебрежении зависимостью \mathbf{p}_{vc} от \mathbf{k} получим из (39.5):

$$|\langle 0 | \mathbf{p} | \text{exc}_n \rangle|^2 = |\mathbf{p}_{vc}|^2 \sum_{\mathbf{k}} f_n(\mathbf{k}) \sum_{\mathbf{k}'} f_n^*(\mathbf{k}') = |\mathbf{p}_{vc}|^2 |f_n(\mathbf{r})|_{r=0}|^2. \quad (39.6)$$

Для вероятности перехода в n -е экситонное состояние имеем:

$$W_n^{\text{exc}} = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{eA_0}{mc} \right)^2 |\mathbf{e}_k \cdot \mathbf{p}_{vc}|^2 |f_n(\mathbf{r})|_{r=0}|^2 \delta(E_n^{\text{exc}} - \hbar\omega). \quad (39.7)$$

В случае связанных состояний экситона величина $f_n(\mathbf{r})|_{r=0}$ отлична от нуля лишь для состояний s -типа. При этом

$$f_{1s}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_e^3}} \exp(-r/a_e), \quad (39.8)$$

$$|f_{ns}(r)_{r=0}|^2 = n^{-3} |f_{1s}(r)_{r=0}|^2, \quad (39.9)$$

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

$$g_{\text{exc}}(E) = \partial n / \partial E = n^3 / (2Ry_e), \quad (39.10)$$

Из сопоставления (39.9) и (39.10) 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 (38.8) и (38.9) дополнительного множителя

$$|f_k(r)|_{r=0}^2 = \frac{2\pi/a_e k}{1 - \exp(-2\pi/a_e k)}, \quad (39.11)$$

где

$$a_e k = \sqrt{(\hbar\omega - E_g) / Ry_e}. \quad (39.12)$$

При $\hbar\omega - E_g \gg Ry_e$ величина $|f_k(r)|_{r=0}^2$ стремится к единице, т.е. вдали от края поглощения эффекты кулоновского взаимодействия несущественны. При $\hbar\omega - E_g \ll Ry_e$

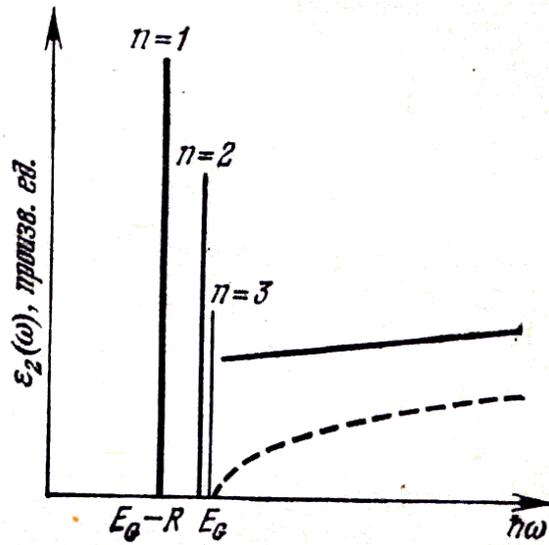


Рис. 39.2. Коэффициент поглощения (мнимая часть диэлектрической проницаемости) в области края фундаментального поглощения. Штриховая кривая дает коэффициент поглощения в отсутствие эффектов кулоновского взаимодействия^[10]

$$|f_k(r)|_{r=0}^2 \approx 2\pi \sqrt{\frac{Ry_e}{\hbar\omega - E_g}}. \quad (39.13)$$

Используя (36.2), (38.9) и (39.13) получим следующее выражение для коэффициента поглощения в этой области:

$$\alpha_e = \frac{16\pi e^4 m_r^2}{m^2 c \hbar^4 \varepsilon_0 \sqrt{\varepsilon_\infty} \omega} |\mathbf{e}_k \cdot \mathbf{p}_{vc}|^2. \quad (39.14)$$

Таким образом, учет экситонных эффектов приводит к тому, что в узкой области выше края фундаментальной полосы коэффициент поглощения света слабо зависит от частоты, что кардинальным образом отличается от исследованного ранее поглощения в отсутствие эффектов кулоновского взаимодействия (см. рис. 39.2).

§ 40. Поглощение света свободными носителями заряда в полупроводниках

Внутризонное поглощение света свободными электронами или дырками может происходить лишь на не прямых переходах. В силу законов сохранения энергии и импульса, как мы уже видели в § 39, такие переходы могут происходить лишь при участии в процессе «третьей частицы» (помимо электрона и фотона). В роли этой «третьей частицы» может выступать фонон, потенциал дефекта решетки и т.д. Однако, в отличие от случая межзонных не прямых переходов, дополнительный свободный электрон или дырка могут служить «третьей частицей» лишь в случае непараболического закона дисперсии в зоне, внутри которой идут не прямые переходы. Чаще всего рассматриваются внутризонные оптические переходы с участием фононов. Для расчета таких процессов используется второй порядок теории возмущений. 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. § 13).

В материалах типа германия или соединений A_3B_5 поглощение света дырками может происходить на переходах между подзонами сложной валентной зоны (см. рис. 40.1).

Поглощение света свободными носителями в полупроводниках проявляется заметным образом лишь в инфракрасной 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 $l=10 \text{ мкм}$ составляет $\sim 2,5 \text{ см}^{-1}$.

§ 41. Рассеяние света в твердых телах

Спектроскопия неупругого рассеяния света является одним из наиболее мощных и широко используемых методов изучения низкочастотных возбуждений, таких как акустические и оптические фононы, поверхностные и объемные поляритоны, магноны, возбуждения электронного газа, а также электронные и колебательные возбуждения изолированных ионов в кристаллах.

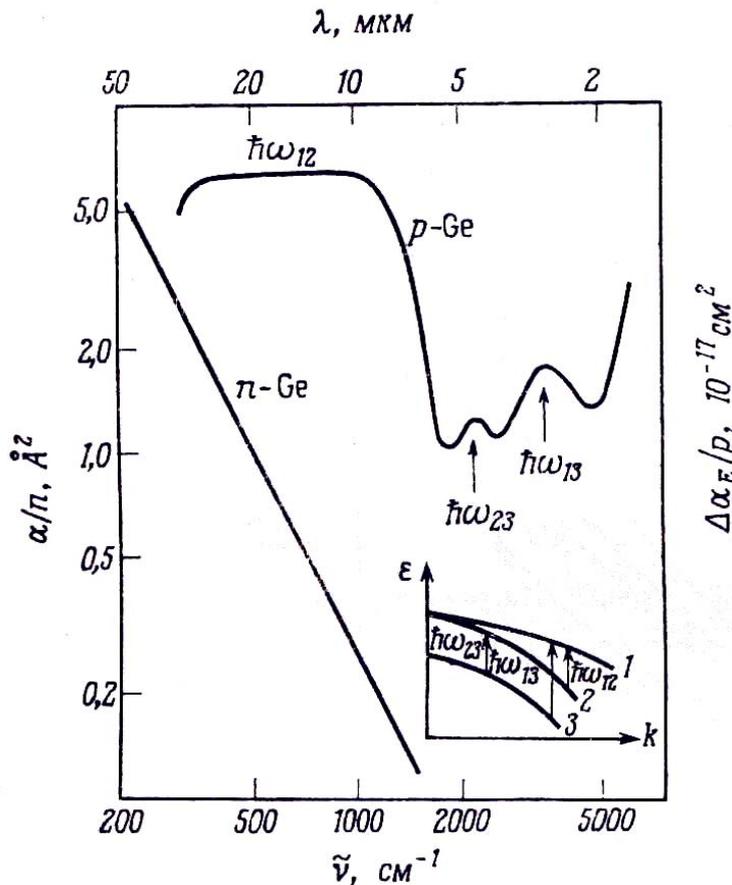


Рис. 40.1. Зависимость отношения коэффициента поглощения света свободными носителями к их концентрации в $n\text{-Ge}$ и $p\text{-Ge}$ от длины волны (волнового числа) света; на врезке показана схема переходов между подзонами валентной зоны, цифрами 1, 2 и 3 обозначены подзоны тяжелых и легких дырок и подзона, отщепленная спин-орбитальным взаимодействием (из статьи *W. Kaiser, R.J. Kollins and H.Y. Fan, Phys. Rev. 91, 1380 (1953)*)

Для процессов рассеяния света одним из наиболее важных правил отбора является закон сохранения волнового вектора. В силу того, что волновой вектор света \mathbf{k} мал по сравнению с размерами зоны Бриллюэна, неупругое рассеяние света, в котором участвует лишь одна квазичастица кристалла, позволяет исследовать возбуждения только вблизи центра зоны Бриллюэна. Это одно из основных ограничений метода.

Для низкочастотных возбуждений в центре зоны Бриллюэна с помощью рассеяния света можно относительно простым и прямым способом определить энергию, время жизни и свойства симметрии этих возбуждений. Кроме того, процессы рассеяния света, в которых участвуют два фотона, используются для определения двухфононной плотности состояний. В экспериментах по рассеянию света, индуцированному кристаллическими дефектами, исследуется однофононная плотность состояний. Эти и подобные им данные после аналитической обработки могут быть использованы для определения свойств элементарных возбуждений вдали от центра зоны Бриллюэна.

Неупругое рассеяние света обусловлено пространственными и временными флуктуациями электронных вкладов в поляризуемость кристалла. Эти флуктуации определяют электронную поляризуемость перехода, которая пропорциональна матричным элементам, характеризующим переходы, в которых происходит уничтожение падающего фотона,

рождение рассеянного фотона и рождение или уничтожение квазичастиц кристалла. В случае рассеяния света коллективными возбуждениями электронную поляризуемость перехода можно представить в виде разложения в ряд по степеням нормальных координат колебаний. Коэффициенты этого разложения являются *тензорами комбинационного рассеяния* коллективными возбуждениями. Тензоры рассеяния описывают смешивание электрических полей падающих и рассеянных фотонов с нормальными модами кристалла.

Когда энергии падающих фотонов находятся в резонансе с межзональными электронными переходами, частотная зависимость интенсивности линий комбинационного рассеяния отражает особенности энергетической зонной структуры кристаллов.

В дальнейшем мы ограничимся описанием основных механизмов комбинационного рассеяния света в немагнитных полупроводниках. Для углубленного изучения проблемы можно использовать серию коллективных монографий под редакцией М. Кардоны с общим названием «Рассеяние света в твердых телах» [25].

При неупругом рассеянии света уничтожается фотон ω_1 , падающий на исследуемый объект, и рождается рассеянный фотон с частотой $\omega_2 \neq \omega_1$. Если при этом рождается какая-либо квазичастица кристалла, то говорят о *стоксовом рассеянии*, при котором $\omega_2 < \omega_1$. При уничтожении квазичастицы имеет место *антистоксово рассеяние*. В этом случае $\omega_2 > \omega_1$.

Отношение энергии, испускаемой рассеивающей системой в заданном направлении за единицу времени, к плотности потока энергии падающего излучения называется эффективным сечением рассеяния. Эта величина имеет размерность площади.

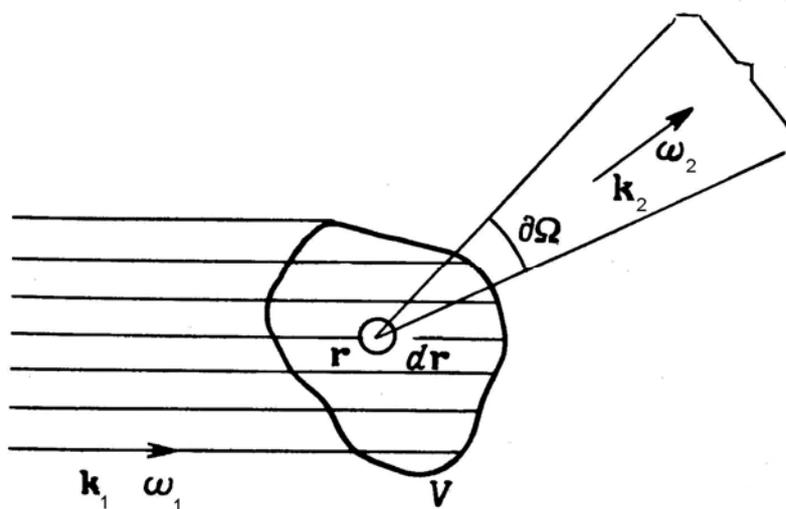


Рис. 41.1. Схема эксперимента по рассеянию света^[25]

Обозначим через dJ энергию, излучаемую системой в телесный угол $d\gamma$ за единицу времени в интервале частот между $\omega_2 + d\omega_2$ и ω_2 , а через S – вектор Пойнтинга падающей волны. Тогда сечение рассеяния равно

$$d\sigma = \frac{dJ}{S} = \frac{J(\omega_2)d\gamma d\omega_2}{S}, \quad (41.1)$$

а дифференциальное сечение рассеяния имеет вид

$$\frac{d\sigma}{d\gamma d\omega_2} = \frac{J(\omega_2)}{S}. \quad (41.2)$$

Для вычисления электронной поляризуемости перехода рассмотрим оператор взаимодействия электронов с полем излучения. Этот оператор удобно представить в виде

$$H_{\text{ep}} = H^{(1)} + H^{(2)}, \quad (41.3)$$

где

$$H^{(1)} = \frac{e}{mc} \sum_{\mathbf{k}, \omega} \mathbf{p}(-\mathbf{k}) \cdot \mathbf{A}(\mathbf{k}, \omega), \quad (41.4)$$

$$H^{(2)} = \frac{e^2}{2mc^2} \sum_{\mathbf{k}_1, \omega_1} \sum_{\mathbf{k}_2, \omega_2} \rho(-\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2) \mathbf{A}(\mathbf{k}_1, \omega_1) \cdot \mathbf{A}^*(\mathbf{k}_2, \omega_2), \quad (41.5)$$

$\mathbf{A}(\mathbf{k}, \omega)$ – амплитуды фурье-компонент векторного потенциала (эти величины линейны по операторам рождения и уничтожения фотонов). В формулах (41.4), (41.5) использованы обозначения

$$\rho(-\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2) = \sum_j \exp[i(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2) \cdot \mathbf{r}_j], \quad (41.6)$$

$$\mathbf{p}(-\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2) = \sum_j \exp[i(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2) \cdot \mathbf{r}_j] \mathbf{p}_j, \quad (41.7)$$

где \mathbf{r}_j и \mathbf{p}_j – операторы координаты и импульса j -го электрона, $\rho(-\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2)$ и $\mathbf{p}(-\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2)$ – фурье-образы операторов числа частиц и импульса электронов.

Электронный вклад в поляризуемость перехода возникает благодаря двухфотонным процессам, в которых рассеянный фотон рождается вместо исчезнувшего падающего фотона. Во втором порядке теории возмущений можно получить следующее выражение для матричных элементов декартовых компонент $\delta\chi_{\alpha\beta}$ тензора электронной поляризуемости перехода:

$$\begin{aligned} \langle f | \delta\chi_{\alpha\beta} | i \rangle = & \frac{e^2}{m^2 \omega_2^2 \Omega} \left\{ -m \langle f | \rho(-\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2) | i \rangle \delta_{\alpha\beta} + \right. \\ & \left. + \sum_j \left[\frac{\langle f | p_\alpha(\mathbf{k}_2) | j \rangle \langle j | p_\beta(-\mathbf{k}_1) | i \rangle}{E_j - E_i - \hbar\omega_1} + \frac{\langle f | p_\beta(-\mathbf{k}_1) | j \rangle \langle j | p_\alpha(\mathbf{k}_2) | i \rangle}{E_j - E_i + \hbar\omega_2} \right] \right\}. \end{aligned} \quad (41.8)$$

Дифференциальное сечение рассеяния с помощью (41.8) можно представить в виде:

$$\frac{d\sigma}{d\gamma d\omega_2} = \left(\frac{\omega_2}{c} \right)^4 \frac{\omega_2}{\omega_1} \Omega^2 \sum_{i,f,\alpha,\beta} f(E_i) |e_{2\alpha} \langle f | \delta\chi_{\alpha\beta} | i \rangle e_{1\beta}|^2 \delta(\omega_2 - \omega_1 - \omega_f + \omega_i) \quad (41.9)$$

где $f(E_i)$ – функция заполнения i -го состояния кристалла, $e_{i\alpha}$ – α -я декартова компонента единичного вектора поляризации волны с частотой $\omega_i \equiv E_i/\hbar$, $\omega_f \equiv E_f/\hbar$.

По аналогии с преобразованиями, выполненными в § 30 при рассмотрении рассеяния нейтронов, представим (41.9) в виде:

$$\frac{d\sigma}{d\gamma d\omega_2} = \left(\frac{\omega_2}{c} \right)^4 \frac{\omega_2}{\omega_1} \frac{\Omega^2}{2\pi} \int dt \exp(i\omega t) \langle \delta\chi_{12}(\mathbf{k}, t) \delta\chi_{12}(\mathbf{k}, 0) \rangle, \quad (41.10)$$

где $\langle \rangle$ обозначает усреднение по состояниям кристалла,

$$\mathbf{k} = \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2, \quad (41.11)$$

$$\omega = \omega_1 - \omega_2 \quad (41.12)$$

$$\delta\chi_{12}(\mathbf{k}) = \sum_{\alpha,\beta} e_{2\alpha} \delta\chi_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) e_{1\beta} \quad (41.13)$$

– оператор поляризуемости перехода, $\delta\chi_{12}(\mathbf{k}, t)$ – тот же оператор в представлении Гайзенберга.

Первый член в правой части (41.8), содержащий взаимодействие $H^{(2)}$, описывает рассеяние света флуктуациями плотности электронного заряда. Их вклад в сечение рассеяния можно записать в виде:

$$\frac{d\sigma}{d\gamma d\omega_2} = r_{cl}^2 (\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_2)^2 \frac{\omega_2}{\omega_1} \frac{\Omega^2}{2\pi} \int dt \exp(i\omega t) \langle \rho(-\mathbf{k}, t) \rho(-\mathbf{k}, 0) \rangle, \quad (41.14)$$

где $r_{cl} = e^2/mc^2$ – классический радиус электрона. Флуктуации плотности нами рассматривались в § 30. Ясно, что выражение (41.13) может описывать как стоксовы, так и антистоксовы процессы.

Неупругое рассеяние света колебаниями решетки и электронными возбуждениями описывается последним членом в правой части (41.8), содержащим взаимодействие $H^{(1)}$ во втором порядке. Рассеяние света

электронными возбуждениями описывается этим членом в случае, когда начальные и конечные состояния кристалла имеют одинаковые числа заполнения фононов и различаются только электронными состояниями. Рассеяние же света колебаниями решетки описывается последним членом (41.8) в том случае, когда начальные и конечные состояния различаются только числами заполнения фононов.

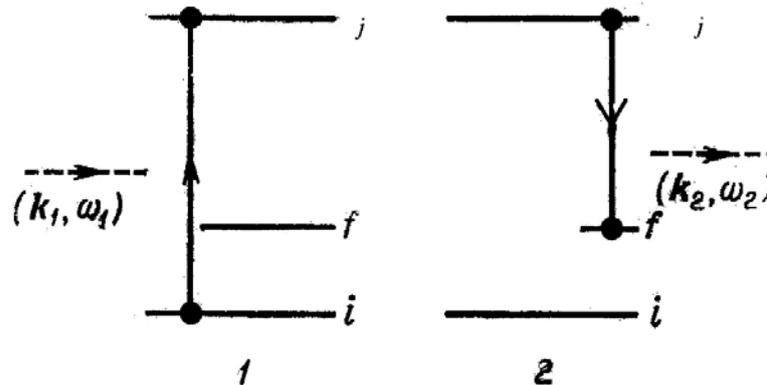


Рис. 41.2. Схема переходов, обусловленных взаимодействием $H^{(1)}$ во втором порядке по полю^[25]

Если предположить, что электрон-фононное взаимодействие является слабым, то сечение рассеяния можно вычислить по теории возмущений. В случае процессов однофононного рассеяния $\langle f | \delta\chi_{\mu\nu} | i \rangle$ определяется третьим порядком теории возмущений. В этом случае процесс рассеяния можно рассматривать как совокупность трех электронных переходов, индуцированных фотонами и фононами. В случае стоксова рассеяния это сводится к следующей картине.

- а. В результате поглощения падающего фотона возникает виртуальная электрон-дырочная пара.
- б. В результате рождения фонона электрон-дырочная пара переходит в другое состояние.
- в. Испускание рассеянного фотона сопровождается аннигиляцией электрон-дырочной пары.

Закон сохранения энергии выполняется только для процесса в целом, а закон сохранения волнового вектора – для каждого из перечисленных переходов.

Кинематика неупругого рассеяния света определяется законами сохранения энергии и импульса. Из свойств матричных элементов в (41.8) следует, что в случае среды с трансляционной симметрией законы сохранения могут быть выполнены за счет волновые векторы и энергий фононов или других квазичастиц, участвующих в рассеянии. Для кристаллов, прозрачных для падающего и рассеянного света, с элементарными возбуждениями, имеющими бесконечное время жизни, законы сохранения можно представить следующим образом:

$$\omega = \omega_1 - \omega_2 = \pm \omega_s, \quad (41.15)$$

$$\mathbf{k} = \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2 = \pm \mathbf{q}_s, \quad (41.16)$$

где ω_s и \mathbf{q}_s частота и волновой вектор возбуждения s -го типа. Знаки плюс и минус в правых частях (41.15) и (41.16) соответствуют стоксовым и антистоксовым процессам.

Длина и направление волнового вектора \mathbf{k} определяется конфигурацией рассеяния. Минимальное значение $k = k_{\min}$ наблюдается при рассеянии вперед, когда угол между направлениями падающей и рассеянной волн $\theta = 0^\circ$. Для изотропной среды:

$$k_{\min} = \left[\sqrt{\varepsilon(\omega_1)}\omega_1 - \sqrt{\varepsilon(\omega_2)}\omega_2 \right] / c, \quad (41.17)$$

где $\varepsilon(\omega)$ – действительная часть диэлектрической проницаемости на частоте ω . Максимальное значение волнового вектора наблюдается при рассеянии назад:

$$k_{\max} = \left[\sqrt{\varepsilon(\omega_1)}\omega_1 + \sqrt{\varepsilon(\omega_2)}\omega_2 \right] / c. \quad (41.18)$$

В ряде перечисленных ниже случаев закон сохранения волнового вектора не выполняется.

1. Отсутствует трансляционная симметрия рассеивающей среды, например, в случае аморфных материалов, твердых растворов и т.п.
2. Мал рассеивающий объект. Ясно, что сохранение волнового вектора происходит с точностью, не превышающей величину $\Delta q \sim 2\pi/l$, где l – линейный размер рассеивающего объекта.
3. Имеет место затухание падающей и рассеянной волн внутри рассеивающей среды. В этом случае \mathbf{k}_1 и \mathbf{k}_2 являются комплексными величинами. Рассеяние света в этом случае происходит на возбуждениях с волновыми векторами, разброс длин которых вокруг $\mathbf{q} = \text{Re}(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2)$ составляет

$$\Delta q = \text{Im}(\mathbf{k}_1) + \text{Im}(\mathbf{k}_2). \quad (41.19)$$

Немагнитными коллективными возбуждениями полупроводников и диэлектриков, участвующими в комбинационном рассеянии света, являются колебания решетки (оптические и акустические фононы) и плазменные волны (плазмоны) электронного газа полупроводников с малой шириной запрещенной зоны или легированных полупроводников. К ним относятся также связанные фотон-фононные моды (поляритоны) и связанные фонон-плазмонные моды. Комбинационное рассеяние света с участием акустических фононов называется рассеянием Мандельштама - Бриллюэна.

ГЛАВА 10. МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ

РЕАЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОГО ТЕЛА. КИНЕТИКА ПОВЕРХНОСТНЫХ ПРОЦЕССОВ

§ 42. Граница раздела твердое тело – вакуум. Релаксация и реконструкция поверхности

Представление о телах, не имеющих границ, оказалось чрезвычайно плодотворным в изучении объемных свойств конденсированной материи. Теория твердого тела, построенная для модели, в которой тело считается бесконечно протяженным или на его границах искусственно ставятся циклические граничные условия, превращающие его в бесконечное повторение одного и того же фрагмента, приобретает законченность и простоту. Расплатой за эти упрощения является сложность, а порой и невозможность описания тех явлений, в которых поверхности раздела тел разной природы существенны. В то же время все реальные тела ограничены, а поверхностные явления играют важнейшую роль, как в природных, так и в технологических процессах. Современное развитие техники в сторону миниатюризации всех устройств и увеличение роли нанотехнологий делает понимание процессов на поверхности особенно актуальным.

Первым шагом на пути описания пространственно-ограниченных тел является представление о бесконечно-протяженной плоской границе раздела двух фаз: твердого тела и вакуума. Разумеется, такое состояние не является равновесным с термодинамической точки зрения, так как должно происходить испарение. Однако, при условии, что давление равновесных паров мало, этот процесс медленный и пока мы им заниматься не будем. Тогда для кристаллического твердого тела на первый план выступают два явления, связанных с наличием поверхности: *релаксация* поверхности и ее *реконструкция*.

Под релаксацией поверхности понимается отличие расстояний между последними кристаллографическими плоскостями, параллельными плоскости границы с вакуумом, от расстояний между такими же плоскостями в объеме. При этом предполагается, что расположение атомов в последней плоскости полностью совпадает с расположением атомов во всех остальных параллельных ей плоскостях. В противном случае, если атомы последней плоскости смещены из тех положений, которые они занимают в других плоскостях, расположенных в объеме материала, то говорят, что произошла реконструкция поверхности.

Одной из распространенных причин реконструкции поверхности является появление на ней «оборванных связей». Так, кремний образует кристаллы, в которых все атомы связаны со своими четырьмя ближайшими соседями валентными связями. Атомы кремния, находящиеся на

поверхности, лишены соседей, которые должны были бы находиться в вышележащих слоях. Оказавшиеся свободными валентные связи приводят к более сильному взаимодействию между атомами, находящимися в соседних рядах поверхностной плоскости. В результате поверхностные атомы разбиваются на пары, причем расстояние между атомами в паре меньше, чем расстояние между атомами, принадлежащими соседним парам. Таким образом, реконструкция поверхности может приводить не только к значительному смещению поверхностных атомов, но и к увеличению (в данном случае, к удвоению) периода повторения сходных элементов по сравнению с периодом объемной решетки. В ряде случаев происходит также изменение симметрии расположения атомов по сравнению с тем, что имело место в объеме.

§ 43. Поверхностная энергия. Равновесная форма пространственно-ограниченного твердого тела

Устойчивые конденсированные тела самопроизвольно не распадаются на части. С физической точки зрения причиной устойчивости является необходимость совершить работу для образования новых поверхностей раздела с вакуумом при разделении тела на части. Таким образом, энергия тела, имеющего более протяженную границу с вакуумом, оказывает больше, чем у тела, имеющего менее протяженную границу. Эту дополнительную энергию относят к площади поверхности тела и называют *поверхностной энергией*.

В равновесии тело должно принять такую форму, при которой поверхностная энергия минимальна. Для жидкостей это требование сводится к минимальности площади поверхности при заданном объеме тела. Как известно из математики, наименьшую поверхность при заданном объеме имеет шар, поэтому, любой конечный объем жидкости в свободном состоянии должен принять форму шара.

Твердые кристаллические тела имеют более сложную равновесную форму, так как поверхностные энергии различных кристаллографических граней не одинаковы. В этом случае минимум поверхностной энергии достигается не при минимальной общей площади поверхности, а при такой форме, которая обеспечивает большую долю для тех кристаллографических граней, которые обладают меньшей поверхностной энергией. Если зависимость поверхностной энергии от направления в кристалле известна, то равновесную форму кристалла можно получить с помощью *построения Вульфа*. Из произвольной точки, принятой за центр кристалла, во всех направлениях откладываются отрезки, пропорциональные поверхностной энергии тех плоскостей, которые перпендикулярны данному направлению. Затем строится внутренняя огибающая поверхность всех таких плоскостей, проведенных через концы соответствующих отрезков. Если одна из граней кристалла имеет поверхност-

ную энергию намного меньшую, чем другие грани, то почти вся поверхность кристалла (за исключением небольших закруглений вблизи ребер) будет образована именно такими гранями. Хорошим примером являются кубические кристаллы поваренной соли, у которых все шесть граней образованы плоскостями, имеющими одинаковое строение и обладающими наименьшей поверхностной энергией. Форма реальных кристаллов не всегда совпадает с телом, полученным описанным выше способом, так как рост кристаллов часто происходит в условиях очень далеких от равновесных. В этом случае на форме кристалла сказывается не только величина поверхностной энергии той или иной грани, но и скорость доставки к ней материала для роста.

§ 44. Строение реальной поверхности твердого тела: террасы, ступени, изломы

Даже в том случае, если кристалл имеет равновесную конфигурацию, поверхность его будет состоять из описанных выше идеальных плоскостей только при абсолютном нуле температуры. При конечных температурах часть атомов покидает равновесные положения, и строение поверхности становится более сложным.

Есть и другая причина усложнения строения поверхности. Основной характеристикой твердого тела является неизменность его формы. Это свойство обеспечивается, в частности, очень малой скоростью протекания в твердом теле любых релаксационных процессов, связанных с перемещением составляющих его атомов. Поэтому в подавляющем большинстве случаев твердое тело имеет не равновесную, а *метастабильную* форму, то есть такую форму, которая, хотя и не является стабильной, сохраняется на протяжении всего времени наблюдения из-за очень малой скорости тех процессов, которые могли бы перевести тело в равновесное состояние. В частности, форма поверхности твердого тела определяется в большинстве случаев его предысторией (ростом, обработкой) и может быть очень далека от равновесной.

Простейшая микроскопическая модель, которая позволяет описать строение реальной поверхности твердого тела, называется *кристаллом Косселя*. В этой модели кристаллографическая ячейка заменяется простым строительным блоком кубической формы. Часть плоскости, полностью заполненной такими блоками, называется *террасой*. Террасы, расположенные на разных уровнях, соединяются между собой *ступенями* высотой в один или несколько кубических блоков. Сами ступени тоже могут быть не прямолинейными, а содержать *изломы*.

Блок простой кубической формы, находящийся внутри объема, заполненного такими же блоками, имеет шесть ближайших соседей, с которыми он соприкасается гранями. Блок, входящий в состав террасы соприкасается гранями только с пятью ближайшими соседями, так что его

вклад в энергию взаимодействия меньше, чем того блока, который находится в объеме. Блок, входящий в состав ступени имеет только четырех соседей, а на изломе ступени – трех. Атом, прилегающий к ступени, но не входящий в ее состав, имеет только двух соседей, а атом, лежащий на террасе, непосредственно соприкасается только с одним блоком, входящим в состав террасы. Его энергия взаимодействия с остальным кристаллом наименьшая, и именно он может легче всего оторваться от кристалла и испариться. Если твердое тело граничит с собственным равновесным паром, то на границе постоянно происходят процессы испарения и конденсации, компенсирующие друг друга. Если давление паров больше равновесного, то кристалл растет, а если меньше, то испаряется.

§ 45. Граница раздела твердое тело – газ. Энергия связи атомов с поверхностью

Если твердое тело граничит не с собственным паром, а с другой газовой средой, то частицы этой среды, которые в дальнейшем будем называть атомами, хотя это могут быть и молекулы, будут ударяться о поверхность твердого тела. Известно, что на далеких расстояниях между атомом и поверхностью действуют силы притяжения, которые сменяются отталкиванием на расстояниях, сравнимых с размерами атомов. Таким образом, любой атом может удерживаться вблизи поверхности на некотором равновесном расстоянии, соответствующим минимуму потенциальной энергии равнодействующей сил притяжения и отталкивания. Атом, оказавшийся в такой *потенциальной яме*, называют *адсорбированным*, а его потенциальную энергию на дне ямы называют *энергией адсорбции*. В зависимости от величины энергии адсорбции различают *физическую форму адсорбции* и химическую форму или *хемосорбцию*. При физической форме адсорбции энергия взаимодействия адсорбированного атома с поверхностью мала по сравнению с энергией связи атомов твердого тела, на котором произошла адсорбция. В этом случае адсорбированный атом лишь незначительно искажает структуру поверхности и легко и без последствий удаляется, или как говорят, *десорбируется*, с нее при нагревании. В отличие от этого при хемосорбции взаимодействие между атомом и поверхностью настолько сильно, что оказывается сравнимым с взаимодействием между атомами, составляющими поверхность твердого тела. Разрушить эту связь без существенного изменения поверхности, как правило, оказывается невозможным.

Несмотря на то, что все атомы притягиваются к поверхности, вероятность того, что при ударе атома о поверхность произойдет адсорбция, не равна единице. Другой, в некоторых ситуациях гораздо более вероятный, исход состоит в том, что атом ударится о поверхность, а затем отлетит обратно в газовую среду. Причина, по которой атом не адсорбируется, несмотря на притяжение к поверхности, состоит в том, что для

перехода в адсорбированное состояние налетающий атом должен передать поверхности свою избыточную энергию. Вероятность того, что адсорбция произойдет, называют вероятностью *прилипания*.

Обмен энергией между атомами газа и поверхностью, имеющими различные температуры, играет большую роль в технике, в том числе, космической. Для характеристики этого процесса вводят *коэффициент аккомодации энергии*, который определяется следующей формулой:

$$\alpha_E = \frac{E_i - E_r}{E_i - E_s}, \quad (45.1)$$

где E_i - средняя энергия налетающих на поверхность атомов, E_r - средняя энергия отскочивших от поверхности атомов, E_s - средняя энергия отскочивших атомов, которую они имели бы, если бы газ находился в равновесии с поверхностью. Если вероятность прилипания велика, то и коэффициент аккомодации энергии приближается к единице.

ГЛАВА 11. МАКРОСКОПИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

§ 46. Адсорбция и десорбция. Модель Ленгмюра

С макроскопической точки зрения процессы адсорбции и десорбции описываются количеством вещества, адсорбированного из газовой фазы на поверхности твердого тела. Если поверхностная плотность адсорбированного вещества невелика, то взаимное влияние адсорбированных частиц можно не учитывать. В этом случае поверхностную концентрацию числа частиц, адсорбированных на поверхности, n , можно получить из следующей простой модели. Потенциальная яма для адсорбированного атома, имеющая в действительности сложную форму, заменяется прямоугольником, глубина которого равна энергии адсорбции, E_{ad} , а ширина, d , принимается равной нескольким десятым нанометра. Зависимостью глубины потенциальной ямы от положения вдоль поверхности в этой модели пренебрегается. Тогда, воспользовавшись распределением Больцмана для газа с объемной плотностью числа частиц N и температурой T , находим

$$n = Nd \exp\left(\frac{E_{ad}}{k_B T}\right). \quad (46.1)$$

Таким образом, адсорбированными считаются все атомы, находящиеся в пределах действия адсорбционного потенциала, а экспоненциальный фактор учитывает увеличение их числа за счет понижения потенциальной энергии из-за взаимодействия с поверхностью.

В описанной выше модели возрастание числа адсорбированных частиц на поверхности при увеличении объемной плотности газа или

уменьшении температуры ничем не ограничено. В действительности же, при увеличении поверхностной плотности адсорбированных частиц они начинают взаимодействовать друг с другом, и это приводит к отклонению от приведенной выше формулы. Указанная трудность не возникает в модели Ленгмюра, в которой считается, что адсорбция происходит не на всей поверхности, а только в особых местах поверхности, названных *адсорбционными центрами*. Если считать, что на каждом адсорбционном центре может адсорбироваться только одна частица, то максимальная поверхностная плотность адсорбированных частиц равна поверхностной плотности адсорбционных центров и достигается при вероятности заполнения адсорбционного центра, равной единице.

§ 47. Кинетика адсорбционных явлений. Поверхностная диффузия

Если условия, в которых находится поверхность, изменяются, то изменяется и поверхностная концентрация адсорбированных на ней частиц. Для описания *кинетики* адсорбции необходимо обратиться к уравнению, учитывающему изменение поверхностной концентрации частиц со временем

$$\frac{dn}{dt} = \frac{1}{4}Nc - \gamma n, \quad (47.1)$$

где c – средняя скорость атомов в газовой фазе, а γ – частота удачных попыток отрыва адсорбированного атома от поверхности. Первый член в правой части описывает приход атомов на поверхность из газовой фазы, причем коэффициент прилипания в данном случае положен равным единице. Второй член описывает уменьшение числа адсорбированных атомов за счет десорбции. Скорость десорбции, γ , определяется частотой колебаний частицы в адсорбционном потенциале ν и вероятностью набрать энергию, необходимую для преодоления притяжения к поверхности, E_{ad}

$$\gamma = \nu \exp\left(-\frac{E_{ad}}{k_B T}\right). \quad (47.2)$$

В равновесии поверхностная плотность числа частиц не изменяется и производная в левой части (47.1) равна нулю. Отсюда следует, что в равновесии

$$n_0 = N \frac{c}{4\nu} \exp\left(\frac{E_{ad}}{k_B T}\right). \quad (47.3)$$

Если принять, что $\nu = c/4d$, то (47.3) совпадет с (46.1). В общем случае решения уравнения (47.1) описывают переходные процессы восстановления нарушенного равновесия. В частности, если вначале адсор-

бировавшихся частиц на поверхности не было, то после напуска газа адсорбция будет происходить согласно уравнению

$$n(t) = n_0[1 - \exp(-\gamma t)]. \quad (47.4)$$

Изменение поверхностной плотности числа адсорбированных частиц может происходить под действием различных внешних воздействий. Если эти воздействия носят локальный характер, то есть не охватывают всю поверхность целиком, то восстановление равновесного числа адсорбированных частиц будет происходить не только их газовой фазы, но и за счет подвижности частиц вдоль поверхности. Этот процесс называется *поверхностной диффузией*. Для описания поверхностной диффузии использованную нами модель адсорбции необходимо расширить с тем, чтобы учесть потенциальные барьеры, препятствующие сводному перемещению адсорбированных частиц вдоль поверхности.

§ 48. Граница раздела трех фаз: твердое тело, жидкость, газ

Поверхность твердого тела может граничить не только с газовой средой, но и жидкостью. Особый интерес для приложений представляет случай, когда присутствуют все три фазы. При этом помимо поверхностей раздела твердое тело – газ, твердое тело – жидкость и жидкость – газ на поверхности твердого тела образуется линия, по которой контактируют все три фазы. Поскольку релаксационные процессы в не очень вязких жидкостях происходят достаточно быстро, положение линии контакта трех фаз может быть найдено из условия минимума поверхностной энергии. Для количественного описания поведения жидкой капли на твердой поверхности необходимо рассмотреть величины поверхностной энергии всех трех границ $\sigma_{тг}$, $\sigma_{тж}$ и $\sigma_{жг}$. Поскольку релаксационные процессы в твердом теле происходят очень медленно, его форму можно считать неизменной. Для простоты примем, что поверхность твердого тела плоская. Если роль всех Жидкость же, стремясь сократить свою поверхность, принимает форму шарового сегмента, прилегающего к твердой поверхности. В этих условиях линия, по которой контактируют все три фазы, является окружностью, а вся конфигурация системы определяется единственным параметром θ – *краевым* углом между твердой поверхностью и плоскостями, касательными к жидкой капле в точках контакта всех трех фаз.

§ 49. Смачивание и растекание. Формула Юнга

Поскольку равновесное состояние отвечает минимуму поверхностной энергии, работа, совершаемая при небольшом перемещении границ в равновесном состоянии должна быть равна нулю. Это условие позволяет определить краевой угол, который удовлетворяет *закону Юнга*

$$\cos(\theta) = \frac{\sigma_{ТГ} - \sigma_{ТЖ}}{\sigma_{ЖГ}}. \quad (49.1)$$

Если $\sigma_{ТГ} < \sigma_{ТЖ}$, то краевой угол тупой и капля собирается почти полный шарик. В этом случае горят, что жидкость *не смачивает* поверхность. При $\sigma_{ТГ} = \sigma_{ТЖ}$ краевой угол оказывается прямым. При $\sigma_{ТГ} > \sigma_{ТЖ}$ краевой угол острый, жидкий шаровой сегмент распластан по поверхности и в таком случае говорят, что жидкость *смачивает* поверхность. При $\sigma_{ТГ} - \sigma_{ТЖ} > \sigma_{ЖГ}$ краевой угол обращается в ноль, а формула (49.1) теряет смысл, так как жидкость *растекается* по поверхности твердого тела и в пределе образует *мономолекулярный* слой адсорбированных частиц.

§ 50. Свойства наноструктурированных поверхностей

В приложениях большой интерес представляют поверхности, обладающие как явно выраженными свойствами смачиваться определенными жидкостями, например, водой, так и такие поверхности, которые не смачиваются. В качестве примера можно указать на то, что внутренняя поверхность лобового стекла автомобиля должна хорошо смачиваться водой, быть *гидрофильной*, так как это препятствует образованию на поверхности мелких капель, рассеивающих свет, и тем самым, решает проблему запотевания. Наружная же поверхность стекла должна не смачиваться водой, быть *гидрофобной*, чтобы капли дождя не задерживались на ней, а немедленно скатывались с нее. Возможности выбора материалов, обладающих желательными свойствами ограничены, поэтому, важное значение приобретают попытки использования композитных и наноструктурированных материалов.

Если поверхность твердого тела не однородна, а составлена из чередующихся маленьких участков с различными контактными углами θ_1 , и θ_2 , то контактный угол композитной поверхности θ можно определить согласно *закону Кассье*

$$\cos(\theta) = x_1 \cos(\theta_1) + x_2 \cos(\theta_2), \quad (50.1)$$

где x_1 и x_2 – доли поверхности, занятые составляющими ее компонентами. Естественно, что выполняется условие $x_1 + x_2 = 1$. Перспективная возможность резко увеличить контактный угол состоит в создании на поверхности чередующихся наноразмерных выступов и впадин. Если сам по себе материал не смачивается жидкостью, а расстояние между выступами мало, то в местах впадин жидкость контактирует только с газом, для которого контактный угол равен почти 180° . Если площадь выступов заметно меньше площади впадин, то, согласно закону Кассье, контактный угол на такой поверхности будет приближаться 180° . Такой *супергидрофобной* поверхностью обладают листья многих растений, в

частности, лотоса. Лотос, известный как символ чистоты, сохраняет ее благодаря тому, что вода образует на его поверхности шарики с контактным углом близким к 180° . В месте контакта с каплей загрязняющие поверхность частицы смачиваются водой и удаляются вместе с легко скатывающимися с супергидрофобной поверхности каплями воды. Технические применения «эффекта лотуса» только начинаются.

§ 51. Коллективные электронные возбуждения на границе раздела сред: поверхностный плазмонный резонанс и плазмоны, локализованные в металлических наночастицах

Наличие границ существенным образом отражается и на электронных свойствах конденсированных тел. Вблизи поверхности локализуются такие типы возбуждений электронной подсистемы, которые невозможны в объеме конденсированной фазы. Уже в *одночастичном* приближении наличие поверхности приводит к появлению особых *поверхностных состояний* электронов. В таких состояниях электрон не может ни выйти из материала, ни войти в его толщу, но может свободно распространяться вдоль его поверхности. Особенно большую роль поверхностные состояния играют в полупроводниках, в которых по своему энергетическому положению они оказываются в запрещенной зоне для объемных электронов.

Коллективные электронные возбуждения при наличии границ также приобретают новые черты. Так, частота *поверхностного плазмона* оказывается в $\sqrt{2}$ раз меньше, чем частота объемного плазмона. Поверхностный плазмон непосредственно не связан с электромагнитным излучением в прилегающей к металлу среде, так его скорость меньше скорости света. Технический прием, позволяющий использовать поверхностные плазмоны в оптике, состоит в использовании полного внутреннего отражения. При полном внутреннем отражении вдоль отражающей свет поверхности также распространяется электромагнитная волна, скорость которой меньше скорости света и зависит от угла падения. Если при определенном угле падения скорость этой волны совпадет со скоростью поверхностного плазмона на поверхности металла, то условия полного внутреннего отражения нарушатся и отражение перестанет быть полным, возникнет *поверхностный плазмонный резонанс*. В настоящее время явление поверхностного плазмонного резонанса широко применяется при создании химических и биологических сенсоров, так как положение узкого провала в коэффициенте полного внутреннего отражения изменяется при адсорбции на поверхности чужеродных частиц и, таким образом, служит чувствительным индикатором произошедших на поверхности реакций.

В наноразмерных металлических системах происходит дальнейшая модификация коллективных электронных возбуждений. Коллектив-

ное электронное возбуждение металлических шариков, размер которых меньше длины волны электромагнитного излучения в окружающей среде, *локализованный поверхностный плазмон*, колеблется на частоте меньшей частоты объемного плазмона в $\sqrt{3}$ раз. Из-за малого размера системы требование совпадения скорости распространения возбуждения и электромагнитной волны во внешней среде отпадает, так что локализованные поверхностные плазмоны связаны с излучением непосредственно. При совпадении частоты внешнего поля с частотой локализованного поверхностного плазмона возникает резонанс, приводящий к резкому усилению поля на поверхности частицы и увеличению сечения поглощения.

Для эллипсоидальной частицы объема V , на которую падает электромагнитное излучение частоты ω , поляризованное вдоль одной из осей частицы, сечение поглощения имеет вид

$$\sigma(\omega) = \frac{V\omega[1 - \varepsilon_1(\Omega)]^2}{c} \cdot \frac{\varepsilon_2(\omega)}{[\varepsilon_1(\omega) - \varepsilon_1(\Omega)]^2 + \varepsilon_2^2(\omega)}, \quad (51.1)$$

где ε_1 и ε_2 – вещественная и мнимая часть зависящей от частоты относительной диэлектрической проницаемости металла, а c – скорость света. Сечение максимально при совпадении частоты внешнего поля ω , с резонансной частотой локализованного поверхностного плазмона Ω

$$\sigma_{\max}(\Omega) = \frac{V\Omega[1 - \varepsilon_1(\Omega)]^2}{c\varepsilon_2(\Omega)}. \quad (51.2)$$

Если выразить объем эллипсоида через его полуоси a , b и c по формуле

$$V = \frac{4}{3}\pi abc \quad (51.3)$$

и отнести сечение поглощения к площади геометрического сечения эллипсоида $S = \pi bc$, то получится

$$\frac{\sigma_{\max}(\Omega)}{S} = \frac{8\pi a}{3\lambda} \frac{[1 - \varepsilon_1(\Omega)]^2}{\varepsilon_2(\Omega)}, \quad (51.4)$$

где $\lambda = 2\pi c/\Omega$ – длина волны излучения, соответствующего резонансной частоте Ω . Формула (51.4) объясняет тот факт, что сечение поглощения малых металлических частиц может значительно превосходить их геометрическое сечение. Необходимым условием для этого является малость мнимой части диэлектрической проницаемости ε_2 , которая действительно имеет место для ряда металлов, в частности, серебра. Одновременно с увеличением сечения поглощения происходит усиление поля

на поверхности металлической наночастицы, которое уже нашло многочисленные применения в науке и технике.

ГЛАВА 12. НАНОСТРУКТУРЫ

§ 52. Структуры с квантовыми ямами, проводами и точками

Наноструктурами принято называть твердотельные гетероструктуры с характерными размерами областей, занятых одной из компонент (или каждой из компонент), в диапазоне от единиц до сотен нанометров. Области пространственной неоднородности в наноструктурах могут играть роль потенциальных ям, в которых могут быть локализованы различные квазичастицы твердого тела – электроны, дырки, фононы и т.д. Наибольший интерес представляет случай, когда линейные размеры области пространственной локализации квазичастиц оказываются меньшими, чем их длины свободного пробега. В такой ситуации возникает эффект размерного квантования – зоны разрешенных энергий квазичастиц расщепляются на подзоны при уменьшении области локализации в одном или двух измерениях (квантовые ямы и квантовые нити) и на дискретные уровни при уменьшении размеров в трех измерениях (квантовые точки).

Системы, в которых движение квазичастиц ограничено в одном направлении, называются квантовыми ямами, в двух направлениях – квантовыми нитями (или квантовыми проводами), в трех направлениях – квантовыми точками (см. рис. 52.1).

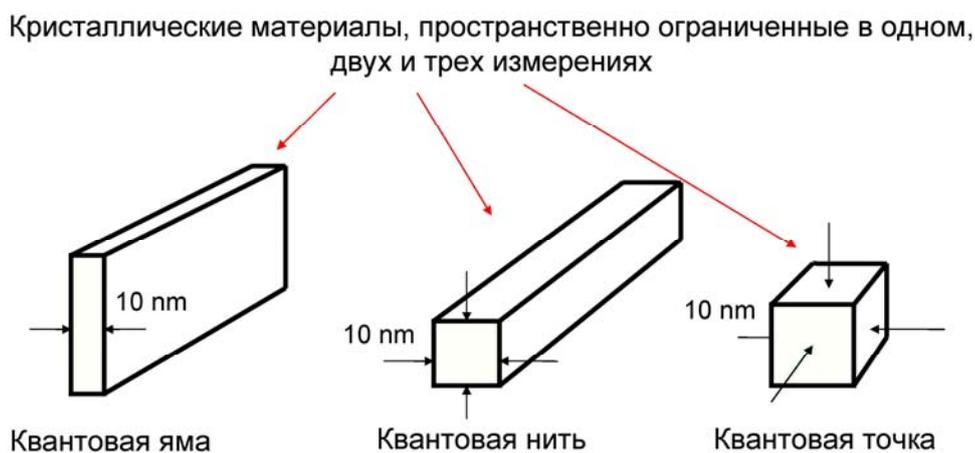


Рис. 52.1. Типы наноструктур

Рассмотрим зонные схемы гетероструктур. Пусть Φ – работа выхода, т.е. энергия, необходимая для перевода электрона с уровня Ферми на уровень вакуума. Эта величина зависит от уровня легирования материала. χ – электронное сродство, т.е. энергия, необходимая для перевода электрона с дна зоны проводимости на уровень вакуума. Эта величина

не зависит от уровня легирования материала. E_g по-прежнему обозначает ширину запрещенной зоны материала. Для рассматриваемых в качестве примера арсенида галлия n -типа и германия p -типа $E_{g|GaAs} = 1,45$ эВ, $E_{g|Ge} = 0,7$ эВ. Статические диэлектрические проницаемости $\epsilon_{GaAs} = 11,5$, $\epsilon_{Ge} = 16$. Для оценок используем концентрацию некомпенсированных доноров в n -GaAs $(N_D - N_A)|_{GaAs} \equiv \tilde{N}_D = 10^{16}$ см⁻³ и концентрацию некомпенсированных акцепторов в p -Ge $(N_A - N_D)|_{Ge} \equiv \tilde{N}_A = 3 \cdot 10^{16}$ см⁻³.

Для выравнивания уровней Ферми при приведении материалов в контакт часть электронов переходит из GaAs в Ge. Происходит изгиб зон V_n в GaAs и V_p в Ge.

Смещение уровней Ферми дается формулой (см. рис. 52.2):

$$E_{Fp} - E_{Fn} = (\chi_{Ge} + E_{g|Ge} - \delta|_{Ge}) - (\chi_{GaAs} + \delta|_{GaAs}) = V_n + V_p. \quad (52.1)$$

Сделаем упрощающее предположение, что вблизи границы раздела имеются полностью обедненные области с ширинами x_n и x_p . Из закона сохранения заряда получим:

$$x_n/x_p = \tilde{N}_A/\tilde{N}_D. \quad (52.1)$$

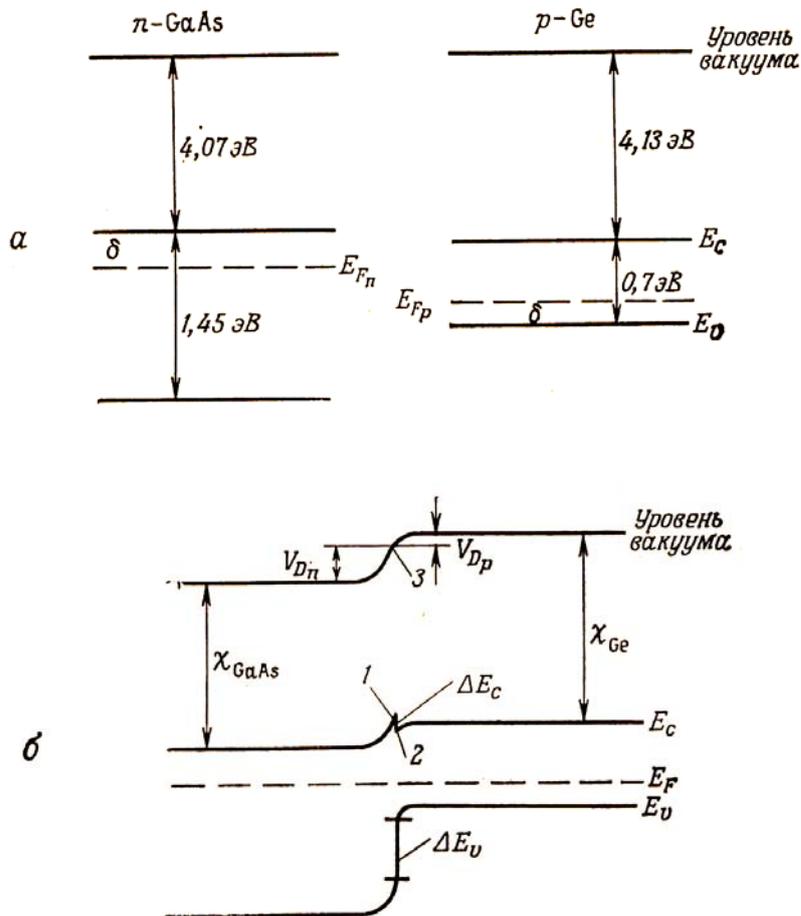


Рис. 52.2. Построение зонной диаграммы гетероперехода n -GaAs – p -Ge^[26]

Решая одномерные уравнения Пуассона, получим:

$$V_n = \frac{4\pi\tilde{N}_D x_n^2}{2\varepsilon_{\text{GaAs}}}, \quad V_p = \frac{4\pi\tilde{N}_A x_p^2}{2\varepsilon_{\text{Ge}}}. \quad (52.3)$$

В нашем примере $V_n + V_p \approx 0,52$ эВ. Отношение $V_n/V_p \approx 4:1$. Поэтому $V_n \approx 0,42$ эВ, $V_p \approx 0,10$ эВ.

Из простых геометрических соображений (см. рис. 52.2) получаем для разрыва зоны проводимости:

$$\Delta E_c = \delta_{\text{GaAs}} + V_n - (E_{g(\text{Ge})} - \delta_{\text{Ge}} - V_p). \quad (52.4)$$

Подставляя (52.1) в (52.4), получим:

$$\Delta E_c = \chi_{\text{Ge}} - \chi_{\text{GaAs}}. \quad (52.5)$$

Аналогичным образом, получим для разрыва валентной зоны:

$$\Delta E_v = (E_{g(\text{GaAs})} - E_{g(\text{Ge})}) - (\chi_{\text{Ge}} - \chi_{\text{GaAs}}). \quad (52.6)$$

Из (52.5) и (52.6) следует:

$$\Delta E_c + \Delta E_v = E_{g(\text{GaAs})} - E_{g(\text{Ge})}, \quad (52.7)$$

т.е. сумма разрывов валентной зоны и зоны проводимости равна разности ширин запрещенных зон в двух компонентах гетероструктуры.

В зависимости от энергетических параметров компонент гетероструктуры могут реализоваться различные типы гетероинтерфейсов, которые показаны на рис. 52.3.

На рис. 52.4 изображена зонная схема структуры 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.

На рис. 52.5 дана зонная схема периодической структуры с квантовыми ямами с шириной a и барьерами с шириной b . Если барьеры достаточно широкие, так что вероятность туннелирования между квантовыми ямами исчезающе мала, то мы говорим о системе с многими квантовыми ямами. В случае узких барьеров такая система является *сверхрешеткой* с периодом d .

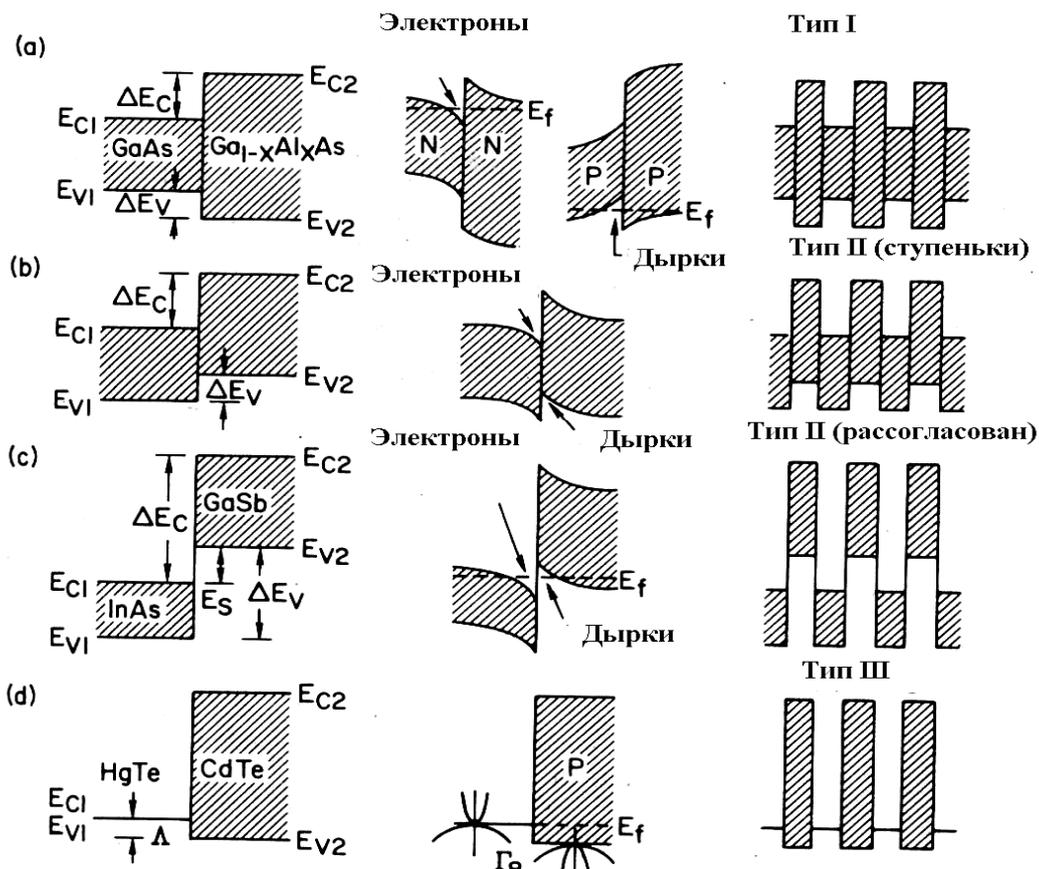


Рис. 52.3. Разрывы энергий краев зон для 4-х типов гетероинтерфейсов: смещение зон (слева), искривление зон и ограничение носителей (центр), сверхрешетки (справа) (из статьи L.Esaki. IEEE Journ. of QE 1986. Vol. QE-22. P. 1611-1624)

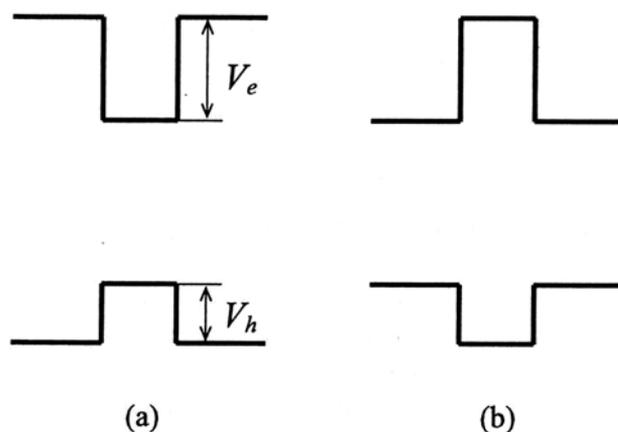


Рис. 52.4. Структуры с одиночной квантовой ямой (a) и одиночным барьером (b)^[27]

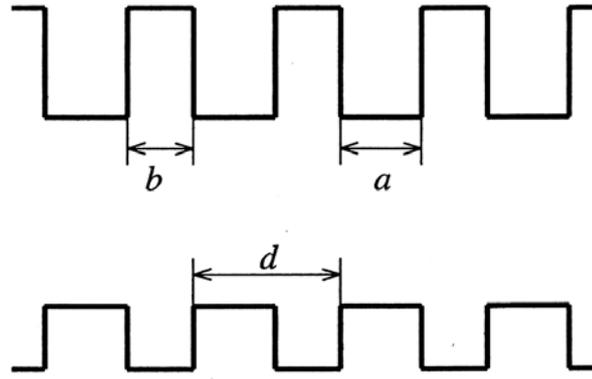


Рис. 52.5. Система с многими квантовыми ямами (сверху) и сверхрешетка (внизу)^[27]

§ 53. Размерное квантование

Прежде, чем перейти к рассмотрению оптических свойств наноструктур, рассмотрим кратко элементарные задачи о квантовании движения частицы в потенциальной яме. Сначала рассмотрим движение частицы между двумя бесконечно высокими потенциальными стенками, расположенными в точках $x = -a$ и $x = a$. Для стационарных состояний уравнения Шрёдингера

$$i\hbar \frac{\partial \psi(x,t)}{\partial t} = H\psi(x,t) \quad (53.1)$$

имеем

$$\psi(x,t) = u(x)e^{-i\frac{E}{\hbar}t}, \quad u'' + k^2u = 0, \quad k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}, \quad (53.2)$$

где функции $u(x)$ являются решениями стационарного уравнения

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] u(x) = Eu(x) \quad (53.3)$$

с потенциалом $V(x)$, равным нулю при $-a < x < a$. Общее решение (53.3) имеет вид

$$u(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}. \quad (53.4)$$

Наличие непроницаемых стенок приводит к граничным условиям

$$u(a) = 0, \quad u(-a) = 0. \quad (53.5)$$

Имеется также условие нормировки

$$\int_{-a}^a |u(x)|^2 dx = 1. \quad (53.6)$$

Из (53.4) и (53.5) получим систему линейных однородных уравнений

$$\begin{aligned} Ae^{ika} + Be^{-ika} &= 0, \\ Ae^{-ikx} + Be^{ikx} &= 0. \end{aligned} \quad (53.7)$$

Система (53.7) имеет нетривиальное решение лишь, если ее определитель равен нулю:

$$\begin{vmatrix} e^{ika} & e^{-ika} \\ e^{-ika} & e^{ika} \end{vmatrix} = 0 \text{ или } \sin 2ka = 0 \quad (43.8)$$

Соотношение (43.8) выполняется лишь в случае, когда

$$k = k_n = \frac{\pi}{2a} n, \quad n = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (53.9)$$

Значение $k = 0$ удовлетворяет (53.8), но противоречит условиям (53.5).

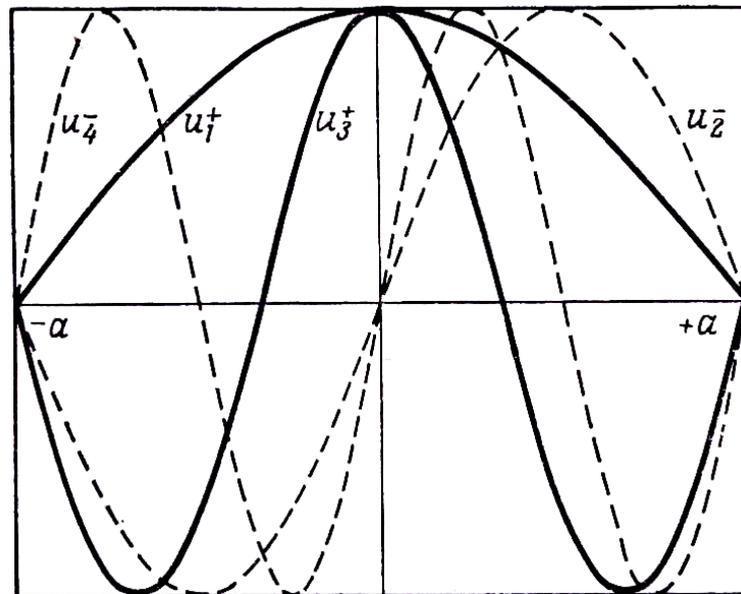


Рис. 53.1. Первые четыре волновые функции в одномерном потенциальном ящике с бесконечно высокими стенками^[31]

Для собственных значений энергии получаем:

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{8ma^2} n^2. \quad (53.10)$$

Из (53.9) следует, что

$$e^{ik_n a} = e^{i \frac{\pi}{2} n} = i^n, \text{ т.е. } B = (-1)^{n+1} A. \quad (53.11)$$

При нечетных n $B=A$ и нормированные волновые функции имеют вид:

$$u_n^+(x) = \frac{1}{\sqrt{a}} \cos k_n x = \frac{1}{\sqrt{a}} \cos \frac{\pi n x}{2a}, \quad n = \pm 1, \pm 3, \dots \quad (53.12)$$

При четных n $B = -A$ и нормированные волновые функции принимают вид:

$$u_n^-(x) = \frac{1}{\sqrt{a}} \sin k_n x = \frac{1}{\sqrt{a}} \sin \frac{\pi n x}{2a}, \quad n = \pm 2, \pm 4, \dots \quad (53.13)$$

Поскольку функции $u_n(x)$ не зависят от знака n (если не учитывать незначительное изменение знака функции в (53.13)), отрицательные значения n можно не принимать во внимание. Волновые функции и энергии четырех низших состояний имеют вид:

$$\begin{aligned} n=1, \quad E_1 &= \frac{\hbar^2 \pi^2}{8ma^2}, \quad u_1^+ = \frac{1}{\sqrt{a}} \cos \frac{\pi x}{2a}, \\ n=2, \quad E_2 &= 4E_1, \quad u_2^- = \frac{1}{\sqrt{a}} \sin \frac{\pi x}{a}, \\ n=3, \quad E_3 &= 9E_1, \quad u_3^+ = \frac{1}{\sqrt{a}} \cos \frac{3\pi x}{2a}, \\ n=4, \quad E_4 &= 16E_1, \quad u_4^- = \frac{1}{\sqrt{a}} \sin \frac{2\pi x}{a}. \end{aligned} \quad (53.14)$$

Графики этих функции даны на рис. 53.1.

Теперь рассмотрим прямоугольную потенциальную яму конечной глубины. Потенциал ямы дается выражением:

$$V(x) = \begin{cases} -U, & |x| < a, \\ 0, & |x| > a. \end{cases} \quad (53.15)$$

Потенциал инвариантен по отношению к операции инверсии. Поэтому решения уравнения Шрёдингера должны быть либо четными, либо нечетными функциями x . Введем обозначения:

$$E = -\frac{\hbar^2 \kappa^2}{2m}, \quad U = \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m}, \quad k^2 = k_0^2 - \kappa^2. \quad (53.16)$$

Решая уравнение Шрёдингера (53.3) с потенциалом (53.15), получим для четных функций:

$$\begin{aligned} u_+(x) &= \begin{cases} A_+ \cos kx, & 0 \leq x \leq a, \\ A_+ \cos ka e^{\kappa(a-x)} & x > a, \end{cases} \\ u_+(-x) &= u_+(x), \quad \frac{1}{A_+^2} = \frac{1}{k} [ka + \sin ka \cos ka] + \frac{1}{\kappa} \cos^2 ka, \end{aligned} \quad (53.17)$$

а для нечетных функций:

$$u_-(x) = \begin{cases} A_- \sin kx, & 0 \leq x \leq a, \\ A_- \sin ka e^{\kappa(a-x)} & x > a, \end{cases} \quad (53.18)$$

$$u_-(-x) = -u_-(x), \quad \frac{1}{A_-^2} = \frac{1}{k} [ka - \sin ka \cos ka] + \frac{1}{\kappa} \sin^2 ka.$$

Амплитуды внутри и вне ямы получены из условия непрерывности $u(x)$ в точке $x = a$. Кроме того, использовалось условие нормировки

$$\int_{-\infty}^{\infty} |u(x)|^2 dx = 1. \quad (53.19)$$

В точке сшивания $x = a$ должна быть непрерывна не только волновая функция $u(x)$, но и ее производная $u'(x)$. Из этого требования получаем для четных функций:

$$-k \sin ka = -\kappa \cos ka, \quad \text{т.е.} \quad \text{tg } ka = \frac{\kappa}{k}. \quad (53.20)$$

Для нечетных функций имеем:

$$k \cos ka = -\kappa \sin ka, \quad \text{т.е.} \quad \text{ctg } ka = -\frac{\kappa}{k}. \quad (53.21)$$

С помощью (53.16), (53.20) и (53.21) можно упростить выражения для нормировочных констант:

$$\frac{1}{A_{\pm}^2} = a + \frac{1}{\kappa}. \quad (53.22)$$

Введем обозначение $C = k_0 a$. Тогда, используя (53.16), можно записать уравнения (53.20) в виде:

$$\text{tg } ka = \frac{\sqrt{C^2 - (ka)^2}}{ka} \quad (53.23)$$

для четных решений, а уравнения (53.21) в виде

$$\text{tg } ka = -\frac{ka}{\sqrt{C^2 - (ka)^2}} \quad (53.24)$$

для нечетных решений. При заданных потенциале и ширине ямы величина C постоянна: $C^2 \propto Ua^2$. Из (53.23) и (53.24) можно найти ka , а следовательно, и энергии электронных состояний в яме (см. формулы (53.16)):

$$E = -U \left[1 - (ka/C)^2 \right]. \quad (53.25)$$

На рис. 53.2 приведены графические решения уравнений (53.23) и (53.24).

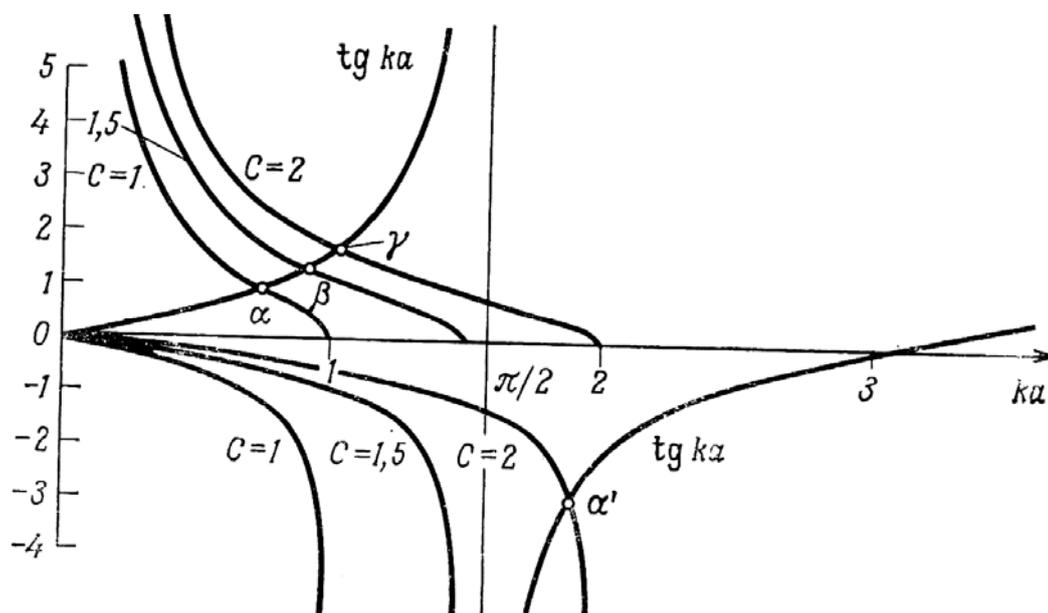


Рис. 53.2. Графическое решение уравнений (53.23) и (53.24): точки пересечения кривых, отображающих левые и правые части уравнений (53.23) — положительные ординаты, а (53.24) — отрицательные ординаты^[31]

При $C=1$ имеется одна точка пересечения (α). При $C=1,5$ тоже имеется лишь одна точка пересечения (β), соответствующая меньшей энергии $E_\beta < E_\alpha$, т.к. $(ka)_\beta > (ka)_\alpha$. При $C=2$ имеется пересечение в точке γ , соответствующее состоянию с еще меньшей энергией E_γ с положительной четностью, но появляется еще состояние с отрицательной четностью, соответствующее пересечению в точке α' . При дальнейшем увеличении глубины или ширины ямы число связанных состояний возрастает (линейно с ростом C). Состояния с положительной и отрицательной четностью чередуются. Число нулей волновой функции возрастает с ростом энергии состояния.

Вероятность обнаружить частицу внутри ямы оказывается меньше единицы

$$P = \int_{-a}^a |u(x)|^2 dx = 1 - \frac{k^2}{k_0^2(1 + \kappa a)}. \quad (53.26)$$

Уровни энергии в ямах при различных значениях параметра C показаны на рис. 53.3.

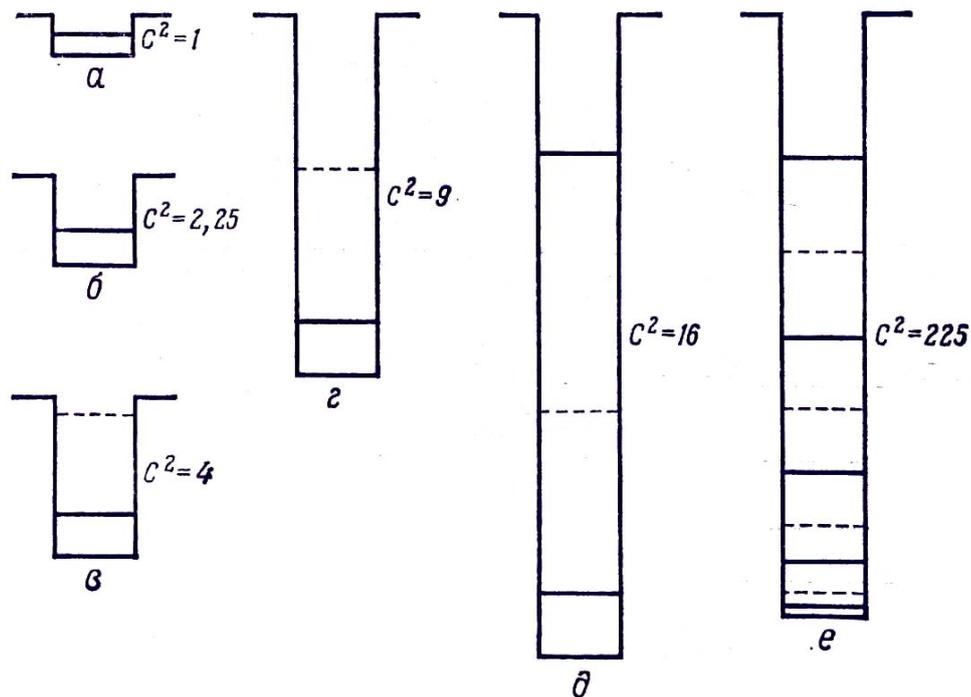


Рис. 53.3. Уровни энергии в прямоугольных потенциальных ямах при различных значениях параметра C . Состояния с положительной четностью даются сплошными линиями, с отрицательной – пунктиром^[31]

Рассмотрим далее энергетический спектр сверхрешетки (рис. 52.5). В соответствии с (34.35) запишем волновую функцию в виде:

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{S}} \exp(i\mathbf{k}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}_{\parallel}) f(z), \quad (53.27)$$

где S – нормировочная площадь квантовой ямы, индекс \parallel обозначает направление в плоскости квантовых ям.

Уравнения для огибающей функции (см. § 34) имеют вид:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_a} \frac{\partial^2 f(z)}{\partial z^2} + \frac{\hbar^2 k_{\parallel}^2}{2m_a} f(z) = E f(z) \quad (53.28)$$

в области ямы и

$$-\frac{\hbar^2}{2m_b} \frac{\partial^2 f(z)}{\partial z^2} + \left(\frac{\hbar^2 k_{\parallel}^2}{2m_b} + U \right) f(z) = E f(z) \quad (53.29)$$

в области барьера; m_a и m_b обозначают эффективные массы электронов в области ямы и в области барьера соответственно.

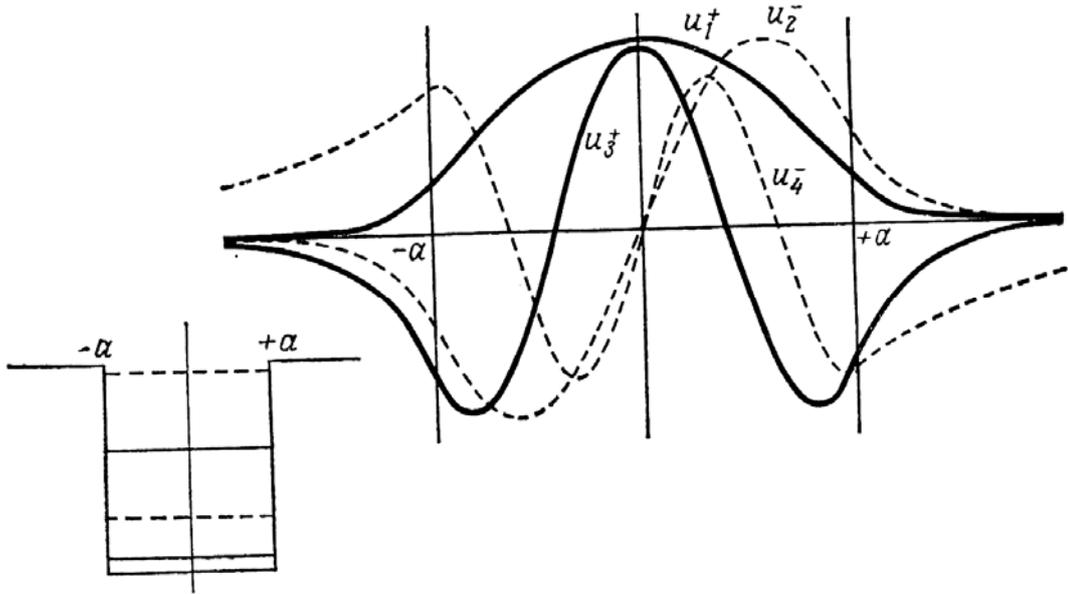


Рис. 53.4. Энергетические уровни и собственные функции при $C = 5$ ^[31]

Условия на границах раздела между слоями имеют вид:

$$f_a = f_b, \quad \frac{1}{m_a} \left(\frac{\partial f}{\partial z} \right)_a = \frac{1}{m_b} \left(\frac{\partial f}{\partial z} \right)_b. \quad (53.30)$$

Введем обозначения:

$$k = \sqrt{\frac{2m_a E}{\hbar^2} - k_{\parallel}^2}, \quad \kappa = \sqrt{\frac{2m_b (U - E)}{\hbar^2} - k_{\parallel}^2}, \quad k_a = k, \quad k_b = i\kappa. \quad (53.31)$$

Решения уравнений (53.28), (53.29) имеют вид:

$$f(z) = A_+ \exp(ik_a x) + A_- \exp(-ik_a x) \quad (53.32)$$

для области ямы и

$$f(z) = B_+ \exp(ik_b x) + B_- \exp(-ik_b x) \quad (53.33)$$

для области барьера.

Введем двухкомпонентные столбцы:

$$\hat{f}(z) = \begin{pmatrix} f(z) \\ f_1(z) \end{pmatrix}, \quad f_1(z) \equiv \frac{m_a}{m_j k} f'(z), \quad j = a, b. \quad (53.34)$$

Введем также матрицу переноса внутри j -го слоя:

$$\hat{T}_j(z, z_0) = \begin{bmatrix} \cos[k_j(z - z_0)] & Q_j^{-1} \sin[k_j(z - z_0)] \\ -Q_j \sin[k_j(z - z_0)] & \cos[k_j(z - z_0)] \end{bmatrix}, \quad (53.35)$$

где

$$Q_a = 1, \quad Q_b = (m_a k_b) / (m_b k_a). \quad (53.36)$$

Легко убедиться в том, что внутри j -го слоя выполняется соотношение:

$$\hat{f}(z) = \hat{T}_j(z, z_0) \hat{f}(z_0). \quad (53.37)$$

Матрица переноса через слои А и В (период сверхрешетки) равна

$$\hat{T} = \hat{T}_b \hat{T}_a, \quad (53.38)$$

причем определители всех трех матриц, фигурирующих в формуле (53.38), равны единице.

Воспользуемся далее теоремой Блоха, согласно которой

$$\hat{f}(d) = \exp(iKd) \hat{f}(0). \quad (53.39)$$

С другой стороны,

$$\hat{f}(d) = \hat{T} \hat{f}(0). \quad (53.40)$$

Таким образом,

$$[\hat{T} - \exp(iKd)] \hat{f}(0) = 0. \quad (53.41)$$

Нетривиальное решение однородной системы линейных уравнений (53.41) существует, лишь при условии равенства нулю ее определителя:

$$\text{Det}|\hat{T} - \exp(iKd)| = 0. \quad (53.42)$$

С учетом равенства $\text{Det}(T) = 1$ получим из (53.42):

$$\cos Kd = \frac{1}{2}(T_{11} + T_{22}). \quad (53.43)$$

Перемножая матрицы, легко получим:

$$\begin{aligned} T_{11} &= \cos ka \operatorname{ch} \kappa b + \tilde{Q} \sin ka \operatorname{sh} \kappa b, \\ T_{22} &= \cos ka \operatorname{ch} \kappa b - \tilde{Q}^{-1} \sin ka \operatorname{sh} \kappa b, \end{aligned} \quad (53.44)$$

где

$$\tilde{Q} = (m_a \kappa) / (m_b k). \quad (53.45)$$

В результате имеем:

$$\cos Kd = \cos ka \operatorname{ch} \kappa b + \frac{1}{2}(\tilde{Q} - \tilde{Q}^{-1}) \sin ka \operatorname{sh} \kappa b. \quad (53.46)$$

Решая трансцендентное уравнение (53.46), получим закон дисперсии электронов $E(K)$ в сверхрешетке. При заданных значениях \mathbf{k}_{\parallel} (в том числе, $\mathbf{k}_{\parallel} = 0$) получим набор чередующихся разрешенных и запрещенных зон (минизон). С увеличением толщин барьеров b происходит расширение

ние разрешенных зон и сужение запрещенных зон. То же происходит при фиксированном b с ростом энергии.

В заключение этого параграфа рассмотрим кратко размерное квантование в квантовых точках. Решение уравнения Шрёдингера для огибающих волновых функций

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m^*} + U(\mathbf{r}) \right] \varphi(\mathbf{r}) = E\varphi(\mathbf{r}) \quad (53.47)$$

для случая сферической ямы с бесконечными стенками

$$U(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0, & |\mathbf{r}| \leq R, \\ \infty, & |\mathbf{r}| > R \end{cases} \quad (53.48)$$

имеет вид:

$$\varphi_{nlm}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{2}{R^3}} \frac{j_l(k_{nl}r)}{j_{l+1}(\zeta_{nl})} Y_{lm}(\gamma), \quad E_{nl} = \frac{\hbar^2 k_{nl}^2}{2m^*}, \quad (53.49)$$

где n, l, m – главное квантовое число, угловой момент и его проекция на выделенное направление, γ – телесный угол, $Y_{lm}(\gamma)$ – сферические гармоники, $j_l(z)$ – сферические функции Бесселя, $k_{nl} = \zeta_{nl}/R$, ζ_{nl} – n -й корень уравнения $j_l(z) = 0$.

Приведем для справки выражения для некоторых специальных функций, фигурирующих в (53.49), через элементарные функции:

$$\begin{aligned} Y_{00} &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}}, \quad Y_{10} = i\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta, \quad Y_{1,\pm 1} = \mp i\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta e^{\pm i\varphi}, \\ Y_{20} &= \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (1 - 3\cos^2\theta), \quad Y_{2,\pm 1} = \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \cos\theta \sin\theta e^{\pm i\varphi}, \quad Y_{2,\pm 2} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2\theta e^{\pm 2i\varphi}, \\ Y_{30} &= -i\sqrt{\frac{7}{16\pi}} \cos\theta (5\cos^2\theta - 3), \quad Y_{3,\pm 1} = \pm i\sqrt{\frac{21}{64\pi}} \sin\theta (5\cos^2\theta - 1) e^{\pm i\varphi}, \\ Y_{3,\pm 2} &= -i\sqrt{\frac{105}{32\pi}} \cos\theta \sin^2\theta e^{\pm 2i\varphi}, \quad Y_{3,\pm 3} = \pm i\sqrt{\frac{35}{64\pi}} \sin^2\theta e^{\pm 3i\varphi}. \end{aligned} \quad (53.50)$$

$$\begin{aligned} j_l(z) &= \sqrt{\pi/(2z)} J_{l+1/2}(z), \quad j_0(z) = \frac{\sin z}{z}, \quad j_1(z) = \frac{\sin z}{z^2} - \frac{\cos z}{z}, \\ j_2(z) &= \left(\frac{3}{z^3} - \frac{1}{z} \right) \sin z - \frac{3}{z^2} \cos z. \end{aligned} \quad (53.51)$$

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:

$$l = \begin{matrix} 0 & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 \\ s & p & d & f & g & h & i & k \end{matrix}$$

Для квантовой точки в форме прямоугольного параллелепипеда волновые функции и энергии даются выражениями:

$$\varphi_n(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{8}{L_x L_y L_z}} \sin(k_{n_x} x) \sin(k_{n_y} y) \sin(k_{n_z} z),$$

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \sum_{i=x,y,z} \frac{\hbar^2 k_{n_i}^2}{2m_i}, \quad k_{n_i} = \frac{\pi n_i}{L_i}. \quad (53.52)$$

Для цилиндрической квантовой точки с высотой h и радиусом основания r_d волновые функции и энергии равны:

$$\varphi_{n_z, n_l} = \sqrt{\frac{2}{\pi h r_d^2}} \frac{J_l(k_{nl} r)}{J_{l+1}(\xi_{nl})} \sin(k_{n_z} z) e^{il\varphi}, \quad E_{n_z, n_l} = \frac{\hbar^2 (k_{n_z}^2 + k_{n_l}^2)}{2m^*} \quad (53.53)$$

где

$$k_{n_z} = \pi n_z / h, \quad k_{n_l} = \xi_{nl} / r_d, \quad (53.54)$$

ξ_{nl} – n -й корень l -й функции Бесселя: $J_l(\xi_{nl}) = 0$.

§ 54. Межзонные и межподзонные оптические переходы в квантовых ямах

Рассмотрим сначала межзонные переходы в квантовых ямах типа I. При поглощении света на таких переходах рождается электрон-дырочная пара, состоящая из электрона в n -й подзоне зоны проводимости s 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:

$$\psi_{ms}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} F_m(\mathbf{R}) W_s(\mathbf{r} - \mathbf{R}), \quad (54.1)$$

где $F_m(\mathbf{R})$ – огибающая волновая функция, $W_s(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ – функции Ванье

$$W_s(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi_{s\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (54.2)$$

Вычислим на функциях (54.1), (54.2) матричный элемент оператора импульса $-i\hbar\nabla$. Имеем:

$$\mathbf{p}_{ms,lq} = -\frac{i\hbar}{N} \int d\mathbf{r} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}', \mathbf{k}, \mathbf{k}'} F_m^*(\mathbf{R}) F_l(\mathbf{R}') \exp[i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R} - i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{R}'] \psi_{s\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \nabla \psi_{q\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (54.3)$$

В случае межзонных переходов $s \neq q$. Тогда

$$-i\hbar \int d\mathbf{r} \psi_{s\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \nabla \psi_{q\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) \equiv \mathbf{p}_{sq} \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}, \quad (54.4)$$

т.е. мы получили обычный межзонный матричный элемент оператора импульса. Далее

$$\sum_{\mathbf{k}} \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{R}')] = N \delta_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'}. \quad (54.5)$$

Используя (54.4) и (54.5), получим из (54.3):

$$\mathbf{p}_{ms,lq} = \mathbf{p}_{sq} \sum_{\mathbf{R}} F_m^*(\mathbf{R}) F_l(\mathbf{R}). \quad (54.6)$$

Заменяя сумму в правой части (54.6) интегралом по объему и используя условие ортонормированности огибающих волновых функций, получим:

$$\mathbf{p}_{ms,lq} = \mathbf{p}_{sq} \delta_{m,l}, \quad (54.7)$$

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.

Частотная зависимость вероятности переходов в трехмерном случае (3D) определялась т.н. комбинированной плотностью состояний

$$g^{3D}(\hbar\omega) = \frac{1}{2\pi^2 \hbar^3} (2m_r)^{3/2} (\hbar\omega - E_g)^{1/2}. \quad (54.8)$$

В двумерном случае ((2D), квантовая яма) для комбинированной плотности состояний имеем:

$$g^{2D}(\hbar\omega) = \frac{m_r}{\pi \hbar^2} \sum_n \theta(\hbar\omega - E_g - E_n^e - E_n^h), \quad (54.9)$$

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 (см. рис. 54.1). Для числа переходов за единицу времени на единицу площади квантовой ямы получим:

$$W_{vc} = \frac{m_r}{\hbar^3} \left(\frac{eA_0}{mc} \right)^2 |\mathbf{p}_{vc} \cdot \mathbf{e}_\kappa|^2 \sum_n \theta(\hbar\omega - E_g - E_n^e - E_n^h). \quad (54.10)$$

Мы использовали обозначения, такие же, как в § 38.

Рассмотрим теперь случай межподзонных переходов $s = q$. Тогда

$$-i\hbar \int d\mathbf{r} \psi_{sk}^*(\mathbf{r}) \nabla \psi_{sk'}(\mathbf{r}) \equiv \mathbf{p}_{ss}(\mathbf{k}) \delta_{k,k'} = \frac{m}{m_s} \hbar \mathbf{k} \delta_{k,k'},$$

где m_s – эффективная масса носителя в s -й зоне. Имеем:

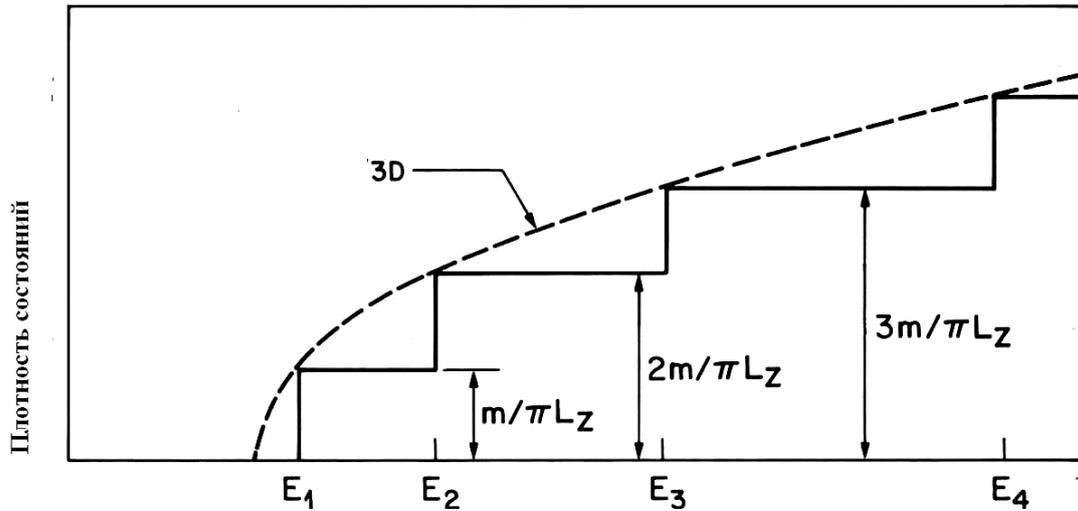


Рис. 54.1. Одночастичная плотность состояний в квантовой яме с шириной L_z и бесконечно высокими стенками (сплошная линия) и в объемном кристалле (штриховая линия)^[32]

$$\mathbf{p}_{ms,ls} = \frac{\hbar m}{Nm_s} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}', \mathbf{k}} F_m^*(\mathbf{R}) F_l(\mathbf{R}') \mathbf{k} \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{R}')]. \quad (54.11)$$

Далее

$$\sum_{\mathbf{k}} \mathbf{k} \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{R}')] = i \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}'} \sum \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{R}')] = iN \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}'} \delta_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'}. \quad (44.12)$$

Подставляя (54.12) в (54.11) и переходя от суммы по узлам к интегралу, получим

$$\mathbf{p}_{ms,ls} = -\frac{m}{m_s} \mathbf{p}_{ml}. \quad (54.13)$$

где \mathbf{p}_{ml} – матричный элемент оператора импульса, рассчитанный на огибающих волновых функциях.

В результате элементарных вычислений имеем для межподзонного матричного элемента оператора импульса в двумерной квантовой яме с бесконечно высокими стенками:

$$\mathbf{e}_\kappa \cdot \mathbf{p}_{lm}(\mathbf{k}_\parallel) = \hbar \frac{m}{m_s} \left\{ \mathbf{e}_\parallel \cdot \mathbf{k}_\parallel \delta_{lm} + i \frac{1}{a} \frac{lm}{m^2 - n^2} [1 - (-1)^{l+m}] \right\}. \quad (54.14)$$

где a – полуширина квантовой ямы.

$$z_{lm} = -\frac{8a}{\pi^2} \frac{lm}{(l^2 - m^2)^2} [1 - (-1)^{l+m}]. \quad (54.15)$$

В отличие от случая межзонных переходов, матричные элементы оптических переходов между подзонами размерного квантования, принадлежащими одной зоне, определяются геометрическими параметрами квантовой ямы. Как правило, матричные элементы переходов между, скажем, первой и второй подзонами на порядок и более превосходят матричные элементы межзонных переходов. Этим обусловлены исключительно высокие силы осцилляторов межподзонных переходов и возможности использования этих переходов в приемниках инфракрасного излучения.

§ 55. Экситоны в наноструктурах

Задача о водородоподобном экситоне Ванье-Мотта имеет аналитическое решение не только для трехмерного, но и для двумерного (2D) пространства (Шинада и Сугано, 1966). Энергии связанных состояний в двумерном случаях даются выражением

$$E_n^{2D} = E_g - \frac{Ry_e}{(n - 1/2)^2}. \quad (55.1)$$

Волновые функции для $1s$ состояния в \mathbf{r} - и \mathbf{k} -пространствах для случая 2D имеют вид:

$$f_{1s}^{2D}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{2}{a_B} \exp\left(-\frac{2r}{a_B}\right), \quad f_{1s}^{3D}(\mathbf{k}) = \frac{\sqrt{2\pi} (a_B/2)}{\left[1 + (a_B k/2)^2\right]^{3/2}}. \quad (55.2)$$

Кроме того,

$$\left|f_n^{2D}(r=0)\right|^2 = (2n-1)^{-3} \left|f_{1s}^{2D}(r=0)\right|^2. \quad (55.3)$$

Отметим, что в двумерном случае энергия связи экситона в 4 раза больше, чем в трехмерном, что позволяет наблюдать экситонные эффекты при комнатной температуре. Соответственно, радиус экситонного состояния в случае 2D вдвое меньше, чем в случае 3D.

Сравнение формул (55.3) и (39.9) показывает, что в случае 2D интенсивность линии поглощения на переходе в n -е экситонное состояние гораздо быстрее убывает с номером n , чем в случае 3D, т.е. оптическое поглощение в значительно большей степени «садится» на линию с $n = 1$.

Следует иметь в виду, что в случае квантовых ям, в отличие от объемных материалов, энергии дырок в легкой (ЛН) и тяжелой (НН) подзонах различаются при $k_{\parallel}=0$ вследствие размерного квантования. Соответственно появляются ЛН и НН экситоны, включающие, электрон и, соответственно, легкую и тяжелую дырку. Типичный спектр оптического поглощения в квантовой яме приведен на рис. 55.1.

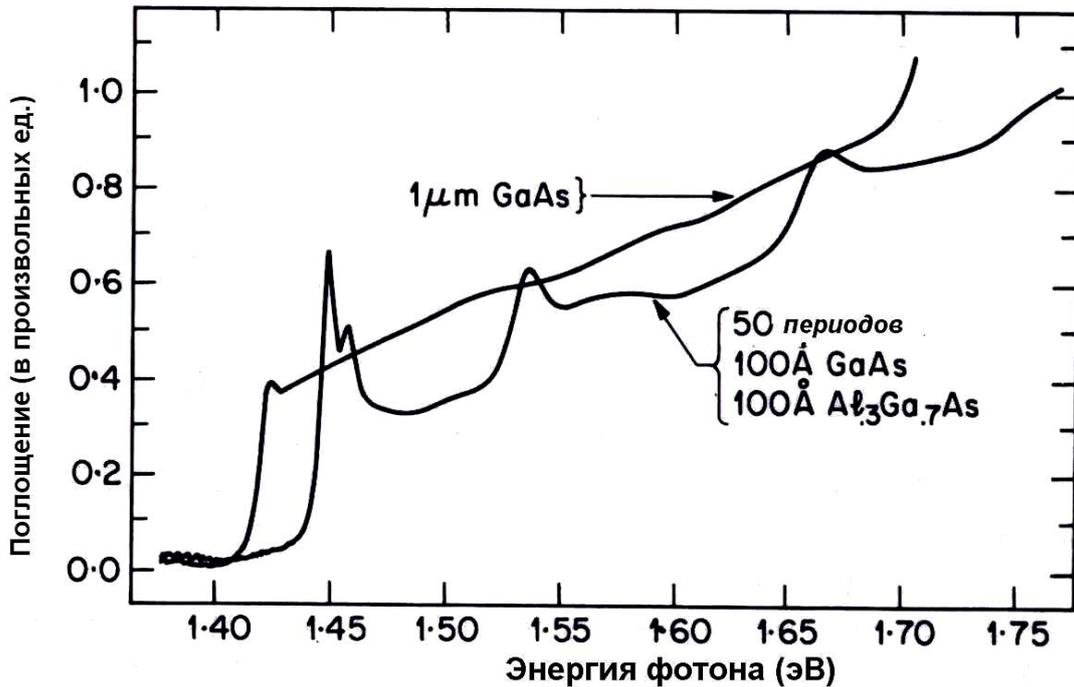


Рис. 55.1. Спектры поглощения при $T = 300$ К в объемном материале и в КЯ с $2a = 10$ нм: видна небольшая выпуклость соответствующая 3D экситону, а также пики, соответствующие НН экситону с $n = 1, 2, 3$, правее НН экситона $n = 1$ хорошо различим пик, соответствующий ЛН экситону $n = 1$ и видна также выпуклость, соответствующая ЛН экситону $n = 2$ ^[32]

В реальной ситуации, при конечной ширине $2a$ квантовой ямы энергия связи экситона меняется от $4 Ry_e$ при $a \rightarrow 0$ до Ry_e при $a \rightarrow \infty$. (см. рис. 55.2).

§ 56. Электрооптические и нелинейные оптические эффекты в наноструктурах

Внешнее постоянное электрическое поле оказывает существенное влияние на оптическое поглощение вблизи края фундаментальной полосы. Прежде всего, отметим появление экспоненциально спадающего вглубь запрещенной зоны хвоста фундаментальной полосы. Этот хвост обу-

словлен *эффектом Келдыша-Франца* – межзонным туннелированием с участием фотона. В области выше края фундаментальной полосы появляются осцилляции коэффициента поглощения. При учете кулоновского взаимодействия решение задачи об электропоглощении может быть получено либо численными методами, либо методом ВКБ. Качественные результаты при этом сводятся к следующему:

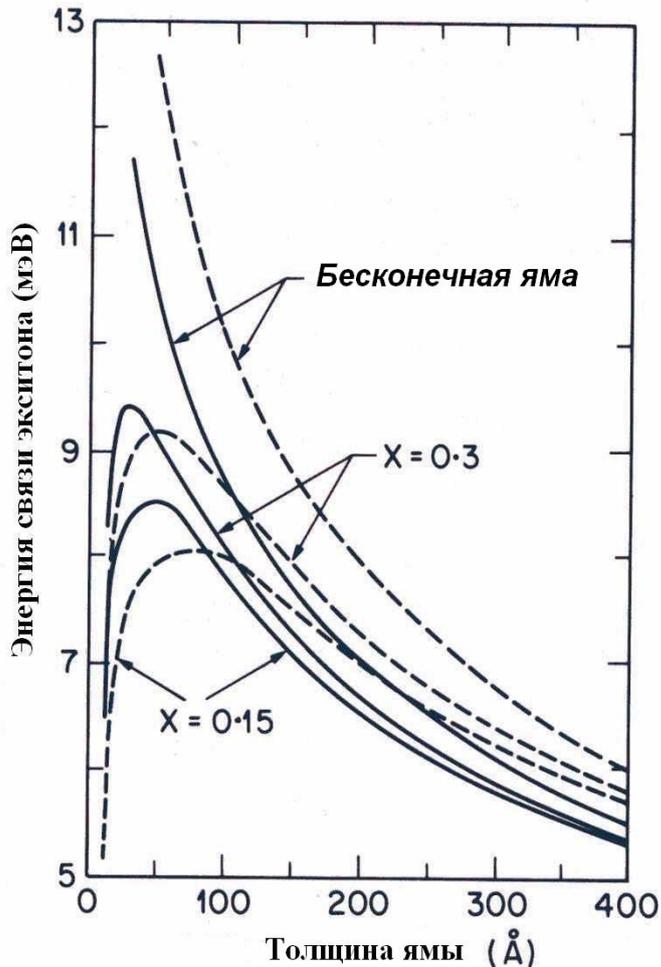


Рис. 55.2. Изменение энергии связи экситона в квантовой яме гетероструктуры GaAs/Al_xGa_{1-x}As в зависимости от толщины квантовой ямы. Сплошные линии соответствуют HH экситону, штриховые – LH экситону. Кривые построены для 3-х глубин ямы: бесконечно глубокая яма, $\Delta E_g=0.19$ эВ, $\Delta E_c=0.114$ 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 ($x=0.3$)^[32]

- а) сохраняется экспоненциальный хвост поглощения в области ниже края фундаментальной полосы и осцилляции в области выше края полосы;
- б) в области края фундаментальной полосы доминирует экситонное электропоглощение, причем экситонная линия существенно уширяется при полях порядка классического поля ионизации экситона;
- в) поглощение вблизи края фундаментальной полосы существенно выше, чем при «обычном» эффекте Келдыша-Франца;
- г) экситонный пик за счет эффекта Штарка смещается в область меньших энергий.

При электропоглощении в квантовых ямах в полях, параллельных плоскости квантовых ям, доминирующим эффектом в области ниже края

фундаментальной полосы, как и в случае объемных кристаллов, является уширение экситонных пиков. Совершенно иным оказывается поведение экситонов в полях, направленных вдоль оси роста гетероструктуры (т.е. перпендикулярно плоскости квантовых ям). В этом случае имеет место слабое уширение и сильный сдвиг линий поглощения. Объяснение состоит в том, что барьеры на границах квантовой ямы 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-ограниченным эффектом Штарка* (quantum-confined Stark effect – QCSE). При QCSE полевой сдвиг экситонных уровней может в несколько раз превосходить энергию связи экситона.

С QCSE тесно связан т.н. 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 растаскиваются электрическим полем к противоположным границам квантовой ямы. При этом возникает компенсирующее поле, направленное против внешнего поля. Суммарная напряженность результирующего поля уменьшается, а экситонный пик сдвигается в «синюю» область, приближаясь к частоте света. Поглощение света резко возрастает.

Специфика *нелинейных оптических явлений в наноструктурах* определяется несколькими факторами, 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. § 44).

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 четырехволно-

вое 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.

Список литературы

Основная литература по дисциплине

1. Ашкрофт Н., Мермин. Н. *Физика твердого тела*. – Москва: Мир, 1979. –Т. 1, 2.
2. Киттель Ч. *Введение в физику твердого тела*. – М.: Наука, 1978. – 792 с.
3. Анималу А. *Квантовая теория кристаллических твердых тел*. – М.: Мир, 1981. –576 с.
4. Фано У., Фано А. *Физика атомов и молекул*. – М.: Наука, 1980. – 656 с.
5. Вакс В.Г. *Межатомные взаимодействия и связь в твердых телах*. – М.: ИздАТ, 2002. –256 с.
6. Брандт Н.Б., Кульбачинский В.А. *Квазичастицы в физике конденсированного состояния*. – М.: Физматлит, 2005. –632 с.
7. Платцман Ф., Вольф П. *Волны и взаимодействия в плазме твердого тела*. – М.: Мир, 1975. –438 с.
8. Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. *Физическая кинетика*. – М.: Наука, 1979. –448 с.
9. Нокс Р. *Теория экситонов*. – М.: Мир, 1966. –220 с
- 10.Бассани Ф., Парравичини Дж. П. *Электронные состояния и оптические переходы в твердых телах*. – М.: Мир, 1982. –392 с.
- 11.Уханов Ю.И. *Оптические свойства полупроводников*. – М.: Наука, 1977. –358 с.
- 12.Панков Ж. *Оптические процессы в полупроводниках*. – М.: Мир, 1973. –456 с.
- 13.*Рассеяние света в твердых телах* / Под ред. М. Кардоны. – М.: Мир, 1979. –392 с, Вып. 2-4 / Под ред. М. Кардоны и Г. Гюнтеродта, Вып. 2. 1984. –328 с, Вып. 3. 1985. –312 с, Вып. 4. 1986. –408 с.
- 14.Киттель Ч. *Квантовая теория твердых тел*. – М.: Наука, 1967. – 492 с.
- 15.Займан Дж. *Принципы теории твердого тела*. – М.: Мир, 1974, – 472 с.
- 16.Бонч-Бруевич В.Л., Калашников С.Г. *Физика полупроводников*. – М.: Наука , 1977. –672 с.
- 17.Давыдов А.С. *Теория твердого тела*. – М.: Наука, 1976. –640 с.

18. Зенгуил Э. *Физика поверхности*. – М.: Мир, 1990. – 536 с.
19. Праттон М. *Введение в физику поверхности*. – М., Ижевск: R&C Dynamics, 2000. – 250 с.
20. Борен К., Хафмен Д. *Поглощение и рассеяние света малыми частицами*. – М.: Мир, 1986. – 661 с.
21. Гусев А.И. *Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии*. – М.: Физматлит, 2005. – 412 с.
22. *Оптика наноструктур* / Под ред. Федорова А.В. – СПб: Недра, 2005. – 326 с.
23. Шик А.Я., Бакуева Л.Г., Мусихин С.Ф., Рыков С.А. *Физика низкоразмерных систем*. – СПб: Наука, 2001.
24. Воробьев Л.Е., Голуб Л.Г., Данилов С.Н., Ивченко Е.Л., Фирсов Д.А., Шалыгин В.А. *Оптические явления в полупроводниковых квантово-размерных структурах*. – СПб: СПб ГТУ, 2000.

Дополнительная литература

25. *Рассеяние света в твердых телах*. Под ред. Кардоны М. – М.: Мир, 1979, – 392 с.
26. Милнс А., Фойхт Д. *Гетеропереходы и переходы металл-полупроводник*. – М.: Мир, 1975. – 432 с.
27. Херман М. *Полупроводниковые сверхрешетки*. – М.: Мир, 1989. – 240 с.
28. Garonenko S.V. *Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals*. Cambridge: Cambridge University Press, 1998.
29. Ivchenko E.L., Pikus G.E. *Superlattices and other heterostructures // Solid State Science*. – 1997. – V. 110.
30. Bimberg D., Grundman M., Ledentsov N.N. *Quantum dot heterostructures*. NY: J. Wiley, 1999.
31. Флюгге З. *Задачи по квантовой механике*. – М.: Мир, 1974. – Т. 1, 2.
32. 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.
33. Харрисон У. *Электронная структура и свойства твердых тел*. – М.: Мир, 1983. – Т. 1, 2.



В 2007 году СПбГУ ИТМО стал победителем конкурса инновационных образовательных программ вузов России на 2007–2008 годы. Реализация инновационной образовательной программы «Инновационная система подготовки специалистов нового поколения в области информационных и оптических технологий» позволит выйти на качественно новый уровень подготовки выпускников и удовлетворить возрастающий спрос на специалистов в информационной, оптической и других высокотехнологичных отраслях экономики.

КАФЕДРА ОПТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ И СОВРЕМЕННОГО ЕСТЕСТВОЗНАНИЯ

Кафедра основана в 2002 году под названием «Оптическая физика и современное естествознание» в составе факультета «Фотоники и оптоинформатики». Первым заведующим кафедрой был избран М.Н. Либенсон, возглавлявший лабораторию «Фотофизика поверхности» в Государственном оптическом институте (ГОИ) им. С.И. Вавилова.

Либенсон Михаил Наумович – известный ученый-физик, внесший значительный вклад в силовую оптику и фотофизику, лауреат Государственной премии СССР, доктор физ.-мат. наук, профессор, заслуженный деятель науки и техники Российской Федерации, Соросовский профессор.

Преподавателями кафедры стали сотрудники ГОИ – академик РАН Е.Б. Александров, член корр. РАН А.М. Бонч-Бруевич, профессора: А.В. Баранов, Т.А. Вартанян, Н.В. Каманина, Е.Ю. Перлин, В.Н. Смирнов, А.В. Федоров, В.Б. Шилов; доценты: А.А. Ветров, Г.Н. Виноградова, Ю.М. Воронин, Г.С. Жданов, В.Л. Комолов, Г.А. Марциновский.

В 2004-2006 гг. кафедру возглавлял доктор тех. наук, профессор А.И. Степанов, а с 2006 г. ею руководит доктор физ.-мат. наук, профессор А.В. Федоров, который одновременно возглавляет Центр «Оптические информационные технологии» (ЦИОТ) в составе СПбГУ ИТМО.

Авторы данного учебного пособия – доктора физ. мат. наук, профессора кафедры ОФиСЕ, руководители подразделений ЦИОТ Перлин Евгений Юрьевич и Вартанян Тигран Арменакович и директор ЦИОТ Федоров Анатолий Валентинович – известные специалисты в области физики взаимодействия интенсивного лазерного излучения с твердыми телами и газами, физики твердого тела, физики поверхности и наноструктур.

Евгений Юрьевич Перлин
Тигран Арменакович Вартанян
Анатолий Валентинович Федоров

**ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА. ОПТИКА ПОЛУПРОВОДНИКОВ,
ДИЭЛЕКТРИКОВ, МЕТАЛЛОВ**
Учебное пособие

В авторской редакции
Компьютерная верстка А.Л.Дубовиков
Заведующая РИО Н.Ф.Гусарова

Редакционно-издательский отдел СПбГУ ИТМО
Лицензия ИД №00408 от 05.11.99. Отпечатано на ризографе. Тираж 100
экз. Заказ 1124.

Подписано в печать 24.03.08

Редакционно-издательский отдел
Санкт-Петербургского государственного
университета информационных техноло-
гий, механики и оптики
197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49

