О.Маделунг

ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА. ЛОКАЛИЗОВАННЫЕ СОСТОЯНИЯ

М.: Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1985.— 184 с.

Предлагаемая вниманию читателей книга представляет собой часть III монографии известного физика О. Маделунга «Физика твердого тела». В отличие от первых двух частей (изданных Главной редакцией физ.-мат. литературы в одной книге в 1980 г.), содержание которых не выходит за рамки традиционного круга вопросов (явления в идеальной бесконечной решетке), предметом части III являются реальные твердые тела. В вей излагается теория химической связи в тверлом теле физика лефектов и примесей в кристалле и связанных с ними

| явлений. Рассмотрение в целом построено на единой концепции локализова | нных |
|---|-------|
| и делокализованных состояний (возбуждений). | |
| Для студентов, аспирантов и инженеров. Полезную информацию и еди | нство |
| взгляда на проблему в целом найдут здесь и искушенные научные работники | |
| ОГЛАВЛЕНИЕ | |
| Предисловие переводчиков | 5 |
| Из предисловия автора к немецкому изданию | 8 |
| Из предисловия автора к первому английскому изданию | 9 |
| Глава 1. ЛОКАЛЬНОЕ ОПИСАНИЕ СВОЙСТВ ТВЕРДОГО ТЕЛА | 11 |
| А. ЛОКАЛИЗОВАННЫЕ ІІ РАСПРОСТРАНЕННЫЕ (ДЕЛОКАЛИЗОВАН- | 11 |
| НЫЕ) СОСТОЯНИЯ | |
| Б. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ | 13 |
| § 1. Введение | 13 |
| § 2. Локализованная ординарная связь | 15 |
| § 3. Локализованные и делокалпзованные связи | 21 |
| § 4. Твердые тела с локализованными связями: изоляторы и | 25 |
| полупроводники | |
| § 5. Диэлектрическая теория ковалентной связи | 32 |
| § 6. Твердые тела с делокализованной связью: металлы | 39 |
| В. ЛОКАЛЬНОЕ И НЕЛОКАЛЬНОЕ ОПИСАНИЯ В НЕИСКАЖЕННЫХ | 43 |
| РЕШЕТКАХ | |
| § 7. Введение | 43 |
| § 8. Корреляции. Модель Хаббарда | 45 |
| § 9. Переходы металл — изолятор | 51 |
| § 10. Пределы применимости уравнения Больцмана, формулы Кубо и Кубо | 54 |
| — Гринвуда | |
| § 11. Малый полярон | 60 |
| § 12. Прыжковая проводимость в полярных твердых телах | 62 |
| Глава 2. ЛОКАЛИЗОВАННЫЕ СОСТОЯНИЯ | 67 |

67

67

68

77

82

А. ТОЧЕЧНЫЕ ДЕФЕКТЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ

§ 14. Описание в рамках зонной модели

§ 15. Теория внутрикристаллического поля

§ 16. Локализованные колебания решетки

§ 13. Введение

| § 17. Статистика дефектов, кинетика реакций 88 | 3 |
|--|---|
| § 18. Равновесие неупорядоченности 93 | 3 |
| § 19. Диффузия и ионная проводимость 98 | 3 |
| § 20. Процессы рекомбинации на дефектах кристаллической решетки 10 | 1 |
| § 21. Оптические переходы в дефектах кристаллической решетки, 10: | 5 |
| конфигурационные координаты | |
| § 22. Электрон-фононное взаимодействие на дефектах кристаллической 108 | 8 |
| решетки | |
| § 23. Связанные экситоны | 1 |
| § 24. Дефекты кристаллической решетки как центры рассеяния, эффект 113 | 3 |
| Кондо | _ |
| Б. ЛОКАЛИЗОВАННЫЕ СОСТОЯНИЯ И ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ | 8 |
| ВОЗБУЖДЕНИЯ НА ПОВЕРХНОСТЯХ | Ü |
| § 25. Введение 118 | 8 |
| § 26. Электронные поверхностные состояния 118 | |
| § 27. Поверхностные фононы, поляритоны и плазмоны 123 | |
| Глава 3. НЕУПОРЯДОЧЕННОСТЬ | |
| А. ЛОКАЛИЗОВАННЫЕ СОСТОЯНИЯ В НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ 128 | |
| РЕШЕТКАХ | 0 |
| § 28. Введение 128 | 8 |
| § 29. Локализованные состояния 132 | - |
| § 30. Плотность состояний 13° | |
| Б. ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА В НЕУПОРЯДОЧЕННОЙ РЕШЕТКЕ 142 | |
| § 31. Перенос по распространенным состояниям 142 | |
| § 32. Вероятность перескока 14. | |
| § 33. Перескоки фиксированной и переменной длины 140 | _ |
| § 34. Проводимость в примесных зонах и в аморфных полупроводниках 149 | - |
| Приложение. ФУНКЦИИ ГРИНА 153 | |
| Задачи 168 | |
| Список литературы 176 | - |
| тисок литературы | U |
| | |
| | |
| | |
| | |
| | |
| | |
| | |
| | |

предисловие переводчиков

Предлагаемая вниманию читателей книга представляет собой перевод на русский язык третьей части «Локализованные состояния» монографии известного западногерманского физика Отфрида Маделунга «Теория твердого тела». Перевод первых двух частей этой книги Главная редакция физико-математической литературы издательства «Наука» выпустила в свет в одном томе в 1980 году. Однако, если в них речь шла о традиционном для большинства курсов по теории твердого тела круге вопросов (описание явлений в твердых телах идеальной структуры бесконечной протяженности), то темы, вошедшие в третью часть монографии, в руководствах по теории твердого тела обычно практически не освещаются.

В первой главе автор излагает современное состояние квантовой теории химической связи в контексте ее применения к описанию электронной структуры и свойств твердых тел и рассматривает случаи, выходящие за рамки традиционного в модели бесконечной решетки приближения зонной модели. Во второй главе автор обращается к непдеальным решеткам. Здесь оп излагает физику дефектов кристаллической решетки, связанных с нарушением ее строгой периодичности в объеме (примеси, внедренные атомы и т. и.), и обсуждает последствия «дефектности», обусловленной ограничением периодической решетки поверхностью кристалла (элементарные возбуждения и локализованные состояния на поверхности твердого тела). Наконец, в третьей главе он приходит к неунорядоченным (аморфным) телам.

Предметом третьей части книги стало, таким образом, обсуждение как проблем самой структуры твердых тел, так и проблем влиния разного рода несовершенств этой структуры на свойства твердого тела, иначе говоря — здесь рассматриваются реальные твердые тела. Математическое приложение также посвящено перспективному методу описания свойств реального твердого тела — методу функций Грина.

Исследование и использование свойств реальных (неидеальных) твердых тел и поверхности твердых тел сулит новые возможности как в научном, так и в прикладном плане. По этой причине вопросы, рассмотренные в третьей части монографии, являются предметом бурно расширяющегося круга фундаментальных и прикладных работ. Результаты этих работ, однако, рассматриваются, как правило, лишь в отдельных специальных монографиях. Перевод третьей части книги О. Маделунга поможет в значительной мере ликвиди-

ровать этот пробел, имеющийся в курсах по теории твердого тела, восполнение которого необходимо при подготовке специалистов в области физики твердого тела и технической физики в настоящий момент.

Как пурс по теории твердого тела книга в целом обладает дополнительным существенным достоинством — вся совокупность изложенных проблем рассматривается в ней с единой точки зрения концепции локализованных и делокализованных элементарных возбуждений (состояний). Именно с помощью этой концепции автор органически вводит нетрадиционную тематику третьей части в общие рамки курса по теории твердого тела. По этим причинам полезную информацию и единство взгляда на проблему в целом найдут в этой книге, помимо студентов, аспирантов, и инженеров, специализирующихся в области теоретической физики, физики твердого тела и ее приложений, также и искушенные научные работники.

Когда перевод этой части немецкого издания монографии был уже подготовлен, издательство Springer-Verlag прислало в редакцию более позднее издание монографии на английском языке в виде единой книги. При этом было высказано пожелание, чтобы перевод на русский язык следовал именно этому изданию. Имея в виду, что вышедший на русском языке перевод первых двух частей основывался на немецком издании, мы пошли по компромиссному пути. При этом структурно перевод следует в окончательной редакции английскому изданию, поскольку произведенная в нем перегруппировка параграфов направлена на еще более глубокое следование выбранной автором единой концепции. Текстуально же, как в необходимых случаях (например, когда используется материал отсутствующих в немецком издании первых двух частей параграфов, посвященных функциям Ваннье или приближению LCAO), так и когда немецкий текст казался нам более адекватным, мы чаще всего следовали или были более близки немецкому изданию. Исключение из этого правила сделано только при переводе переработанной и отчасти сокращенной в английском варианте главы 3, а также сокращенного вдвое § 15. Вообще же наличие двух текстов позволило выявить и устранить при переводе ряд неточностей и опечаток в обоих оригиналах. Далее, мы сохранили, исправив замеченные нами неточности, Приложение, посвященное функциям Грина. исключенное при издании на английском языке. Список же литературы приведен по более позднему из изданий как более современный. Наконец, в настоящую книгу мы включили и задачи, которыми автор снабдил английское издание, сопроводив их индексами, показывающими, к каким разделам данной части монографии или перевода первых двух ее частей они относятся.

Ссылки в тексте данной книги на материалы (формулы, рисунки, главы, параграфы), вошедшие в изданный в 1980 г. перевод на русский язык первых двух частей книги О. Маделунга, мы обозначаем аббревиатурой ч. І, ч. ІІ [(ч. І.13.12), например, означает

ссылку на формулу (13.12) из ч. I]. Кроме того, для удобства читателя об этом несколько раз напоминается в подстрочных примечаниях. Подстрочными примечаниями мы воспользовались и в других случаях. Например, в разделе, посвященном физике химической связи, они были необходимы в связи с неустановившейся еще терминологией. Вообще же в специальных случаях, касающихся терминологии, мы привели в скобках и английское написание терминов. В отношении русской транскрипции фамилий иностранных авторов мы придерживались следующего правила: предпочтение отдавалось установившейся транскрипции для известных авторов и более близкой к звучанию на родном языке автора — в других случаях.

Работа по переводу книги разделилась следующим образом: Ю. Д. Фивейский выполнил перевод §12, раздела Б главы 2, главы 3 и задач: С. И. Захаров перевел весь остальной материал.

С. И. Захаров, Ю. Д. Фивейский

из предисловия автора к немецкому изданию

Использованный в первых двух частях книги принцип систематизации элементарных возбуждений и их взаимодействий не охватывает всей совокупности областей физики твердого тела. Всюду, где важны конечность размеров твердого тела или отклонения от строгой периодичности решетки, более целесообразным может быть локальное описание явлений в твердом теле. Поэтому в данной, заключительной, части элементарные возбуждения уступают место локализованным состояниям. При широте излагаемого круга проблем необходимо ограничиться типичными примерами. При этом для исследования дефектов кристаллической решетки и искаженных решеток в качестве модельного вещества на первый план я ставил полупроводник, как и в предыдущих частях. Подробности о содержании и структуре последующих глав читатель найдет в разлеле А главы І. В Приложении, как и в первых двух частях, представлен вспомогательный математический аппарат. В заключение составлен список литературы и предметный указатель.

Мои сотрудники оказали мне существенную помощь при написании и этой части. Особенно обязан я доктору К. Машке, доктору Х. Оверхофу и проф., доктору П. Томасу за критический просмотр всей рукописи. Кроме того, я благодарю за указания и советы по отдельным главам проф., доктора У. Рёсслера (Регенсбург) и проф.,

доктора И. Тройша (Дортмунд).

Марбург/Лан. май 1973

ИЗ ПРЕДИСЛОВИЯ АВТОРА К ПЕРВОМУ АНГЛИЙСКОМУ ИЗДАНИЮ

Эта книга предназначена для студентов старших курсов, специализирующихся в области физики, материаловедения, электротехники в качестве учебника по теории твердого тела. Кроме того, она должна обеспечить теоретические основы, требующиеся исследователям в области физики твердого тела и твердотельной области электротехники.

Содержание этой книги и уровень изложения определяются нуждами аудитории, которой она предназначена. Поле деятельности физики твердого тела разрослось настолько, что должен быть сделан некий отбор обсуждаемых тем. В монографии по физике твердого тела все еще возможно произвести обзор всей совокупности явлений в твердом теле и связать их посредством качественного представления теоретических концепций. Одпако в учебном руководстве, вводящем в теорию твердого тела, изложение всех теоретических концепций и методов представляется неуместным. По этой причине и пытался развить основы теории твердого тела, исходя из единой унифицированной точки зрения — описания посредством делокализованных (распространенных) и локализованных состояний и посредством элементарных возбуждений. Развитие теории твердого тела в течение последних десяти лет ноказало, что путем систематического введения этих концепций общирные разделы теории могут быть представлены единым образом. В то же время эта форма описания дает «наглядную» формулировку многих элементарных процессов в твердых телах, которая облегчает их понимание.

Конечно, попытка представить физику твердого тела в одном унифицированном аспекте имеет свои недостатки. Не все разделы теории твердого тела соответствуют естественным образом этой системе. Но ограничения, налагаемые подобной структурой книги, кажутся мне оправданными по нескольким причинам. Во-первых, поскольку существует только небольшое число тем, которые не соответствуют этому типу описания, охватываемая область является типичной для преобладающей части теории твердого тела. Во-вторых, выбранный способ описания представляется особенно удобным для тех разделов физики твердого тела, которые являются основными в приложении к электронике твердого тела. Наконец, поскольку имеется так много полезных учебников и монографий по теории твердого тела, новую книгу следовало бы предназначить скорее для их дополнения, чем для конкуренции с ними.

Я попытался предложить общую структуру теории твердого тела, которую читатель может пополнить из более специализированных материалов, представленных монографиями, обзорными статьями и оригинальными работами. В этой книге некоторые области описаны детально, а некоторые области рассмотрены более кратко. Темы, охваченные исчерпывающими монографиями, в некоторых случаях представлены здесь только с точки зрения элементарных возбуждений. Так, в главе, посвященной магнетизму, особое значение придается спиновым волнам. Электрон-электронное взаимодействие, обусловленное обменом виртуальными фононами, является центральной темой в главе, посвященной сверхпроводимости, тогда как другие важные аспекты этого раздела только кратко упомянуты. В каждом случае, однако, я пытался информировать читателя об имеющейся дополнительной литературе настолько полно, насколько возможно.

Моим намерением не было написать книгу по теории твердого тела для будущих теоретиков в области теории твердого тела. Я поэтому умышленно воздерживался от использования абстрактных методов квантовой теории поля, важных в случае задачи многих тел. Повсеместное использование этих методов кажется мне непригодным для той широкой аудитории, которой эта книга предназначена. С другой стороны, некоторое предварительное знание элементарной квантовой мехапики, так же как и наиболее важных явлений в твердом теле, требуется и предполагается. К каждой главе дано несколько задач. Большинство из них предназначено не для того, чтобы тренировать читателя в области теоретических метолов. а для того, чтобы обратить его внимание на приложения и дополпительные вопросы, возникающие из соответствующих разделов. Многие из задач уже обсуждались в других монографиях или обзорных статьях. Я указал соответствующие источники в библиографии.

Марбург, Апрель 1978

Отфрид Маделунг

Глава 1

ЛОКАЛЬНОЕ ОПИСАНИЕ СВОИСТВ ТВЕРДОГО ТЕЛА

А. ЛОКАЛИЗОВАННЫЕ И РАСПРОСТРАНЕННЫЕ (ДЕЛОКАЛИЗОВАННЫЕ) СОСТОЯНИЯ

При теоретическом описании свойств твердого тела можно придерживаться двух точек зрения. Во-первых, можно трактовать твердое тело как состоящее из отдельных атомов с заданными свойствами. Тогда явления в твердом теле рассматривают как локальные процессы в отдельных атомах, на которые, однако, влияет факт внедрения атомов в решетку. Вследствие взаимодействия этих атомов локальные возбуждения могут распространяться по твердому телу. Во-вторых, можно рассматривать ассоциацию атомов в решетку заданной структуры как важнейшую особенность твердого тела. Тогда интерпретация явлений в твердом теле основывается на коллективных свойствах твердого тела.

Вторая точка зрения соответствует концепции элементарных возбуждений. Колебательное состояние решетки рассматривают не как сумму индивидуальных локальных осцилляций атомов в решетке, а как суперпозицию гармонических волн решетки с соответствующими квантами энергии (фононы). Для описания ориентации спина ионов решетки вводятся спиновые волны и соответствующие им магноны. Локализованное возбуждение пары электрон — дырка интерпретируется в терминах коллективного возбуждения «эксптон». Общим для всех этих коллективных возбуждений является тот факт, что каждому состоянию в их энергетическом спектре соответствует определенное значение волнового вектора, тогда как местонахождение состояния является неопределенным. Состояния простираются по всему твердому телу. В этом смысле опи делокализованы. Такое же делокализованное описание находим у квазичастиц в

Такое же делокализованное описание находим у квазичастиц в зонной модели. Трансляционная инвариантность кристаллической решетки приводит в качестве решений одноэлектронного уравнения Щредингера к модулированным с периодом решетки плоским волнам. Вероятность найти электрон Блоха в определенном положении в пределах ячейки Вигнера — Зейтца одинакова для всех эквивалентных положений в других ячейках. Делокализация состояний зонной модели выражается понятием распространенные состояния (extended states).

В рамках описания зонной модели коллективные свойства решетки включены в характеристики электрона в кристалле. Дополнительные взаимодействия в решетке описываются через переходы электрона из одного делокализованного состояния в другое с изменением энергии и волнового вектора электрона. В противоположность этому в локализованном описании электрон переходит из одного локализованного состояния на одном атоме в другое локализованное состояние, причем переход включает в себя взаимодействие со всеми заряженными частицами в окрестности электрона.

Хотя описание явлений в твердом теле через делокализованные возбуждения и их взаимодействие часто обладает значительными преимуществами, тем не менее есть случаи, когда целесообразно пли даже необходимо введение локализованных состояний. Именно этими случаями мы будем интересоваться в последующих главах.

Еще в гл. VII первой части книги мы' видели, что концепция экситона может быть введена как через делокализованные функции Блоха, так п посредством локализованных функций Ваннье. Два предельных случая экситона Ваннье и Френкеля описывают состояния, которые выражают в одном случае свободную подвижность электрона, а в другом — его локализацию на ноне решетки. Какое описание более пригодно — определяется природой исследуемого твердого тела.

Нелокальная и локальная формы описания эквивалентны в случае полностью заполненной энергетической зоны (например, валентной зоны изолятора). В нелокальном описании эта зона не дает вклада в проводимость, поскольку в полностью заполненной зоне вклады от каждых двух электронов одинаковой энергии, но с противоположно направленными волновыми векторами, полностью взаимно уничтожаются. В локальном описании переходы от одного атома к следующему невозможны, так как соответствующие состояния соседних атомов также заняты. Можно выбрать описание в рамках зонной модели, например, при исследовании оптического возбуждения электрона из полностью заполненной зоны за счет поглощения фотона с данной энергией и волновым вектором. Локальное описание часто предпочтительнее, когда вопросы касаются химической связи. Мы исследуем эту область вопросов в разделе Б этой главы. Там мы установим, когда концепция локального описания может содействовать качественному (а частично и количественному) пониманию разных типов химической связи в твердых телах.

В идеальной бесконечной решетке локальное описание становится важным тогда, когда приближения зонной модели (пренебрежение точными электрон-электронным и электрон-фононным взаимодействиями при определении одноэлектронных состояний) нарушаются. Мы исследуем такую постановку вопроса в разделе В гл. 1. В последующих главах мы обратимся к искаженным решеткам.

Гл. 2 начинается с рассмотрения локальных дефектов структуры кристалла, к которым относятся примесные атомы, внедренные в строго периодическую в остальных отношениях решетку, и локальная неупорядоченность типа вакансий и атомов в междоузлиях. Такие дефекты кристаллической решетки обладают истинно локализованными состояниями, на которых могут быть захвачены электроны. Введение таких состояний здесь больше не является вопросом целесообразности той или иной формы описания. Они существуют наряду с элементарными возбуждениями и могут с ними взаимодействовать. Это взаимодействие ведет к конечному времени жизни электрона в локализованном состоянии и, одновременно, к конечному времени жизни элементарных возбуждений.

Наряду с состояниями, локализованными на точечных дефектах кристаллической решетки, локализованные состояния присутствуют на (одномерных) дислокациях и (двумерных) поверхностях. По-

верхностным состояниям посвящен раздел Б гл. 2.

Наконец, в гл. 3 рассматриваются неупорядоченные решетки. Вследствие отсутствия дальнего порядка, т. е. строгой периодичности, необходимо будет пересмотреть концепции, развитые для зонной модели. В энергетическом спектре электронов появляются обе области: как с локализованными, так и с делокализованными состояниями.

Б. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

§ 1. Введение

Химическая связь в твердом теле обусловлена взаимодействием валентных электронов всех атомов решетки. Факторами, определяющими тип связи, являются электронная конфигурация свободных атомов (число электронов вне замкнутых оболочек, симметрия волновых функций заполненных состояний) и атомное окружение атома в кристаллической решетке (тип, число и расположение соседних атомов). Существует два главных типа связи. Если число ближайших соседей атома в решетке равно числу его валентных электронов, то электроны могут попарно упорядочиваться в отдельные связи между ближайшими соседями. В этом случае связь можно описывать посредством пар локализованных электронов. Если число валентных электронов у атома недостаточно, то валентный электрон взаимодействует с электронами нескольких соседних атомов. Связь является делокализованной.

Параграф 2 мы начинаем с рассмотрения локализованной ординарной связи. Этот случай можно трактовать подобно случаю химической связи двухатомной молекулы. Распространение рассмотрения в § 3 на многоатомные молекулы приводит к ближнему порядку в окрестности атома и, следовательно, к твердому телу. В этой связи мы найдем критерии того, когда следует выбрать ло-

кальное описание связи, а когда лучшим приближением является нелокальное описание. Мы обратимся к локализованной связи в § 4. Она охватывает два предельных типа химической связи, ковалентную и ионную, так же как и их смешанные формы, которые реализуются в полупроводниках и изоляторах. В § 5 представлена недавно развитая теория ковалентной связи.

Делокализованной связью обладают металлы. Мы рассмотрим ее в § 6. Помимо данных трех основных типов химической связи — металлической, ковалентной и ионной — есть также другие, более слабые типы связи (связь ван дер Ваальса между нейтральными молекулами или атомами инертного газа, водородная связь между атомами водорода в молекулярных кристаллах). Эти типы связи здесь рассматривать не будем.

Литература по обсуждаемым в этой главе темам преимущественно относится к химической связи в молекулах. Особо мы рекомендуем книги Коулсона [89] и Полинга [90]. К намеченной в общих чертах в § 5 теории ковалентной связи относятся две книги Фил-

липса [91].

В последующих параграфах мы будем часто использовать свойства свободного атома. Напомним поэтому важнейшие результаты квантовомеханического рассмотрения свободного атома.

Уравнение Шредингера для атома с зарядом ядра Z и числом

электронов п имеет вид

$$H\Psi \equiv \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{ij}' \frac{e^2}{2r_{ij}}\right)\Psi = E\Psi.$$
 (1.1)

Подобно тому, как в ч. I § 3, здесь от задачи *п* электронов переходят к одноэлектронному приближению, в котором также частично учитывается взаимодействие электронов между собой. Тогда приходят к одноэлектронному уравнению Шредингера:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r})\right]\psi = E\psi, \tag{1.2}$$

в котором атомный потенциал $V(\mathbf{r})$ содержит экранирование остальными электронами и может быть рассчитан самосогласованным образом. Решения, отвечающие отрицательным энергиям, суть собственные функции атома $\psi_{nlm}^{\mathrm{at}}(\mathbf{r})$. Они характеризуются квантовыми числами n $(n=1, 2, 3, \ldots), l$ $(l=0, 1, \ldots, n-1)$ и m $(|m| \leqslant l)$. На рис. 1 показано несколько примеров. Собственные функции с $l=0, 1, 2, \ldots$ известны также как s-, p-, d-функции. Для дальнейшего различия добавляются индексы, показывающие угловую зависимость соответствующей функции, например, $d_{xz} \propto xz \propto \cos \vartheta \sin \vartheta \cos \varphi$.

В теории химической связи эти собственные функции носят также название атомных орбиталей.

Энергетические уровни одноэлектронного приближения (1.2) заполняются, в соответствии с принципом Паули, п электронами атома. Это определяет электронную конфигурацию атома. Электроны группируются в оболочки (квантовое число п). Замкнутые обо-

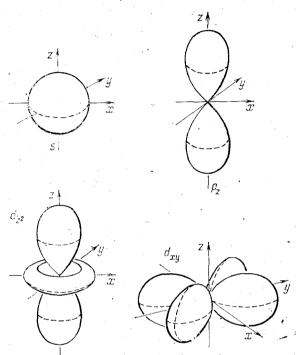


Рис. 1. Абсолютная величина угловой составляющей атомных орбиталей с l=0,1,2; s-функция изотропна, три p-функции p_x , p_y , p_z ориентированы преммущественно вдоль осей x,y,z соответственно. Из пяти d-функций приведены только d_{z2} и d_{xy} . Функции $d_{x^2-y^2}$, d_{yz} и d_{zx} ориентированы иначе.

лочки не имеют результирующего спина и орбитального момента. Электроны в незаполненных оболочках, характеризующиеся симметрией соответствующих им атомных орбиталей и их спином, и определяют природу химической связи.

§ 2. Локализованная ординарная связь

Рассмотрим следующую упрощенную модель.

Две атомные орбитали ψ_A^{at} и ψ_B^{at} двух соседних атомов A и В существенно перекрываются. В свободном атоме каждая такая орбиталь занята одним электроном. Оба электрона взаимодействуют с ядрами A и В, а также и друг с другом. Все остальные взаимодействия учитываются в атомных потенциалах V_A и V_B . Мы пред-

полагаем, таким образом, что оба электрона однозначно ассоциированы с рассматриваемой отдельной связью А — В. Данная проблема эквивалентна задаче о двухатомной молекуле с двумя валентными электронами. Оператор Гамильтона таков:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 + V_{A1} + V_{A2} + V_{B1} + V_{B2} + V_{12}.$$
 (1.3)

Смысл членов здесь очевиден. В дальнейшем нас будет интересовать почти исключительно основное состояние описываемой гамильтонианом (1.3) системы и только в незначительной мере — ее возбужденные состояния. Обычный способ отыскания собственных функций уравнения Шредингера $H\psi=E\psi$ заключается в выборе в качестве волновой функции пробной функции, содержащей свободные параметры, в расчете ожидаемого значения энергии и в определении свободных параметров из требования экстремальности E. Очевидно, что удачно выбранная пробная функция весьма облегчает решение.

Как оказалось, особенно успешными являются два метода.

Метод молекулярных орбиталей (МО-метод) сводит уравнение Шредингера к одноэлектронному приближению путем пренебрежения взаимодействием между электронами. Вследствие этого (1.3) распадается на сумму двух одноэлектронных операторов. Подстановка $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2)$ приводит к двум одночастичным уравнениям Шредингера:

$$H_i \psi_i \equiv \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{Ai} + V_{Bi} \right) \psi_i = E_i \psi_i, \qquad i = 1, 2.$$
 (1.4)

В качестве пробных функций $\psi_i(\mathbf{r}_i)$ выбираем атомные орбитали, которые линейно комбинируем (линейная комбинация атомных орбиталей, LCAO-метод)

$$\psi_i = N_i \left[\psi_{\mathbf{A}}^{\mathrm{at}}(i) + \lambda_i \psi_{\mathbf{B}}^{\mathrm{at}}(i) \right]. \tag{1.5}$$

Здесь N_i — нормирующий множитель, λ — параметр, определяемый носредством варьирования. В этом случае функция $\psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_2) \equiv \psi(1, 2)$ приобретает вид

$$\begin{split} \psi\left(1,2\right) &= N\left[\psi_{A}^{at}\left(1\right) + \lambda_{1}\psi_{B}^{at}\left(1\right)\right]\left[\psi_{A}^{at}\left(2\right) + \lambda_{2}\psi_{B}^{at}\left(2\right)\right] = \\ &= N\left[\psi_{A}^{at}\left(1\right)\psi_{A}^{at}\left(2\right) + \lambda_{1}\lambda_{2}\psi_{B}^{at}\left(1\right)\psi_{B}^{at}\left(2\right) + \\ &+ \lambda_{1}\psi_{B}^{at}\left(1\right)\psi_{A}^{at}\left(2\right) + \lambda_{2}\psi_{A}^{at}\left(1\right)\psi_{B}^{at}\left(2\right)\right]. \end{split} \tag{1.6}$$

Чтобы удовлетворять принципу Паули, $\psi(1, 2)$ должна быть симметризована таким образом, чтобы при перестановке координат она переходила сама в себя или меняла знак. Для того чтобы сделать полную волновую функцию антисимметричной, надо добавить комбинацию спиновых функций, которая в первом случае антисимметрична, а во втором — симметрична.

В методе валентной связи (VB-метод) рассматриваются сразу оба электрона. Посредством распределения обоих электронов по возможным атомным орбиталям каждый электрон приписывается определенному ядру. Каждое возможное распределение определяет пробную волновую функцию, которая вводится с одним свободным параметром в полную функцию. В нашем случае это означает три возможности: а) один электрон у А, другой — у В, б) оба электрона у А, в) оба электрона у В. Координатная часть волновой функции для возможности а) такова:

$$\psi(AB) = \psi_A^{at}(1) \psi_B^{at}(2) \pm \psi_B^{at}(1) \psi_A^{at}(2). \tag{1.7}$$

«Ионные состояния» б) и в) представляются как

$$\psi(AA) = \psi_A^{at}(1) \psi_A^{at}(2), \quad \psi(BB) = \psi_B^{at}(1) \psi_B^{at}(2),$$
 (1.8)

так что пробная функция для координатной части волновой функции в VB-методе имеет вид

$$\psi(1, 2) = \overline{N}[\psi(AB) + \overline{\lambda}_1 \psi(AA) + \overline{\lambda}_2 \psi(BB)]. \tag{1.9}$$

Теперь рассмотрим подробнее оба метода и затем сравним их.

МО-мето∂

Начнем с простейшего случая одинаковых атомов A и B. Тогда ψ_A^{at} и ψ_B^{at} — одинаковые орбитали, центрированные на ядрах A или B. При введении обозначений

$$S = \int \psi_{\rm A}^{\rm at} \psi_{\rm B}^{\rm at} d\tau, \tag{1.10}$$

$$C = \int \psi_{A}^{at} H_{i} \psi_{A}^{at} d\tau_{i} = \int \psi_{B}^{at} H_{i} \psi_{B}^{at} d\tau_{i}, \qquad (1.11)$$

$$A = \int \psi_{\rm B}^{\rm at} H_i \psi_{\rm A}^{\rm at} \ d\tau_i = \int \psi_{\rm A}^{\rm at} H_i \psi_{\rm B}^{\rm at} \ d\tau_i \tag{1.12}$$

нормированная волновая функция (1.5) одноэлектронной задачи приводится к виду

$$\psi = \frac{\psi_{A} + \lambda \psi_{B}}{V \frac{1}{1 + \lambda^{2} + 2\lambda S}}, \qquad (1.13)$$

а ожидаемое значение энергии

$$E = \int \psi H_i \psi \, d\tau_i = \frac{(1 + \lambda^2) \, C + 2\lambda A}{1 + \lambda^2 + 2\lambda S}. \tag{1.14}$$

Коэффициенты λ определим так, чтобы E было минимальным. Из $dE/d\lambda=0$ следует, что $\lambda=\pm 1$ и

$$\psi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2(1 \pm S)}} \left(\psi_{A}^{at} \pm \psi_{B}^{at} \right), \quad E_{\pm} = \frac{C \pm A}{1 \pm S}.$$
(1.15)

Функции ф₊ и ф₋ называют молекулярными орбиталями. 2 о. мапелунг Вероятность найти электрон в определенном месте следует из (1.15):

$$|\psi_{\pm}|^2 = \frac{1}{2(1+S)} (|\psi_A^{at}|^2 + |\psi_B^{at}|^2 \pm 2\psi_A^{at}\psi_B^{at}).$$
 (1.16)

Эти функции (вдоль линии A-B) приведены на рис. 2 для случая одного электрона в поле двух протонов (молекулярный ион H_2^+) Положительный знак ассоциируется с увеличением, а отрицательный — с уменьшением вероятности нахождения электрона

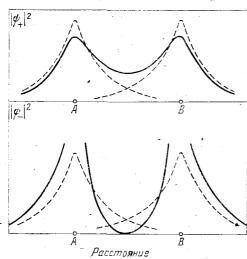


Рис. 2. Вероятность нахождения электрона вдоль линии, связывающей ядра А и В в молекуле Н2 согласно (1.16) при использовании в качестве водородных 1s-орбиталей. Верхняя сплошная кривая: связывающее состояние, нижняя сплошная кривая: антисвязывающее состояние. Квадраты модулей орбиталей свободных атомов показаны штриховыми линиями.

между ядрами. Во всех интересующих нас случаях значение интеграла A (1.12) отрицательно. Более низким собственным значением тогда является E_+ . Основное состояние E_+ является, следовательно, связывающим состоянием с «электронной связыю» между обоими ядрами; возбужденное состояние E_- является антисвязывающим состоянием с уменьшенной вероятностью пребывания электрона между ядрами.

Согласно (1.15) в основном состоянии (симметричная координатная часть волновой функции) оба электрона, занимающие связывающее состояние E_+ , имеют противоположно направленные спины. В основном состоянии связь поддерживается, следовательно, спинонасыщенной электронной парой. В антисвязывающем состоянии спины параллельны.

В случае разных атомов A и В параметр λ становится $\neq \pm 1$. Связь тогда несимметрична; вероятность того, что электрон будет вблизи одного из ядер, тогда больше, чем вероятность его пребывания вблизи другого. Поэтому λ часто называют полярностью (polarity) связи *).

^{*)} Логичнее употребить здесь термин «степень полярности». См. также примечание на стр. 20. (Примеч. пер.)

Комбинируя другие атомные орбитали атомов А и В, можно, соответственно, построить молекулярные орбитали для возбужденных состояний рассматриваемой связи. Соображения симметрии показывают, что не всякая комбинация ψ_A^{at} с ψ_B^{at} неисчезающим значениям интегралов S и A. Подобно одноэлектронному приближению зонной модели для классификации возможных собственных функций и, тем самым, возможных собственных значений можно воспользоваться теорией групп: о-связи суть молекулярные орбитали с симметрией вращения относительно линии, соединяющей оба ядра. Если в качестве такой оси симметрии выбрать ось z, то к о-связям приводят следующие комбинации атомных орбиталей: s-s, $s-p_z$, p_z-p_z , p_z-d_z ... Далее, π -связи суть молекулярные орбитали с узловой плоскостью, содержащей линию, соединяющую ядра $(p_x - p_x, p_y - p_y, \ldots)$. Молекулярные орбитали δ -связей обладают двумя узловыми плоскостями $(d_{xy}-d_{xy},\ldots)$. В результате молекулярные орбитали классифицируются по атомным орбиталям, из которых они составляются, по их свойствам симметрии и по различию вида: «связывающая» или «антисвязывающая». Орбитали на рис. 2 имеют, соответственно, обозначение или $1so^*$ [индекс b — связывающая (bonding), индекс * — антисвязывающая].

Этот метод дает, таким образом, схему энергетических уровней, которые могут заселяться электронами, принимающими участие в образовании связи. Это важно для двухатомных молекул, для которых и был развит МО-метод, менее важно, однако, для рассматриваемой здесь локализованной ординарной связи в твердом теле.

VB-мето ∂

Рассмотрим прежде всего опять более простой случай симметричной связи между двумя одинаковыми атомами. В выражении (1.9) тогда имеем $\overline{\lambda}_1 = \overline{\lambda}_2$. Вклад ионных состояний невозможно определить без количественной формулировки задачи. Мы поэтому опускаем на время эти члены.

Тогда в качестве пробной функции остается $\psi(AB)$ из (1.7).

Определяем аналогично $(1.10) \div (1.12)$

$$S = \int \psi_{A}^{at} (1) \psi_{A}^{at} (2) \psi_{B}^{at} (1) \psi_{B}^{at} (2) d\tau_{1} d\tau_{2}, \qquad (1.17)$$

$$C = \int \left(\frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{r_{12}} - V_{A2} - V_{B1} \right) |\psi_A^{at}(1)|^2 |\psi_B^{at}(2)|^2 d\tau_1 d\tau_2, \tag{1.18}$$

$$A = \int \left(\frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{r_{12}} - V_{A2} - V_{B1}\right) \psi_A^{at} (1) \psi_A^{at} (2) \psi_B^{at} (1) \psi_B^{at} (2) d\tau_1 d\tau_2. (1.19)$$

Здесь А имеет смысл обменного интеграла, что легко видеть из сравнения с интегралом в (ч. І.З.13.)*). Тогда получаем

$$E_{\pm} = E_{\rm A} + E_{\rm B} + \frac{C \pm A}{1 \pm S},$$
 (1.20)

иричем $E_{\rm A}=E_{\rm B}$ суть энергии при $R\to\infty$ (нет перекрытия атомных орбиталей). Знаки соответствуют знакам в (1.7). Обменный интеграл и здесь отрицателен. Следовательно, E_+ — основное состояние. Легко можно показать, что E_+ — связывающее состояние с увеличенной вероятностью пребывания электрона между ядрами; E_- — соответственно антисвязывающее состояние.

Поскольку $\psi(AB)$ для основного состояния симметрична относительно координат электронов, следует домножить ее на антисимметричную комбинацию спиновых функций. Таким образом, связывающая электронная пара является спинонасыщенной, в согласии с результатом МО-метода. В антисвязывающем состоянии спиновая составляющая волновой функции должна быть симметричной. Поскольку для этого есть три возможные реализации: $\alpha(1)\alpha(2)$, $\beta(1)\beta(2)$, $\alpha(1)\beta(2)+\beta(1)\alpha(2)$, антисвязывающее состояние является триплетным состоянием. Связывающее состояние, напротив, синглетное.

Следовательно, обоими методами мы пришли к одинаковому результату, а именно, что два одинаковых атома связаны симметрично посредством спинонасыщенной электронной пары. Такой тип связи называется ковалентной связью. В случае ковалентных связей коэффициент $\overline{\lambda}$ в (1.9) определяет примешивание ионных состояний. Часто $\overline{\lambda}$ называют ионностью (ionicity) связи **).

Асимметрия связи в случае различных атомов A и B, которая в МО-методе описывается полярностью λ , в VB-методе определяется

посредством отношения λ_1/λ_2 из (1.9).

Полезно сравнить обе пробные функции (1.6) и (1.7) для ковалентной связи. Функция (1.6) (при $\lambda=1$) является линейной комбинацией четырех возможных реализаций: (1A) (2B), (1B) (2A), (1A) (2A) и (1B) (2B) с одинаковым весом. В (1.7) оба ионных состояния (1A) (2A) и (1B) (2B), напротив, отсутствуют. Они добавляются только на следующем этапе при переходе от (1.7) к (1.9). Соответствующее дополнение возможно также и в рамках МО-метода. В пробной волновой функции для этого комбинируют

**) В отечественной литературе употребляется также, чаще всего, термин «степень ионности связи», реже — «параметр ионности». См. также примеча-

ние на стр. 18 и предисловие переводчиков. (Примеч. пер.)

^{*)} Напоминаем, что здесь и далее индексом ч. І или ч. ІІ обозначаются ссылки на формулы, рисунки, главы и параграфы изданного ранее перевода на русский язык первых двух частей книги О. Маделунга. (Примеч. пер.)

волновые функции связывающего и антисвязывающего состояний:

$$\psi = \left[\psi_{A}^{at} (1) + \psi_{B}^{at} (1) \right] \left[\psi_{A}^{at} (2) + \psi_{B}^{at} (2) \right] + \\ + \alpha \left[\psi_{A}^{at} (1) - \psi_{B}^{at} (1) \right] \left[\psi_{A}^{at} (2) - \psi_{B}^{at} (2) \right]. \quad (1.21)$$

При $\overline{\lambda}_1 = \overline{\lambda}_2 = (\alpha + 1)/(\alpha - 1)$ выражения (1.21) и (1.9) идентичны.

§ 3. Локализованные и делокализованные связи

В предыдущем параграфе локализованная ординарная связь между двумя ближайшими соседями в кристаллической решетке рассматривалась по аналогии с двухатомной молекулой. Переход к кристаллической решетке можно осуществить путем перехода к многоатомным молекулам и присоединением все большего числа атомов вплоть до образования кристаллической решетки.

И в этом случае можно исходить из любого приближенного метода: МО или VB. Однако прежде чем рассматривать этот вопрос, расширим множество пробных функций, добавив к атомным орбиталям так называемые гибридные функции. В основе того, что до сих пор в качестве пробных функций использовались атомные орбитали, лежали физические соображения. В принципе нет фундаментальных доводов против использования любой другой функции координат электрона. Одной из возможностей было бы, например, иснользование в $(1.6) \div (1.8)$ вместо отдельных атомных орбиталей линейной комбинации атомных орбиталей одного атома с выбираемыми позже коэффициентами. В случае двухатомной молекулы для этого не было никаких побуждающих причин. Если же рассматривать одновременно связи атома со всеми его ближайшими соседями, то в качестве следующего аспекта, который необходимо учесть, выступает пространственная симметрия упорядочения. В этом случае удобно использовать в пробной функции комбинации атомных орбиталей, которые согласуются с симметрией упорядочения ближайших соседей относительно определенного атома. Наиболее известным примером являются *sp*³-гибридные функции атома углерода в решетке алмаза. Из 2s-орбитали и трех $\hat{2}p$ -орбиталей строятся следующие четыре линейные комбинации:

$$\sigma_{1} = \frac{1}{2}(s + p_{x} + p_{y} + p_{z}), \ \sigma_{2} = \frac{1}{2}(s + p_{x} - p_{y} - p_{z}),
\sigma_{3} = \frac{1}{2}(s - p_{x} + p_{y} - p_{z}), \ \sigma_{4} = \frac{1}{2}(s - p_{x} - p_{y} + p_{z}).$$
(1.22)

Каждая из этих четырех функций ориентирована преимущественно по направлению к одному из четырех углов тетраэдра соответственно (рис. 3).

Вместе они обладают, следовательно, свойствами симметрии, которые требуются упорядочением ближайших соседей в решетке алмаза. Следует добавить, что sp^3 -функции пары ближайших соседей

перекрываются гораздо сильнее, чем любая другая комбинация атомных орбиталей. Этими свойствами обусловлена возможность использования гибридных функций (называемых также валентными состояниями) в пробных функциях наряду с атомными орбиталями. Приведем некоторые важные гибридные функции и их симметрию: sp^2 (тригональная плоская), sp^3 (тетраэдрическая), d^2sp^3 (октаэдрическая), d^4sp^3 (додекаэдрическая).

Рассмотрим теперь *МО-метод*. Переход от описания атома к описанию двухатомной молекулы состоит в добавлении второго (экра-

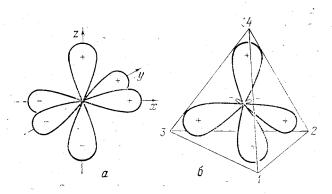


Рис. 3. Если, согласно (1.22), s-функция комбинируется с тремя p-функциями (a), то получаются четыре sp^3 -гибридные функции (b), которые простираются преимущественно в направлении четырех осей тетраэдра I—I.

нированного) ядра в описывающий взаимодействие член одноэлектронного уравнения Шредингера. Было бы логичным приближением рассмотреть соответствующие одноэлектронные уравнения для движения электрона в поле N ядер, причем в предельном случае твердого тела, с которым мы имеем дело, N охватывает ность всех ядер кристалла. Это в точности постановка одноэлектронной задачи зонной модели: рассматриваемый электрон движется в поле, обусловленном всеми ионами (которое дополнено включением частей электрон-электронного взаимодействия). Функция Блоха представляет тогда собой не что иное, как молекулярную орбиталь «молекулы — кристалла». В такой формулировке МО-метода связь является делокализованной. Каждая молекулярная орбиталь простирается через весь кристалл. Расщепление атомной орбитали на связывающую и антисвязывающую молекулярные орбитали в случае двухатомной молекулы соответствует тогда расщеплению в зону с N состояниями. Каждую зону (пока нет гибридизации) можно сопоставить атомным орбиталям атомов решетки (см. ч. І. рис. 29).

Это описание, очень важное в случаях одноэлектронного приближения и рассмотрения свойств твердых тел в предыдущих главах

книги*), не может быть уже полезным в вопросах химической связи. Тот факт, что многие свойства кристалла могут быть описаны, исходя из гипотезы локализованных ординарных связей, предполагает, что и в МО-приближении также следовало бы соответственно комбинировать атомные орбитали (или гибридные двух ближайших соседей в молекулярные орбитали, однозначно ассоциируя таким образом электроны, которые они содержат, с определенной связью. Тогда можно разделить электроны атома решетки на четыре группы: а) электроны в атомных орбиталях, которые практически не перекрываются с орбиталями соседних (электроны в замкнутых оболочках и т. п.); подобные электроны себя только через их- вклад в атомный б) электроны в связывающих молекулярных орбиталях между ближайшими соседями; в) электроны в антисвязывающих молекулярных орбиталях между ближайшими соседями; г) электроны в атомных орбиталях, которые хотя и перекрываются с соседними орбиталями, но для которых из-за симметрии исчезают обменный интеграл и интеграл перекрытия.

Теперь взглянем на ту же проблему с точки зрения VB-метода, В двухатомной молекуле мы сопоставили связи спинонасыщенную электронную пару. В случае многоатомной конфигурации (предельный переход к кристаллу осуществляется позже) упорядочиваем все электроны вне замкнутых оболочек (т. е. валентные электроны) в пары по связям между двумя ближайшими соседями.

Сюда можно включить также ионные состояния, т. е. связанные с одним атомом электронные пары. Это упорядочение электронных пар по связям и отдельным атомам называется *валентной* структурой. Оно соответствует системе обозначений, обычно используемой в химии для описания ковалентной связи в молекулах, например, H - H или H : H для молекулы H_2 , N = N или : N ::: N: для молекулы N₂ и т. д. С помощью выражения, состоящего из произведения множителей, которые описывают отдельные электронные пары, можно тогда построить пробную волновую функцию для этой валентной структуры. Практически во всех случаях будут возможными различные валентные структуры, так что распределение валентных электронов по локализованным парам не будет однозначным. Тогда следует образовать пробную функцию для вариационного метода, которая представляет собой линейную комбинацию возможных валентных структур. Определение коэффициентов путем минимизации энергии основного состояния показывает тогда, доминирует ли одна из валентных структур или многие структуры вносят в связь одинаковый вклад. В первом случае связь называется локализованной, во втором — ∂ елокализованной,

^{*)} Имеются в виду главы, вошедшие в изданный ранее перевод на русский язык первых двух частей книги. (Примеч. пер.)

Понятие «локадизованная связь» употребляется здесь в несколько ином смысле, чем в МО-метоле.

Для кристаллической решетки имеет место такое же различие между локализованной и делокализованной связью. Здесь, конечно, невозможно выполнить количественные расчеты упомянутого выше типа для делокализованной связи. Число возможных конкурируюструктур слишком велико. Можно. валентных сразу указать на фундаментальное различие между двумя типами связи. Локализованные связи будут предпочтительнее, когда число валентных электронов, принадлежащих атому, равно числу его ближайших соседей. В этом случае упорядочение электронов парами по связям однозначно. Электроны связаны на фиксированных местах в решетке и не могут следовать слабым внешним силам. Твердые тела, к которым это относится, являются изоляторами или полупроводинками. Примером служит алмаз, в котором четыре валентных электрона атомов углерода локализованы в sp^3 -гибридных состояниях.

Делокализованные связи встречаются тогда, когда число валентных электронов значительно меньше числа ближайших (например, Na с одним валентным электроном на атом, но с 12-ю ближайшими соседями). Делокализация вызывает тогда подвижность электронов, так что такие твердые тела являются металлами.

Помимо металлической связи есть другие важные типы связи ковалентная связь и ионная связь. Оба последних типа связи являются предельными случаями локализованной связи, уже упоминавшейся в § 2. Более подробно мы рассмотрим эти типы связи в следующих параграфах.

Мы заканчиваем этот параграф следующим предостережением. Для описания химической связи мы ввели такие понятия, как локализация и делокализация, атомная орбиталь и молекулярная орбиталь, ионность и полярность, связывающие и антисвязывающие состояния. С другими понятиями (резонанс, электроотрицательность и пр.) мы встретимся в следующем параграфе. Все эти понятия являются вспомогательными, возникающими из-за того, что мы выбрали в качестве пробных функций, которые предлагается использовать в вариационном методе для приближенного решения уравнения Шредингера нашей задачи, атомные орбитали (т. е. собственные функции свободного атома). Следует иметь в виду, что в молекуле или твердом теле не существует ни атомных орбиталей, валентных состояний и что валентные структуры, из которых образуются пробные функции для нелокализованной связи, отдельно не реализуются и, следовательно, не могут бытв измерены.

Если, однако, учитывать опасность переоценки этих вспомогательных понятий, то они могут быть весьма полезны для качественных оценок, для систематического сопоставления свойств твердых

тел и для классификации различных типов связи.

§ 4. Твердые тела с локализованными связями: изоляторы и полупроводники

Возвратимся опять к дискуссии § 2. Для локализованных ординарных связей, в которых электроны, принадлежащие соседним атомам, однозначно объединены в пары, можно различать два предельных случая.

1) Связь является ковалентной. Связь, образованная электрон-

ной_парой, симметрична.

В решетке, состоящей из элементов *), это случай, когда число валентных электронов атома равно числу ближайших соседей

(пример: алмаз).

2) Связь является ионной. Электронная пара захвачена в наружной оболочке одного из двух связанных атомов. В результате оба партнера по связи становятся противоположно заряженными ионами. Связь осуществляется за счет электростатического притяжения. Этот вид связи возможен тогда, когда перегруппировка валентных электронов приводит к ионам с замкнутыми оболочками (пример: NaCl).

Между двумя этими предельными случаями возможны все виды смешанной связи. Мы вернемся к этому позже. Сначала же рассмотрим полную энергию связи (cohesive energy)**) в обоих пре-

дельных случаях.

Расчет полной энергии связи в ионных кристаллах можно произвести с помощью следующей классической модели. Вследствие включения связывающей электронной пары в электронную оболочку одного из партнеров теряется однозначность отождествления пары с одной связью. Если рассматривать, например, бинарное кристаллическое соединение АВ, в котором связывающие электронные пары находятся на атомах А, то решетка состоит из отрицательно заряженных понов А и положительно заряженных понов В. В энергию связи иона дает вклад кулоновское притяжение ближайших соседей, отталкивание следующих за ними ближайших соседей и т. д. Полная энергия кулоновского взаимодействия может быть записана в виде ряда с членами вида $z_i e_i e_j / r_{ij}$, где r_{ij} — расстояние i-го иона (с зарядом e_i) до следующего j-го соседа, а z_i — число таких соседей с зарядами е_і. Ограничиться кулоновским взаимодействием только с ближайшими соседями невозможно. Ряд можно, однако, всегда просуммировать в виде — Ae^2/R (R = расстоянию между ближайшими соседями). Константа A носит название постоянной Маделунга (E. Madelung, 1909). Для бинарных решеток она лежит преимущественно между 1,5 и 2,0; для трех- и более компо-

^{*)} Имеются в виду элементы периодической системы. (Примеч. пер.)
**) Встречающиеся также термины «энергия когезии», «энергия связи»,
«энергия сцепления», «когезионная энергия», имеют то же изначальное происхождение. (Примеч. пер.)

нентных решеток A может иметь существенно более высокие значения.

Помимо кулоновского взаимодействия ионов необходимо ввести отталкивание на коротких расстояниях, обусловленное силами отталкивания, возникающими при взаимном проникновении электронных оболочек соседних ионов. Обычно для него принимается экспоненциальный закон $E_{ij} = a \exp\left(-r_{ij}/b\right)$ или степенной закон $E_{ij} = ar_{ij}^{-n}$, каждый — с двумя свободными параметрами. Если вернуться к примеру бинарной решетки, имеющей N положительно и N отрицательно заряженных ионов, то полная энергия связи есть (так каж каждое парное взаимодействие в сумме по всем ионам решетки должно учитываться только один раз)

$$E = NE_i = N[za \exp(-R/b) - Ae^2/R].$$
 (1.23)

Здесь z — снова число ближайших соседей иона решетки. Параметр a определяется из факта минимальности энергии связи для равновесного значения расстояния R, т. е. должно выполняться условне dE/dR=0. Тогда

$$E = -\frac{NAe^2}{R} \left(1 - \frac{b}{R} \right). \tag{1.24}$$

Параметр b может быть выражен через известную из эксперимента сжимаемость. Она пропорциональна второй производной E по объему, и, следовательно, по R, т. е. $\varkappa = V(d^2E/dV^2)$ или, поскольку $V = 2NR^3$, dE/dR = 0, после коротких выкладок получаем: $\varkappa = (d^2E/dR^2) (18NR)^{-1}$.

Труднее оценить полную энергию связи твердых тел с ковалентной связью. Вследствие однозначного упорядочения каждой пары электронов в валентной структуре следует суммировать энергии связи всех пар. Для пары электронов, припадлежащей атомам А и В, энергия связи определяется выражением (1.20).

Это выражение можно упростить, если перекрытие орбиталей этих двух электронов настолько мало, что интегралом S в (1.20) можно пренебречь. Тогда для рассматриваемой пары электронов получаем

$$E_{\pm}(A - B) = E_A + E_B + C_{AB} \pm A_{AB}.$$
 (1.25)

Суммирование по всем связям приводит к полной энергии связи кристалла вида

$$E = E_0 + C + \sum_{\substack{\text{no} \\ \text{napam}}} A_{ij}, \tag{1.26}$$

т. е. к сумме полного вклада всех атомов решетки $E_{\rm 0}$, всех энергий кулоновского взаимодействия (сюда должно быть включено и ионионное взаимодействие ионных остовов) и обменных энергий всех связанных электронных пар. Это соотношение можно улучшить по-

средством учета взаимодействия всех электронов, поскольку оно не включено во входящие в (1.25) члены. Это добавляет к C кулоновское взаимодействие каждого из электронов со всеми электронами, входящими в другие связи. Следует, кроме того, добавить обменную энергию этих «неспаренных» электронов. Поскольку спины неспаренных электронов некоррелированы, следует усреднить по возможному случаю антипараллельного спина [положительный знак в (1.25)] и трем возможным случаям параллельного спина (отрицательный знак). Это дает член — $(1/2) \sum A_{ij}$ (суммирование по всем неспаренным электронам), который следует добавить в (1.26).

Соотношение (1.26) показывает, какие виды взаимодействий вносят вклад в энергию основного состояния твердого тела с ковалентным типом связи. Количественный же расчет энергии невозможен, поскольку нельзя достаточно точно определить обменные

интегралы.

Приходится прибегать поэтому к эмпирическим методам определения энергии ординарной ковалентной связи. Здесь полезно заметить, что ковалентная связь между двумя атомами A и B, повидимому, почти не зависит от того, в каком окружении, твердом теле или молекуле, она образуется. Например, из возможности сопоставить каждому атому A ковалентный радиус следует, таким образом, что длина связи для ковалентной связи A - B (т. е. расстояние между атомами A и B в связи) равна сумме их ковалентных радиусов: $R = r_A + r_B$. Энергии ковалентных связей A - A в твердом теле или многоатомной молекуле можно оценить тогда, исходя из энергии связи, т. е. по энергии диссоциации двухатомной молекулы A_2 .

Обратимся теперь к промежуточным по отношению к двум предельным случаям смешанным формам. Есть три возможных способа их описания.

1) Исходя из ковалентной (симметричной) связи, рассматривают смешанную форму как поляризацию связи к одному из двух

атомов решетки.

2) Исходя из понной связи (электронная пара полностью входит в электронную оболочку одного из партнеров по связи), рассматривают связь как поляризацию электронной оболочки к другому партнеру.

3) Рассматривают ковалентную и ионную связи как две пре-

дельные структуры, которые резонируют друг с другом.

Описание в форме резонанса между предельными структурами *), введенное Полингом, теснейшим образом связано с обсуждавшимися выше приближенными методами. Там также рассматривались предельные структуры, представленные каждая соответствующей пробной функцией. Из этих пробных функций образуется су-

^{*)} При введении Полингом этого понятия имелось в виду образное сравнение с явлением резонанса двух связанных маятников. (Примеч. nep.)

перпозиция с неопределенными коэффициентами. Свободные коэффициенты определяются затем посредством минимизации ожидаемого значения энергии. Отсюда делается вывод, что отдельные предельные структуры «вносят вклад» в связь в данной пропорции. В пробной функции (1.9), например, три члена представляют три резонирующие предельные структуры: А — В, А В и А В . В делокализованной связи, рассмотренной в предыдущем параграфе, резонируют друг с другом валентные структуры. В случае, представляющем интерес здесь, резонируют обе предельные структуры локализованной связи. Построена смешанная ковалентно-ионная связь.

Такая связь описывается посредством функции

$$\psi = a\psi_{\text{cov}} + b\psi_{\text{ion}}. \tag{1.27}$$

Здесь ψ_{cov} — волновая функция ковалентной предельной структуры (1.7), а ψ_{ton} — одна из двух функций (1.8). Отношение b/a определяет ионную составляющую связи. На него также часто ссылаются как на ионность связи. Здесь возможна путаница с ионностью (симметричное добавление ионных состояний к ковалентной связи), введенной в § 2 *).

Чем больше пробных функций (с неопределенными коэффициентами) используется в вариационном методе, тем лучше становится приближение и тем ниже, следовательно, полная энергия. В рамках описания в модели резонанса это означает, что энергия связи резонирующего состояния всегда больше, чем энергия связи одного из предельных состояний.

Это увеличение эпергии связи, называемое резонансным упрочнением, определяется эмпирически для преимущественно ковалентно связанных веществ, исходя из следующего утверждения: пусть энергия, которой обладает связь E(A-B), ниже энергии связи $E_{\rm cov}(A-B)$ на понную резонансную энергию Δ . Энергия $E_{\rm cov}(A-B)$ по величине заключена как раз между эпергиями $E_{\rm cov}(A-A)$ и $E_{\rm cov}(B-B)$, которые могут быть определены на основании вышеизложенного. Обычно в данном случае в качестве $E_{\rm cov}(A-B)$ берется арифметическое (иногда— геометрическое) среднее этих двух энергий. Тогда

$$E(A - B) = \frac{1}{2} [E(A - A) + E(B - B)] - \Delta.$$
 (1.28)

^{*)} Понятие понности или степепи понности связи неоднозначно по своей природе, так как вводится, исходя из той или иной теоретической модели. Коулсон определял степень ионности в рамках метода линейной комбинации атомных орбиталей (см. § 2, [89], [Coulson C. A., Redei L. R., Stocker D.— Proc. Roy. Soc. A270, 1962, p. 357], Полинг— через энергию образования связи [90]. Филлипс дал третье определение степени ионности на основании понятия диэлектрической постоянной (см. далее § 5 и [91]). О различиях, получаемых этими тремя методами понятий степени ионности, подробнее см. монографию Харрисона [92]. (Примеч. nep.)

Эмпирические оценки Δ показывают, что для большинства связей Δ может быть представлена в виде

$$\Delta \propto (x_{\rm A} - x_{\rm B})^2, \tag{1.29}$$

где x_A и x_B — числа, которые могут быть приписаны каждому элементу (электроотрицательности). Различие в электроотрицательностях определяет отклонение связи от ковалентного предельного случая и, следовательно, иоиную составляющую связи.

Другой возможный способ определения понности предоставляет концепция эффективного ионного заряда е*. Рассмотрим в качестве примера связь в полупроводнике GaAs, кристаллизующемся в решетку цинковой обманки. Эта решетка отличается от решетки алмаза только чередованием заполнения узлов решетки атомами двух разных типов. От каждого атома Ga исходит по четыре связи к атомам As и наоборот. Ga и As находятся в решетке в виде понов Ga³⁺ и As⁵⁺. Этот положительный заряд компенсируется восемью валентными электронами каждой пары Ga — As. В чисто ковалентной связи по половине заряда электронной пары каждой связи приписывается каждому из двух соседей. В случае четырех связей это означает, что атомы Ga имеют однократный отрицательный заряд, а атомы As — однократный положительный заряд: $Ga^{t-}As^{t+}$. В предельном случае понной связи три валентных электрона каждого атома Ga переходят к атомам As: Ga³⁺As³⁻. При переходе от ковалентной связи к ионной эффективный заряд е* атома Ga возрастает от -1 no +3.

Преимущество этого описапия в том, что оно выявляет специальный случай— нейтральную связь. В нашем примере она определяется равенством $e^*=0$, т. е. связи поляризованы к атомам As настолько, что ассоциирующиеся с атомами Ga и As области, приближенно определяемые ковалентными радиусами атомов Ga и As, несут каждая нулевой заряд.

Определение ионности химической связи важно для систематического сравнения свойств изоляторов и полупроводников. Необходимо, однако, кратко остановиться на препятствиях, существующих при количественном определении ионности. Само понятие ионности по своему определению. Отношение неоднозначно уже [см. (1.27)] является привлеченной из теоретической модели величиной, которая едва ли может коррелировать с другими параметрами, хотя и делались попытки получить, исходя из значений b/a, разности электроотрицательностей и эффективные ионные заряды. Проблема заключается в том, что x_{Λ} может быть определена только весьма приближенно, а разность в значениях $x_{\rm A}$ часто имеет большие пределы погрешности, что, например, делает невозможным установление последовательности возрастания ионности в пределах группы сходных твердых тел. Поэтому в следующем параграфе будет рассмотрено дополнительное определение ионности связи.

Определение эффективного заряда e^* различными методами также проблематично. Эффективные заряды можно определить по распределению плотности электронов. Из данных рефлексометрии в далекой инфракрасной области спектра можно определить разность между статической и высокочастотной диэлектрическими проницаемостями, а из нее получить эффективный ионный заряд (см. ч. II, § 77). Здесь, однако, сразу же возникает трудность, заключающаяся в том, что эти измерения означают вмешательство в распределение заряда и что поэтому следует делать различие между статическим эффективным ионным зарядом (единственно здесь нас интересующим) и динамическим эффективным ионным зарядом. Они могут существенно различаться.

Взаимосвязь между типом связи и кристаллической структурой является важной проблемой. Такая взаимосвязь определенно должна иметь место. Голдшмидт ранее уже привлек ионные радиусы к предсказанию существования решеток цинковой обманки, вюрцита, NaCl и CsCl в твердых телах с преимущественно ионной связью. Согласно этим предсказаниям решетки с отношением радиусов катиона и аниона $r_{\rm c}/r_{\rm a} < 0.22$ нестабильны, при $0.22 < r_{\rm c}/r_{\rm a} < 0.41$ должны быть предпочтительнее решетки цинковой обманки и вюрцита, при $0.41 < r_{\rm c}/r_{\rm a} < 0.72$ должна доминировать решетка NaCl, а при превышении значения 0.72 — решетка CsCl. Эти правила часто хорошо выполняются для ионных решеток, но плохо воспроизводят такие соотношения во многих типичных полупроводниках. - К этому вопросу мы еще вернемся в следующем параграфе.

Ионность имеет важное значение также и в других вопросах кристаллообразования. Так, возможность образования смешанного кристалла*) двух фаз зависит не только от примерного равенства постоянных решетки обеих фаз. Должно также быть их соответствие в ионной составляющей связи, для того чтобы избежать сильных искажений решетки. Так, например, нет непрерывного ряда смешанных кристаллов между ковалентно связанным Ge и GaAs, тогда как он существует между GaAs и GaP.

Мы закончим это рассмотрение исследованием соотношения между химической связью и полупроводниковыми свойствами, которые до сих пор описывались посредством зонной модели. Важнейшим параметром является при этом ширина запрещенной зоны $E_{\rm G}$, т. е. энергия, необходимая для перевода электрона из валентной зоны в зону проводимости. В картине химической связи — это энергия, необходимая для вырывания электрона из локализованной связи. Это дает возможность качественно объяснить тенденции в величине значений $E_{\rm G}$ различных полупроводников. Так, уменьшение прочности связи в гомологической последовательности алмаз — Si — Ge — серый цинк происходит параллельно уменьшению величины запрещенной зоны. Из рис. 39 (ч. I, § 24) видим, однако, что

^{*)} Твердого раствора. (Примеч. пер.)

на пути количественного сопоставления имеются многочисленные проблемы. Верхний край валентной зоны $E_{v}(\mathbf{k}_{v})$ и нижний край зоны проводимости $E_{c}(\mathbf{k}_{c})$ могут соответствовать различным векторам k. Так, E_{c} находится в Ge в точке L зоны Бриллюэна, а в Si расположена вдоль осей Δ . $E_{\rm G}$ поэтому в таких полупроводниках означает разность энергий между совершенно разными подзонами. Для систематического сопоставления следовало бы, однако, рассматривать только разности энергий между определенными подзонами при определенных векторах к (например, энергии прямых оптических переходов в точке Г). Существует и вторая трудность: в модели локализованной химической связи входящие в связь электроны занимают атомные орбитали или гибридные состояния (в Ge, например, все четыре валентных электрона на sp^3 -орбиталях). Напротив, валентная зона в зонной модели часто состоит из подзон. которые содержат состояния с очень различной симметрией. В пределах подзоны характер симметрии меняется с изменением к. В Г волновые функции имеют «s-характер», с

ростом k может увеличиваться «примешива-

ние» «р-характера» и т. д.

Рис. 4 ÷ 6 являются поучительными примерами того, насколько редко в случае локализованной связи можно сопоставить подзоне атомную орбиталь или гибридную орбиталь атомов решетки. На рис. 4 показано расположение атомов в слоистой решетке GaSe. Для образования связи в распоряжении имеется два 4s- и один 4p-электрон на атом Ga и два 4s- и четыре 4p-электрона на атом Se.

Для каждых четырех атомов Ga и четырех атомов Se в элементарной ячейке есть, таким образом, 36 валентных электронов на ячейку. На рис. 5 показана зонная модель, рассчитанная методом псевдопотенциала. Валентная зона распадается на пять групп подзон. Для каждой из этих пяти групп было рассчитано распределе-

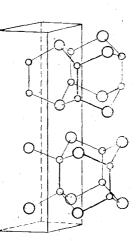


Рис. 4. Расположение атомов в слоистой решетке GaSe.

ние плотности всех этих электронов. Результат представлен на рис. $6(a \div e)$. Восемь 4s-электронов Ga лежат в зоне ниже показанной структуры. Самые нижние валентные зоны (группа I) содержат 4s-электроны Se. Электронная плотность поэтому радиально симметрична относительно ионов Se. Вклады в группу II обусловлены, главным образом (но не исключительно!), Ga — p_z -орбиталями, которые самоорганизуются в связывающую Ga — Ga-молекулярную орбиталь. Третья группа содержит соответствующие антисвязывающие Ga — Ga-молекулярные орбитали с отчетливым приметииванием связей Ga — Se.

Четвертая группа, наряду со связями Ga — Se, содержит \dot{p}_z -орбитали ионов Se, которые дают вклад в связь между слоями решетки. Пятая группа содержит преимущественно связи, образованные из p_x - и p_v -орбиталей Se. Если сложить все эти распределения плотности вместе, чтобы получить суммарное распределение электронов по всем валентным подзонам [рис. 6, e], ясно видно образование электронных

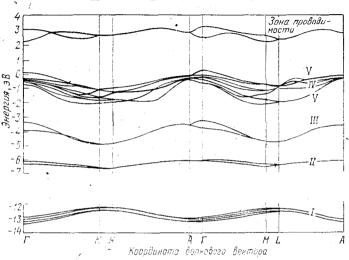


Рис. 5. Зонная структура GaSe вдоль важнейших осей симметрии зоны Бриллюзна гексагональной решетки (см. ч. I, рис. 28, г). Показаны пять групп подзон в валентной зоне и самая нижняя группа зон проводимости. [По Шлютеру (Nuovo Cim., 1973, v. 13В, р. 313).]

связей между атомами решетки — характерную особенность ковалентной связи. Видна, однако, и концентрация распределения электронов вокруг ионов решетки, которая обнаруживает примешивание ионных состояний. В такой общей связи могут быть определены ковалентная и ионная составляющие, рассчитан эффективный ионный заряд e^* . В этом примере соответствие между типом связи и зонной моделью, а также основные момецты отличия очевидны.

§ 5. Диэлектрическая теория ковалентной связи

Рассмотрим еще раз проблему химической связи, но с другой точки зрения. Считаем при этом решетку каркасом положительно заряженных ионов и ставим вопрос о том, как совокупность валентных электронов экранирует заряды ионов.

В случае металла можно рассматривать валентные электроны как газ свободных электронов. Мы уже рассматривали экранирование возмущающего потенциала $V_{\bullet}(\mathbf{r}, t)$ в ч. -I, '§ 13. Там было

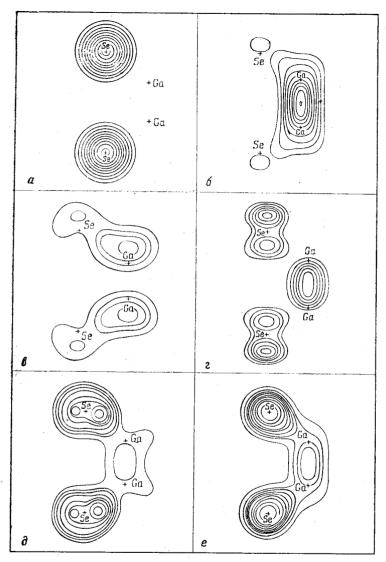


Рис. 6. Распределение электронов в пяти группах подзон в валентной зоне GaSe $(a \div \partial)$ и распределение всех валентных электронов (e). [По Шлютеру (Nuovo Cim., 1973, v. 13B, p. 313).]

установлено, что экранированный потенциал $V(\mathbf{r}, t)$ определяется из $V_{\bullet}(\mathbf{r}, t)$ делением на зависящую от волнового вектора и частоты диэлектрическую проницаемость $\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)$. Мы также получили уравнение Линдхарда (ч. I.13.12) для $\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)$. Согласно (ч. I.13.19) статический потенциал иона решетки $V_i = -Ze^2/r$ в предельном случае малых \mathbf{q} экспоненциально экранируется в соответствии с вависимостью $\varepsilon(\mathbf{q}) = 1 + \lambda^2/q^2$. Таким образом,

$$V(\mathbf{r}) = -\frac{Ze^2}{r} \exp(-\lambda r), \quad V(\mathbf{q}) = -\frac{4\pi e^2 Z}{V_g} \frac{1}{\mathbf{q}^2 + \lambda^2},$$

$$\lambda^2 = \frac{6\pi e^2 n}{E_F}.$$
(1.30)

Важнейший результат экранирования состоит в том, что фурье-образ V(q) потенциала не является более сингулярным в пределе $q \to 0$ [сингулярности $V_i(\mathbf{q})$ и $\varepsilon(\mathbf{q})$ взаимно уничтожаются].

Иными являются соотношения в изоляторе (полупроводнике), где электронный газ полностью заполняет валентную зону. Заполненные состояния отделены в этом случае от незаполненных энергетической щелью. Далее будет показано, что в этом случае $\varepsilon(\mathbf{q})$ остается конечной при $\mathbf{q} \to 0$. Это приводит лишь к неполному экранированию понов.

Зависящую от **q** диэлектрическую проницаемость можно получить из равенства

$$\varepsilon(\mathbf{q}) = 1 - \frac{4\pi e^2}{q^2} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{K}_m} |\langle \mathbf{k} | \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) | \mathbf{k} + \mathbf{q} + \mathbf{K}_m \rangle|^2 \times \frac{f_0(\mathbf{k} + \mathbf{q} + \mathbf{K}_m) - f_0(\mathbf{k})}{E(\mathbf{k} + \mathbf{q} + \mathbf{K}_m) - E(\mathbf{k})}, \quad (1.31)$$

где f_0 — распределение Ферми, K_m — вектор обратной решетки, $|\mathbf{k}\rangle$ — волновые функции рассматриваемых состояний зоны. Равенство (1.31) является обобщением уравнения Линдхарда (ч. I.13.12). Если в матричный элемент подставить в качестве волновых функций плоские волны, то получим в точности (ч. I.13.12), только в рассматриваемом здесь предельном случае $\omega=0$. Мы не будем выводить (1.31). С этой целью можно обратиться, например, к книге Займана [23], в которой дан также другой вывод приведенного ниже соотношения (1.35).

Для того чтобы теснее привязаться к случаю свободного электронного газа, используем для описания полупроводника так называемую модель Пенна. Вспомним результаты модели почти свободных электронов из ч. І., § 19. Энергия свободного электрона вблизи поверхности зоны Бриллюэна следует из секулярного детерминанта

вида [ср. (ч. І.19.6)].

$$\begin{vmatrix} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E(\mathbf{k}) & V(\mathbf{K}_m) \\ V(-\mathbf{K}_m) & \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} - \mathbf{K}_m)^2 - E(\mathbf{k}) \end{vmatrix} = 0.$$
 (1.32)

На поверхности [определяемой условием $k^2 = (\mathbf{k} - \mathbf{K}_m)^2$] E испытывает скачок на величину $E_G = 2|V(\mathbf{K}_m)|^2$.

Этот результат был выведен в ч. I, § 19 для одномерного случая. В модели Пенна трехмерный изотропный случай рассматривается так: в качестве «зоны Бриллюэна» рассматривают сферу радиуса k_F и считают справедливым детерминантное уравнение (1.32) для каждого направления k. Тогда K_m заменяется на $2k_F(\mathbf{k}/k)$. Энергия становится функцией только k. Разрешая детерминант, получаем

$$E_{\pm} = \frac{1}{2} \left\{ \frac{\hbar^2}{2m} \left(k^2 + k'^2 \right) \pm \left[\frac{\hbar^4}{4m^2} \left(k^2 - k'^2 \right)^2 + E_G \right]^{1/2} \right\}, \quad (1.33)$$

$$\mathbf{k}' = \mathbf{k} \left(1 - \frac{2k_F}{k} \right).$$

Эта «зонная структура» иллюстрируется на рис. 7. Соответствующие волновые функции, согласно (ч. I.19.2), строятся из двух членов (плоских волн с волновыми векторами \mathbf{k} и $\mathbf{k'} = \mathbf{k} - \mathbf{K}_m$):

$$\psi_{\pm} = \frac{\mathbf{1}}{\sqrt{1 + \alpha_{\pm}^{2}}} \left[\exp\left(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}\right) + \alpha_{\pm} \exp\left(i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}\right) \right],$$

$$\alpha_{\pm} = \frac{E_{G}/2}{E_{\pm} - \frac{\hbar^{2}k'^{2}}{2m}}.$$
(1.34)

Формулы (1.33) и (1.34) можно использовать для оценки (1.31). В качестве приближенного решения находим в предельном случае $q \to 0$

$$\epsilon(0) = 1 + \left(\frac{\hbar \omega_p}{E_G}\right)^2 A, \quad A = 1 - \frac{E_G}{4E_F} + \frac{1}{3} \left(\frac{E_G}{4E_F}\right)^2 \approx 1, \quad (1.35)$$

где ω_p — введенная ранее плазменная частота: $\omega_p = (4\pi n e^2/m)^{1/2}$. Для фурье-образа потенциала и, тем самым, для самого потенциала, имеем

$$\lim_{q\to 0}\,V\left(q
ight)=-\,rac{4\pi Ze^{2}}{V_{arrho}\varepsilon\left(0
ight)\,q^{2}},$$
 или $V\left(r
ight)=-\,rac{Ze^{2}}{\varepsilon\left(0
ight)\,r}$ для больших $r.$ (1.36)

 ${\it Это}$ — потенциал иона с эффективным зарядом ${\it Ze/\epsilon}$ (0).

Если кристалл строится из экранированных таким образом иснов, то следует врести дополнительные отрицательные заряды для экранирования остающегося остаточного заряда и, тем самым, для поддержания нейтральности кристалла в целом. Диэлектрическая теория ковалентной связи постулирует, что эти экранирующие за-

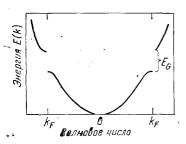


Рис. 7. Зонная структура в изотропной модели Пенна согласно (4.33)

ряды содержатся в локализованных связях. Наряду с экранированными ионами вводятся поэтому заряды связей, которые обычно принимают сконцентрированными в точке посередине линии, соединяющей два ближайших соседа. Если z — число ближайших соседей, то каждая электронная связь содержит заряд связи $2Ze/z\varepsilon(0)$.

Эта модель имеет многочисленные приложения. Мы ограничимся здесь важнейшим по отношению к проблеме связи: возможностью нового определения ионности локализованной связи.

Относительно других приложений см. ссылки, приведенные в за-

ключительной части этого параграфа.

Для того чтобы вообще иметь возможность обсуждать ионность связи, прежде всего мы должны распространить модель Пенна на твердые тела с двумя различными ионами в ячейке Вигнера — Зейтца. Модель Пенна представляет собой распространение на трехмерный случай одномерного результата. Начнем, поэтому, с одномерного выражения для потенциала. Пусть «ячейка Вигнера — Зейтца» длины l содержит два иона на расстоянии 2τ :

$$V(x) = V_1(|x - \tau|) + V_2(|x + \tau|). \tag{1.37}$$

Фурье-образ потенциала имеет тогда вид

$$V(q) = \frac{1}{2} \left[V_1(q) + V(q) \right] \cos q\tau + \frac{i}{2} \left[V_1(q) - V_2(q) \right] \sin q\tau, \quad (1.38)$$

где $V_{1,2}=\frac{2}{l}\int V_{1,2}\left(x\right)\exp\left(-iqx\right)dx$. $V\left(q\right)$ — комплексная величина. Действительная ее часть есть среднее значение потенциала, а мнимая является мерой различия между двумя потенциалами.

Перенесем это на трехмерную модель Пенна. Тогда, согласно (1.32), абсолютная величина $V(\mathbf{K}_m)$ идентифицируется с половиной межзонного расстояния E_G . Поскольку V теперь комплексная величина, положим соответственно

$$2|V(\mathbf{K}_m)| = E_G = |E_c + iC| = \sqrt{E_c^2 + C^2}.$$
 (1.39)

Таким образом, расстояние между зонами складывается из «ковалентной» составляющей $E_{\mathfrak{e}}$ и составляющей, обусловленной различием двух атомных потенциалов. Последнюю можно использовать в качестве меры ионной составляющей связи.

Для применения этого понятия необходимо установить связь между идеализированной моделью Пенна и зонной моделью полупроводника, связь в котором рассматривается. Первой трудностью здесь является то, что энергетическая полоса *) в зоне Бриллюэна твердого тела содержит столько состояний (каждое из которых может заполняться двумя электронами с противоположно направленными спинами), сколько ячеек Вигнера — Зейтца имеет кристалл. Мы должны, однако, иметь возможность разместить все валентные электроны в энергетической полосе E_+ модели Пенна. Перейдем

поэтому к схеме расширенных зон и соберем вместе (с 2n валентными электронами на ячейку Вигнера — Зейтца) первые п зон Бриллюэна. Эта комбинированная зона известна пол названием зоны Джонса. Пля структуры алмаза зона Джонса содержит первые четыре зоны Бриллюэна. Она показана на рис. 8. Полупроводники с тетраэдрическим расположением пинковой структурой (обманки вюрцита имеют такую же зону Бриллюэна и, следовательно, такие же зоны Джонса. Зона Джонса этих полуприблизительно проводников имеет форму. Вблизи поверхсферическую

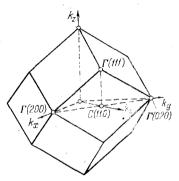


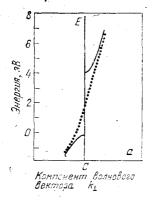
Рис. 8. Зона Джонса для структуры алмаза

ности структура энергетических полос (развернутая на зону Джонса) имеет сходство со структурой в случае свободных электронов. Расстояние между энергетическими полосами в различных точках поверхности также приближенно одинаковое. На рис. 9 приведен один из примеров. Таким образом, можно идентифицировать параметр E_G в модели Пенна как среднее расстояние между энергетическими полосами фактической энергетической зонной структуры на поверхности зоны Джонса.

Если поступить так, то прежде всего обнаружим, что (1.35) достаточно хорошо дает значения статической диэлектрической проницаемости для простых полупроводников: алмаза, Si, Ge, α -Sn. Все другие полупроводники с тетраэдрическим расположением связей можно получить из полупроводников IV группы периодической системы замещением половины атомов решетки на (4-n)-валентные атомы, а второй половины — на (4+n)-валентные атомы (III-V, II-VI, I-VII-соединения). Ввиду различия ближайших

^{*)} В отечественной литературе термин «зона» относится как к энергетической зоне (band), так и к зоне Бриллюэна (zone). Там, где эти понятия соседствуют, во избежание путаницы воспользуемся для термина «band» его изначальным переводом «энергетическая полоса» (Примеч. пер.)

соседей эти соединения имеют смешанную ковалентно-ионную связь. Экспериментальные результаты показывают, что межзонное расстояние $E_{\rm G}$ при таком типе связи больше, чем у изоэлектронных *) элементов. Согласно (1.39) можно рассматривать квадрат



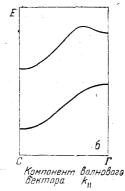


Рис. 9. Энергетические зоны кремния в окрестности точки С на поверхности зоны Джонса (см. рис. 8): а— перпендикулярно поверхности, б— вдоль поверхности. (По Хейне и Уэйру [101.24)].)

среднего расстояния между энергетическими зонами как сумму квадратов межзонного расстояния $E_{\rm c}$ ковалентно связанного изоэлектронного элемента и параметра C. Таким образом, в качестве количественного определения ионности связи имеем

$$f_i = \frac{C^2}{E_o^2 + C^2}, \quad 0 \leqslant f_i \leqslant 1.$$
 (1.40)

 E_c известно по соответствующему простому полупроводнику, E_a следует из (1.35). Следовательно, C и f_i могут быть определены для каждого из полупроводников с тетраэдрическим расположением связей.

Определяемая формулой (1.40) ионность позволяет провести значительно более точное различие между отдельными полупроводниками с тетраэдрическим расположением связей, чем, например, понности, получаемые по Полингу через электроотрицательности, которые часто лишь грубо приписывают группе полупроводников одинаковую ионность.

Представленная в этом параграфе теория позволяет сделать как количественные, так и полуэмпирические утверждения о полных энергиях связи, кристаллических структурах, энергиях ионизации и параметрах зонной модели именно для полупроводников с тетраэдрическим расположением связей. Теорию можно распространить и на другие классы полупроводников и изоляторов, но мы не будем здесь этого делать и отсылаем читателя к [91]. В качестве примера полученных там результатов на рис. 10 изображена ди-

^{*)} С одинаковым числом электронов. (Примеч. пер.)

аграмма, на которой приведено ковалентное межзонное расстояние в зависимости от параметра C для всех полупроводников со структурой алмаза, цинковой обманки, вюрцита и NaCl. Из данных диаграммы можно сделать вывод, что ионность $f_i = 0.785$ проводит

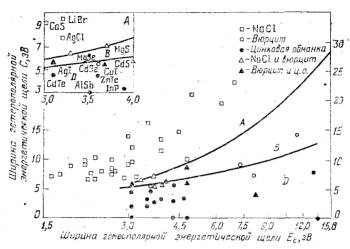


Рис. 10. Зависимость ковалентного межзонного расстояния от параметра C из (1.40) для всех полупроводников со структурой алмаза, цинковой обманки, вюрцита и NaCl. Особые значения параметра $f_i = C^2/(E_{\rm c}^2+C^2)$ (сплотные кривые) разделяют области существования различных структур. (По Филлипсу [91].)

четкую границу между полупроводниками с координационным числом 4 (алмаз, цинковая обманка, вюрцит) и с координационным числом 6 (структура NaCl).

§ 6. Твердые тела с делокализованной связью: металлы

Металлы характеризуются двумя специфическими особенностями. Координационное число решетки (число ближайших соседей) больше числа валентных электронов атома решетки. Существуют гомогенные сплавы, т. е. металлические фазы, образованные из различных компонентов, атомы которых статистическим образом распределены по узлам решетки. Оба аспекта свидетельствуют о делокализованной связи.

Характерным свойством делокализованной связи является подвижность валентных электронов в пределах кристалла. Ионы решетки внедрены в газ валентных электронов, который удерживает решетку в качестве целого образования. Поскольку направленные силы химических связей отсутствуют, решетки большинства металлов представляют собой плотноупакованные структуры (гексагональные или кубические). В зависимости от электронной конфигу-

рации атомов решетки, появления незамкнутых д-оболочек и соотношения размеров различных атомов в решетке могут существовать и более сложные структуры. Эти аспекты мы рассматривать не хотим.

Вопрос об основном состоянии металла поднимает проблемы, полностью отличные от тех, с которыми мы имели дело в предыдущем параграфе. Он гораздо ближе связан с электронной теорией, представленной в предыдущих главах книги *). Энергия связи металла (энергия когезни) определяется как энергия, необходимая для разложения металла на нейтральные атомы.

качестве примера рассмотрим одновалентный металл. При кристаллизации каждый атом вносит в решетку единственный валентный электрон (помимо своих замкнутых оболочек). Совокупность валентных электронов образует электронный газ. Энергия связи может быть разделена на две части: энергию каждого электрона как частицы во взаимодействующем электронном газе и поправки, необходимые для учета факта внедрения электронного газа в кристаллическую решетку.

Первая часть уже рассчитана в модели желе **) (взаимодействующий электронный газ на фоне однородно распределенного положительного заряда) в приближении Хартри — Фока в ч. I, § 11. Из (ч.І.11.1) находим для энергии электрона Хартри — Фока вы-

ражение

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{e^2 k_F}{2\pi} \left(2 + \frac{k_F^2 - k^2}{k k_F} \ln \left| \frac{k + k_F}{k - k_F} \right| \right). \tag{1.41}$$

Средняя энергия на электрон следует отсюда путем интегрирования по ферми-сфере и деления на число электронов. Значение первого члена в (1.41) известно уже из (ч. I.6.18): $\bar{E} = (3/5)E_{\rm F}$.

В литературе эпергия электрона часто приводится как функция среднего расстояния r_0 между электронами в электронном газе [определяемого равенством $(4\pi/3) r_0^3 = 1/n$, n — концентрация электронов] или безразмерной величины $r_s = r_0/a_0$ (a_0 — боровский радиус). У большинства металлов r_s лежит между 2 и 6. Большие r_s означают низкую концентрацию электронов и наоборот.

Из (1.41) имеем для средней энергии электрона Хартри — Фока

(с эффективной массой m^*) как функции r_*

$$\overline{E}_{\rm HF} = \left[\frac{2.21}{r_s^2} \left(\frac{m}{m^*} \right) - \frac{0.916}{r_s} \right] {\rm Ry}.$$
 (1.42)

Второй член является вкладом обменного взаимодействия, принимаемого во внимание в приближении Хартри — Фока.

Влияние кристалла рассмотрим в два этапа. Сначала заменяем

^{*)} См. ч. І. (Примеч. пер.).
**) В отечественной литературе используется также термин «континуальная модель» (Примеч. пер.)

однородный положительный фон модели желе на точечную рещетку ионов. В одновалентном металле каждый ион занимает приближенно объем сферы радиуса r_0 . Так, Nа кристаллизуется в объемноцентрированную кубическую решетку, ячейку Вигнера — Зейтца (рис. 18, s, ч. I) которой можно хорошо аппроксимировать сферой. В (ч. I.11.1) кулоновское взаимодействие электронов было точно скомпенсировано положительным фоном. Если опустить фон, следует добавить в (1.42) член, представляющий энергию взаимодействия всех этих электронов (которые считаются равномерно распределенным по всему кристаллу). Выразив это через r_s , получим вклад $+1,2/r_s$ Ry на электрон.

Следующим этапом является добавление кулоновской энергии ионов решетки и энергии взаимодействия электронов с этими ионами. Для одновалентных металлов оказывается успешным следующий метод расчета (приближение Вигнера — Зейтца): вокруг каждого иона решетки размещают ячейку Вигнера — Зейтца и аппроксимируют ее сферой. Предполагают, что в основном состоянии электронного газа в каждой ячейке находится в точности один электрон. Этот электрон движется в поле соответствующего а взаимодействие с другими ионами и электронами вне ячейки точно скомпенсировано. Единственное отличие от свободного атома состоит тогда в том, что атом заключен в сфере раднуса r_{θ} . Это изменяет граничные условия для радиальной составляющей волновой функции. Ее производная по г должна теперь стремиться к нуль) при $r=r_0$, а не на бесконечности. Тем самым изменяется энергия основного состояния электрона по сравнению с его энергией ионизации в свободном атоме. Это изменение энергии следует добавить к вкладу электрона в энергию связи.

Таким образом, исследованы все вклады, возникающие в приближении Хартри — Фока в первом порядке теории возмущений. Однако, как мы видели в ч. I, § 11, в этом приближении электронэлектронное взаимодействие учитывается лишь не полностью. В обменном члене для электронов с параллельными спинами содержатся корреляции между электронами. Конечно, предположение об одном электроне на ячейку в приближении Вигнера — Зейтца также подразумевает корреляцию. Существует, однако, много способов более точного расчета электрон-электронного взаимодействия. Вклады, добавляемые к энергии, полученной в приближении Хартри — Фока, называют корреляционной энераией.

В качестве следующего шага можно было бы, все еще в рамках приближения Хартри — Фока, рассмотреть вклады поправок более высокого порядка из расчета по теории возмущений. Такие вклады представлены диаграммами на рис. 13, ч. І. Такой подход не ведет сколько-нибудь далыше, поскольку поправка второго порядка, изображенная на рис. 13, в, ч. І, логарифмически расходится. Расходимость обусловлена дальнодействующими кулоновскими силами, содержащимися в этом приближении.

В ч. I, § 12 путем введения экранированного кулоновского взаимодействия и замены выпадающих из-за этого вкладов плазмонными достигнут адекватный метод описания взаимодействующего электронного газа. Оператор Гамильтона в такой формулировке дается равенством (ч. I.12.8). При пренебрежении членами, описывающими электрон-плазмонное взаимодействие, он приводится к виду

$$H = \sum_{i} \frac{p_{i}^{2}}{2m} + \frac{2\pi e^{2}}{V_{g}} \sum_{ij}' \sum_{k > k_{c}} \frac{\exp\left[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_{i} - \mathbf{r}_{j})\right]}{k^{2}} + \frac{1}{2} \sum_{k < k_{c}}' \left(P_{k}^{*}P_{k} + \omega_{p}^{2}Q_{k}^{*}Q_{k} - \frac{4\pi n e^{2}}{k^{2}}\right). \quad (1.43)$$

Первые два члена описывают кинетическую энергию и энергию взаимодействия экранированных электронов, а третий — энергию плазмонов без дальнодействующей компоненты собственной энергии электронного газа.

Корреляционная энергия состоит из двух частей.

1) Разность между энергией, возникающей из второго члена в (1.43) и соответствующим членом в приближении Хартри — Фока. Поскольку различие состоит в экранировании, т. е. в ограничении суммирования по к областью $k > k_c$, эта разность является как разсуммой недостающих членов

$$E_1 = \frac{2\pi e^2}{V_g} \sum_{ij}' \sum_{k < h_c}' \frac{\exp\left[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)\right]}{k^2}.$$
 (1.44)

2) В основном состоянии нет возбужденных плазмонов. Плазмонный вклад в третий член в (1.43) есть, таким образом, нулевая энергия плазмона $\hbar\omega_{p}/2$

$$E_2 = \sum_{k < k_c} \left(\frac{\hbar \omega_p}{2} - \frac{2\pi n \epsilon^2}{k^2} \right). \tag{1.45}$$

Энергию E_1 из (1.44) можно вычислить с помощью перехода от сумм к интегралам. Интегрирование представляет определенную трудность, поэтому не будем здесь его выполнять. Результат, при введении обозначения $\beta=k_c/k_{\rm F}$, имеет вид

$$E_1 = \frac{0.916}{r_a} \left(\frac{4}{3} \beta - \frac{\beta^2}{2} + \frac{\beta^4}{48} \right) \text{Ry}.$$
 (1.46)

Соответственно из (1.45) находим

$$E_2 = \left(\frac{0.866\beta^3}{r_s^{3/2}} - \frac{1.222\beta}{r_s}\right)$$
Ry. (1.47)

Эти выражения все еще содержат неизвестный параметр обрезания k_c . Он определяется из условия минимальности корреляционной энергии. Отсюда следует $\beta = 0.353 \, r_s^{1/2}$. Тогда равенства (1.46) и (1.47) приводят вместе к корреляционной энергии

$$E_c = -(0.019 - 0.0003 r_s) \text{Ry}.$$
 (1.48)

Это значение можне улучшить, включив описывающий взаимодействие член из (ч. I.12.8), которым мы пренебрегли в (1.43).

Существуют другие методы вычисления корреляционной энергии, методы, связанные с общей проблемой описания многочастичных систем со взаимодействием. Рассматривать эту проблему здесь дальше мы не можем Отсылаем читателя к изложению Пайнса [27, 101.1] и к рассмотрению электронного газа в [36—42]. Относительно вклада решетки, в частности, приближения Вигнера — Зейтца см. статью Вигнера и Зейтца в [101.1] и приведенные там ссылки. По поволу связи между кристаллической структурой и когезией с использованием теории псевдопотенциала и, следовательно, более современного состояния развития этих областей, также связанных с результатами последнего параграфа, отсылаем читателя к обзорной статье Хейне и Уэйра в [101.24].

В. ЛОКАЛЬНОЕ И НЕЛОКАЛЬНОЕ ОПИСАНИЯ В НЕИСКАЖЕННЫХ РЕШЕТКАХ

§ 7. Введение

Одноэлектронное приближение зонной модели соответствует МО-приближению в теории химической связи. Блоховские функции простираются на всю решетку; каждый электрон делокализован. С далеко идущими применениями этой модели мы уже встречались в предшествующих главах *).

В этом разделе ставится вопрос, при каких условиях, имея дело с однородным твердым телом бесконечной протяженности, целесообразно принять локальное описание или, иначе, когда более уместно пользоваться описанием, подобным VB-методу, вместо описания в терминах зонной модели?

В зонной теории сделано три важных предположения:

1) строгая периодичность решетки;

2) замена фактического межэлектронного взаимодействия на усредненное взаимодействие (ч. 1.3.20) приближения Хартри — Фока;

3) пренебрежение колебаниями решетки при предположении, что их можно учесть позднее по теории возмущений (слабая электрон-фононная связь).

Ограничение *периодическими решетками* является необходимым, чтобы вообще можно было ввести вектор k и, тем самым, делока-

^{*)} См. ч. I, II. (Примеч. пер.)

лизованные состояния зонной модели. Зонная модель теряет справедливость при рассмотрении сплавов или аморфных фаз. В какой степени можно тогда все еще применять концепции зонной модели, мы рассмотрим в гл. З. Там мы обсудим также локализацию электронов, связанную с нарушением периодичности.

Введение среднего межэлектронного взаимодействия необходимо, чтобы можно было, в одноэлектронном приближении, считать возможные состояния рассматриваемого электрона полностью не зависящими от заполнения электронами других состояний. Поведение блоховского электрона всецело определяется периодическим потенциалом, в котором он движется. Это подразумевает пренебрежение корреляциями между валентными электронами в кристалле. В следующем параграфе мы исследуем, в какой мере можно включить корреляции в зонную модель. Мы обнаружим, что в так называемой модели Хаббарда можно проследить переход от нелокального описания электронов посредством зонной модели к локальному их описанию.

Экспериментальные признаки несостоятельности зонной модели наиболее очевидны в твердых телах, зонная структура которых содержит узкие d-зоны. Нам знакомы такие зоны по переходным металлам (см., например, ч. I, рис. 34). Там, однако, нет аномалий, поскольку d-зоны перекрываются s-зоной. Во многих $coe \partial u$ -нениях переходных металлов относительное расположение зон смещено таким образом, что d-зоны отделены от более низких и более высоких зон и охватывают область энергий, в которой лежит энергия Ферми. Согласно зонной модели все эти соединения должны бы быть металлами (поскольку их d-зоны заполнены не полностью). В действительности, однако, среди них можно найти как металлы, так и изоляторы с различием в проводимости порядка 10^{20} . Некоторые из них с увеличением температуры претерпевают переход из изоляторов в металлы. Такие (и другие) переходы металл — изолятор мы рассмотрим в \S 9.

Предположение слабой электрон-фононной связи было использовано для определения концепции полярона в гл. VIII, ч. II. Единственно, чем эта квазичастица отличается существенно от блоховского электрона, это — ее эффективной массой m^{**} [см. (ч. II.50.15)]. Частичное включение электрон-фононной связи в зонную модель оказывается недостаточным, если связь становится слишком сильной [параметр связи с, определенный в (ч. II.50.14), становится слишком большим]. Это приводит к предельному случаю малого полярона, который в гл. VIII, ч. II не рассматривался. Мы обсудим его в § 11. Представленная в гл. VIII ч. II теория переноса исходила из уравнения Больцмана. Мы увидим, что когда теряет силу одноэлектронное приближение, уравнение Больцмана не является более справедливым (§ 10). В этой связи мы вводим более общее выражение для проводимости — формулу Кубо.

Глава заканчивается параграфом, посвященным механизму переноса в полярных твердых телах. Там мы увидим, что, помимо вонной проводимости, может иметь место перескакивание электрона или полярона из одного локализованного состояния в другое.

§ 8. Корреляции, модель Хаббарда

Исследуем прежде всего два примера, в которых корреляция между электронами, несомненно, играет определяющую роль.

Рассмотрим одновалентный металл. Каждый атом решетки привносит с собой один валентный электрон (s-электрон). Валентная вона тогда заполнена наполовину. Ради простоты пренебрегаем возможностью перекрытия вон. Заполненные и незаполненные состояния в s-зоне примыкают друг к другу. Валентные электроны делокализованы и свободно перемещаются по кристаллу. Что касается зонной модели, то это все, что надо знать для объяснения металлических свойств кристалла.

Увеличим теперь постоянную решетки, одновременно, однако, сохраняя кристаллическую структуру, т. е. относительное расположение ионов решетки. Результатом будет уменьшение ширины з-зоны. Если увеличить постоянную решетки до такой величины, что взаимодействие между атомами решетки будет практически отсутствовать, зона сведется к дискретным з-уровням изолированного атома. Предварительно это уже обсуждалось в ч. I, § 23 (рис. 29а, ч. I). В предельном случае изолированных атомов, однако, каждый атом, конечно, нейтрален, т. е. он имеет вблизи себя локализованным один из валентных электронов. Металлическая проводимость теперь невозможна, хотя, согласно приближению зонной модели, мы все еще имеем полузаполненную зону. Приближение зонной модели, таким образом, рушится для узких зон. Локализация электронов на атомах решетки означает корреляцию между электронами. Для узких зон такие корреляции следует учитывать.

Подобное явление находим во взаимодействующем электронном газе (модель желе). С убываимем концентрации электронов (увеличение среднего расстояния между электронами r_s) вклад кинетической энергии в (1.42) (первый член в правой части) убывает по сравнению с вкладом потенциальной энергии (второй член в правой части). Когда второй член сильно преобладает, оказывается, что в состоянии наинизшей энергии электроны организованы в кристаллонодобную совокупность, т. е. электроны самоорганизуются таким образом, чтобы быть как можно дальше друг от друга. Это тоже означает локализацию электронов из-за корреляционных эф-

фектов (кристаллизация Вигнера).

Оба приведенных здесь эксперимента являются умозрительными; они показывают, какое влияние могут оказывать корреляции на утверждения, полученные на основании одноэлектронного приближения. С целью количественной формулировки проблемы на-

метим теперь в общих чертах приближение, которое, посредством учета корреляционных эффектов в зонной модели, ведет к локализованному описанию. Будем основывать наше изложение подхода на первом из приведенных здесь примеров, и будем поэтому рассматривать (узкую) s-зону, заполненную точно наполовину N электронами N узлов решетки.

Состояния в зоне описываются энергиями $E(\mathbf{k})$ и волновыми функциями $\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r})$. Индекс зоны опускаем. Чтобы учесть приближенным образом корреляцию в гамильтониане, удаляем из $E(\mathbf{k})$ среднее межэлектронное взаимодействие, содержащееся в описании зонной модели и заменяем его полным электрон-электронным взаи-

модействием.

В качестве первого шага можно воспользоваться формализмом, развитым в ч. І § 43 для проблемы экситона. Согласно (ч. І. 43.3) разность $E(\mathbf{k})-W(\mathbf{r})$ дается в представлении Блоха выражением

$$E_{1} = W(\mathbf{k}) - \sum_{\mathbf{k}} (2 \langle \mathbf{k}_{2} \times | g | \mathbf{k}, \varkappa \rangle - \langle \mathbf{k}, \varkappa | g | \varkappa, \mathbf{k} \rangle) v_{\varkappa \sigma}. \quad (1.49)$$

Здесь $g = e^2/|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$, $W(\mathbf{k})$ — одноэлектронная энергия в приближении Хартри— Фока в представлении Блоха; суммирование проводится по всем состояниям зоны, причем число заполнения $v_{\kappa\sigma}$ гарантирует, что в расчет принимаются только заполненные состояния. Соответствующий (1.49) оператор Гамильтона может быть записан в представлении чисел заполнения и имеет вид

$$H_1 = \sum_{\mathbf{k}\sigma} E_1 c_{\mathbf{k}\sigma}^+ c_{\mathbf{k}\sigma}.$$

Добавим к H_i межэлектронное взаимодействие. Полный гамильтониан принимает вид

$$H = \sum_{\mathbf{k}\sigma} E_{1} c_{\mathbf{k}\sigma}^{+} c_{\mathbf{k}\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{k}_{1},\mathbf{k}_{2} \\ \mathbf{k}_{1}',\mathbf{k}_{2}' \\ \sigma_{1},\sigma_{2}}} \langle \mathbf{k}_{1}, \mathbf{k}_{2} | g | \mathbf{k}_{1}', \mathbf{k}_{2}' \rangle c_{\mathbf{k}_{1}\sigma_{1}}^{+} c_{\mathbf{k}_{2}\sigma_{2}}^{+} c_{\mathbf{k}_{2}'\sigma_{2}'}^{+} c_{\mathbf{k}_{1}'\sigma_{1}'}^{+}.$$
 (1.50)

Нашей целью является описание корреляций в узких зонах. Поскольку при этом мы подходим к локальному описанию, представляется целесообразным принять вместо представления Блоха представление Ваннье (использованное в ч. I, \S 43). Воспользуемся соотношениями (ч. I. 43.3) и (ч. I. 47.2) для определения функций Ваннье $a(\mathbf{R}_m, \mathbf{r})$ и введения операторов рождения и уничтожения в представлении Ваннье. Далее определяем

$$T_{ij} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} W(\mathbf{k}) \exp\left[i\mathbf{k} \left(\mathbf{R}_{i} - \mathbf{R}_{j}\right)\right],$$

$$v_{ij} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}\sigma} v_{\mathbf{k}\sigma} \exp\left[i\mathbf{k} \left(\mathbf{R}_{i} - \mathbf{R}_{j}\right)\right].$$
(1.51)

Тогда находим для гамильтониана в представлении Ваннье $H = \sum_{ik\sigma} \left[T_{ik} - \sum_{jl} \left(2 \left\langle ij \mid g \mid kl \right\rangle - \left\langle ij \mid g \mid lk \right\rangle v_{jl} \right) \right] imes$

$$\times c_{i\sigma}^{+}c_{k\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{i,k,l} \sum_{\sigma\sigma l} \langle ij | g | kl \rangle \cdot c_{i\sigma}^{+}c_{j\sigma}^{+}c_{l\sigma'}c_{k\sigma}, \quad (1.52)$$

где теперь при образовании матричных элементов следует использовать функции Ваннье. Мы интериретируем эти матричные элементы как описывающие взаимодействия между электронами, связанными с различными ионами решетки (расположенными в узлах решетки \mathbf{R}_i). Взаимодействие между электронами, находящимися у одного и того же иона, будет, конечно, играть главную роль. В качестве первого шага рассмотрения корреляции берем, следовательно, только матричные элементы с i=j=k=l. Полагаем $\langle ii|g|ii\rangle=U$ и получаем, таким образом, упрощенный гамильтониан

$$H = \sum_{ik\sigma} T_{ik} c_{i\sigma}^{\dagger} c_{k\sigma} - U \sum_{i\sigma} v_{ii} c_{i\sigma}^{\dagger} c_{i\sigma} + \frac{U}{2} \sum_{i\sigma\sigma'} c_{i\sigma'}^{\dagger} c_{i\sigma'} c_{i\sigma'} c_{i\sigma}. \quad (1.53)$$

Теперь $v_{ii}=(1/N)\sum_{k\sigma}v_{k\sigma}$ — число, так же как и сумма $\sum_{i\sigma}c_{i\sigma}^+c_{i\sigma}=\sum_{i\sigma}n_{i\sigma}$ которая остается во втором члене в правой части. Второй член в правой части дает, таким образом, постоянный вклад в энергию и может быть опущен в дальнейшем обсуждении, имеющем дело только с разностями энергий. Первый член в правой части в (1.53) описывает переходы электрона от k-го узла решетки к i-му. Здесь будут доминировать члены, в которых \mathbf{R}_i и \mathbf{R}_j соответствуют соседним узлам решетки.

Последний член в правой части в (1.53) принимает вид

$$(U/2)\sum_{i\sigma\sigma'}n_{i\sigma}n_{i\sigma'}=U\sum_{i}n_{i\sigma}n_{i,-\sigma}.$$

Получаем, следовательно, оператор

$$H = \sum_{i \neq \sigma} T_{ik} c_{i\sigma}^{+} c_{k\sigma} + U \sum_{i} n_{i\sigma} n_{i,-\sigma}.$$
 (1.54)

Этот оператор Гамильтона впервые обсуждался Хаббардом в связи с корреляциями в узкой зоне (гамильтониан Хаббарда). Он содержит три параметра: $T_0 = T_{ii}$, $T_1 = T_{ik}$ (R_i, R_k — ближайшие соседи) и U.

Смысл этих параметров лучше всего можно продемонстрировать, если использовать вместо функций Ванные атомные орбитали. Рассмотрим такую возможность несколько подробнее, чем требуется здесь, чтобы в последующих параграфах можно было к этому вернуться *).

^{*)} Мы следуем здесь немецкому изданию книги, поскольку в ч. І отсутствует параграф, посвященный функциям Ваннье и приближению LCAO, вошедший во второе, английское, издание и позволивший автору быстрее прийти там к (1.55). (Примеч. пер.)

Переход к представлению Ваннье происходит путем замены использованных первоначально функций Блоха линейной комбинацией функций Ваннье согласно (ч. І. 43.4):

$$\psi_m(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n a_m(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}_n).$$

Функции Ваннье сконцентрированы при этом вокруг узла решетки \mathbf{R}_n . Если заменить в $\psi_m(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ функции Ваннье атомными орбиталями $\psi_m^{\mathrm{at}}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_n)$, то тем самым устанавливаем подход приближения линейной комбинации атомных орбиталей LCAO, который уже рассматривался в § 2. Для ψ_m^{at} имеем

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V^{\text{at}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)\right)\psi_m^{\text{at}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) = E_m^{\text{at}}\psi_m^{\text{at}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n).$$

Тогда получаем

$$\left(-\frac{\hbar^{2}}{2m}\Delta + V(\mathbf{r}) - E_{m}(\mathbf{k})\right)\psi_{m}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n} \exp\left(i\mathbf{k}\mathbf{R}_{n}\right) \left[V(\mathbf{r}) - V^{\text{at}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{n}) + E_{m}^{\text{at}} - E_{m}(\mathbf{k})\right]\psi_{m}^{\text{at}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{n}) = 0,$$

или, умножая на $\psi_m^{\text{at*}}(\mathbf{r})$ и интегрируя,

$$\begin{split} \left(E_{m}\left(\mathbf{k}\right)-E_{m}^{\mathrm{at}}\right) &\sum_{n} \exp\left(i\mathbf{k}\mathbf{R}_{n}\right) \int \psi_{m}^{\mathrm{at}*}\left(\mathbf{r}\right) \psi_{m}^{\mathrm{at}}\left(\mathbf{r}-\mathbf{R}_{n}\right) d\tau = \\ &= \sum_{n} \exp\left(i\mathbf{k}\mathbf{R}_{n}\right) \int \psi_{m}^{\mathrm{at}*}\left(\mathbf{r}\right) \left(V\left(\mathbf{r}\right)-V^{\mathrm{at}}\left(\mathbf{r}-\mathbf{R}_{n}\right)\right) \psi_{m}^{\mathrm{at}}\left(\mathbf{r}-\mathbf{R}_{n}\right) d\tau. \end{split}$$

Для узких зон (слабое взаимодействие ближайших соседей) можно ограничиться в левой части членом \acute{c} $\mathbf{R}_n=0$, а в правой части — членами с $\mathbf{R}_n=0$ и $\mathbf{R}_m=$ радиусу-вектору ближайшего соседа. Тогда при очевидном по смыслу переносе сюда введенных в § 2 кулоповского и обменного интегралов, получаем

$$W(\mathbf{k}) = E^{\text{at}} + C + \sum_{\substack{n \text{ бинкайшим} \\ \text{по бликайшим}}} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}_n) A(\mathbf{R}_n). \tag{1.55}$$

Выражение (1.55) может быть просуммировано для заданной конфигурации ближайших соседей. Для решетки Браве с центром инверсии каждая пара ближайших соседей, упорядоченных в противоположных направлениях, на расстоянии a вносит вклад $2A(a)\cos(k_ia)$. Поскольку косинус может принимать значения между -1 и +1, описываемая (1.55) зона имеет ширину 2A(a)z, где z-равно числу ближайших соседей.

Этот LCAO-метод, в качестве блоховского приближения сильно связанных электронов, полезен для понимания возникновения энергетических зон вследствие расщепления дискретных атомных термов в твердом теле. В гл. IV ч. I мы ограничили себя исходящим из противоположной предпосылки (бриллюэновским) приближением почти свободных электронов.

Вернемся теперь к обсуждению параметров $T_{\scriptscriptstyle 0}$, $T_{\scriptscriptstyle 1}$ и $U_{\scriptscriptstyle 0}$ В при-

ближении узких зон, согласно (1.51) и (1.55), получаем

$$\begin{split} T_{ij} &= \frac{1}{N} \sum_{k} \left[E^{\text{at}} + C + \right. \\ &\left. + \sum_{\substack{l \text{no 5.c.}}} A\left(\mathbf{R}_{l}\right) \exp\left(i\mathbf{k}\mathbf{R}_{l}\right) \right] \exp\left[i\mathbf{k}\left(\mathbf{R}_{i} - \mathbf{R}_{j}\right)\right]. \end{split} \tag{1.56}$$

Возникающие суммы относятся к типу (1/N) $\sum_{\mathbf{k}} \exp{(i\mathbf{k}\mathbf{R})} = \delta_{\mathbf{R},0}$.

Следовательно,

$$T_{ij} = \left(E^{\text{at}} + C\right)\delta_{ij} + \sum_{\substack{\text{II o } \delta, c.}} A\left(\mathbf{R}_i\right)\delta_{i+l,j}. \tag{1.57}$$

Таким образом, $T_0 = T_{ii}$ является средней энергией зоны; $T_1 = T_{ih}$ (i, k — ближайшие соседи) равна половине ширины зоны.

Смысл параметра U следует из рассмотрения предельного случая бесконечно большой постоянной решетки. Очевидно, что тогда $T_1=0$ и гамильтониан становится диагональным. Энергия приобретает вид

$$E = \sum_{i} \left[T_0 \left(n_{i\sigma} + n_{i,-\sigma} \right) + U n_{i\sigma} n_{i,-\sigma} \right] = N_1 T_0 + N_2 \left(2T_0 + U \right), \quad (1.58)$$

где N_1 — число узлов решетки, каждый из которых занят одним электроном, а N_2 — число узлов решетки, занятых двумя электронами. T_0 есть поэтому энергия, необходимая, чтобы связать электрон в изолированном атоме. $T_0 + U$ есть энергия, необходимая для присоединения второго электрона с противоположно направленным спином. Величина U, следовательно, представляет собой эпергию кулоновского взаимодействия двух электронов, находящихся в одном и том же атоме.

В основном состоянии N имеющихся электронов обладают эпергией T_0 , т. е. в каждом атоме размещено по одному электрону $(N_1=N,\ N_2=0)$. В этом предельном случае имеет место, следовательно, строгая локализация электронов. Приближение Хаббарда приводит, таким образом, от зонной модели к локальному описанию.

Рассмотрим теперь основное состояние системы с конечной постоянной решетки, в котором каждый атом решетки обладает одним электроном. Направление спина выбрано меняющимся от соседа к соседу (антиферромагнитное основное состояние). Если ввести в эту систему дополнительный электрон с заданным спином, он может быть размещен у одного из N/2 атомов, которые уже обладают электроном с противоположно направленным спином. Принцип Паули запрещает его размещение вместе с любым из других N/2 атомов. Энергия этого электрона равна $T_0 + U$ в случае изолированных атомов [см. (1.58)]. Вследствие взаимодействия между всеми N/2

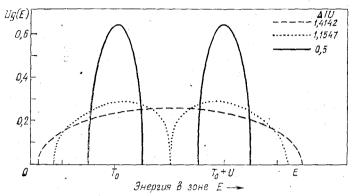


Рис. 11. Расщепление зоны за счет электрон-электронного взаимодействия в модели Хаббарда. g(E) — плотность состояний, Δ — ширина зоны в зонной модели (корреляции отсутствуют), U — эффективное кулоновское отталкивание двух электронов у одного и того же иона. [По Хаббарду (Proc. Roy. Soc., 1965, v. A281, p. 401).]

состояниями, которые может занимать электрон, эта энергия расщепляется в зону, центрированную относительно $T_{\mathfrak{o}}+U$. Аналогичные аргументы приводят к расщеплению энергии $T_{\mathfrak{o}}$ в соответствующую зону. Пока ширины этих зон меньше расстояния $(T_{\mathfrak{o}}+U)-T_{\mathfrak{o}}=U$, между обеими зонами будет щель. При критической ве-

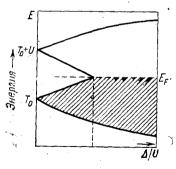


Рис. 12. Переход от локализованных состояний к делокализованным в (полузаполненной) энергетической зоне в модели Хаббарда (ср. с рис. 11). T_0 — энергия, необходимая для связывания электрона на свободном ионе, $T_0 + U$ — энергия, необходимая для связывания второго электрона на том же ионе.

личине расщепления (определяемой постоянной решетки) щель исчезает. В таком случае имеет место переход от локализованного описания к зонной модели.

Этог результат может быть выведен количественно из гамильтониана (1.54). Вычисления, однако, слишком длинны для того,

чтобы воспроизводить их здесь. Вместо этого ссылаемся на обзорную статью Адлера [101.21] и оригинальную работу Хаббарда, там цитируемую. В примере, рассмотренном здесь (полузаполненная s-зона, антиферромагнитное основное состояние), находим, предполагая простую плотность состояний, поведение, показанное на рис. 11 и 12. В зависимости от отношения Δ/U (ширина зоны в зонной модели без корреляций/эффективное кулоновское отталкивание электронной пары у иона) s-зона расщепляется на две отдельные зоны или только изменяет свою плотность состояний. В основном состояний занята нижняя половина состояний. Таким образом, выше мы смогли качественно показать переход в твердом теле от «металлического» поведения к «изотропному».

В отношении количественного обсуждения приближения Хаббарда, возможностей его обобщения и его слабых мест снова отсылаем к статье Адлера в [101.21], наряду с ней — к статьям Дониаха [111a.18], Мотта и Зайнамона [111c. 21] и сообщениям в [125].

§ 9. Переходы металл — изолятор

В § 7 мы упоминали, что большая группа соединений переходных металлов предоставляет многочисленные примеры твердых тел, которые нельзя адекватно описать с помощью зонной модели. В этой группе находим как металлы, так и изоляторы.

Кроме того, эта группа дает также примеры другого важного явления: с увеличением температуры у ряда соединений наблюдается скачок проводимости, который может достигать многих порядков величины. Возможное объяснение состоит в том, что с увеличением температуры величина постоянной решетки переходит через пороговое значение, при котором локализованные электроны становятся делокализованными, т. е. две зоны Хаббарда на рис. 12 сливаются. Выдвинутый Моттом аргумент, который мы теперь развиваем, показывает, что подобный переход может приводить к резжому увеличению проводимости.

Если в антиферромагнитном основном состоянии, которое рассматривалось в предыдущем параграфе, перевести электрон от его иона решетки к другому, то это означает в модели Хаббарда образование свободного электрона в верхней зоне и свободной дырки в нижней (заполненной) зоне. Взаимодействие между этими частицами осуществляется посредством потенциала $V=-e^2/\varepsilon r$, где ε — диэлектрическая проницаемость решетки. Этот потенциал является дальнодействующим. Электрон и дырка могут образовать связанное состояние (экситон). Несмотря на возбуждение электрона, кристалл остается изолятором. (Следовало бы заметить, что эта аргументация выходит за рамки модели Хаббарда, включающей в себя только взаимодействия в пределах иона решетки.) Если возбуждается много электронов, то образующийся электронный газ

будет экранировать взаимодействие электрон — дырка согласно (ч. I.13.20). Потенциал имеет вид

$$V = -\frac{e^2}{\varepsilon r} e^{-\lambda r} \quad c \quad \lambda^2 = \frac{6\pi e^2 n}{E_F \varepsilon} = \frac{12\pi e^2 nm}{\hbar^2 (3\pi^2 n)^{2/3} \varepsilon}.$$
 (1.59)

Экранирование ослабляет энергию связи электрон-дырочной пары. При критической концентрации электронов постоянная экранирования λ становится настолько большой, что электрон и дырка не могут более образовывать связанное состояние. Это случается, когда обратная величина постоянной экранирования меньше, чем расстояние электрон-дырка (боровский радиус a_0). Из (1.55) следует, что

$$a_0 \lambda > 1$$
, $a_0 = \frac{\hbar^2 \varepsilon}{me^2}$ и, следовательно, $n^{1/3} a_0 > \frac{1}{4} \left(\frac{\pi}{3}\right)^{1/3} \approx \frac{1}{4}$. (1.60)

Если воспользоваться приведенным межэлектронным расстоянием r_s из \S 6, то условие принимает вид $r_s < 2.5$.

Эта оценка хорошо согласуется с критерием вигнеровской кристаллизации. Средняя энергия электрона Хартри — Фока в модели желе является, согласно (1.42), суммой кинетической и потенциальной составляющих. В зависимости от того, которая из них доминирует, электроны электронного газа локализованы или нет. Граница раздела вида $r_s < 2.4$ следует из (1.42), если пренебречь различием между m и m^* . Это значение изменяется (незначительно), когда к $E_{\rm HF}$ добавляется также корреляционная энергия.

Данный механизм допускает резкий рост проводимости при переходе металл — изолятор, хотя модель Хаббарда предсказывает непрерывное, пусть быстрое, нарастание концентрации свободных носителей. Подобный резкий переход между металлическим и изо-

ляторным характером известен как переход Мотта.

Переходы металл — изолятор происходят не только в соединениях переходных металлов. В стеклах, в аморфных полупроводниках, в явлении проводимости по примесной зоне, в разбавленных растворах и др. также находят резкие скачки проводимости при изменении одного из параметров (температуры, концентрации дефектов и т. д.). Не все из них являются переходами Мотта. Во многих случаях все еще не ясно, какой механизм ответствен за переход.

Следует рассмотреть следующие возможности.

Перекрывающиеся зоны (переход Вильсона). Согласно данной модели, валентная зона двухвалентных элементов заполнена, поскольку она не перекрывается с вышележащей зоной. Твердое тело с такой зонной структурой является изолятором. Напротив, если валентная зона перекрывается с более высокой зоной, незанятые состояния лежат непосредственно под самыми высокими занятыми состояниями и твердое тело ведет себя подобно металлу. Максимум валентной зоны находится тогда по еси энергий выше минимума более высокой зоны. Оба экстремума, однако, расположены при раз-

личных значениях **k** в зоне Бриллюэна (рис. 13). Изменение постоянной решетки (вследствие изменения температуры или давления) может приводить к смещению краев обеих зон относительно друг друга и, следовательно, вызывать переход металл — изолятор.

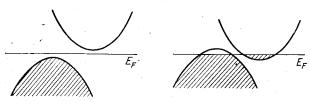


Рис. 13. Если уровень Ферми лежит между двумя зонами, которые не перекрываются, твердое тело является изолятором (полупроводником). Если изменение температуры или давления вызывает перекрытие этих двух зон, заполненные и пезаполненные состояния в обекх зонах будут примыкать друг к другу. Твердое тело проявляет металлические свойства (переход Вильсона).

Здесь также возможна конденсация свободных носителей заряда в экситоны. Вместо аргумента, основанного на отсутствии экранирования при цизких концентрациях, может быть использовано другое возможное объяснение: энергия, необходимая для возбуждения экситона, есть ширина запрещенной энергетической щели $E_{\rm G}$ минус энергия связи электрон-дырочной пары $E_{\rm e}$. Если допустить сближение обеих зон, то прежде перехода полупроводник — полуметалл при $E_{\rm G}=0$ достигается случай, когда $E_{\rm G}-E_{\rm e}$ становится отрицательной величиной. Это приводит к спонтанной конденсации экситонов.

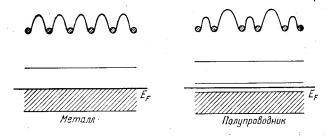


Рис. 14. Переход металл — полупроводник при изменении структуры. Если ностоянная решетки удвоена вследствие малого смещения регулярно упорядоченных атомов решетки, то возможно расщепление зоны, в рассматриваемом случае — полузаполненной, и металл может стать изолятором.

Образование новой фазы со сверхструктурой как промежуточное состояние, возможное в полуметаллах с перекрывающимися зонами (экситонный изолятор), обсуждается Гальпериным и Райсом [101.21].

Изменение структуры. Появление энергетической щели внутри воны при переходе порога критической температуры может также быть обусловлено изменением структуры (рис. 14). Как ноказано

на рисунке, малое смещение соседних ионов может обусловить появление структуры с удвоенной постоянной решетки (и соответствующее увеличение числа базисных атомов). Увеличение размера ячейки Вигнера — Зейтца соответствует уменьшению размера вены Бриллюэна и, следовательно, возможному расщеплению соединенных прежде зон. Примеры этого обсуждались Адлером [101.21].

Подобный аргумент был использован Слэтером для объяснения изолирующих свойств некоторых окислов переходных металлов. Антиферромагнитное сциновое упорядочение в основном состоянии металла с полузаполненной валентной зоной *) означает удвоение постоянной решетки, по крайней мере — для обменной части решеточного потенциала. Отсюда опять вытекает возможность расщепления зоны между занятыми и незанятыми состояниями **).

Нарушение периодичности решетки. В неупорядоченных решетках состояния около краев зоны становятся локализованными (см. § 29). При изменении степени неупорядоченности делокализованные состояния вблизи энергии Ферми становятся локализованными может иметь место переход металл — изолятор (переход Андерсона). Поскольку в этой главе мы имеем дело только со строго периодическими решетками, оставим обсуждение такой возможности локализации до гл. 3.

В этом параграфе мы ограничились перечислением возможных механизмов переходов металл — изолятор. Вопрос о том, какой из этих механизмов ответствен за данное экспериментальное наблюдение, обсуждать здесь мы не можем. В отношении всего упомянутого круга вопросов отсылаем читателя прежде всего к книге Мотта [93]. Дополнительную литературу по содержанию этого параграфа можно найти в [101.21], [111а.33].

§ 10. Пределы применимости уравнения Больцмана, формулы Кубо и Кубо — Гринвуда

При выходе за пределы применимости зонной модели справедливость уравнения Больцмана как основы для описания явлений

переноса также ограничена.

Уравнение Больцмана основывается на представлении о свободном движении электронов в твердом теле под действием внешних полей, которое прерывается процессами взаимодействия с решеткой (испускание и поглощение фононов). Рассматриваемые таким способом электроны представляются как волновые пакеты из блоховских функций. Центр тяжести волнового пакета (k₀, r₀) определяет волновой вектор и местоположение электрона. При таком описании протяженность волнового пакета в k-пространстве должна быть

^{*)} Имеется в виду, конечно, переходный металл. (Примеч. пер.)
**) Т. е. образование энергетической щели. (Примеч. пер.)

мала по сравнению с размером зоны Бриллюэна (∞1/постоянная решетки). Согласно принципу неопределенности протяженность волнового пакета в реальном пространстве должна тогда охватывать несколько постоянных решетки. Использование блоховских функций является, следовательно, необходимым, поскольку только в этом случае быстро меняющийся потенциал ионов решетки выпадает из явного описания. Более того, всем другим, зависящим от пространственных координат величинам (внешние поля, неоднородности решетки и пр.), разрешено в таком случае только медленно меняться на длине волнового пакета.

Уравнение Больцмана основано также на предположении, что электрон ускоряется между двумя «столкновениями», как свободная частица с массой т. При этом он поглощает энергию из внешнего поля и отдает ее решетке при столкновении. Эта модель теряет силу, когда энергия, поглощенная из внешнего поля, становится сравнимой с шириной энергетической зоны. В случае узких зон это необходимо принимать во внимание. Поскольку столкновения считаются мгновенными процессами, прерывающими свободный полет, время взаимодействия должно быть мало по сравнению со временем между двумя взаимодействиями. Это означает слабую электрон-фононную связь.

В рамках приближения времени релаксации время релаксации τ приводит к средней длине свободного пробега $l=\tau v_{\rm th}$ ($v_{\rm th}$ — тепловая скорость, равная $\sqrt{8k_{\rm B}T/\pi m^*}$). Определяя подвижность электрона как $\mu_n=e\tau/m^*$, находим

$$\mu_n \approx 7l \, (\mathring{A}) \, \sqrt{\frac{m}{m^*}} \, \sqrt{\frac{300 \, \text{K}}{T} \frac{\text{cm}^2}{\text{B} \cdot \text{c}}}.$$
(1.61)

При экспериментально наблюдаемых значениях подвижности порядка $1 \div 10$ см² $B^{-1}c^{-1}$ средняя длина свободного пробега становится сравнимой с постоянной решетки. Уравнение Больцмана, следовательно, более не пригодно для описания характера явлений переноса.

Из этих доводов становится ясно, что в случае узких зон, неоднородностей решетки, сильной электрон-фононной связи требу-

ются другие методы для рассмотрения явлений переноса.

В этом параграфе мы излагаем более общую формулировку теории проводимости. Случай сильного электрон-фононного взаимодействия рассматривается в следующем параграфе. Вопрос о неоднородностях решетки будет обсуждаться в последующих главах.

Будем искать наиболее общее выражение для удельной проводимости твердого тела. Исходим из статистического оператора р, введенного в ч. I, § 6 и использованного для вычисления ожидаемых значений

ч. І, § 6 соотношения (ч. 1.6.29), (ч. 1.6.30) и (ч. 1.6.34):

$$\langle f \rangle = \operatorname{Sp} \langle f \rho \rangle,$$

$$\rho = Z^{-1} \exp(-H/k_{B}T), \qquad Z = \operatorname{Sp} \{\exp(-H/k_{B}T)\}, \qquad (1.62)$$

$$i\hbar \rho = [H, \rho].$$

Используем эти соотношения для определения ожидаемого значения тока. Действуем, как в ч. I, § 13, и разделяем гамильтониан системы на оператор H_0 в случае отсутствия поля и оператор возмущения δH , связанный с внешним полем, которое для простоты выбираем постоянным в пространстве. Пусть поле прикладывается при $t=-\infty$ и адиабатически нарастает до своего значения при t=0. Полагаем, следовательно,

$$H = H_0 + \delta H = H_0 + \lim_{\alpha \to 0} \left[e \mathbf{E} \cdot \mathbf{r} \exp\left(-i\omega t + \alpha t\right) \right];$$

$$\rho = \rho_0 + \delta \rho. \tag{1.63}$$

Как в (ч. 1.13.3), линеаризуем уравнение движения для р

$$i\hbar\delta\rho = [H_0, \delta\rho] + [\delta H, \rho_0].$$
 (1.64)

Получаем $\delta \rho$, определяя $\Delta \rho$ путем перехода к представлению взаимодействия [ср. Приложение, равенство (П.6)],

$$\delta \rho = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} H_0 t\right) \Delta \rho \exp\left(\frac{i}{\hbar} H_0 t\right). \tag{1.65}$$

Если и впредь пренебрегать квадратичными членами в возмущении, то в таком случае следует, что

$$i\hbar\Delta\rho = \exp\left(\frac{i}{\hbar}H_{0}t\right)[\delta H, \rho_{0}]\exp\left(-\frac{i}{\hbar}H_{0}t\right) =$$

$$= \lim_{\alpha \to 0} \left(\exp\left(-i\omega t + \alpha t\right)\exp\left(\frac{i}{\hbar}H_{0}t\right)[e\mathbf{r}, \rho_{0}]\exp\left(-\frac{i}{\hbar}H_{0}t\right)\cdot\mathbf{E}\right). \tag{1.66}$$

Величины $\Delta \rho$ и $\delta \rho$ принимают одинаковые значения при t=0. Кроме того, при $t=-\infty$ обе они равны нулю. Получаем, следовательно, из (1.65), интегрируя

$$\delta\rho (t = 0) = \lim_{\alpha \to 0} \left(\frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^{0} dt \exp(-i\omega t + \alpha t) \times \exp\left(\frac{i}{\hbar} H_{0} t\right) [e\mathbf{r}, \rho_{0}] \exp\left(-\frac{i}{\hbar} H_{0} t\right) \cdot \mathbf{E} \right). \quad (1.67)$$

Подстановка (1.67) в выражения для ожидаемого значения плотности тока **j** дает

$$\langle \mathbf{j} \rangle = \operatorname{Sp} \left\{ \mathbf{j} \delta \rho \right\} = \frac{1}{i\hbar} \lim_{\alpha \to 0} \int_{-\infty}^{0} dt \exp\left(-i\omega t + \alpha t\right) \times \\ \times \operatorname{Sp} \left\{ \mathbf{j} \exp\left(\frac{i}{\hbar} H_{0} t\right) \left[\operatorname{er} \cdot \mathbf{E}, \rho_{0} \right] \exp\left(-\frac{i}{\hbar} H_{0} t\right) \right\}. \quad (1.68)$$

Из (1.68) следует, что компоненты тензора проводимости определяются формулой Ky60:

$$\sigma_{\mu\nu} = \lim_{\alpha \to 0} \int_{-\infty}^{0} dt \exp(-i\omega t + \alpha t) K_{\mu\nu}, \qquad (1.69)$$

где

$$K_{\mu\nu} = \frac{1}{i\hbar} \operatorname{Sp} \left\{ j_{\mu} \exp \left(\frac{i}{\hbar} H_0 t \right) [er_{\nu}, \rho_0] \exp \left(-\frac{i}{\hbar} H_0 t \right) \right\}. \quad (1.70)$$

Равенство (1.70) часто приводится в другой форме. Для этого оно преобразуется с использованием (1.62):

$$\begin{aligned} \{r_{\mathbf{v}}, \, \rho_{0}\} &= \rho_{0} \left(\rho_{0}^{-1} r_{\mathbf{v}} \rho_{0} - r_{\mathbf{v}} \right) = \\ &= \rho_{0} \left(\exp \left(H_{0} / k_{\mathrm{B}} T \right) r_{\mathbf{v}} \exp \left(-H_{0} / k_{\mathrm{B}} T \right) - r_{\mathbf{v}} \right) = \\ &= \rho_{0} \int_{0}^{1/k_{\mathrm{B}} T} d\lambda \frac{d}{d\lambda} \left(\exp \left(\lambda H_{0} \right) r_{\mathbf{v}} \exp \left(-\lambda H_{0} \right) \right) = \\ &= \rho_{0} \int_{0}^{1/k_{\mathrm{B}} T} d\lambda \exp \left(\lambda H_{0} \right) [H_{0}, r_{\mathbf{v}}] \exp \left(-\lambda H_{0} \right). \end{aligned}$$
 (1.71)

Коммутатор $[H_0, r_v]$ можно, согласно квантовомеханическим уравнениям движения, заменить на $-i\hbar\dot{r}_v$. Принимая во внимание, что $-e\dot{r}_v=j_v$, получаем

$$[er_{\mathbf{v}}, \rho_{\mathbf{0}}] = i\hbar \rho_{\mathbf{0}} \int_{\mathbf{0}}^{1/k_{\mathbf{B}}T} d\lambda \exp\left(\lambda H_{\mathbf{0}}\right) j_{\mathbf{v}} \exp\left(-\lambda H_{\mathbf{0}}\right) \tag{1.72}$$

и, следовательно,

$$K_{\mu\nu} = \int_{0}^{1/h_{\rm B}T} d\lambda \operatorname{Sp}\left\{\rho_{0}j_{\mu}\exp\left(\frac{i}{\hbar}H_{0}\left(t-i\hbar\lambda\right)\right)j_{\nu}\exp\left(-\frac{i}{\hbar}H_{0}\left(t-i\hbar\lambda\right)\right)\right\}.$$

(1.73)

Последний шаг состоит в замене операторов тока зависящими от времени операторами в представлении Гейзенберга (см. Приложение):

$$\mathbf{j}\left(t\right) = \exp\left[\left(\frac{i}{\hbar}\right)Ht\right]\mathbf{j}\exp\left[-\left(\frac{i}{\hbar}\right)Ht\right].$$

Записывая Sp $\{\rho_0 f\} = \langle f \rangle$, получаем

$$K_{\mu\nu} = \int_{\bullet}^{1/k_{\rm B}T} d\lambda \langle j_{\mu} (0) j_{\nu} (t - i\hbar \lambda) \rangle. \tag{1.74}$$

Выражение (1.69) совместно с (1.74) есть общепринятая форма формулы Кубо.

Формула Кубо очень важна как исходный пункт для вычисления электропроводности. Ввиду сложности мы, однако, не будем использовать ее в дальнейшем. Гринвуд вывел упрощенное выражение, которое представляет интерес для определения локализации

и делокализации одноэлектронных состояний.

Для вывода его исходим из одноэлектронного оператора Гамильтона $H = H_0 + H'$. Пусть H_0 описывает свободный электрон, а H'—возмущение, обусловленное постоянным электрическим полем. Пусть, далее, E и ψ_E — энергия и волновая функция электрона. Так же, как в выводе формулы Кубо, используем для вычисления проводимости статистический оператор ρ . Образовывая Sp из (1.62), получаем, что

$$\langle \mathbf{j} \rangle = \operatorname{Sp} \left\{ \rho \mathbf{j}_{op} \right\}, \tag{1.75}$$

где оператор тока дается выражением

$$\mathbf{j}_{op} = \text{Re} \left[-\frac{e}{V_g} \frac{\hbar}{im} \nabla \right]. \tag{1.76}$$

Используя соотношение ${\bf E}=-{\bf A}$ и предполагая, что зависимость от времени векторного потенциала и напряженности электрического поля имеет вид $\exp(-i\omega t + \alpha t)$ (в пределе $\alpha \to 0$), получаем

$$H' = \frac{e}{m} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} = \frac{\hbar e}{im} \mathbf{A} \cdot \nabla = -\frac{\hbar e}{m\omega} \mathbf{E} \cdot \nabla. \tag{1.77}$$

Для описывающей возмущение составляющей статистического оператора $\rho = \rho_0 + \delta \rho$ находим, подобно (ч. I.13.7),

$$\langle \psi_{E'} | \delta \rho | \psi_E \rangle = \frac{f_0(E') - f_0(E)}{E' - E - \hbar \omega - i\hbar \alpha} \langle \psi_{E'} | H' | \psi_E \rangle. \tag{1.78}$$

Равенство (1.75) может быть записано явно в виде

$$\langle \mathbf{j} \rangle = V_{g}^{2} \int \int dE \, dE' \, g(E) \, g(E') \, \langle \psi_{E'} | \, \delta \rho \, | \, \psi_{E} \rangle_{av} \, \langle \psi_{E} | \, \mathbf{j}_{op} \, | \, \psi_{E'} \rangle_{av}. \quad (1.79)$$

Здесь g(E) — плотность состояний для электронных состояний E.

Индекс «av» (не выписанный в явном виде в последующих равенствах) означает, что матричный элемент должен быть усреднен по всем состояниям в интервалах dE и dE'. Подставляя $(1.76) \div (1.78)$ в (1.75), получаем для ij-компонента тензора проводимости

$$\sigma_{ij}(\omega) = \operatorname{Re}\left\{\lim_{\alpha \to 0} \frac{\hbar^{2} e^{2} V_{g}}{i m^{2} \omega} \int \int dE \, dE' \, g\left(E\right) g\left(E'\right) \times \left\langle \psi_{E'} \left| \frac{\partial}{\partial x_{i}} \right| \psi_{E} \right\rangle \left\langle \psi_{E} \left| \frac{\partial}{\partial x_{i}} \right| \psi_{E'} \right\rangle \frac{f_{0}\left(E'\right) - f_{0}\left(E\right)}{E' - E - \hbar \omega - i \hbar \alpha} \right\}. \quad (1.80)$$

Используя преобразование

$$\operatorname{Re}\left\{\lim_{\alpha\to 0}\frac{1}{i}\frac{1}{E'-E-\hbar\omega-i\hbar\alpha}\right\}=\pi\delta\left(E'-E-\hbar\omega\right),\tag{1.81}$$

получим

$$\sigma_{ij}(\omega) = \frac{e^{2}\hbar^{2}\pi V_{g}}{m^{2}\omega} \int g(E) g(E + \hbar\omega) \left\langle \psi_{E+\hbar\omega} \left| \frac{\partial}{\partial x_{i}} \right| \psi_{E} \right\rangle \times \left\langle \psi_{E} \left| \frac{\partial}{\partial x_{i}} \right| \psi_{E+\hbar\omega} \right\rangle \left[f_{0}(E + \hbar\omega) - f_{0}(E) \right] dE. \quad (1.82)$$

Проводимость при постоянном поле находим, переходя к пределу $\omega \to 0$. Разность распределений Ферми при E и E', деленная на $\hbar\omega$, сводится к $\partial f_o/\partial E$. Для упрощения будем предполагать в дальнейшем, что проводимость изотропна ($\sigma_{ij} = \sigma \delta_{ij}$). Произведение двух матричных элементов можно заменить квадратом абсолютной величины одного матричного элемента со знаком минус. Таким путем получается обычный вид формулы Ky60 — Γ ринву ∂a

$$\sigma = -\int \sigma_E(0) \frac{\partial f_0}{\partial E} dE, \qquad (1.83)$$

где

$$\sigma_E(0) = \frac{e^2 \hbar^2 \pi V_g}{m^2} [g(E)]^2 \left| \left\langle \psi_E \left| \frac{\partial}{\partial x} \right| \psi_E \right\rangle \right|^2. \tag{1.84}$$

Формула Кубо — Гринвуда может быть ясно интерпретирована. Известно, что только электроны из области в пределах нескольких $k_{\rm B}T$ около энергии Ферми вносят вклад в проводимость. Это как раз та область, которая определяется положительным сомножителем $-\partial f_0/\partial E$ в подынтегральном выражении. При T=0 множитель $-\partial f_0/\partial E$ является δ -функцией при $E=E_{\rm F}$. Остающийся сомножитель $\sigma_{\rm E}(0)$ есть вклад в проводимость электронов, находящихся в состояних в области (E, dE).

Равенство (1.83) имеет вид, который особенно полезен при рассмотрении вклада в проводимость состояний в окрестности энергии Ферми. Когда состояния, вовлеченные в проводимость, находятся в пределах нескольких $k_{\rm B}T$ над энергией Ферми, более полезна альтернативная форма. При $E-E_{\rm F}\gg k_{\rm B}T$ имеем $f_{\rm 0}\approx\exp{[(E_{\rm F}-E)/k_{\rm B}T]}$, и, следовательно, $-\partial f_{\rm 0}/\partial E\approx f_{\rm 0}/k_{\rm B}T$. Таким образом,

$$\sigma = \frac{1}{k_B T} \int \sigma_E(0) f_0 dE \equiv \int e\mu(E) n(E) dE, \qquad (1.85)$$

где

$$n(E) = g(E)f_0(E), \quad \mu(E) = \frac{\sigma_E(0)}{k_B Teg(E)}.$$
 (1.86)

Согласно этому проводимость создается вкладами отдельных состояний, локализация или делокализация которых дается величиной «подвижности» $\mu(E)$. Мы вернемся к этому в гл. 3.

§ 11. Малый полярон

Обратимся теперь к обсуждению сильного электрон-фононного взаимодействия. Некоторые аспекты этой проблемы уже обсуждались в ч. II, § 50. В использованном там приближении мы смогли ввести новую квазичастицу — полярон. Его главными свойствами по сравнению с блоховским электроном были: а) понижение его энергии в самоиндуцированной им потенциальной яме на величину $\alpha\hbar\omega_{\rm L}$ и б) изменение его эффективной массы от m^* до $m^{**}=m^*/(1-\alpha/6)$. Здесь $\hbar\omega_{\rm L}$ — энергия виртуальных продольных фононов, которые образуют фононное облако полярона, α — константа связи электрон-фононного взаимодействия. Результаты ч. II, § 50 были ограничены областью $\alpha \ll 1$.

Важным параметром, который в ч. II, § 50 не обсуждался, является размер полярона. Самоиндуцированное распределение заряда полярона может быть рассчитано подобно результату (ч. II.50.17). Получаем распределение, экспоненциально убывающее с увеличением расстояния, с характерной длиной $r_0 = (\hbar/2m^*\omega_L)^{4/2}$, которую можно интерпретировать как «радиус» полярона. Для твердых тел, имеющих константу связи $\alpha \leq 1$, радиус принимает значения между 10 и 100 постоянными решетки.

Смысл r_0 следует также из простой оценки. Рассмотрим поколнийся полярон. Неопределенность его энергии вследствие поглощения и испускания виртуальных фононов $\Delta E = \hbar \omega_L$. Поскольку $E = \hbar k^2/2m^*$, этому сопутствует, следовательно, неопределенность волнового числа $\Delta k = (2m^*\omega_L/\hbar)^{4/2}$. Это ведет к неопределенности положения $\Delta r = 1/\Delta k = r_0$.

Если константа связи превышает единицу, приближение ч. II, § 50 нарушается. Можно, правда, еще учесть более высокие члены ряда теории возмущений, но лучше перестроить гамильтониан с помощью канонического преобразования. Это было сделано Ли, Лоу и Пайнсом и усовершенствовано впоследствии другими авторами (см. задачу 4.2). Наиболее важные из найденных результатов за-

ключаются в том, что эффективная масса полярона есть $m^{**} = m^*(1+\alpha/6)$ и что радиус полярона убывает как $1/\alpha$.

Это приближение теряет силу, когда радиус полярона уменьшается до величины порядка постоянной решетки. Основой всех приближений было, конечно, описание решетки как континуума, которое оправдано, только если радиус полярона достаточно большой.

Поляроны, которые простираются лишь на области порядка постоянной решетки, называют малыми поляронами, в противоположность рассматривавшимся до сих пор большим поляронам.

Справедливость модели большого полярона ограничена не только порядком величины константы связи, но также тем фактом, что неопределенность энергии полярона ΔE должна быть мала по сравнению с энергией электрона. Для свободных электронов это — энергия Ферми. В энергетической зоне она не превышает ширины зоны. Следовательно, когда мы рассматриваем узкие зоны в твердом теле, может быть необходимой также коррекция модели полярона с этой точки зрения.

Легко видеть, в каком направдении надо произвести коррекцию. Вследствие своей большой эффективной массы m^{**} большой нолярон менее подвижен, чем электрон без облака поляризации. С увеличением электрон-фононной связи растет m^{**} и одновременно — самоиндуцированная потенциальная яма, которую создает электрон. Предельным случаем будет неподвижный локализованный электрон. Хотя мы исходим из решетки, обладающей трансляционной инвариантностью, мы находим здесь возможность существования локализованных состояний.

Энергию связи малого полярона в его потенциальной яме можно легко оценить. В случае недеформируемой решетки потенциал элек-

трона есть $-e/\varepsilon(0)r$. С учетом деформации решетки он становится равным $-e/\varepsilon(\infty)r$. Разность между двумя этими выражениями есть самоиндуцированная потенциальная яма. Приписываем полярону конечный радиус r_p (который не имеет отношения к определенному выше радиусу большого полярона). Предполагаем, что при $r < r_p$ потенциал постоянен, а при $r > r_p$ определяется выражением — $(e/r)[(1/\varepsilon(\infty)) - (1/\varepsilon(0))]$ (рис. 15). Глубина потенциальной ямы равна тогда — (e/r_p)

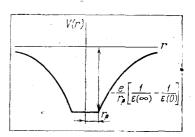


Рис. 15. Потенциальная яма малого полярона

тенциальной ямы равна тогда $-(e/r_p)[(1/\epsilon(\infty))-(1/\epsilon(0))]$. К этой энергии добавляется кинетическая энергия электрона, ограниченного пределами сферы радиуса r_p . Согласно принципу неопределенности, это $\hbar^2/2m^*r_p^2$. Наконец, следует добавить энергию, требуемую для поляризации окружающей среды. Она равна половине (положи-

тельной) потенциальной энергии, так что этот вклад дает только численный коэффициент. Все вместе дает

$$E(r_p) = \frac{\hbar^2}{2m^*r_p^2} - \frac{e^2}{2r_p} \left[\frac{1}{\varepsilon(\infty)} - \frac{1}{\varepsilon(0)} \right]. \tag{1.87}$$

Неизвестный пока радиус r_p определяется посредством минимизации (1.87). Окончательно

$$r_{\rm p}^{-1} = \frac{m^* e^2}{2\hbar^2} \left[\frac{1}{\varepsilon(\infty)} - \frac{1}{\varepsilon(0)} \right] \tag{1.88}$$

$$E = -\frac{e^2}{4r_p} \left[\frac{1}{\varepsilon(\infty)} - \frac{1}{\varepsilon(0)} \right] = -\frac{1}{4} \alpha^2 \hbar \omega_{\rm L}. \tag{1.89}$$

Таким образом, энергия связи пропорциональна α².

Более важным, чем эта оценка, является вопрос о поляронных состояниях. Исходной точкой здесь не являются ни приближение эффективной массы, ни приближение сплошной среды. Наиболее пригодный подход состоит в преобразовании электрон-фононного взаимодействия с помощью канонического преобразования, как это делалось в общем виде в ч. II, § 81. Мы рассматриваем эту проблему в более широком контексте в следующем параграфе.

Литература к этому параграфу: Аппель [101.21], Мотт и Дэвис

[94] и некоторые статьи в [118].

§ 12. Прыжковая проводимость в полярных твердых телах

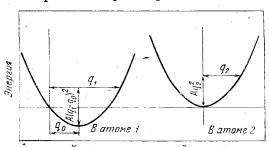
В последнем параграфе мы видели, что для сильной электронфононной связи поляризация может приводить к локализации электрона в им самим индуцированной потенциальной яме (малый полярон). Движение малого полярона происходит (за исключением очень низких температур) путем процессов перескока от одного атома решетки к другому. При этом несущественно, является решетка упорядоченной или нет. В этом параграфе мы рассмотрим такие процессы перескока.

Прежде чем обратиться к количественному описанию, рассмотрим проблему качественно. Опишем искажение решетки в окрестности атома решетки с помощью конфигурационной координаты q (рис. 16) (см. также § 21 относительно концепции конфигурационной координаты). Энергия деформации зависит квадратично от q, т. е. $E_{\text{def}} = Aq^2$.

Положим, что энергия электрона в его потенциальной яме пропорциональна q, т. е. $E_{\rm el}=-Bq$. Таким образом, полная энергия полярона $E=Aq^2-Bq$. При $q_{\rm e}=B/2A$ она имеет минимум, так что можно также написать $E=-Aq_{\rm e}^2+A\left(q-q_{\rm o}\right)^2$, где $Aq_{\rm o}^2$ есть энергия связи малого полярона (1.89). Рассмотрим теперь

два атома решетки, которые опишем (вместе с их окружением) конфигурационными координатами q_1 и q_2 . Пусть малый полярон локализован возле одного из атомов. Переход электрона от атома 1 к атому 2 и, следовательно, образование малого полярона у атома 2 происходит тогда, когда энергии электрона одинаковы в обоих местах: $Bq_1 = Bq_2$. Энергия, необходимая для образования состояния $q_1 = q_2$, есть $A(q_1 - q_0)^2 + Aq_2^2 = A(q_1 - q_0)^2 + Aq_1^2$. Она имеет минимум при $q_1 = q_0/2$. Чтобы стала возможной смена места, колебания решетки должны передать по крайней мере энергию $W_{\rm H} = Aq_0^2/2$

(т. е. половину энерсвязи полярона). прыжко-Вероятность вого перехода w имеет, следовательно, температурную зависипропорциональмость, ную $\exp(-W_{\rm H}/k_{\rm B}T)$. Вероятность w равна произведению этого экспофактора ненциального характеристической частоты, по порядку величины близкой к фононной частоте. Эта ве-



Конфигурационная координата q;

Рис. 16. Описание процессов перескока в полярных твердых телах посредством модели конфигурационной координаты

роятность перехода может быть использована для оценки постоянной диффузии, а из нее — прыжковой подвижности. Отсюда следуют максимальные значения прыжковой подвижности малого полярона

порядка 0,1 см² В-1с-1.

Мы вернемся к подобному рассмотрению в разделе Б гл. 3, когда будем говорить о механизмах перескока в неупорядоченных решетках. Здесь мы хотим уточнить эту грубую оценку с помощью количественного рассмотрения локализованных электронов в полярных и неполярных решетках, учитывая электрон-фононное взаимодействие. Мы близки здесь к работе Шнакенберга *), к которой и отсылаем за подробностями.

Гамильтониан состоит из электронного члена, фононного члена и электрон-фононного взаимодействия. Запишем электронный член

в виде

$$H_{\rm el} = \sum_{n} E_{n} c_{n}^{+} c_{n} + \sum_{mn}' V_{mn} c_{m}^{+} c_{n}, \qquad (1.90)$$

где E_n могут быть одинаковыми или считаться распределенными по заданной области энергий; c_n^+, c_n — операторы рождения и уничтожения электрона, локализованного в узле решетки \mathbf{R}_n ; V_{nm} —

^{*)} Schnakenberg f.— Phys. stat. sol., 1968, v. 28, p. 623.

интегралы, соответствующие переходам между состояниями, локализованными в узлах \mathbf{R}_n и \mathbf{R}_m . Пренебрегая энергией нулевых колебаний, запишем фононную часть согласно (ч. I.31.30):

$$H_{\rm ph} = \sum_{j=1}^{2} \sum_{\mathbf{q}} \hbar \omega_{\mathbf{q}j} a_{\mathbf{q}j}^{+} a_{\mathbf{q}j}. \tag{1.91}$$

Здесь индекс j=1 объединяет акустические ветви, в то время как j=2 объединяет оптические; $a_{\mathbf{q}j}^+$ и $a_{\mathbf{q}j}$ — операторы рождения и уничтожения фононов с волновым числом \mathbf{q} в j-й ветви.

Наконец, имеем для электрон-фононного взаимодействия.

$$H_{\text{el-ph}} = -\sum_{j=1}^{2} \sum_{n,\mathbf{q}} \sqrt{u_{\mathbf{q}j}} \,\omega_{\mathbf{q}j} \left[\exp\left(i\mathbf{q}\mathbf{R}_{n}\right) a_{\mathbf{q}j} + \exp\left(-i\mathbf{q}\mathbf{R}_{n}\right) a_{\mathbf{q}j}^{+} \right] c_{n}^{+} c_{n}. \tag{1.92}$$

Это выражение может быть получено из (ч. II.49.4) путем использования в каждом из матричных элементов в (ч. II.49.4) локаливованных. Функций. Помимо фононных частот u_{qj} также содержат постоянные взаимодействия электрона с акустическими или оптическими фононами.

Полный гамильтониан $H_{\rm el}+H_{\rm ph}+H_{\rm el-ph}$ содержит два компонента возмущения. Один — электрон-фононное взаимодействие (1.92), а второй — член в (1.90), который описывает процессы, включающие смену положения. Поскольку электрон-фононное взаимодействие в полярных твердых телах может быть сильным, мы исключим $H_{\rm el-ph}$ с помощью канонического преобразования и, таким образом, перейдем от системы электронов с взаимодействием к поляронной системе, в которой пока только часть взаимодействий по-прежнему должна быть рассмотрена точно.

Примем в качестве нового гамильтониана $\overline{H} = \exp(-s)H\exp(s)$,

где

$$s = \sum_{in\mathbf{q}} \sqrt{u_{\mathbf{q}j}} \left[\exp\left(-i\mathbf{q}\mathbf{R}_n\right) a_{\mathbf{q}j}^+ - \exp\left(i\mathbf{q}\mathbf{R}_n\right) a_{\mathbf{q}j} \right] c_n^+ c_n. \tag{1.93}$$

Для него получаем

$$\overline{H} = \sum_{n} \eta_{n} c_{n}^{+} c_{n} + \sum_{jq} \hbar \omega_{qj} a_{qj}^{+} a_{qj} + \sum_{mn} V_{mn} B_{mn} c_{m}^{+} c_{n} + \overline{H}_{pp}, \quad (1.94)$$

где

$$\eta_n = E_n - \sum_{j \neq q} u_{qj} \hbar \omega_{qj},$$

$$B_{mn} = \exp\left(\sum_{i\mathbf{q}} \sqrt{u_{\mathbf{q}i}} \left\{ \left[\exp\left(-i\mathbf{q}\mathbf{R}_{m}\right) - \exp\left(-i\mathbf{q}\mathbf{R}_{n}\right) \right] a_{\mathbf{q}i}^{+} - \text{k.c.} \right\} \right).$$

(1.95)

Первый член в (1.94) описывает невозмущенную поляронную систему с перенормированными энергиями η_n ; второй описывает фононную систему. Третий член описывает переходы поляронов от узла решетки \mathbf{R}_m к узлу решетки \mathbf{R}_n . Последний член представляет эффективное поляронное взаимодействие, которым мы будем пренебрегать.

В дальнейшем нас больше всего будет интересовать третий член,

который перепишем следующим образом:

$$\sum_{mn} V_{mn} B_{mn} c_m^+ c_n = \sum_{mn} \widetilde{V}_{mn} c_m^+ c_n + \sum_{mn} V_{mn} \left(B_{mn} - \overline{B}_{mn} \right) c_m^+ c_n, \quad (1.96)$$

$$\widetilde{V}_{mn} = \overline{B}_{mn} V_{mn}.$$

Здесь \overline{B}_{mn} — ожидаемое значение оператора B_{mn} для невозмущенной системы ($V_{mn}=0$). Для \overline{B}_{mn} находим

$$\overline{B}_{mn} = \exp\left[-\sum_{j\neq q} u_{qj} \sin^2\frac{q \left(R_m - R_n\right)}{2} \operatorname{cth}\frac{\hbar \omega_{qj}}{2k_B T}\right]. \tag{1.97}$$

Два члена в (1.96) описывают поляронные переходы между различными узлами решетки. Первый член описывает процессы, в которых фононная система остается неизменной, второй член — процессы, в которых каждый отдельный шаг связан с поглощением или испусканием фононов. Это означает возможность зонной проводимости и термически активированных перескоков. Интеграл V_{mn} определяет меру зонной проводимости. Здесь можно видеть, что поляронная зона уже электронной и что ее ширина уменьшается с ростом температуры.

В дальнейшем мы обсудим только прыжковую часть равенства (1.96). Она может быть вычислена с помощью формулы Кубо (1.69). Кроме гамильтониана H для расчета необходим оператор тока **j**. Из определения $\mathbf{j} = e^{\mathbf{r}} = (e/i\hbar)[\mathbf{r}, H]$, где $\mathbf{r} = \sum_{n} \mathbf{R}_{n} c_{n}^{+} c_{n}$, следует

$$\mathbf{j} = \frac{e}{i\hbar} \sum_{mn} V_{mn} (\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n) c_m^+ c_n. \tag{1.98}$$

Если использовать теперь то же самое каноническое преобразование, что и для H, то к (1.98) добавится только фактор B_{mn} . Таким образом \mathbf{j} можно свести к совокупности зонного и прыжкового вкладов, причем прыжковый вклад содержит фактор $(B_{mn} - \overline{B}_{mn})$.

Подстановка (1.98) и соответствующих частей из (1.94) и (1.96) в формулу Кубо ведет тогда к выражению для прыжковой проводимости. Не будем явно приводить трудоемкие вычисления или конечный результат; вместо этого отсылаем читателя к упомянутой работе Шнакенберга.

Важны следующие результаты.

Прыжковая проводимость представляется как сумма вкладов всех отдельных прыжков. Отсюда вероятности перескоков в неполярных твердых телах (ограничение индексом j=1) и в полярных твердых телах (включая j=2) могут быть получены как частные случаи. Можно явно выделить две температурные области в полярных твердых телах в зависимости от того, больше или меньше энергия перескока энергии оптического фонона. Области с различной температурной зависимостью проводимости находятся отсюда.

Мы продолжим обсуждение прыжковой проводимости в твердых

телах в § 32.

Глава 2

ЛОКАЛИЗОВАННЫЕ СОСТОЯНИЯ

А. ТОЧЕЧНЫЕ ДЕФЕКТЫ КРИСТАЯЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ

§ 13. Введение

Периодичность решетки может нарушаться в обширных областях, у внешних поверхностей или у внутренних поверхностей раздела, вдоль линий дислокаций или около отдельных узлов решетки. Соответственно различают трехмерные, двумерные, одномерные и нульмерные дефекты кристаллической решетки. В этой главе мы будем интересоваться нульмерными точечными дефектами (структуры) кристалла (или дефектами кристаллической решетки) и их влиянием на свойства твердого тела.

Наиболее важные точечные дефекты структуры кристалла — это химические примеси, вакантные узлы решетки (вакансии), внедренные (в междоузлия) атомы. Общей характерной чертой для них является способность связывать и высвобождать электроны. Таким образом, они создают в решетке локализованные состояния.

В этой главе мы рассмотрим такие локализованные состояния

со следующих точек зрения.

1) Можно ли продолжать пользоваться концепцией элементарных возбуждений в нарушенных решетках? Мы увидим, что при достаточно низкой концентрации дефектов свойства элементарных возбуждений лишь незначительно модифицируются. Элементарные возбуждения и дефекты структуры кристалла могут тогда рассматриваться совместно.

2) Какие взаимодействия возникают между элементарными воз-

буждениями и дефектами?

3) Как влияют дефекты кристаллической решетки на физические свойства твердого тела (оптические свойства или явления переноса, например)?

Параграф 14 мы начинаем с исследования влияния точечных дефектов структуры кристалла на зонную модель. Оказывается, что делокализованные состояния зоны и локализованные состояния, связанные с дефектами, можно рассматривать совместно в одной схеме энергетических зон.

В таком обсуждении дефект будет интерпретироваться как нарушение первичной решетки. Можно поставить обратный вопрос: в какой мере первичная решетка модифицирует свойства свободного атома? Некоторые сведения об этом дает теория внутрикристаллического поля, о которой пойдет речь в § 15.

Точно так же, как зонная модель описывает свойства квазичастицы «электрон кристалла», фононный спектр описывает свойства колебаний решетки. В § 16 будет показано, что около дефектов отдельные из делокализованных фононных состояний становятся локализованными и отщепляются от непрерывного спектра в виде ветви (локализованные колебания решетки).

Затем мы снова рассматриваем электроны. Исходя из возможности объединения приближенным образом электронных состояний дефектов с блоховскими состояниями зонной модели, в § 17 мы ставим вопрос, как следовало бы обобщить теперь статистики из ч. I, § 6 и ч. I, § 22. Изменение истолкования введенных там понятий сделает возможным переход к описанию, в котором условиям равновесия подчиняются не только электроны в состояниях зоны и на локализованных уровнях, по также и сами дефекты. Это приводит к кинетике реакций, которая понадобится в § 18 для описания равновесия неупорядоченности. В § 19 мы обращаемся к важной теме кинетики дефектов.

Последние четыре параграфа этой главы посвящены влиянию дефектов на оптические свойства твердых тел и характеристики переноса в них. Наряду с *центрами рекомбинации* и *ловушками* обсуждаются люминесценция, уширение спектров поглощения и испускания за счет электрон-фононного взаимодействия при оптических переходах, а также влияние связанных экситонов на спектры испускания. В заключение кратко рассматривается роль дефектов в явлениях переноса. Здесь мы будем интересоваться в основном рассеянием электронов на дефектах (примесное рассеяние) как механизмом, существующим одновременно с электрон-фононным взаимодействием и конкурирующим с ним.

§ 14. Описание в рамках зонной модели

Зонная теория заранее предполагает строгую периодичность структуры решетки. Эта периодичность нарушается дефектами. В этом параграфе мы рассматриваем отдельный дефект в периодическом в остальных отношениях потенциале.

Вместо уравнения Шредингера (ч. І.16.1)

$$H_0\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \equiv \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = E_n(\mathbf{k}) \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad (2.1)$$

 $[V(\mathbf{r})$ — периодический потенциал, $\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ — блоховская функция], имеем теперь уравнение

$$[H_0 + U(\mathbf{r})]\psi = E\psi. \tag{2.2}$$

Здесь $U(\mathbf{r})$ — дополнительный потенциал, внесенный дефектом. Для примесного атома в узле решетки, например, это — потенциал при-

меси минус потенциал замещенного атома решетки. В $U({f r})$, быть может, следует также учесть локальное искажение решетки, обу-

словленное примесным атомом.

 $U(\mathbf{r})$ может быть отрицательным или положительным. Электроны могут, следовательно, быть связаны на дефекте или отталкиваться им. Соответственно мы ожидаем, что (2.2) имеет решения, которые локализованы около дефекта и энергетические уровни которых лежат ниже или над состояниями рассматриваемой энергетической зоны.

Анализ (2.2) для простых моделей показывает такое поведение. Один из результатов воспроизведен на рис. 17. Общий результат заключается в том, что наличие дефекта в периодическом в остальных

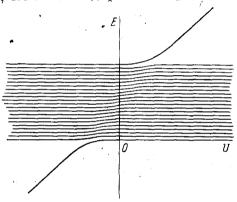


Рис. 17. Энергетическая зона для простой трехмерной модели потенциала (периодический потенциал с изолированным дефектом) как функция отклонения U потенциала дефекта от потенциала в неискаженном узле решетки [ср. (2.2)]. [По Костеру и Слэтеру (Слэтер [106.XIX])]. В зависимости от знака U от квазинепрерывной зоны отщепляется состояние наивысшей или наинизшей энергии. Отщепившееся состояние пространственно локализовано в окрестности дефекта. Остающиеся делокализованные зонные состояния лишь слегка смещены по энергии. Этот результат оправдывает сохранение зонной модели и ее обобщения с эпергетическими уровнями дефекта для описания кристаллов, искаженных дефектами малой концентрации.

отношениях потенциале приводит к отщеплению одного состояния от рассматриваемой зоны. Если $U(\mathbf{r})$ положителен, то отщепляется верхнее состояние; если $U(\mathbf{r})$ отрицателен — отщепляется нижний уровень. В пределах зоны возникают лишь незначительные сдвиги состояний. В то время как волновая функция в зоне остается приближенно делокализованной блоховской функцией, волновая функция, соответствующая отщепившемуся состоянию, является локализованной. Мы не будем выполнять вычисления, приводящие к результатам, изображенным на рис. 17. Модели, обсуждаемые ниже, показывают те же свойства и более обоснованы для проблемы дефекта в кристалле. Мы рассматриваем простой пример подобного случая в § 16 (влияние дефекта на спектр колебаний).

Из-за неизвестного вида функции $U(\mathbf{r})$ трудно обсуждать (2.2) в общем виде. Простейний вид этой функции получаем, если в качестве дефекта рассматриваем атом — донор в простом полупроводнике, т. е. (n+1)-валентный атом в ковалентно связанной решетке n-валентных атомов. Атом — донор вносит тогда один электрон и один дополнительный положительный заряд атомного ядра. Этот электрон не нужен для ковалентных связей с ближайшими соседями. В этом случае $U(\mathbf{r})$ есть потенциал дополнительного положительного заряда, в поле которого движется добавочный электрон.

При больших расстояниях электрона от положительного заряда кристаллическая решетка экранирует кулоновский потенциал подобно однородной среде с диэлектрической проницаемостью є в соответствии с соотношениями (1.36). Используя это контипуальное приближение и подставляя, таким образом, в (2.2) потенциал

$$U(r) = -\frac{e^2}{\epsilon r},\tag{2.3}$$

мы сводим возмущающий потенциал к потенциалу атома водорода

в среде с диэлектрической проницаемостью є.

Продолжаем решать (2.2) способом, подобным намеченному в общих чертах в ч. I, § 21 для движения волнового пакета в электрическом поле. Для движения электрона в поле U(r) дефекта строим волновой пакет из блоховских функций:

$$\psi = \sum_{n,\mathbf{k}} c_n(\mathbf{k}) \, \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}). \tag{2.4}$$

Подставляем эту функцию в (2.2) и получаем, в соответствии с $(ч.\ 1.21.12)$,

$$\sum_{n,\mathbf{k}} c_n(\mathbf{k}) (H_0 + U) \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_{n,\mathbf{k}} c_n(\mathbf{k}) [E_n(\mathbf{k}) + U] \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) =$$

$$= \sum_{n,\mathbf{k}} c_n(\mathbf{k}) [E_n(-i\nabla) + U] \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = E\psi. \quad (2.5)$$

Дальнейшее преобразование становится возможным, только если ограничить число блоховских функций, использованных для построения волнового пакета.

В качестве первого ограничения воспользуемся только функциями зоны проводимости. Это можно сделать, если энергия, с которой электрон связан в дефекте, мала по сравнению с энергией, с которой валентный электрон связан в решетке (ширина энергетической щели $E_{\rm G}$). В противном случае следует учитывать также блоховские функции валентной зоны. Дефекты, к которым эти ограничения могут быть применимы, называются мелкими примесями. Данное условие выполняется для большинства доноров. Дефекты, энергия связи которых сравнима с $E_{\rm G}$, действуют как ловушки и центры рекомбинации (§ 20). Энергии связи важнейших доноров в Ge и Si составляют менее 1% от ширины запрещенной зоны.

Таким образом, в (2.5) можно опустить суммирование по n и, следовательно, сам индекс. Находим

$$[E(-i\nabla) + U] \psi = E\psi,$$
 где $\psi = \sum_{\mathbf{k}} c(\mathbf{k}) \psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}).$ (2.6)

Второе ограничение следует из (2.3). Замена решетки однородной средой с заданной диэлектрической проницаемостью содержит предположение, что орбита связанного в дефекте электрона пересекает много элементарных ячеек кристаллической решетки. Пространственная протяженность волнового пакета, таким образом, велика по сравнению с постоянной решетки. Следовательно, его протяженность в ${\bf k}$ -пространстве мала по сравнению с размерами зоны Бриллюэна. Таким образом, в (2.4) дают вклад лишь векторы ${\bf k}$ из узкой области вокруг минимума зоны. Если рассматривать сначала случай простого, изотропного параболического минимума при ${\bf k}=0$, то суммирование в (2.4) идет только по малым значениям ${\bf k}$. Поскольку периодичная с периодом решетки часть ${\bf u}$ в блоховской функции ${\bf \psi}({\bf k},{\bf r})={\bf u}({\bf k},{\bf r})$ через ${\bf u}(0,{\bf r})$. Получаем, таким образом, волновой пакет

$$\psi = \sum_{\mathbf{k}} c(\mathbf{k}) u(0, \mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) =$$

$$= \left[\sum_{\mathbf{k}} c(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \right] \psi(0, \mathbf{r}) \equiv F(\mathbf{r}) \psi(0, \mathbf{r}). \quad (2.7)$$

Если подставить это в (2.6), то оттуда с учетом (ч. І.21.9) и

$$E(-i\nabla) F(\mathbf{r}) \psi(0, \mathbf{r}) = \sum_{m} E_{m} F(\mathbf{r} + \mathbf{R}_{m}) \psi(0, \mathbf{r} + \mathbf{R}_{m}) =$$

$$= \psi(0, \mathbf{r}) \sum_{m} E_{m} \exp(R_{m} \cdot \nabla) F(\mathbf{r}) = \psi(0, \mathbf{r}) E_{n}(-i\nabla) F(\mathbf{r}) \quad (2.8)$$

следует, что

$$[E(-i\nabla) + U]F(\mathbf{r}) = EF(\mathbf{r}). \tag{2.9}$$

Уравнение (2.9) отличается от (2.6) тем, что быстро меняющаяся функция ψ заменена на медленно меняющуюся «огибающую функцию» $F(\mathbf{r})$. Тогда можно разложить оператор $E(-i\nabla)$ в ряд и оборвать разложение после квадратичного члена

$$E(-i\nabla) = E_C - \frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 \qquad (2.10)$$

(где E_c — нижний край зоны проводимости). Это приводит к уравнению

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m^*}\nabla^2 - \frac{e^2}{\epsilon r}\right)F(\mathbf{r}) = (E - E_C)F(\mathbf{r}), \qquad (2.11)$$

где явный вид для $U(\mathbf{r})$ подставлен из (2.3).

Уравнение (2.11) есть уравнение Шредингера для электрона с эффективной массой m^* в поле положительного заряда в среде с диэлектрической проницаемостью ε . Решение этого уравнения известно из задачи об атоме водорода. Собственные значения таковы:

$$E_l = E_C - \frac{1}{n^2} \frac{e^4 m^*}{2\epsilon^2 \pi^2}, \qquad n = 1, 2, \dots$$
 (2.12)

Огибающая функция для основного состояния имеет вид

$$F(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^{*3}}} \exp\left(-\frac{r}{a_0^*}\right), \qquad a_0^* = \frac{\hbar^2}{me^2} \frac{m}{m^*} \epsilon.$$
 (2.13)

"Собственные функции для возбужденных состояний легко можно получить полобным образом.

Прежде всего видим, что связанные состояния электрона образуют водородоподобный спектр, который лежит под нижним краем зоны проводимости. Боровский радиус орбиты основного состояния увеличен по отношению к своему значению для свободного атома водорода $(0.53\ \text{Å})$ фактором $\varepsilon(m/m^*)$. Для Si и Ge это приводит к значениям, заключенным между $20\ \text{u}\ 50\ \text{Å}$. Ниже мы увидим, что энергия связи для таких орбит воспроизводится этим приближением достаточно хорошо, а для еще больших орбит возбужденных состояний согласие почти точное.

Протяженность волнового пакета в k-пространстве можно получить, вычислив коэффициенты $c(\mathbf{k})$ разложения в (2.7) для известной функции $F(\mathbf{r})$. Для коэффициентов находим:

$$c(\mathbf{k}) = \frac{8\pi^{1/2}}{V_g^{1/2} a_0^{*5/2}} \left(k^2 + a_0^{*-2} \right)^{-2}. \tag{2.14}$$

Волновой пакет ограничен в k-пространстве областью с радиусом порядка $1/a_0^*$. В Si и Ge это составляет лишь несколько процентов среднего радиуса зоны Бриллюэна.

Результаты (2.12) и (2.14) наводят на мысль, что на $E(\mathbf{k})$ -диаграмме зонной модели следовало бы представить донорные уровни как дискретные состояния под минимумом зоны проводимости. Ширина уровня [определяемая на основании (2.14)] также может быть показана на диаграмме, как мера концентрированности волнового пакета (2.7) в \mathbf{k} -пространстве. Это показано на рис. 18 для рассматривавшегося до сих пор случая атома — донора в полупроводнике с изотропным параболическим минимумом зоны проводимости.

Мы использовали Si и Ge в качестве примеров определения порядка величины, которого следует ожидать для энергий связи и боровских радиусов, котя эти полупроводники и демонстрируют заметные отклонения от изотропной модели. Необходимые поправки можно легко найти, если заметить, что эти поправки касаются пред-

положений, сделанных в контексте приближения эффективной массы. В Si и Ge вместо изотропного параболического минимума находим ряд эквивалентных минимумов, центрированных вокруг k-векторов звезды в зоне Бриллюэна. Энергетические поверхности вблизи

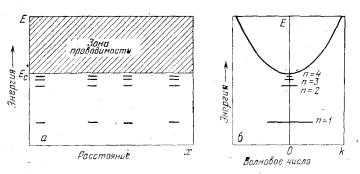


Рис. 18. Примесные уровни в зонной модели: a — на диаграмме энергия — пространственная координата локализованные примесные уровни лежат под делокализованными состояниями зоны проводимости; δ — на E — k-диаграмме локализованные примесные уровни лежат под минимумом зоны проводимости (предполагаемым здесь изотропным и нараболическим). Ширина примесных уровней дает меру протяженности состояния в k-пространстве, согласно (2.14).

этих минимумов являются эллипсоидами вращения, которые определяются двумя эффективными массами:

$$E = E_C + \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{k_i^2}{m_l} + \frac{k_j^2 + k_k^2}{m_t} \right). \tag{2.15}$$

Здесь m_t — продольная, а m_t — поперечная массы (обратная кривизна параллельно и перпендикулярно большой оси этих эллипсоидов). k_i , k_j , k_k — компоненты k в подходящим образом ориентированной системе декартовых координат с центром на соответственном k-векторе данного минимума k_c . Мы трактуем эту аналогию, составляя уравнение эффективной массы (2.11) для каждого экстремума и записывая оператор кинетической энергии в виде

$$-\frac{\hbar^2}{2m_l}\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} - \frac{\hbar^2}{2m_t}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_h^2}\right). \tag{2.16}$$

Вследствие эллиптической формы энергетических поверхностей появляется выделенное направление. Собственные значения уравнения Шредингера (2.11), которые были вырожденными в изотропном случае, тогда расщепляются. Расщепившиеся уровни классифицируются дополнительным квантовым числом т, которое соответствует магнитному квантовому числу в случае свободного атома. Появляются, следовательно, отклонения от кулоновского спектра.

На рис. 19 сопоставляются результаты улучшенной в таком направлении теории с донорными спектрами в Si. Можно видеть почти количественное согласие между теоретическими предсказаниями и экспериментом для возбужденных состояний. Для основного состояния согласие не такое хорошее. Здесь приближение (2.3) для потен-

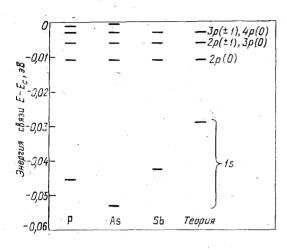


Рис. 19. Донорные уровни в кремнии. Экспериментальные значения для примесей Р. Аз и Sb. Энергии возбужденных состояний ($l=1,\ m=-1,\ 0,\ +1$) хорошо согласуются друг с другом и с теоретическими предсказаниями. Использованное в этом параграфе приближение оказывается несостоятельным для основного состояния. (По Кону [101.5].)

циала U(r) неадекватно. Очевидно, что расхождение возникает вследствие нарушения справедливости этого приближения, поскольку энергии возбужденных состояний практически не зависят от природы донора, тогда как энергия основного состояния различна для P, As u Sb.

До сих пор мы ограничивали свое внимание мелкими донорами. Соответствующее уравнение эффективной массы (2.11) может быть сформулировано для мелких акцепторов (замена электронов в зоне проводимости дырками в валентной зоне). Тогда $F(\mathbf{r})$ — огибающая функция волнового пакета, построенного из состояний валентной зоны. Кулоновский спектр (2.12) состоит из серии энергетических уровней, которые лежат над валентной зоной.

Здесь также следует внести поправки в простую теорию, когда — как во всех кубических полупроводниках — несколько валентных вон вырождены на их верхнем крае. Это приводит к новой проблеме. Во многих полупроводниках неэквивалентные экстремумы зоны расположены близко по энергии. В кубических полупроводниках, например, под максимумом валентной зоны расположен максимум дополнительной подзоны также при $\mathbf{k} = 0$. В GaAs только на малом энергетическом интервале под самым нижним минимумом зоны проводимости при $\mathbf{k} = 0$ присутствует ряд эквивалентных минимумов, расположенных вдоль оси Δ . Около этих экстремумов могут также иметь место энергетические уровни дефектов. Поскольку такие со-

стояния лежат в пределах валентной зоны или зоны проводимости, они вырождены с делокализованными блоховскими состояниями. Поэтому электрон остается связанным только короткое время. Или иначе: время жизни в таких резонансных состояниях конечно. С этим связано уширение энергетических уровней таких состояний. Рис. 20 демонстрирует примеры. На нем также показан дискретный

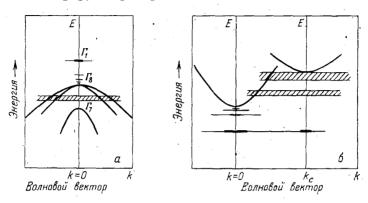


Рис. 20. Примесные уровни в запрещенной зоне и резонансы в зонах: a — для вырожденной валентной зоны и b — для двух энергетически близких зон проводимости с минимумами в разных точках зоны Бриллюэна. Резонансы в зонах нестабильны. Это показано посредством «уширения времени жизни» уровней. (По Бассани [113в].)

уровень, в который коллективно вносят вклад состояния различных экстремумов. Относительно дополнительных подробностей см. работу Бассани и др. [111 с. 37, 113b, с]. Отсылаем также читателя к этой работе и к статье Кона [101.5] по поводу дополнительной информации по теории мелких примесных уровней.

Дефекты с большими энергиями связи электронов приводят к уровням, которые лежат глубже в запрещенной энергетической зоне. Электроны в таких центрах сильно локализованы. Приближение эффективной массы является невозможным. Для построения волнового пакета необходимы состояния полностью из всей зоны Бриллюэна и из нескольких зон. Подобные дефекты называются глубокими дефектами (см. Квейссер [103.XI] и Пантелидес [103.XV]).

Существует дополнительная трудность создания теории глубоких примесей. Примесные атомы — в узлах кристаллической решетки или в междоузлиях — не встраиваются хорошо в первичную решетку. При их внедрении возникает смещение положений равновесия соседних атомов. Следовательно, $U(\mathbf{r})$ состоит из вкладов не только самого примесного атома, но также окружающих его атомов решетки.

Ограничимся примером внедрения атомов азота в решетку алмаза. Атомы азота внедрены путем замещения. Образующаяся при этом конфигурация решетки нестабидьна. Четыре соседних иона решетки смещены тригональным образом. Новое положение равновесия обладает более низкой полной энергией (эффект Яна — Тел-

лера, ср. следующий параграф).

Результаты модельных расчетов показаны на рис. 21 и 22. Энергетические уровни «молекулы» из 35 С-атомов были найдены численно. На рис. 21 показано относительное расположение атомов

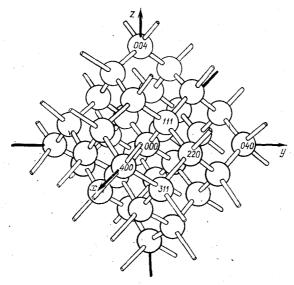
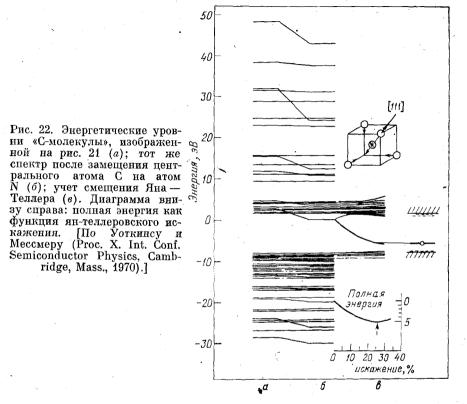


Рис. 21. «Молекула», составленная из 35 атомов углерода, как модельная решетка для приближенного вычисления энергетических уровней глубоких примесей

в молекулярном кластере. Соответствующая «зонная структура» представлена на рис. 22, а. Она вполне хорошо согласуется с известными данными по ширине валентной зоны, зоны проводимости и вапрещенной зоны для алмаза. Этот кластер можно рассматривать как приближение для кристалла алмаза. На рис. 22, б показана схема энергетических уровней для того же кластера, но в котором центральный атом замещен атомом азота. От зоны проводимости отщепляется энергетический уровень (с локализованной волновой функцией). Рис. 22, в иллюстрирует, каким образом энергия этого уровня зависит от тригонального искажения окрестности примесного атома. Полная энергия имеет максимум при искажении около 26%. При этом энергетический уровень дефекта лежит при E=2,2 эВ над валентной зоной. Экспериментальное значение составляет 1,5 эВ. Отсюда видна необходимость учета искажения решетки в окрестности глубокого дефекта для того, чтобы получить разумное значение энергии связи. Появление дополнительных мелких уровней непосредственно под зоной проводимости и над валентной зоной связано с ян-теллеровским сдвигом глубоких уровней.

Этот пример обнажает трудности, с которыми сталкивается теория глубоких дефектов. Потенциал в одноэлектронном уравнении



(2.2) не может более рассматриваться как возмущение. Соотношения упрощаются только в другом предельном случае, в котором потенциал $U(\mathbf{r})$ не является малым возмущением периодического потенциала, но вместо него малым возмущением потенциала дефекта является $V(\mathbf{r})$. Этот случай мы теперь и рассмотрим.

§ 15. Теория внутрикристаллического поля

В последнем параграфе был поставлен вопрос о влиянии, которое будет оказывать потенциал изолированного дефекта на одноэлектронные состояния зонной модели. При этом $U(\mathbf{r})$ был лишь малым возмущением в гамильтониане в (2.2). Теперь мы хотим задаться обратным вопросом: в какой степени влияет на схему энергетиче-

ских уровней свободного атома его внедрение в решетку заданной симметрии?

Гамильтониан свободного атома инвариантен по отношению ко всем вращениям и отражениям в пространстве, которые оставляют неизменным положение атомного ядра. Группа оператора Гамильтона представляет собой (бесконечную) трехмерную группу вращений. Вырождения энергетических уровней свободного атома определяются неприводимыми представлениями этой группы. Если атом помещен в узел кристаллической решетки, точечная группа решетки определяет вырождения, индуцированные симметрией энергетических уровней атома. Наиболее важным эффектом, который приходится рассматривать, является, таким образом, расщепление атомных термов во внутрикристаллическом поле.

Теория внутрикристаллического поля (называемая также в момекулярной физике теорией поля лигандов) имеет дело с исследованием влияния электростатического поля симметрично расположенных соседних атомов на отдельный атом решетки (дефект замещения или атом первичной решетки). Всеми другими взаимодействиями с соседними атомами пренебрегают. Таким образом, этой теорией мы охватываем не обсуждавшиеся в предыдущем параграфе валентные электроны, а электроны в глубоко лежащих частично заполненных оболочках. Примером являются ионы переходных металлов с недостроенными f-оболочками.

Уравнение (2.2) не является адекватным в качестве исходного. Мы не интересуемся движением отдельного электрона в поле иона и его окружения. Напротив, следует рассмотреть все электроны атома, по крайней мере — электроны в недостроенных оболочках. С этой целью прежде всего выписываем точно все описывающие взаимодействия члены гамильтониана. Ибо, даже если внутрикристаллическое поле рассматривается лишь в качестве малого возмущения, для облегчения выбора адекватного подхода к решению уравнения Щредингера необходимо прежде всего оценить порядок величины вкладов отдельных членов гамильтониана.

Полный оператор Гамильтона имеет вид

$$H = H_{\text{kin}} + H_{\text{el-nucl}} + H_{\text{el-el}} + H_{\text{so}} + H_{\text{CF}} + H_{\text{M}} + H_{\text{ex}},$$
 (2.17)

где

 $H_{ exttt{kin}}$ — кинетическая энергия всех электронов рассматриваемого атома: $\sum p_i^2/2m$,

 $H_{\rm el-nucl}$ — взаимодействие всех электронов с ядрами: — $\sum_{i} Z_{k}e^{2}/r_{i}$, $H_{\rm el-nucl}$ — межалектронное взаимодействие в этомо: $\frac{1}{r_{i}}e^{2}\sum_{i}^{r_{i}}/r_{i}$,

 $H_{\rm el-el}$ — межэлектронное взаимодействие в атоме: $\frac{1}{2} \ e^2 \sum_{ij} \ 1/r_{ij},$ $H_{\rm so}$ — спин-орбитальное взаимодействие: $\sum_{i \neq i} r_{ij} {f l}_i {f s}_j,$

 $H_{\rm GF}$ — влияние внутрикристаллического поля.

 $H_{
m m}$ — магнитное взаимодействие между электронами и ядрами, $H_{
m ex}$ — взаимодействие с внешними (электрическими или магнит-

ными) полями.

 $H_{\rm M}$ й $H_{\rm ex}$ в дальнейшем здесь не рассматриваются. $H_{\rm M}$ кроме специальных случаев, меньше других вкладов. $H_{\rm kin}$ и $H_{\rm el-nucl}$ представляют главные вклады. Объединяем их в нулевом приближении в оператор $H_{\rm o}$. $H_{\rm el-el}$, $H_{\rm SO}$ и $H_{\rm CF}$ являются возмущениями по отношению к $H_{\rm o}$. Приближение, которое напрашивается само собой, заключается в том, чтобы учесть сначала вместе с $H_{\rm o}$ только один из этих трех операторов, затем использовать технику теории возмущений для дальнейшего обобщения решений путем учета вклада второго оператора и т. д.

Предполагаем для свободного атома, что расщепление уровней, вырожденных в нулевом приближении, за счет межэлектронного взаимодействия больше, чем за счет спин-орбитального взаимодействия. Для атома, встроенного в решетку, можно тогда различать

три случая:

1) Сильные внутрикристаллические поля: $H_{\rm GF} > H_{\rm el-el} > H_{\rm SO}$.

2) Умеренные внутрикристаллические поля: $H_{\rm el-el} > H_{\rm CF} > H_{\rm SO}$. 3) Слабые внутрикристаллические поля: $H_{\rm el-el} > H_{\rm SO} > H_{\rm CF}$.

Эти три случая определяют стадию, на которой следует рассматривать в расчете по теории возмущений внутрикристаллическое поле.

Внедрение примесного атома в первичную решетку нарушает также симметрию окружения. Внутрикристаллическое поле, следовательно, не обязано быть идентичным с полем, которое «видит» атом решетки. Если искажение решетки симметрично, т. е. если замещение меняет только расстояние до ближайших соседей, то расщепление внутрикристаллическим полем продолжает определяться точечной группой первичной решетки. Асимметричные искажения решетки изменяют симметрию в окрестности рассматриваемого атома. Такие искажения часто следует принимать во внимание. Причину можно увидеть из следующего: фиксируем сначала положения равновесия соседних атомов и замещаем атом решетки примесным атомом. Энергетические уровни атома расщенляются во внутрикристаллическом поле. Затем делаем возможным смещение соседних атомов при сохранении симметрии решетки. Это проявляется в смещении энергетических уровней, но не в дополнительном расщеплении. Если понижение энергии основного состояния ассоциируется со смещениями, симметричное искажение решетки будет приводить к новому равновесному состоянию. В качестве дальнейшего шага допускаем смещения, которые понижают симметрию в окрестности инородного атома. Если основное состояние невырождено, то такие смещения будут связаны с увеличением энергии. Если оно вырождено, то понижение симметрии будет приводить к расщеплению основного состояния. При слабом расщеплении центр тяжести этих энергетических уровней остается неизменным. Один из отщепившихся уровней должен, следовательно, вести к более низкой энергии основного состояния. Это — частный случай общей теоремы Яна — Теллера, согласно которой всякая структура атомов с вырожденным основным состоянием системы электронов нестабильна, за исключением чисто спинового вырождения или линейной структуры атомов. С примером этого мы познакомились в предыдущем параграфе. Относительно общего представления об эффекте Яна — Теллера см. Штурге [101.20].

В качестве примера теории внутрикристаллического поля рассмотрим атом, имеющий два d-электрона вне замкнутых оболочек, в первичной решетке кубической симметрии (O_h) . Пренебрегаем спин-орбитальным взаимодействием и ограничиваемся, вследствие этого, двумя случаями *). Обсуждаем результаты, пользуясь рис. 23. Система обозначений, использованная там для идентификации энергетических уровней, следующая: A_1 и A_2 суть одномерные представления, E — двумерное, а T_1 и T_2 — трехмерные представления. Кратность 2S+1 приведена сверху слева. Индекс g относится к положительной четности.

слабого внутрикристаллического Начинаем со случая Тогда, в качестве первого шага, мы должны рассмотреть расщепление двукратно заполненного *d*-уровня в свободном атоме. Расщепление возникающих уровней во внутрикристаллическом поле учитывается впоследствии. В данном атоме каждый д-электрон имеет десять состояний с квантовыми числами $l=2, m=-2, -1, 0, 1, 2, s=\pm 1/2$. Электроны, подчиняясь принципу Лаули, могут занимать 45 различных состояний. Эти состояния классифицируются по их полному орбитальному угловому моменту L и полному спину S. Имеется одно 1 \hat{S} -состояние с L=S=0, девять ^{3}P -состояний с L=S=1, пять ^{1}D -состояний с L=2, S=0, двадцать одно ^{3}F -состояние с L=3, S=1 и девять ${}^{1}G$ -состояний с L=4, S=0. d^{2} -терм (рис. 23 слева) расщепляется на пять уровней, классифицируемых по различным значениям L. Имеющее место дальнейшее расщепление обусловлено внутрикристаллическим полем. В то время как ¹S- и ³P-термы остаются синглетными, 1Д-терм расщепляется на два, 37-терм на три, а 'G-терм — на четыре энергетических уровня. На рис. 23 (слева) показано расщепление, рассчитанное отдельно для обоих действий. Рассмотрение так называемого взаимодействия уровней улучшает результаты: энергетические уровни с идентичными свойствами симметрии (здесь — два ${}^{1}A_{1g}$ -терма, два ${}^{1}E_{g}$ -терма и два ${}^{3}T_{1g}$ и ${}^{1}T_{2g}$ -терма) «отталкивают друг друга». Это создает значительное смещение энергетических уровней.

Мы не хотим детально рассматривать случай сильного внутрикристаллического поля. На рис. 23 (справа) показаны отдельные этапы приближения, которые приводят окончательно к тому же самому результату.

^{*)} Автор имеет в виду два остающихся при таком пренебрежении случая вместо упомянутых выше трех. (Примеч. nep.)

Энергетические уровни на рис. 23 и этапы приближений, которые к ним приводят, вычислены с тремя заданными параметрами: расщеплением Δ между $(t_{2g})^2$ - и $(e_g)^4(t_{2g})^4$ -термами и двумя «парамет-

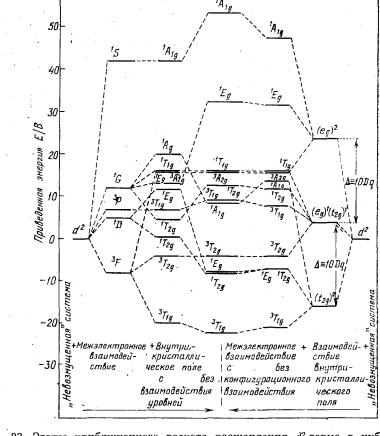


Рис. 23. Этапы приближенного расчета расщепления d^2 -терма в кубической решетке согласно теории внутрикристаллического поля. По оси ординат — энергия. По оси абсцисс: слева — исходя из приближения слабого внутрикристаллического поля, справа — исходя из приближения сильного внутрикристаллического поля. [По Шлаферу и Глайману (Einführung in die Liganderfeldtheorie, Akademishe Verlagsanstalt, Frankfurt, 1967).]

рами Рака́» В и С, которые описывают расстояния между S-,P-,... термами в свободном атоме. Количественное обсуждение этого примера находим в книге, цитируемой в подписи под рис. 23.

Мы ограничились здесь качественным объяснением расщепления атомных уровней в кристалле, используя соображения симметрии.

Основы теории внутрикристаллического поля представлены во многочисленных книгах и обзорных статьях. Отсылаем читателя в особенности к статьям Бассани в [113b], Херцфельда и Мейджера в [104.12] и Мак Клура в [101.9]. Статья Мак Клура уделяет особое внимание оптическим спектрам отдельных ионов в кристаллах.

§ 16. Локализованные колебания решетки

Подобно электронным состояниям зонной модели, состояния в колебательном спектре решетки модифицируются изолированными дефектами. Из § 14 могут быть заимствованы наиболее важные результаты: незначительное влияние дефектов на состояния в ветвях фононного спектра; появление локализованных состояний между акустическими и оптическими ветвями и над оптическими ветвями и возможность резонансных состояний внутри ветвей.

Рассматриваем прежде всего возникновение локализованных состояний на простом примере линейной бесконечной цепочки идентичных шариков (с массой M) на одинаковом расстоянии a, связанных пружинами с жесткостью f (ср. ч. I, рис. 43, a). Тем самым мы состыковываемся с обсуждением в ч. I, § 30. Для невозмущенной цепочки из (ч. I.30.48) находим для частотного спектра:

$$\omega(q) = 2\sqrt{\frac{f}{M}} \left| \sin \frac{qa}{2} \right| = \omega_0 \left| \sin \frac{qa}{2} \right|. \tag{2.18}$$

Здесь введена верхняя граничная частота $\omega_0 = 2\sqrt{f/M}$.

Предполагаем теперь, что шарик с номером n=0 имеет слегка отличную от M массу $M_0=M(1-\varepsilon)$. (ε может быть как положительным, так и отрицательным.) Имеем тогда, вместо (ч. I.30.15), уравнения движения:

$$M_0 s_0 = f(s_1 + s_{-1} - 2s_0),$$

 $M s_n = f(s_{n+1} + s_{n-1} - 2s_n), \qquad n \neq 0.$ (2.19)

Используя временную зависимость $s_n \propto \exp(-i\omega t)$, можно привести их к виду

$$s_{1} + s_{-1} + \left[\frac{4\omega^{2}}{\omega_{0}^{2}} (1 - \varepsilon) - 2\right] s_{0} = 0,$$

$$s_{n+1} + s_{n-1} + \left(\frac{4\omega^{2}}{\omega_{0}^{2}} - 2\right) s_{n} = 0, \qquad n \neq 0.$$
(2.20)

Для зависимости смещений от n выбираем выражение

$$s_n = A\lambda^n + B\lambda^{-n}. (2.21)$$

Подстановка этого выражения в (2.20) дает следующее секулярное уравнение для λ :

$$\lambda^2 + 1 + \left(\frac{4\omega^2}{\omega_0^2} - 2\right)\lambda = 0. \tag{2.22}$$

Для неискаженной решетки возможны лишь решения с $\omega < \omega_0$. Тогда λ становится комплексным. Если записать λ в виде $\exp(i\alpha)$, находим, что решения уравнения движения представляют собой плоские волны с частотами ω , связанными посредством (2.18) с $\alpha = qa$.

Для возмущенной цепочки ограничиваемся также сначала областью $\omega < \omega_0$. Всегда можно построить общее решение из двух стоячих волн: одной симметричной $(s_n = s_{-n})$, а другой антисимметричной $(s_n = -s_{-n})$. Во втором случае возмущающий атом при n = 0 покоится. Эта часть не изменяется возмущением. Рассматриваем, следовательно, решения с $s_n = s_{-n}$. Для них можно записать

$$s_n = A \exp(iqa|n|) + B \exp(-iqa|n|). \tag{2.23}$$

Первое из уравнений (2.20) принимает тогда вид

$$\frac{A \exp(iqa) + B \exp(-iqa)}{A + B} + \left[\frac{2\omega^2}{\omega_0^2} (1 - \varepsilon) - 1 \right] = 0.$$
 (2.24)

Легко можно показать, что при $\varepsilon = 0$ (невозмущенная цепочка) A = B. Для возмущенной цепочки полагаем

$$A = \frac{C}{2} \exp\left(-i\delta\right), \quad B = \frac{C}{2} \exp\left(i\delta\right). \tag{2.25}$$

Из (2.23) и (2.24) получаем следующие уравнения:

$$s_n = C \cos(|n| qa - \delta)$$
 in $tg \delta = \varepsilon tg \frac{qa}{2}$. (2.26)

Это означает лишь незначительное изменение по сравнению с решениями для невозмущенной цепочки.

Важнее то, что теперь возможны решения для $\omega > \omega_0$. Тогда λ действительно и отрицательно! Одно из двух действительных решений (2.22) меньше единицы, другое (обратная величина) больше единицы. Оба дают одинаковый результат при перестановке A и B. Можно, следовательно, ограничиться одним решением и выбрать в качестве него (отрицательное) λ с $|\lambda| < 1$.

Теперь необходимо проводить различие между двумя случаями n>0 и n<0 в (2.21). В каждом из этих случаев один из двух членов расходится при $|n|\to\infty$. Соответствующая амплитуда должна тогда обращаться в нуль. Полагаем

$$s_n = A\lambda^n$$
 для $n > 0$, $s_n = B\lambda^{-n}$ для $n < 0$ ($|\lambda| < 1$). (2.27)

Если исключить смещение s_0 из двух уравнений (2.20) с n=1 и n=-1, остается соотношение между смещениями s_2 , s_4 , s_{-1} , s_{-2} . Если использовать в этом соотношении выражения (2.27), то найдем, что амилитуды A и B в (2.27) должны быть равны. Если затем подставить (2.27) в первое из уравнений (2.20), то получим

$$2\lambda + \frac{4\omega^2}{\omega_0^2} (1 - \varepsilon) - 2 = 0. \tag{2.28}$$

Это есть соотношение между λ , ω и ϵ . Частота ω может быть исключена с помощью (2.22). Тогда

$$(\lambda - 1) \left[2 - \frac{\lambda - 1}{\lambda} (1 - \varepsilon) \right] = 0, \tag{2.29}$$

или, поскольку $\lambda \neq 1$,

$$\lambda = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 1}.\tag{2.30}$$

Подстановка этого решения в (2.27) и (2.22) дает

$$s_n = s_0 (-1)^n \left(\frac{1-\epsilon}{1+\epsilon}\right)^{|n|} \quad \text{if} \quad \omega^2 = \frac{\omega_0^2}{1-\epsilon}.$$
 (2.31)

Это решение описывает колебание, в котором соседние шарики колеблются в противоположных направлениях (рис. 24). Смещения убывают с увеличением |n|. Колебание является локализованным!

Здесь следует обратить внимание на наше предположение, что λ отрицательно и $|\lambda| < 1$. Согласно (2.30) это означает, что решение существует в области $\omega > \omega_0$, только если є положительно и меньше единицы. Локализованные колебательные состояния возможны только тогда, когда масса M_0 возмущающего атома меньше массы M атома решетки.

Хотя этот одномерный пример и не применим во всех отношениях к трехмерному случаю, он показывает наиболее важные свойства локализованных колебаний решетки. Самый верхний уровень $\omega = \omega_0$ невозмущенного спектра расщепляется возмущением и сдвигается с увеличением $\varepsilon = (M-M_0)/M$ в сторону более высоких частот; колебание, которое в невозмущенном спектре является делокализованной плоской волной, становится локализованным.

Тот же самый результат можно получить другим путем, который легко можно обобщить применительно к трехмерному случаю. Предполагая $s_n \sim \exp(-i\omega t)$, записываем (2.19) в виде

$$-\omega^2 M s_n - f(s_{n+1} + s_{n-1} - 2s_n) = -M \varepsilon \omega^2 s_0 \delta_{n0} \equiv F_n. \tag{2.32}$$

Это уравнение может быть прочитано как уравнение движения для

невозмущенной цепочки при наличии внешней силы $F_n = -M \varepsilon \omega^2 s_0 \delta_{n0}$, действующей на n-ый шарик. С помощью фурье-преобразования

$$s_n = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{q} s(q) \exp(-iqan), \quad F_n = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{q} F(q) \exp(-iqan) \quad (2.33)$$

(N-число шариков в цепочке, периодические граничные условия) получаем уравнение

$$-\omega^{2}Ms(q) + \left(4f\sin^{2}\frac{qa}{2}\right)s(q) = F(q). \tag{2.34}$$

Следовательно,

$$s(q) = \frac{F(q)/M}{\omega_q^2 - \omega^2}, \quad \omega_q^2 = \frac{4f}{M} \sin^2 \frac{qa}{2}.$$
 (2.35)

Домножение на $N^{-1/2}\exp\left(-iqam\right)$ и суммирование по q дает

$$s_m = \frac{1}{MN} \sum_{qn} \frac{F_n \exp [iqa (n-m)]}{\omega_q^2 - \omega^2}.$$
 (2.36)

При подстановке сюда F_n из (2.32) для m=0 следует, что

$$\frac{\omega^2}{N} \sum_{q} \frac{1}{\omega^2 - \omega_q^2} = \frac{1}{\varepsilon}.$$
 (2.37)

Это уравнение имеет такую же структуру, как и уравнение (ч. II.82.7). Оно может быть решено графически. Это сделано на рис. 25. Снова видим тот же самый результат, что и полученный выше: для $\omega < \omega_0$ находим лишь слабое смещение по сравнению со случаем $\varepsilon = 0$; для $\omega > \omega_0$ отщепляется решение, если $M_0 < M$.

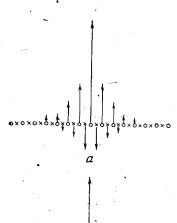
Уравнение (2.37) можно распространить на трехмерный случай. Для кубической решетки следует лишь заменить скалярную величину k вектором k, распространить суммирование на все ветви фо-

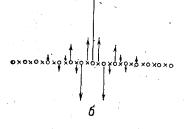
нонного спектра и поделить на число ветвей.

Рассматриваемый до сих пор одномерный пример ограничен цепочкой идентичных шариков. Тогда возникает только акустическая ветвь, охватывающая диапазон частот от нуля до граничной частоты ω_0 . Можно, таким образом, видеть, что только дефекты с положительным є (меньшая масса M_0) порождают локализованные колебания решетки. Как наглядно показано на рис. 17, дискретный уровень отщепляется от дна или вершины зоны в зависимости от того, больше или меньше потенциал (масса) дефекта потенциала решетки (больше или меньше массы M). Поскольку здесь акустическая ветвь начинается уже при нулевой частоте, локализованное колебание может отщепиться только «вверх». Это обусловливается дефектами с $M_0 < M$.

Согласно этим соображениям в решетках с базисом, которые имеют в своем колебательном спектре как акустические, так и оп-

тические ветви, локализованные колебания должны иметь место не только под верхней частотой, но также в энергетической щели между акустическими и оптическими ветвями (щелевые моды, gap modes). Одномерная модель с двухатомным базисом (ч. I, рис. 43, 6, 44) уже демонстрирует это. Мы снова не будем выполнять вычисления. Согласно рис. 24 результат заключается в следующем: если масса M_0 меньше массы замещенного атома (M_1 или M_2 , $M_1 > M_2$), уровни локализованных колебаний появляются над оптической ветвью. При определенных условиях локализованный уровень может отщепляться также и от акустической ветви. Отщепляющийся от оптической ветви уровень является самым верхним оптическим





уровнем, соответствующим q = 0. В нем все M_1 -атомы колеблются в фазе по M_{\circ} -атомам. Соответколебание локализованное ствующее (рис. 24, a). это свойство сохраняет Щелевые моды отщепляются от колебаний с $q=\pm\pi/a$, когда $M_1>M_0>$ $> M_2$. Согласно результатам ч. I, § 30 в этом случае эквивалентные атомы соседних ячеек колеблются в противофазе. Это опять отражается в поколебаний ведении локализованных (рис. 24, б).

Рис. 24, в иллюстрирует резонансное колебание в акустической ветви. Это — аналог резонансных состояний дефектов в энергетических зонах, обсуждавшихся в § 14. Сильное смещение дефекта связано здесь с малым смещением большого числа соседних атомов (длинноволновые акустические колебания).

Локализованные колебания решетки часто активны в инфракрасном диапазоне и могут, следовательно, быть обнаружены в спектре поглощения кристалла. Для оптического перехода спра-

Рис. 24. Локализованные колебания решетки: a — при одинаковых атомах в ценочке — локализованные колебания над граничной частотой ω_0 , для ценочки с базисом — локализованные колебания над оптической ветвыю; b — локализованные колебания между акустической и оптической ветвями [щелевые моды (gap modes)]; b — резонанс в акустической ветви. (По Сиверсу [124].)

ведлив закон сохранения энергии. Сохранение волнового вектора, вследствие искаженной периодичности решетки, не является необ-ходимым. В спектре имеются дискретные уровни. Изотопические дефекты являются примерами случаев, к которым может быть применена указанная выше модель (обобщенная на три измерения), — они являют собой атомы решетки, которые отличаются от других

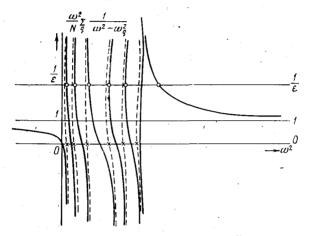


Рис. 25. Графическое решение (2.37). (По Прайсу [133.11].)

атомов решетки только своей массой, а не химической природой. В случае примесных атомов, наряду с изменением массы, присутствует по крайней мере изменение жесткостей f их связей с соседними атомами первичной решетки.

Линии поглощения локализованных колебаний важны для анализа присутствующих в кристалле дефектов и их комплексов. В качестве примера рассматриваем атомы Si как дефекты в GaAs. Четырехвалентный Si-атом может занимать в кристаллической решетке как место (трехвалентного) Ga, так и место (пятивалентного) As. Наряду с Si_{Ga} и Si_{As}, возможны также пары дефектов в соседних узлах решетки ($\mathrm{Si}_{\mathrm{Ga}}-\mathrm{Si}_{\mathrm{As}}$). Дефекты $\mathrm{Si}_{\mathrm{Ga}}$ и $\mathrm{Si}_{\mathrm{As}}$ действуют как доноры и акценторы и, следовательно, поставляют в решетку свободные носители заряда. Для того чтобы представляющие интерес линии поглощения не были замазаны одновременным поглощением на свободных носителях, электрически активные дефекты Si должны быть скомпенсированы введением других дефектов. В примере на рис. 26 желаемый эффект достигнут с помощью диффузии ⁷Li или электронной бомбардировки. Спектр, соответственно, демонстрирует многочисленные дискретные линии, которые могут быть сопоставлены агломератам возможных дефектов решетки.

Наряду с обсуждавшимися здесь локализованными фононами, возможны и другие локализованные элементарные возбуждения

(локализованные магноны, плазмоны, экситоны). Отсылаем читателя в особенности к материалам конференции [124]. Относительно дополнительной информации по локализованным фононам см. статьи

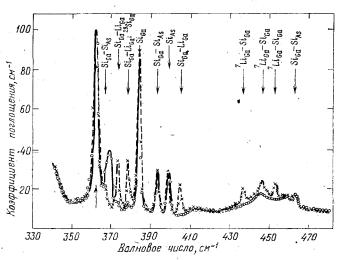


Рис. 26. Спектр поглощения GaAs легированного Si при низкой температуре: сплошная линия— компенсация примесей Si с помощью Li, штриховая— компенсация путем введения дефектов решетки с помощью электронной бомбардировки. (По Спитцеру [103.XI].)

Марадудина в [101.18/19, 102.3], Спитцера в [103.XI] и Прайса в [133.П]. Кроме того, много статей есть в [117, 121]. Локализованные экситоны мы будем рассматривать в § 23.

§ 17. Статистика дефектов, кинетика реакций

Если описывать дефекты посредством энергетических уровней в зонной модели как на рис. 18, следует включить эти уровни в статистику равновесного состояния. Согласно ч. I, § 6 и ч. I, § 22 концентрация электронов в энергетическом интервале dE около энергии E дается распределением Ферми (ч. I.6.10) и плотностью состояний (ч. I.22.4.). Оба равенства были выведены только для электронов в энергетической зоне $E_n(\mathbf{k})$.

Энергетические уровни дефектов появляются в запрещенной энергетической зоне между валентной зоной и зоной проводимости полупроводника. Если концентрация дефектов некоего сорта есть $n_{\rm d}$, а энергия терма дефектов есть $E_{\rm d}$, вклад дефектов в плотность состояний составляет

$$g_{\rm d}(E) dE = n_{\rm d} \delta(E - E_{\rm d}) dE, \qquad (2.38)$$

Распределение Ферми (ч. І.6.10) нуждается в небольшой коррек-

ции на дефекты. Если, например, рассматривается мелкая примесь с водородоподобным спектром, то наиболее удаленный электрон такого дефекта может быть внедрен двумя различными способами, согласно двум возможным направлениям его спина. Заполненное состояние дефекта является, таким образом, вырожденным, а незаполненное — невырожденным. Наоборот, спин электрона, связанного в дефекте, может быть определен по второму электрону в эквивалентном состоянии в дефекте. Следовательно, заполненное состояние невырождено, а незаполненное состояние вырождено.

Если g_b и g_{tr} — степени вырождения заполненного (связанного) и свободного состояний, соответственно вместо (ч. I.6.10) для вероятности заполнения находим, обозначив $g = g_b/g_{tr}$,

$$f(E) = \{1 + g \exp[(E(\mathbf{k}) - \mu)/k_{\rm B}T]\}^{-1}.$$
 (2.39)

Итак, получаем для концентрации свободных носителей заряда и носителей, порождаемых донорами и акцепторами, в легированном полупроводнике следующее.

а) Концентрация электронов в зоне проводимости и концентрация дырок в валентной зоне

$$n = \int_{E_C}^{\infty} \frac{g(E) dE}{1 + \exp\left(\frac{E - \mu}{k_B T}\right)},$$

$$p = \int_{-\infty}^{E_V} \left[1 - \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - \mu}{k_B T}\right)}\right] g(E) dE = \int_{-\infty}^{E_V} \frac{g(E) dE}{1 + \exp\left(\frac{\mu - E}{k_B T}\right)},$$
(2.40)

где g(E) дается выражением (ч. 1.22.4).

6) Концентрация заполненных (нейтральных) и незаполненных (положительно заряженных) доноров

$$n_{\rm DX} = n_{\rm D} \left[1 + g \exp \frac{E_{\rm D} - \mu}{k_{\rm B}T} \right]^{-1}, \quad n_{\rm D+} = n_{\rm D} \left[1 + \frac{1}{g} \exp \frac{\mu - E_{\rm D}}{k_{\rm B}T} \right]^{-1}.$$
 (2.41)

в) Концентрация нейтральных и отрицательно заряженных акценторов

$$n_{\rm AX} = n_{\rm A} \left[1 + g \exp \frac{\mu - E_{\rm A}}{k_{\rm B}T} \right]^{-1}, \quad n_{\rm A-} = n_{\rm A} \left[1 + \frac{1}{g} \exp \frac{E_{\rm A} - \mu}{k_{\rm B}T} \right]^{-1}.$$
 (2.42)

Все эти концентрации содержат в себе в качестве свободного параметра химический потенциал электронов μ . В нейтральных полу-

проводниках он определяется из требования равенства в среднем в каждом элементе объема суммарного числа электронов и отрицательно заряженных дефектов и суммарного числа дырок и положительно заряженных дефектов (условие нейтральности)

$$n + n_{A^-} = p + n_{D^+}. (2.43)$$

В (2.40) ÷ (2.42) мы уже перешли от описания распределения электронов по всем возможным энергетическим состояниям к описанию, в котором мы объединили группы электронов и группы незаполненных состояний в «коллективы». Теперь, следовательно, нас интересует полное число электронов в зоне проводимости, дырок в валентной зоне, электронов в донорах и т. д. Концентрация частиц в таких коллективах может быть определена при заданной зонной структуре (плотности состояний), температуре и концентрации дефектов.

Все это предполагает, что энергетические состояния, доступные электрону, известны и что их концентрация и энергия не зависят от распределения электронов. Это не так, когда мы включаем в рассмотрение неупорядоченность решетки (вакансии и дефекты внедрения), которая сама подчинена условиям равновесия. При данной температуре не только электроны распределены по данным зонам и энергетическим уровням дефектов согласно статистике Ферми, но и полная концентрация вакансий и дефектов внедрения сама является функцией температуры. Концентрация примесных атомов также может быть функцией температуры, например, когда твердое тело находится в контакте с газообразной фазой, содержащей способные легко диффундировать атомы.

Чтобы охватить подобные проблемы, мы переходим к другому методу описания (кинетика реакций): Для выполнения этого мы должны переформулировать понятие «коллектив». Фактически мы уже отступили формально в (2.41) от модели коллективов зонных состояний, между которыми электроны могут переходить. Вместо электронов в валентной зоне мы ввели дырки в валентной (описывая их все еще посредством химического потенциала электронов). Тенерь пройдем на шаг дальше. Вместо объединения различных групп электронов в коллективы, объединяем в коллективы все частицы в твердом теле, которые способны «реагировать» друг с другом. Наряду с электронами (в зоне проводимости) и дырками (в валентной зоне), рассматриваем заряженные и незаряженные дефекты также как обособленные коллективы. В этом описании, например, релаксация электрона из зоны проводимости на донорный уровень означает реакцию свободного электрона с положительзаряженным атомом — донором с образованием нейтрального атома — донора.

Вводим концентрацию n_p частиц p-го коллектива и соответствующий химический потенциал μ_p . Условия равновесия требуют

тогда, чтобы свободная энергия F имела экстремальное значение

$$\delta F = \sum_{p} \mu_p \delta n_p = 0. \tag{2.44}$$

Рассматриваем специальную «реакцию»

$$v_1 P + v_2 Q \rightleftharpoons (-v_3) R \qquad (v_1 P + v_2 Q + v_3 R \rightleftharpoons 0),$$
 (2.45)

где $|v_i|$ дает число частиц коллективов $P,\ Q$ или $R,\$ принимающих участие в реакции, с различием по знаку между исчезающими и образующимися в реакции частицами. Условие равновесия тогда таково:

$$v_1 \mu_P + v_2 \mu_Q' + v_3 \mu_R = 0. \tag{2.46}$$

В равновесном состоянии сумма химических потенциалов, умноженных на числа участвующих в реакции частиц, равна нулю. При представлении этого условия равновесия в явном виде обычно разделяют химические потенциалы на зависящую и не зависящую от концентрации части:

$$\mu_p = E_p + k_{\rm B} T \ln \frac{n_p}{n_p^0},\tag{2.47}$$

где n_p^0 — первоначально неизвестная стандартная концентрация. Такое разделение возможно, - конечно, только пока $n_p \ll n_p^0$, и ограничено, таким образом, как мы позднее увидим, невырожденными полупроводниками с не слишком высокой концентрацией дефектов.

В качестве E_p выбираются энергии, требуемые для перевода частицы из наиболее глубокого коллективного состояния в бесконечность и разложения там на ее независимые составные части. Разделение (2.47) дает при подстановке в обобщенное уравнение (2.46) $\left(\sum_{p} \mu_p v_p = 0\right)$

$$\prod_{p} \left(\frac{n_p}{n_p^0} \right)^{\nu_p} = \exp\left(-\frac{1}{k_{\rm B}T} \sum_{p} \nu_p E_p \right). \tag{2.48}$$

Это — закон действующих масс, который описывает равновесие между различными коллективами. Константа равновесия (за исключением множителя, образованного из n_p^0) является экспоненциальной функцией, показатель которой содержит энергию, размениваемую в реакции.

Рассмотрим два примера и сравним при этом результаты, следующие из зонной модели и из кинетики реакций. Ограничимся, согласно (2.47), малыми концентрациями электронов и дырок (невы-

рожденные полупроводники). Тогда равенства (2.40) упрощаются:

$$\begin{split} n &= n_0 \exp\left(\frac{\mu - E_{\mathrm{C}}}{k_{\mathrm{B}}T}\right), \quad p &= p_0 \exp\left(\frac{E_{\mathrm{V}} - \mu}{k_{\mathrm{B}}T}\right), \\ \frac{n_0}{p_0} &= 2\left(\frac{m_{n,p}k_{\mathrm{B}}T}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}. \end{split} \tag{2.49}$$

Если n или p превышают концентрации n_0 , p_0 , то электронный или дырочный газы становятся вырожденными.

1) Диссоциация донора: $D^+ + \Theta \rightleftharpoons D^{\times}$.

Закон действующих масс, с одной стороны, дает

$$\frac{nn_{\rm D^+}}{n_{\rm D^{\times}}} = \frac{n^0 n_{\rm D^+}^0}{n_{\rm D^{\times}}^0} \exp\left[-\left(E_{-} + E_{\rm D^+} - E_{\rm D^{\times}}\right)/k_{\rm B}T\right]. \tag{2.50}$$

С другой стороны, из (2.49) и (2.41) с помощью использования условия нейтральности $n=n_{\rm D^+}$ и исключения химического потенциала, получаем, что

$$\frac{n^2}{n_{\rm D} - n} = \frac{n_0}{g} \exp\left(-\frac{E_{\rm C} - E_{\rm D}}{k_{\rm B}T}\right).$$
 (2.51)

Одно уравнение ведет к другому. Левые части согласуются вследствие условия нейтральности. $E_{\rm D^+}-E_{\rm D^\times}$ есть энергия, необходимая для превращения заряженного донора в незаряженный, т. е. равная энергии, требуемой для переноса электрона из бесконечности в донор. Но это как раз энергия $-E_{\rm D}$ в зонной модели. $E_{\rm -}$ равна энергии нижнего края зоны проводимости $E_{\rm C}$. Показатели экспонент, следовательно, соответствуют друг другу. Наконец, коэффициенты справа и слева равны, если в качестве стандартной концентрации выбирается $n_{\rm 0}$, а в качестве коэффициента g — отношение стандартных концентраций $n_{\rm D^\times}^0/n_{\rm D^+}^0$.

2) Образование и рекомбинация пары электрон — дырка: $\Theta + \oplus \Rightarrow 0$.

Закон действующих масс дает

$$np = n^0 p^0 \exp\left[-(E_- + E_+)/k_{\rm B}T\right].$$
 (2.52)

Величина E_- есть энергия, необходимая для перевода электрона с края зоны проводимости в бесконечность, т. е. равная $E_{\rm c}$. Величина E_+ есть энергия, необходимая для перевода дырки с края валентной зоны в бесконечность, или — для переноса электрона из бесконечности на край зоны: $E_+ = -E_{\rm v}$. Если снова концентрации n_0 и p_0 выбираются в качестве стандартных, (2.52) принимает вид

$$np = n_0 p_0 \exp\left[-(E_C - E_V)/k_B T\right] = n_0 p_0 \exp\left(-\frac{E_G}{k_B T}\right).$$
 (2.53)

Это — хорошо известное соотношение между электронной и дырочной концентрациями в невырожденных полупроводниках. В рамках статистики зонной модели оно получается путем исключения и из (2.49).

На этих примерах можно видеть преимущества и недостатки обоих методов. Кинетика реакций свободна от предположения о фиксированных энергетических уровнях дефектов и их концентрациях. С другой стороны, статистика зопной модели позволяет точно вычислить стандартные концентрации. Более того, она не ограничена малыми концентрациями электронов.

С примерами применения кинетики реакции мы встретимся также в следующем параграфе.

§ 18. Равновесие неупорядоченности

Два типа неупорядоченности решетки: «вакансии» и «дефекты внедрения» коренным образом отличаются от примесных атомов тем, что последние, в идеальном случае, могут быть полностью удалены из кристалла. Неупорядоченность решетки, напротив, является неизбежной. При заданной температуре устанавливается отчетливое равновесие между этими типами дефектов структуры кристалла.

Образование такого типа неупорядоченности решетки,— например, удаление атома решетки из занимаемого им узла кристаллической решетки и его внедрение в какое-нибудь междоузлие — требует энергии. Но с увеличением энергии кристалла увеличивается и энтропия. Свободная энергия, которая определяет условие равновесия при заданном объеме и температуре, также изменяется.

Прежде всего определяем равновесные концентрации для простейшего случая. Рассматриваем одноатомную решетку; пусть температура и объем постоянны, а вакансии и дефекты внедрения настолько удалены друг от друга, что их можно рассматривать как независимые. Кристалл может иметь N узлов решетки и N' местоположений, где могут быть размещены внедренные в междоузлия атомы.

При так называемой неупорядоченности по Френкелю атомы решетки размещены в междоузлиях. Пусть число пар вакансия — дефект внедрения будет n. Дефекты внедрения могут быть упорядочены N'!/(N'-n)!n! различными способами, а вакансии — N!/(N-n)!n! различными способами. Это дает увеличение энтропии

$$S_n = k_{\rm B} \ln \left[\frac{N!}{(N-n)! \, n!} \, \frac{N'!}{(N'-n)! \, n!} \right]. \tag{2.54}$$

Энергия образования п пар вакансия — дефект внедрения есть

 $U_n = nW_{\rm F}$, где $W_{\rm F}$ — энергия, необходимая для удаления атома решетки в достаточно отдаленное междоузлие.

Равновесие определяется, согласно (ч. І.б.1), путем варьирования свободной энергии по числу частип. Находим

$$\frac{\partial F}{\partial n}\Big|_{T} = \frac{\partial U_{n}}{\partial n}\Big|_{T} - T \frac{\partial S_{n}}{\partial n}\Big|_{T} = 0. \tag{2.55}$$

Подстановка значений U_n и S_n и использование формулы Стирлинга $\ln n! = n \ln n - n$ для больших n приводит к уравнению, определяющему равновесные концентрации. Отсюда следует, что

$$n = \sqrt[4]{NN'} \exp\left(-W_{\rm F}/2k_{\rm B}T\right). \tag{2.56}$$

Можно также интерпретировать (2.56) как сдедствие применения закона действующих масс к реакции

заполненный узел кристаллической решетки +

+ незанятое междоузлие ≠ вакансия + атом в междоузлии.

При энергии реакции, равной $W_{\rm F}$, находим

$$\frac{(N-n)(N'-n)}{n^2} = \exp(W_{\rm F}/k_{\rm B}T), \tag{2.57}$$

и отсюда для $N, N' \gg n$ следует (2.56).

При неупорядоченности по Шоттки создаются только вакансии. Удаленные атомы решетки выносятся на поверхность. В логарифме в (2.54) имеет место только отношение с N!. Если энергия, необходимая для образования вакантного узла решетки, есть W_s , то получаем тогда

$$n = N \exp(-W_{\rm S}/k_{\rm B}T)$$
. (2.58)

В бинарных решетках AB, например, в ионных кристаллах с противоположно заряженными подрешетками, возможно несколько типов дефектов структуры: неупорядоченность по Френкелю в A-решетке; неупорядоченность по Френкелю в B-решетке; образование пар вакансий V_A , V_B ; образование пар дефектов внедрения I_A , I_B ; перестановка двух атомов между двумя подрешетками (A_B, B_A) . Образование пар в каждом случае необходимо для сохранения нейтральности. Из упомянутых типов дефектов структуры кристалла важны лишь неупорядоченность по Френкелю и образование пар вакансий.

Пусть W'_{S} — энертия, необходимая для образования пары вакансий. Вместо (2.58) имеем тогда

$$n = N \exp(-W_{\rm S}'/2k_{\rm B}T).$$
 (2.59)

Это уравнение также можно легко объяснить как следствие закона действующих масс.

Теперь расширим наше рассмотрение равновесия неупорядоченности на случай, когда, наряду с вакансиями и дефектами внедре-

ния, кристалл содержит электроны, дырки и примеси, концентрации которых в каждом случае подчиняются условиям равновесия. В дальнейшем предполагаем, что кристалл является бинарным соединением анионов (A) и катионов (C) и находится в контакте с газовой фазой из A_2 молекул. А-атомы из газовой фазы могут быть размещены в анионной подрешетке с одновременным образованием вакансий $V_{\rm c}$ в катионной подрешетке. Равновесие между кристаллом и газовой фазой определяется реакцией

$$\frac{1}{2} A_2^{(g)} \rightleftharpoons V_C^{\times} + AC. \tag{2.60}$$

Концентрация катионных вакансий дается тогда соответствующим законом действующих масс

$$[V_{\rm C}^{\times}] = K_{\rm A}^{(g)} p_{\rm A_2}^{(g) \, 1/2}. \tag{2.61}$$

Здесь $p_{\mathbf{A}_2}^{(g)}$ — парциальное давление молекул A_2 в газовой фазе, а $K_{\mathbf{A}}^{(g)}$ — соответствующая константа равновесия. Концентрации здесь и в последующих формулах обозначены посредством квадратных скобок.

В кристалле могут иметь место различные реакции. Прежде всего, катионы и анионы в междоузлиях (C_i , A_i) и катионные и анионные вакансии (V_c , V_a) могут принимать и отдавать носители заряда. Реакции и соответствующие им законы действующих масс таковы:

$$C_i^{\times} \rightleftharpoons C_i^+ + \Theta \qquad \frac{\left[C_i^+\right]n}{\left[C_i^{\times}\right]} = K_{C_i}, \qquad (2.62)$$

$$V_{C}^{\times} \rightleftharpoons V_{C}^{-} + \oplus \qquad \frac{\begin{bmatrix} V_{C}^{-} \end{bmatrix} p}{\begin{bmatrix} V_{C}^{\times} \end{bmatrix}} = K_{V_{C}},$$
 (2.63)

$$\mathbf{A}_{\mathbf{i}}^{\times} \rightleftharpoons \mathbf{A}_{\mathbf{i}}^{-} + \bigoplus \frac{\begin{bmatrix} \mathbf{A}_{\mathbf{i}}^{-} \end{bmatrix} p}{\begin{bmatrix} \mathbf{A}_{\mathbf{i}}^{\times} \end{bmatrix}} = K_{\mathbf{A}_{\mathbf{i}}}, \tag{2.64}$$

$$V_{\mathbf{A}}^{\times} \rightleftharpoons V_{\mathbf{A}}^{+} + \Theta \qquad \frac{\left[V_{\mathbf{A}}^{+}\right]n}{\left[V_{\mathbf{A}}^{\times}\right]} = K_{V_{\mathbf{A}}}. \tag{2.65}$$

Дальнейшие возможные реакции и законы действующих масс: при неупорядоченности по Френкелю и анти-френкелевской неупорядоченности (пары «вакансия/дефект внедрения» в катионной или анионной подрешетках):

$$C_i^+ + V_C^- \rightleftharpoons 0 \qquad [C_i^+][V_C^-] = K_C,$$
 (2.66)

$$\mathbf{A}_{\mathbf{i}}^{-} + \mathbf{V}_{\mathbf{A}}^{+} \rightleftharpoons 0 \qquad \left[\mathbf{A}_{\mathbf{i}}^{-} \right] \left[\mathbf{V}_{\mathbf{A}}^{+} \right] = K_{\mathbf{A}}. \tag{2.67}$$

При неупорядоченности но Шоттки и анти-шоттки неупорядоченно-

сти (пары вакансий или пары дефектов внедрения):

$$V_{C}^{-} + V_{A}^{-} \rightleftharpoons - CA \quad [V_{C}^{-}][V_{A}^{+}] = K_{V},$$
 (2.68)

$$C_i^+ + A_i^- \rightleftharpoons + CA \qquad [C_i^+][A_i^-] = K_i.$$
 (2.69)

Наконец, для электронов и дырок имеем

$$\Theta + \oplus \rightleftharpoons 0 \qquad np = K_{np}. \tag{2.70}$$

В уравнениях реакций «0» означает неискаженную решетку. Таким образом, (2.66) описывает образование пары вакансия— дефект внедрения в невозмущенной катионной подрешетке и ее уничтожение и т. д.

Все эти законы характеризуются константами равновесия. K_{α} являются функциями температуры и энергий реакций (ср. предыдущий параграф).

До сих пор мы рассматривали только неупорядоченность в системе без примесей. В качестве примера системы с дополнительными примесями рассмотрим доноры в катионной подрешетке. Применимы следующие уравнения:

$$D_{C}^{+} + \Theta \rightleftharpoons D_{C}^{\times} \qquad \frac{\left[D_{C}^{+}\right]n}{\left[D_{C}^{\times}\right]} = K_{D}. \tag{2.71}$$

Уравнений (2.62)÷(2.71) недостаточно для определения равновесия между дефектами разного типа и электронами и дырками. В дополнение к уравнению равновесия с внешней фазой (2.61) мы должны учесть условие нейтральности и требование равенства суммы нейтральных и заряженных примесей полной концентрации примесей:

$$n + [V_{\rm c}^-] + [A_{\rm i}^-] = p + [V_{\rm A}^+] + [C_{\rm i}^+] + [D_{\rm c}^+],$$
 (2.72)

$$\left[D_{\mathcal{C}}^{\times}\right] + \left[D_{\mathcal{C}}^{+}\right] = \left[D_{\mathcal{C}}^{\text{tot}}\right]. \tag{2.73}$$

С ними мы имеем теперь все уравнения, требующиеся для определения равновесных концентраций.

Рассмотрим применение такой системы уравнений при помощи примера (рис. 27). Исследуем кристалл с неупорядоченностью по Шоттки. Следовательно, следует принимать во внимание электроны, дырки, нейтральные и отрицательно заряженные катионные вакансии, а также нейтральные и положительно заряженные анионные вакансии. Для определения шести концентраций воспользуемся уравнениями (2.63) и (2.65) (диссоциация нейтральных вакансий), (2.70) (образование и рекомбинация электрон-дырочных пар), (2.68) (взаимодействие между вакансиями в обеих подрешетках),

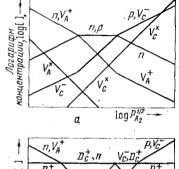
(2.72) (условие нейтральности) и (2.61) (зависимость от парциального давления газа молекул A_2).

На рис. 27, а в схематическом виде показаны получающиеся в результате концентрации. При малом парциальном давлении газовой фазы молекул A_2 доминируют анионные вакансии. Они в основном диссоциированы и, следовательно, отдали свои электроны. С увеличением парциального давления увеличивается концентрация катионных вакансий. Они также могут считаться в значитель-

ной степени диссоциированными. Если концентрация положительных дырок выше концентрации положительно заряженных апионных вакансий, то можно выделить вторую область, в которой n=p. Если концентрация отрицательно заряженных катионных вакансий превышает концептрацию электронов, то имеется третья область, в которой приближенно $p=V_{\rm C}$.

Если мы включаем в состав в качестве дополнительных дефектов кристаллической решетки доноры (нейтральзаряженные). ные и положительно следует воспользоваться также уравпениями (2.71) и (2.73). Находим тогда концентрации, наглядно поясняемые на рис. 27, б. Здесь можно выделить четыре области. В первой приближенно $n={
m V}_{\scriptscriptstyle A}^+$ и обе концентрации велики по сравнению со всеми остальными. второй n равно числу положительно заряженных допоров, в третьей приближенно одинаковы, четвертой $p = V_C$.

Для другого выбора констант равновесия рис. 27, а, б могут выгля-



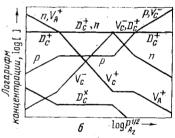


Рис. 27. Равновесные концентрации дефектов и свободных посителей как функции давления пара газовой фазы, с которой твердое тело может обмениваться анионами. Отпосительно модели и обсуждения см. текст

деть совсем иначе. Отдельные из перечисленных областей могут выпадать, отдельные из изображенных концентраций могут оставаться настолько малы, что не могут быть обнаружены. Вот почему в некоторых полупроводниках может быть обнаружена только электронная или только дырочная проводимость и почему в некоторых полупроводниках неунорядоченность решетки стоит на переднем плане, а в других — по-видимому, отсутствует. Относительно дальнейших подробностей, см., например, Крёгер и Винк в [101.3].

§ 19. Диффузия и ионная проводимость

Кинетика дефектов кристаллической решетки важна в вопросе о диффузии и ионной проводимости. Дефекты занимают в кристалле положения равновесия. Вакансии суть отсутствующие атомы решетки. Внедренные атомы расположены в потенциальных ямах
между узлами кристаллической решетки. При их перемещении по
кристаллу дефекты перескакивают из одного положения равновесия в соседнее. Ниже мы прежде всего рассмотрим вероятность перехода для отдельного процесса. Отсюда следуют затем параметры,
определяющие диффузию и ионную проводимость.

В качестве модели рассматриваем кристалл с кубической структурой положений равновесия дефектов внедрения. Последующие соображения равным образом применимы и к вакансиям. Пусть кристалл простирается в направлении x на длину L=Na (a—расстояние между двумя потепциальными ямами в направлении x). Ставим вопрос о числе дефектов впедрения, проходящих за время t через плоскость x=x', расположенную между двумя плоскостями x_0 и x_1 . Если в среднем в потепциальных ямах в каждой плоскости имеется m дефектов внедрения, то это число равно mtw, где w есть вероятность отдельного перескока.

Функция Гамильтона для внедренного атома и окружающих его ионов решетки имеет вид

$$H = \frac{p^2}{2M} + T(P) + \Phi(\mathbf{r}, Q). \tag{2.74}$$

здесь \mathbf{r} , \mathbf{p} и M — координата, импульс и масса внедренного атома. Q и P обозначают все координаты и импульсы ионов решетки, T — кинетическая энергия ионов решетки, а Φ — зависящая от расположения всех частиц потенциальная энергия.

В течение времени dt плоскость x=x' пересекут слева направо все те впедренные атомы, которые имеют положительную составляющую скорости v_x и которые находятся в пределах расстояния $dx=v_x\ dt$ слева от x'. Число таких атомов равно

$$n dx \frac{\int \exp\left(-H/k_{\rm B}T\right) dp_y dp_z dy dz dP dQ}{\int \exp\left(-H/k_{\rm B}T\right) d\tau_p d\tau_r dP dQ}, \qquad (2.75)$$

где n — полное число дефектов внедрения (n=Nm). Посредством интегрирования по всем положительным значениям составляющей скорости v_x и используя (2.74), получаем

$$mw \ dt = dt \int_{0}^{\infty} dv_{x} \, nv_{x} \frac{\int \exp\left(-\frac{H/k_{B}T}{dp_{y}} \, dp_{z} \, dy \, dz \, dP \, dQ\right)}{\int \exp\left(-\frac{H/k_{B}T}{dr_{p}} \, d\tau_{p} \, d\tau_{r} \, dP \, dQ\right)} =$$

$$= n dt \frac{\int \exp\left(-\Phi/k_{\rm B}T\right) dy dz dQ}{\int \exp\left(-\Phi/k_{\rm B}T\right) d\tau_r dQ} \int_{0}^{\infty} \frac{p_x}{M} \exp\left(-p_x^2/2Mk_{\rm B}T\right) dp_x}$$
(2.76)

Определим теперь среднюю потенциальную эпергию V(x) посредством равенства

$$\exp \left[-V(x)/k_{\rm B}T\right] = \int \exp \left[-\Phi(x...)/k_{\rm B}T\right] dy dz dQ$$
 (2.77)

и, следовательно, получим для вероятности w

$$w = \frac{\exp\left[-V(x')/k_{\rm B}T\right] - \int_{0}^{\infty} \frac{p_{x}}{M} \exp\left(-\frac{p_{x}^{2}/2Mk_{\rm B}T}{M}\right) dp_{x}}{\frac{1}{N} \int \exp\left[-V(x)/k_{\rm B}T\right] dx} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{p_{x}^{2}/2Mk_{\rm B}T}{M}\right) dp_{x}}.$$
 (2.78)

Функция V(x) периодична с периодом, равным расстоянию между ямами a. Интеграл по x в (2.78) является, следовательно, интегралом по отрезку от x_0 до x_1 , взятым N раз. Если высота потепциального барьера между x_0 и x_1 велика по сравнению с k_BT , можно заменить V(x) в интеграле первыми двумя членами разложения в ряд Тейлора: $V(x) = V(x_0) + (K/2)(x - x_0)^2$. Интегрирование тогда легко выполняется. Второе отношение в (2.78) есть средняя скорость \overline{v} , которая после вычисления интеграла приводится к виду $(k_BT/2\pi M)^{1/2}$. Собирая все вместе, получаем

$$w = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{M}} \exp\left(-\Delta V/k_{\rm B}T\right), \qquad \Delta V = V\left(x'\right) - V\left(x_0\right). \quad (2.79)$$

Это равенство можно упростить, заметив, что коэффициент перед экспонентой является частотой колебаний дефекта внедрения вдоль оси x в потенциальной яме: $V(x) = V(x_0) + (K/2)(x - x_0)^2$. Обозначив эту частоту через v, получаем окончательно для вероятности перескока:

$$w = v \exp\left(-\Delta V/k_{\rm B}T\right). \tag{2.80}$$

В равновесном состоянии в каждом направлении имеет место одинаковое число переходов. Под действием постоянного электрического поля дефекты внедрения движутся (если они заряжены) по *) направлению поля. Подвижность можно получить, если предположить, что электрическое поле меняет только высоту потенци-

^{*)} Или, соответственно, против. (Примеч. пер.)

ального барьера ΔV . Если дефект внедрения имеет однократный положительный заряд, то следует вычесть величину eEa/2 из ΔV в направлении поля и добавить соответствующую величину в противоположном направлении. Разность между вероятностями перескока в направлении поля и в противоположном направлении, умноженная на длипу прыжка a, есть средняя скорость дефекта внедрения. Подвижность получается отсюда делением на величину напряженности электрического поля E. В результате

$$\mu = \frac{w - w}{E} a = \frac{va}{E} \exp\left(-\frac{\Delta V}{k_{\rm B}T}\right) \left[\exp\left(\frac{eaE}{2k_{\rm B}T}\right) - \exp\left(-\frac{eaE}{2k_{\rm B}T}\right)\right] \approx \frac{ea^2w}{k_{\rm B}T}. \quad (2.81)$$

Подвижность дефектов кристаллической решетки и следующие из законов действующих масс их концентрации определяют ионную проводимость в постоянном электрическом поле. Связанный с ионной проводимостью перенос заряда и массы обусловлен либо дефектами впедрения, либо миграцией вакансий. В последием случае атомы решетки последовательно совершают отдельные перескоки, заполняя вакантные узлы кристаллической решетки, перемещая таким образом вакансии в противоположном направлении.

Диффузия в твердых телах также связана главным образом с миграцией дефектов решетки. Отдельные атомы могут поменяться местами с ближайщими соседями, но диффузия в гомогенных твердых телах в большинстве случаев обусловлена миграцией вакансий или дефектов внедрения. Мы не хотим излагать здесь соображения, приводящие к закону диффузии. Они аналогичны случаю броуновского движения (статистическая последовательность отдельных перескоков, случайное блуждание). Пока нет корреляционных эффектов, т. е. зависимости отдельного перескока от предыдущих перескоков или от перескоков других дефектов, эти соображения приводят к хорошо известному утверждению, что диффузионный поток течет в направлении отрицательного градиента копцентрации. Коэффициент пропорциональности (коэффициент диффузии) линейно связан с подвижностью.

Корреляционные эффекты особенно важны, когда рассматривается диффузия примесных атомов. Если атомы примеси находятся в узлах кристаллической решетки, диффузионный шаг возможен только тогда, когда рядом имеется вакантный узел решетки. Поскольку при перескоке примесный атом и вакансия меняются местами, диффузии обоих дефектов тесным образом коррелированы.

Имеется большое число исчернывающих сообщений о термодинемике и кинетике дефектов решетки в ионных проводниках и металлах. Среди прочих, отсылаем к статьям Лидиарда в [106.XX, 113 b], а именно о диффузии в металлах — к сообщениям Лазаруса в [101.10] и Петерсона в [101.22].

§ 20. Процессы рекомбинации на дефектах кристаллической решетки

Теперь мы рассмотрим, как дефекты кристаллической решетки влияют на оптические процессы в твердых телах. При обсуждении электрон-фотонного взаимодействия в гл. IX второй части книги мы ограничили себя процессами поглощения, в которых поглощение фотона приводит к совершению электроном перехода из валентной зоны в зону проводимости в полупроводнике. Обратный процесс падения электрона назад в валентную зону не рассматривался.

В общепринятой модели полупроводника процесс поглощения означает образование пары электрон — дырка. Соответственно, обратный процесс известен как рекомбинация электронно-дырочной пары. При междузонной рекомбинации фотон испускается снова (излучательная рекомбинация). Однако возможна также и безызлучательная рекомбинация, т. с. переходы с передачей энергии рекомбинации другому электрону (оже-рекомбинация) или с передачей энергии решетке посредством многофононных процессов.

В любом процессе рекомбипации должны быть выполнены законы сохранения энергии и импульса. Вместе с вероятностью перехода, эти законы определяют «время жизни» возбужденной электропно-дырочной пары. Вероятность перехода может быть значительно выше, если рекомбипация происходит как двухстуненчатый процесс через дефект структуры кристалла (чентр рекомбинации). Электроп сначала захватывается дефектом, а затем высвобождается в валентную зону. В противоположность рассматривавшимся до сих пор донорам и акцепторам, центры рекомбинации

должны поэтому иметь достаточно большие эффективные сечения для процессов взаимодействия как с зопой проводимости, так и с

валентной зоной.

Процессы рекомбинации важны по двум причинам: возбужденпое состояние характеризуется существованием свободно перемещающихся носителей зарядов. Следовательно, это связано с появлением фотопроводимости. Рекомбинация определяет величину и временной режим фотопроводимости в твердом теле. Многочисленные явления в физике полупроводников описываются через время жизни возбужденных электронно-дырочных пар и их рекомбинацию.

Вторая важная область, люминесценция, имеет дело с процессами излучательной рекомбинации. Если испускание фотона происходит непосредственно после поглощения, т. е. в пределах времен, соответствующих времени жизни возбужденного состояния, говорят о флуоресценции. Если рекомбинация запаздывает (за счет механизмов, которые нам еще следует обсудить), говорят о фосфоресценции.

В люминесценции, т. е. испускании света за счет рекомбинации возбужденных состояний в кристалле, различаем два предельных случая.

1) Возбуждение кристалла вызывает перевод электронов из валентной зоны в зону проведимости. Рекомбинация нроисходит в несколько этапов с участием энергетических уровней дефектов. Некоторые из этих этапов протекают излучательным образом, пекоторые — безызлучательно. Это — тема данного параграфа.

2) Возбуждение и релаксация в основное состояние происходят

внутри дефекта. К этому мы вернемся позднее.

Начнем с общего обсуждения кинетики процессов рекомбинации. При этом сначала забудем о вопросе, происходит ли переход излучательным образом или безызлучательно.

Без участия дефектов единственно возможными процессами рекомбинации являются переходы электронов из зоны проводимости

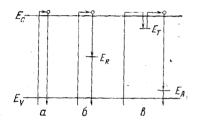


Рис. 28. Электронные переходы между валентной зоной и зоной проводимости: а междузонные переходы, б— участие центров рекомбинации, в— переходы в ловушки и активаторы

в валентную зону (рис. 28, a). Пусть концентрации электронов и дырок будут n и p соответственно. Закон рекомбинации тогда гласит:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{dp}{dt} = G - r \left(np - n_{\rm eq} p_{\rm eq} \right). \tag{2.82}$$

Здесь G — число электронно-дырочных пар, генерируемых внешним воздействием в единицу времени. Второй член в правой части описывает рекомбинацию, которая пропорциональна концентрациям электронов и дырок. Третий член учитывает тот факт, что электронно-дырочные пары будут генерироваться в любом случае тепловым возбуждением — число их не зависит от концентраций n и p — и что в равновесном состоянии ($G=0,\ n=n_{\rm eq},\ p=p_{\rm eq}$) термическая генерация электронно-дырочных пар в точности уравновешивает рекомбинацию.

Для малых отклонений от равновесных концентраций ($n = n_{eq} + \delta n$, $p = p_{eq} + \delta n$, $\delta n \ll n_{eq}$, p_{eq}) (2.82) приводится к виду

$$\frac{d}{dt} \delta n = G - r \left(n_{\text{eq}} + p_{\text{eq}} \right) \delta n \equiv G - \frac{\delta n}{\tau}. \tag{2.83}$$

Это определяет время жизни τ пары электрон — дырка. В стационарном состоянии (dn/dt=0) оно связано с избыточной концентрацией δn соотношением $\delta n=G\tau$, а когда внешнее возбуждение устраняется (G=0), оно ведет к экспоненциальному закону затухания $\delta n \sim \exp(-t/\tau)$.

Если рекомбинация идет через *центры рекомбинации*, т. е. как двухступенчатый процесс с участием дефекта (рис. 28 б), то процессы рекомбинации электронов и дырок расцепляются:

$$\frac{dn}{dt} = G - U_n, \quad \frac{dp}{dt} = G - U_p, \tag{2.84}$$

где U_n и U_p — скорости рекомбинации электронов и дырок соответственно. Мы оставляем вычисление времен жизни электронов и ды-

рок в этом случае читателю (см. задачу 2.5).

Механизма рекомбинации через цептры рекомбинации недостаточно для описания люминесценции в кристаллических люминофорах. Всегда следует рассматривать два типа дефектов: активаторы и ловушки. Активаторы суть центры рекомбинации (обычно с расположенными относительно близко к зоне энергетическими уровнями), которые делают возможным излучательный переход. Ловушки захватывают свободные носители заряда на некоторое время и тем самым замедляют рекомбинацию. Типичный пример показан на рис. 28, в. Электрон поднимается из валентной зоны в зону прово-

димости. Там он захватывается ловушкой и тепловым образом освобождается через некоторое время. Затем следует излучательный переход в активатор, а оттуда, наконец, безызлучательное возвращение

в валентную зопу.

. Эта модель требует большего числа уравнений баланса типа (2.84). Для изменения со временем концентраций носителей в обеих зонах и на каждом энергетическом уровне дефекта следует сформулировать отдельные уравнения. Раз-

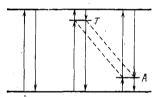


Рис. 29. Схема энергетических уровней для модели, описываемой уравнением (2.85)

ные концентрации связаны условием нейтральности. Для уровней, показанных на рис. 29, первое уравнение баланса, например, такое:

$$\frac{dn}{dt} = G - \tau np + \alpha (nn_{\rm T} \times - n_1 n_{\rm T}) + \beta (nn_{\rm A} + n_2 n_{\rm A}), \quad (2.85)$$

где $n_{\mathrm{T}\times}$ и $n_{\mathrm{T}-}$ — концентрации нейтральных и отрицательно заряженных ловушек соответственно, а $n_{\mathrm{A}+}$ и $n_{\mathrm{A}\times}$ — соответствующие концентрации активаторов. Аналогичные уравнения должны быть составлены для изменения со временем $n_{\mathrm{T}-}$, $n_{\mathrm{A}-}$ и p.

Подобные системы уравнений помогают дать ответ на многие важные вопросы. Решения для концентраций электронов и дырок дают фотопроводимость. В присутствии внешних полей или градиентов концентрации левую часть (2.85) следует дополнить дивергенцией электронного и дырочного тока. Эти системы уравнений позволяют также вычислить скорости перехода*) для отдельных

^{*)} Т. е. изменения числа частиц в единицу времени. (Примеч. пер.)

подпроцессов. Если переход зона проводимости → активатор, показанный на рис. 28, является излучательным, например, а конкурирующие переходы — безызлучательными, тогда можно вычислить выход и время затухания люминесцепции.

Системы уравнений можно обычно существенно упростить, если известны эффективные сечения конкурирующих процессов. В уравнениях баланса могут доминировать отдельные члены. Выход люминесценции часто может быть описан двумя предельными случаями

$$\frac{dn}{dt} = G' - L$$
, где $L = \alpha n^2$, или $L = \alpha n$ (2.86)

(бимолекулярные или мономолекулярные процессы). Первый случай имеет место, когда носители заряда «падают» назад в состояние, из которого они были возбуждены, поскольку тогда число носителей заряда совпадает с числом доступных конечных состояний. Другой случай имеет место, когда число конечных состояний настолько велико, что скорость рекомбинации определяется только числом рекомбинирующих носителей заряда. В обоих случаях для изменения концентрации электронов n со временем и интенсивности люминесцепции L находим

$$n=n_0(1+n_0\alpha t)^{-1}, \quad L=L_0(1+\sqrt{\alpha L_0}t)^{-2}$$
 для бимолекулярного процесса,
$$(2.87)$$

$$n = n_0 \exp(-\alpha t), \quad L = L_0 \exp(-\alpha t)$$
 для мономолекулярного процесса.

Показанная на рис. 29 модель является лишь одним из множества возможных случаев. Активатор может иметь допорный характер; электроны и дырки могут поменяться ролями; излучательный переход может иметь место между двумя уровнями соседних дефектов (донорно-акцепторная пара), и т. д. Если дополнительно производится облучение светом другой частоты, один из уровней, требующихся для излучательного перехода, может стать заполненным, или могут быть высвобождены захваченные ловушками носители. Все эти возможности приводят к частным случаям систем уравнений типа (2.87) и осложняют сколько-нибудь общее обсуждение кинетики процессов рекомбинации.

Мы не будем вдаваться здесь в обсуждение вероятностей перехода для излучательных и безызлучательных переходов. Для излучательных переходов в основном применима развитая в ч. II, § 68 теория прямых оптических переходов. В сравнении с рассматривавшимся там случаем переходов зона — зона здесь возможны также переходы зона — дефект и дефект — дефект. Это, однако, мало ме-

няет основные положения теоретической модели. Для формы линий следует учесть, помимо электрон-фотонного, и электрон-фононное взаимодействие. Это взаимодействие в безызлучательных переходах является доминирующим. Важны два типа процессов: многофононные процессы и каскадные процессы, т. е. последовательность однофононных процессов. Как упоминалось выше, электрон-электронное взаимодействие также может быть важным (оже-рекомбинация). Последнюю возможность, в которой эпергия рекомбинации и соответствующий импульс переходят к другому электрону, требует особого внимания, когда при рекомбинации высвобождается большое количество энергии (песколько десятых электронвольта или больше).

§ 21. Оптические переходы в дефектах кристаллической решетки, конфигурационные координаты

Теперь рассмотрим второй предельный случай: возбуждение и релаксацию, происходящие впутри дефекта структуры кристалла, взаимодействие которого с кристаллической решеткой ограничено ближайшим окружением.

Распределение заряда электропов атома — дефекта мепяется при его переходе из основного состояния в возбужденное. Это оказывает влияние на связь с ближайшими соседями в решетке. Равновесная конфигурация соседних ионов становится нестабильной, ионы принимают новые положения равновесия. Часть энергии возбуждения передается, следовательно, решетке. Этот процесс занимает больше времени в сравнении с электронным переходом. Можпо принять, что последний происходит, пока конфигурация решетки все еще не изменилась (принцип Франка — Кондона).

Электронный переход обратио в основное состояние происходит при новой конфигурации решетки. Основное состояние поэтому сразу не достигается. Вместо этого за электронным переходом следует перегруппировка ионов в первоначальную конфигурацию. Поскольку энергия, следовательно, дважды была нередана решетке, эпергия рекомбинации электронов меньше эпергии возбуждения. По сравнению со спектром поглощения спектр испускания смещен в сторону больших длин волн (стоксово смещение).

Для описания такого положения дел часто привлекается концепция конфигурационных координат. Если формально объединить изменения всех координат решетки между обеими конфигурациями решетки в одну конфигурационную координату, то можно представить потенциальную энергию системы «электроп дефекта + окружающая решетка», как показано на рис. 30. В основном и в возбужденном состояниях потенциальная энергия является квадратичной функцией конфигурационной координаты с минимумом при

соответствующей равновесной конфигурации. С помощью такой диаграммы можно легко обсудить упомянутые выше переходы.

Для лучшего понимания модели конфигурационной координаты

набросаем ниже ход мыслей, приводящий к рис. 30.

Исходим из оператора Гамильтона для системы электрон + решетка

$$H = T_e + T_i + V(r, R). (2.88)$$

 T_e и T_i — операторы кинетической энергии электронов и ионов решетки соответственно. V(r,R) — энергия взаимодействия, в которой

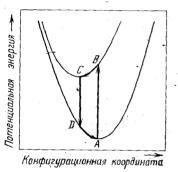


Рис. 30. Модель конфигурационной координаты для описания оптического перехода в дефектах: AB— возбуждение дефекта, BC— релаксация решетки (установление новой равновесной конфигурации), CD— рекомбинация электрона ($E_{CD} < E_{AB}$), DA— возвращение решетки в исходную конфигурацию.

кulletординаты электронов объединены в r, а координаты ионов решетки — в R.

Для того чтобы расцепить эти две системы, представляем волновую функцию в виде произведения: $\Psi = \psi(r, R_0) \phi(R)$. Здесь подразумевается, что ψ должно являться решением уравнения Шредингера для основного состояния электрона при фиксированной конфигурации решетки R_0 (положение равновесия ионов решетки):

$$H_e \psi = [T_c + V(r, R_0)] \psi = E(R_0) \psi. \tag{2.89}$$

Оставшаяся часть гамильтониана описывает колебания решетки. Если выразить отклонения ионов решетки $R-R_0$ через (действительные) нормальные координаты, можно записать для (2.88)

$$H = H_e + \frac{1}{2} \sum_{k} (P_k^2 + \omega_k^2 Q_k^2). \tag{2.90}$$

Можно рассматривать часть

$$E(R) = E(R_0) + \frac{1}{2} \sum_{k} \omega_k^2 Q_k^2$$
 (2.91)

как потенциальную энергию системы в основном состоянии. Уравнение (2.91) описывает нижнюю кривую на рис. 30, на котором E нанесена как функция одной из Q_k .

Теперь исследуем возбужденное состояние дефекта. Пусть энергия электрона будет $\overline{E}(R)$. Она отличается от E(R)— энергии основного состояния при конфигурации R— на величину $\Delta E(R)$. Полагаем тогда

$$\overline{E}(R) = E(R) + \Delta E(R) = E(R_0) + \frac{1}{2} \sum_{k} \omega_k^2 Q_k^2 + \Delta E(R_0) + \sum_{k} e_k Q_k + \sum_{kk'} e_{kk'} \hat{Q}_k Q_{k'} + \dots, (2.92)$$

где $e_k, e_{kk'}$ — производные ΔE по Q_k . С помощью преобразования

$$Q_{h} = Q'_{h} + \sum_{k'(\neq h)} \frac{e_{hh'}}{\omega_{k'}^{2} - \omega_{k}^{2}} Q'_{h'}$$
 (2.93)

получаем, что

$$\overline{E}(R) = E(R_0) + \Delta E(R_0) + \frac{1}{2} \sum_{h} \overline{\omega}_{h}^{2} Q_{h}^{\prime 2} + \sum_{h} e_{h} Q_{h}^{\prime}$$
 (2.94)

с $\overline{\omega}_h^2 = \omega_h^2 + e_{hh}$. $\overline{E}(R)$ имеет минимум, когда $\partial \overline{E}/\partial Q_h' = \overline{\omega}_h^2 Q_h' + e_h = 0$. Это определяет новое равновесное значение $Q_{h0} = -e_h/\overline{\omega}_h^2$. Если сместить Q_h' на это значение $\overline{Q}_h = Q_h' - Q_{h0}'$, то отсюда следует, что

$$\overline{E}(R) = \overline{E}(R_0) - \frac{1}{2} \sum_{k} \overline{\omega}_k^2 Q_{k0}^{\prime 2} + \frac{1}{2} \sum_{k} \overline{\omega}_k^2 \overline{Q}_k^2 = \overline{E}(\overline{R}) + \frac{1}{2} \sum_{k} \overline{\omega}_k^2 \overline{Q}_k^2. \quad (2.95)$$

Здесь \overline{R} — равновесная конфигурация в возбужденном состоянии. Это уравнение описывает (как функция \overline{Q}_h) верхнюю кривую парис. 30. Величины e_h дают смещения обеих парабол, e_{hh} — их различную кривизну.

Чтобы иметь возможность применять эту концепцию разумным образом, надо, чтобы при электронном переходе могло возбуждаться только одно колебание (описываемое одной парой пормальных координат Q_h , P_h).

В данном качественном выводе сделан ряд приближений, которые в действительности нуждаются в подтверждении. Среди прочего мы пренебрегли возможностью возбуждения локализованных колебаний. С целью использования этих положений в следующем параграфе полагаем: в основном и в возбужденном электронных состояниях колебания решетки описываются различными нормальными координатами. Решеточная составляющая ф представленной в виде произведения волновой функции может быть записана в виде произведения собственных функций осциллятора. В основном состоянии они являются функциями Q_h , в возбужденном — \overline{Q}_h .

В следующем параграфе мы вернемся к модели конфигурационной координаты. Относительно дальнейших деталей применения

этой концепции к люминесценции см., например, Декстер [101.6], Клик и Шульман [101.5], о поучительной одномерной модели и ее использовании для количественного проведения намеченного выше вывода см. также Макхэм [102.8] и цитируемую там литературу.

§ 22. Электрон-фононное взаимодействие на дефектах кристаллической решетки

Электронные переходы в дефектах кристаллической решетки часто связаны с рождением (или поглощением) фононов. Такие процессы важны при определении структуры спектров поглощения. Междузонные переходы всегда приводят к непрерывным спектрам поглощения, поскольку выше порогового значения возможен любой ряд энергий перехода. Напротив, переходы в дефектах дают резкие линии поглощения, пока в процессе не участвуют фононы. Электрон-фонопная связь может приводить к уширению линий и к возникновению полос поглощения и испускация с характерной структурой.

Вклад дефекта в оптическое поглощение описывается обычно эффективным сечением дефекта по отношению к процессу поглощения. При достаточно малой концентрации дефектов эти процессы являются независимыми и вклад дефектов в поглощение есть просто произведение концентрации дефектов на эффективное сечение. Аналогично прямым междузонным переходам, обсуждавшимся в ч. II, § 68, полагаем эффективное сечение пропорциональным квадрату*) матричного элемента перехода и дельта-функции, обеспечивающей сохранение энергии [ср. (ч. II.68.10) и (ч. II.68.16)]:

 $\sigma(\omega) \infty |\langle j' | \exp(-i\varkappa \cdot \mathbf{r}) \cdot \mathbf{e} \cdot \nabla | j \rangle|^2 \delta(E_{j'} - E_j - \hbar \omega).$ (2.96) Переход здесь происходит между двумя состояниями j, j' дефекта, \varkappa — волновой вектор фотона, $\hbar \omega$ — его энергия. Если в переходе принимают участие фононы, следует обобщить (2.96). Вместо волновых функций $|j\rangle$ и $|j'\rangle$ электронных состояний следует использовать волновые функции $|j, n\rangle$ и $|j', n'\rangle$, где n, n' описывают состояния фононного поля до и после перехода. Согласно предыдущему параграфу, эти функции являются произведениями волновых функций $|j\rangle$ или $|j'\rangle$ и произведений осцилляторных собственных функций, которые зависят от нормальных координат Q, \bar{Q} обоих состояний. Для упрощения примем, что $e_{kh'}$ в (2.93) равно нулю. Q и \bar{Q} отличаются тогда только координатой расстояния этих двух конфитураций решетки: $\bar{Q} = Q - Q_0$.

Волновые функции принимают, следовательно, вид

$$|j, n\rangle = |j\rangle \prod_{k} \chi_{n_k}(Q_k), \quad |j', n'\rangle = |j'\rangle \prod_{k} \chi_{n_k'}(Q_k - Q_{k0}). \quad (2.97)$$

^{*)} Абсолютной величины. (Примеч. пер.)

В (2.96) следует суммировать по всем конечным фононным состояниям и усреднить по всем возможным, обозначенным через n, исходным состояниям, принимая во внимание их соответствующие статистические веса. Таким образом, вместо (2.96) исходим из

$$\sigma(\omega) \propto \underset{n}{\operatorname{Av}} \sum_{n'} |\langle j', n' | \exp(-i\varkappa \cdot \mathbf{r}) e \cdot \nabla | j, n \rangle|^2 \delta(E_{j'n'} - E_{jn} - \hbar \omega).$$
(2.98)

Здесь E_{in} — энергия системы электрон + фононы *).

Матричный элемент в (2.98) можно легко свести к соответствующему матричному элементу в (2.96). Поскольку оператор в матричном элементе действует только на координаты электрона, имеем $\langle j'n' | \exp(-i\varkappa \cdot \mathbf{r}) \cdot \mathbf{e} \cdot \nabla | j, n \rangle =$

$$= \langle j' | \exp(-i\boldsymbol{\varkappa} \cdot \mathbf{r}) \, \mathbf{e} \cdot \nabla | j \rangle \prod_{k=1}^{3N} \left[\int dQ_k \, \chi_{n_k'} \, (Q_k - Q_{k0}) \, \chi_{n_k} (Q_k) \right] \equiv$$

$$\equiv \langle j' | \exp(-i\boldsymbol{\varkappa} \cdot \mathbf{r}) \, \mathbf{e} \cdot \nabla | j \rangle \, \langle n' | n \rangle. \quad (2.99)$$

Это нозволяет представить (2.98) в виде

$$\sigma(\omega) \propto |\langle j'| \exp(-i\varkappa \cdot \mathbf{r}) \mathbf{e} \cdot \nabla |j\rangle|^2 G(\omega), \qquad (2.100)$$

где $G(\omega)$ есть следующая функция:

$$G(\omega) = \operatorname{Av} \sum_{n'} |\langle n' | n \rangle|^2 \delta(E_{j'n'} - E_{jn} - \hbar \omega)$$
 (2.101)

Она определяет форму линии или полосы поглощения.

Таким образом, проблема сведена к определению фактора $|\langle n'|n\rangle|^2$. Мы приводим здесь только наиболее важные результаты. Относительно вывода см., например, работы Прайса [121] и Чиаротти [113b]. Необходимо проводить различие между приближениями слабой и сильной электрон-фоношной связи. Здесь важна величина фактора $S = \sum_{k} (n_k + 1/2) Q_{k0}^2$, появляющегося в $|\langle n'|n\rangle|^2$. Если S мало по сравнению с единицей, доминируют бесфононные и однофонопные процессы; если S велико по сравнению с единицей, важны многофонопные процессы.

В приближении слабой связи $|\langle n'|n\rangle|^2 = \exp(-S)$, и, следовательно, вклад бесфононных процессов в $G(\omega)$ составляет

$$G_0(\omega) = \exp(-S) \delta(E_{j'} - E - \hbar \omega).$$
 (2.102)

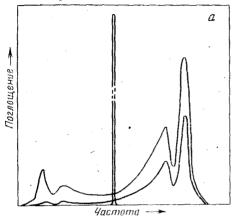
Это — резкая спектральная линия.

^{*)} Аббревиатура AV обозначает усреднение по п. (Примеч. пер.)

Однофононные процессы дают

$$G_1(\omega) = \exp(-S) \sum_{k} \frac{1}{2} \left\{ \frac{\overline{n}_k + 1}{\overline{n}_k} \right\} Q_{k0}^2 \delta(E_{j'} - E_j - \hbar\omega \pm \hbar\omega_{\text{ph}})$$
 (2.103)

для испускания или поглощения фононов соответственно. Здесь \bar{n}_k — средние значения распределения фононов при тепловом рав-



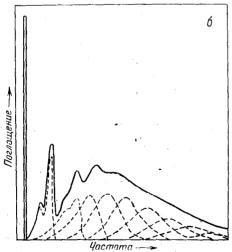


Рис. 31. Вклад в поглощение: a — бесфононных и однофононных процессов при двух разных температурах [согласпо (2.102) и (2.103)], δ — многофононпых процессов при T=0 [согласно (2.104)], схематично. (По Прайсу

нии.

Вкладами от миогофононных процессов можно пренебречь. Если подставить в качестве \bar{n}_k распределение Бозе, получается спектр показанного на рис. 31, a вида. При T=0 спектр содержит только хвостовые части для энергий фотонов выше бесфононной линии, поскольку ист возбужденных фононов, которые могли бы быть поглощены.

Для сильной связи нахотим

$$G(\omega) = \exp(-S) \sum_{r=0}^{\infty} \frac{S^r}{r!} B_r(\omega),$$

$$\int d\omega B_r(\omega) = 1. \qquad (2.104)$$

 $B_r(\omega)$ представляют собой весьма сложные выражения, которые мы не будем здесь приводить. Каждый член ряда описывает процессы с участием r фононов.

Конфигурация полосы поглощения при T=0 (нет поглощения фононов) показана на рис. 31, δ . Вкладыr-фононных процессов даютв совокупности спектр сложпой конфигурации, которыйотделен от линии поглощения бесфононного процесса. При $T \neq 0$ возникает также боковая полоса при меньших частотах. В зависимости от величины S максимум поглощения приходится на бесфононную линию или многофононные полосы.

В этом параграфе мы сосредоточились исключительно на связи нормальных фононов с электронным переходом. Однако с ним также могут быть связаны локализованные фононы и резонансы. На структуру полос поглощения и испускапия оказывает влияние не только то, является ли электрон-фононная связь слабой или сильной, но также и то, слабым или сильным является искажение решетки в окрестности дефекта. В последнем случае локализованные фононы и резопансы играют важную роль.

§ 23. Связанные экситоны

Центры рекомбинации делают возможным переход электрона из зоны проводимости полупроводника в валентную зону в два этапа. Сначала электрон связывается в центре рекомбинации, а затем переходит в одно из состояний валентной зоны. В обычной модели полупроводника этот переход описывается как рекомбинация пары электрон — дырка на дефекте: электрон захватывается центром, затем дырка рекомбинирует со связанным электроном (или наоборот: захватывается дырка и затем рекомбинирует с электроном).

Этому процессу может предшествовать промежуточное состояние, в котором электрон и дырка совместно связаны около центра рекомбинации. Такое состояние можно интерпретировать как связанный экситон.

Существование связанных экситонов легко осознать. Известно, что возможно присоединение к атому водорода электрона с образованием иона Н- (стабильного в его основном состоянии). Нейтральные водородоподобные дефекты могут присоединять соответствующие посители заряда подобным образом. Донор может захватыэлектрон, акцептор — вторую дырку. Остановимся вать второй вкратце на примере донора. Захват электрона на нейтральном атоме — доноре происходит за счет короткодействующего взаимодействия. Возникающий таким образом комплекс сам может образовать связанное состояние с дыркой: $\oplus = +$. Такая структура имеет сходство с молекулой Н2. Помимо того что этот комплекс находится в кристаллической решетке, единственное важное отличие молекулы Н2 состоит в малой эффективной массе дырки. Энергия связи сильно зависит от отношения массы электронов m_n к массе дырок m_p . Тем не менее при любом отношении масс имеются связанные состояния. На рис. 32 показана энергия связи для различных возможных случаев связанных электронов и дырок около атома - донора.

Экситон может также быть связанным на ионизованном допоре $D^+\colon \oplus -+.$ Это соответствует молекулярному иону $H_2^+.$ Связанные

состояния, однако, возможны лишь при отношении масс выше $m_n/m_p=1,4$. При меньшем значении отношения масс энергия, затрачиваемая на локализацию дырки, слишком велика.

Не только доноры и акценторы могут связывать экситоны. В этом отношении важны также изоэлектронные дефекты. К ним

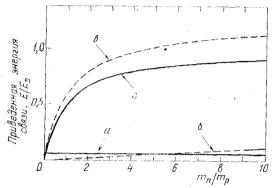


Рис. 32. Энергия связи: а—электрона, б—дырки, в—электрона и дырки на нейтральном допоре, г—экситона. Абсиисса: отношение эффективных масс электрона и дырки. Ордината: эпергия связи в едининах эпергии связи электрона атома — допора. [По Хонфилду (Proc. Int. Conf. Semiconductor Physics.— Paris, 1964).]

относятся примесные атомы, которые замещают ион решетки и имеют идептичную электронную конфигурацию. Хорошо исследованным примером является азот на местах фосфора в GaP (GaP:N). Такие изоэлектронные дефекты имеют в нейтральном

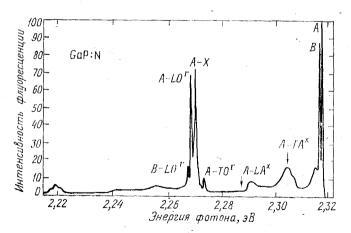


Рис. 33. Экситонные линии в спектре люминесценции GaP, легированного атомами N. (По Цайя [103.XI].)

состоянии энергетические уровни, лежащие глубоко в запрещенной зоне, которые могут быть заполнены электронами или дырками. По этой причине они являются типичными центрами рекомбинации. Рекомбинации связанного экситона, т. е. последний этап рекомбина-

ции электрона и дырки, происходит излучательно. Спектры люминесценции таких кристаллов содержат линии, которые дают информацию о состояниях связанного экситона. Пример показан на рис. 33. Две линии A и B представляют собой бесфононные переходы, в которых связанные экситоны из состояния \mathfrak{c} J=1 и J=2 рекомбинируют в основное состояние J=0. Наряду с этими переходами можно видеть боковые полосы, в которых дополнительно испускаются фононы с эпергиями, соответствующими критическим точкам в спектре колебаний.

О теории связанных экситонов и свойствах изоэлектронных дефектов см. среди прочих работу Цайя [103.XII], Прёдера [103.XIII]

и многочисленные статьи в [124].

§ 24. Дефекты кристаллической решетки как центры рассеяния, эффект Кондо

Рассеяние электронов на дефектах вносит вклад в столкновительный член в уравнении Больцмана и, следовательно, ограничивает подвижность свободных носителей заряда аналогично электрон-фонопной связи. Наиболее важным механизмом является рассеяние на заряженных дефектах.

Рассматриваем простой случай рассеяния свободного электрона эффективной массы m^* на отдельном положительно или отрицательно заряженном дефекте в среде с диэлектрической пропицаемостью ε_0 . Эта модель применима к (мелким) водородоподобным дефектам, концентрация которых настолько мала, что процессы рассеяния на различных дефектах независимы друг от друга. Мы, однако, не хотим ограничивать себя случаем полупроводника (певырожденный электронный газ) или металла (вырожденный электронный газ). Потенциал взаимодействия представляет собой экранированный кулоновский потепциал вида $V(r)=\pm (e^2/\varepsilon_0 r)\exp(-\lambda r)$. Для металлов, согласно (ч. I.13.20), следует взять в качестве постоянной экранирования $\lambda=(6\pi e^2 n/\varepsilon_0 E_F)^{1/2}$. Для полупроводников воспользуемся дебаевским радиусом $\lambda=(\varepsilon_0 k_B T/4\pi e^2 n)^{1/2}$.

С этим выражением для $V(\mathbf{r})$ вычисляем, используя также плоские волны $|\mathbf{k}\rangle$, матричный элемент перехода и получаем [ср. (ч. I.12.2)]

$$\langle \mathbf{k}' | V | \mathbf{k} \rangle = \pm \frac{4\pi e^2}{\varepsilon_0 V_g} \frac{1}{\lambda^2 + (\mathbf{k}' - \mathbf{k})^2}. \qquad (2.105)$$

Процесс рассеяния упругий (k=k'), так что, обозначив через θ угол между \mathbf{k} и \mathbf{k}' , имеем $(\mathbf{k}-\mathbf{k}')^2=2k(1-\cos\theta)$. Для вычисления вероятности перехода (ч. II.49.10) используем матричный элемент (2.105). Подставляем это в столкновительный член уравнения Больцмана. Здесь можно воспользоваться справедливым для упругих процессов рассеяния уравнением (ч. II.53.8), которое дает обратное время релаксации непосредственно. Если выполнить

в (ч. II.53.8) интегрирование по углу θ , то получаем в качестве окончательного результата

$$\frac{1}{\tau(E)} = a \left[\ln (1+b) - \frac{b}{1+b} \right]. \tag{2.106}$$

Параметры a и b имеют, вследствие разных длин экранирования, различный вид для полупроводников и металлов. Если от рассеяния на отдельном дефекте перейти к рассеянию на $N_d=n_dV_g$ независимых дефектах, получаем для полупроводников

$$a = \frac{\pi e^4 n_d}{\sqrt{2m^* \, \epsilon_0^2 E^{3/2}}}, \quad b = \frac{2m^* \epsilon_0 k_B T}{\pi \hbar^2 e^2 n_d} E$$
 (2.107)

для металлов

$$a = \frac{\pi e^4 n_d \hbar k_F}{2m^* E_F^2}, \quad b = \frac{2\pi \hbar^2 k_F}{m^* e^2}.$$
 (2.108)

Видим, что время релаксации не зависит от того, является ли рассеивающий потенциал отталкивающим или притягивающим. Температурную зависимость удельного электросопротивления получаем для металлов из (ч. II.60.12), для полупроводников — из (ч. II.60.13). Так как, согласно (2.108), $\tau(E)$ для металлов от температуры пе зависит и из выражения (ч. II.60.12) [$\sigma = (e^2/m^*)n\tau$] также не возникает пикаких других зависящих от температуры факторов, находим, что рассеяние на дефектах приводит к не зависящему от температуры удельному электросопротивлению. Это — упоминавшееся в связи с рис. 65 из ч. II остаточное сопротивление в металлах (правило Матиссена).

В температурную зависимость удельного сопротивления в полупроводниках вносят вклад многие факторы в (ч. II.60.13). Если собрать их все вместе, то для подвижности следует закон $T^{3/2}$ вместо закона $T^{-3/2}$ при взаимодействии электронов с продольными акустическими фононами. Если эти два механизма рассеяния конкурируют, то оказывается, что при высоких температурах доминирующим является электрон-фононное взаимодействие, тогда как при низких температурах доминирует рассеяние на дефектах (примесное рассеяние). Подвижность ограничена в каждом случае доминирующим механизмом. При исследовании температурной зависимости удельной проводимости в полупроводниках следует иметь в виду, что в большей части диапазона температур главным фактором является температуриая зависимость электронной или дырочной концентрации.

Подобно тому как электропроводность ограничена рассеянием на дефектах, теплопроводность при низких температурах также ограничивается рассеянием на дефектах. Пример дан в ч. II на рис. 105. В соответствующую теорию углубляться здесь мы не собираемся. Вместо этого мы хотим обратиться к процессу рассеяния, в котором

играет роль не только заряд, но также и спин рассеиваемого электрона.

Рассмотрим дефект с локальным магнитным моментом, например, d-электрон атома переходного металла, находящегося в немагнитной решетке. Тогда, наряду с кулоновским взаимодействием рассенваемого электрона с локализованным d-электроном, может играть роль обменное взаимодействие между обеими частицами. Мы увидим, что это взаимодействие впосит вклад в удельное электросопротивление, который убывает с ростом температуры. Вместе с постоянным остаточным сопротивлением и (возрастающим как T°) сопротивлением, обусловленным электроп-фононным взаимодействием, это приводит в металлах к минимуму сопротивления при пизких температурах (эффект Kon ∂ o).

В дальнейшем мы хотим определить, какие зависящие от температуры вклады в обратное время релаксации возникают в результате обменного взаимодействия между свободными и локализованными электронами. Мы описываем свободный электрон блоховской функцией $\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r})$, локализованный электрон — атомной функцией рассеивающего центра, находящегося в узле решетки \mathbf{R}_n : $\Phi(\mathbf{r}-\mathbf{R}_n)$. Учитываем межэлектронное взаимодействие, как в ч. I, § 3, и пользуемся представлением чисел заполнения. Описывающий взаимодействие член в операторе Гамильтона имеет тогда вид

$$H' = \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\sigma\sigma'n} \left(\langle \mathbf{k}'n | V | \mathbf{k}n \rangle c_{\mathbf{k}'\sigma}^{+} c_{\mathbf{k}\sigma} c_{n\sigma'}^{+} c_{n\sigma} - \langle \mathbf{k}'n | V | n\mathbf{k} \rangle c_{\mathbf{k}'\sigma}^{+} c_{\mathbf{k}\sigma'} c_{n\sigma'}^{+} c_{n\sigma} \right). \quad (2.109)$$

Здесь c_k^+, c_k и c_n^+, c_n^- операторы рождения и уничтожения для свободного и локализованного электронов соответственно. Индекс о дает направление спина. Матричные элементы таковы:

$$\langle \mathbf{k}' n | V | \mathbf{k} n \rangle =$$

$$= \int \psi^* (\mathbf{k}', \mathbf{r}_1) \Phi^* (\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_n) V \psi (\mathbf{k}, \mathbf{r}_1) \Phi (\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_n) d\tau_1 d\tau_2 \quad (2.110)$$

 $\langle \mathbf{k}' n | V | n \mathbf{k} \rangle =$

$$= \int \psi^* (\mathbf{k}', \mathbf{r}_1) \Phi^* (\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_n) V \Phi (\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_n) \psi (\mathbf{k}, \mathbf{r}_2) d\tau_1 d\tau_2. \quad (2.111)$$

Первый член в (2.109) означает взаимодействие обоих электронов с сохранением спина, второй — взаимодействие с обменом спинами (включая случай $\sigma = \sigma'$). Проводя суммирование по спину, получаем

$$H' = \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'n} \left(c_{\mathbf{k}'\uparrow}^+ c_{\mathbf{k}\uparrow} + c_{\mathbf{k}'\downarrow}^+ c_{\mathbf{k}\downarrow} \right) \left(c_{n\uparrow}^+ c_{n\uparrow} + c_{n\downarrow}^+ c_{n\downarrow} \right) \times \left(\left\langle \mathbf{k}' n | V | \mathbf{k} n \right\rangle - \frac{1}{2} \left\langle \mathbf{k}' n | V | n \mathbf{k} \right\rangle \right) -$$

$$-\sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'n} \left[\left(c_{\mathbf{k}'\uparrow}^{+} c_{\mathbf{k}\uparrow} - c_{\mathbf{k}'\downarrow}^{+} c_{\mathbf{k}\downarrow} \right) \left(\frac{1}{2} c_{n\uparrow}^{+} \dot{c}_{n\uparrow} - \frac{1}{2} c_{n\downarrow}^{+} c_{n\downarrow} \right) + c_{\mathbf{k}'\downarrow}^{+} c_{\mathbf{k}\uparrow} c_{n\uparrow}^{+} c_{n\downarrow} + c_{\mathbf{k}'\uparrow}^{+} c_{\mathbf{k}\uparrow} c_{n\downarrow}^{+} c_{n\uparrow} \right] \langle \mathbf{k}' n | V | n \mathbf{k} \rangle. \quad (2.112)$$

Согласно (ч. I.38.5), (ч. I.38.6), комбинации операторов c_n — в точности операторы спина S_z , S_+ и S_- . Следовательно, для второго (обменного) члена в (2.112) можно записать

$$H'_{\text{ex}} = -\sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'n} \langle \mathbf{k}'n | V | n\mathbf{k} \rangle \left[\left(c^{+}_{\mathbf{k}'\uparrow} c_{\mathbf{k}\uparrow} - c^{+}_{\mathbf{k}'\downarrow} c_{\mathbf{k}\downarrow} \right) S_{nz} + c^{+}_{\mathbf{k}'\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow} S_{n+} + c^{+}_{\mathbf{k}'\uparrow} c_{\mathbf{k}\downarrow} S_{n-} \right]. \quad (2.113)$$

Этот оператор описывает четыре процесса, посредством которых электрон может перейти из состояния **k** в состояние **k'**. В исходном состоянии электрон имеет одно из двух возможных направлений спина, а в копечном — либо то же самое, либо противоположное паправление спина. В первом порядке расчета по теории возмущений эти процессы дают лишь не зависящие от температуры вклады. Важнее процессы второго порядка, которые идут через промежуточное состояние. Рассмотрим, в частности, процессы перехода из состояния **k** в **k'** л. Имеем тогда четыре возможности.

а) Электрон переходит в незаполненное состояние ${\bf k}''$, а оттуда переходит в ${\bf k}'$. При этом в ${\bf k}''$ электрон сохраняет направление снина или опо может быть изменено на противоположное.

б) Электрон переходит сначала из заполненного состояния ${\bf k}''$ в состояние ${\bf k}'$, а затем электрон ${\bf k}$ перескакивает в дырку ${\bf k}''$. Здесь

также возможны два направления спина в к".

Для дальнейших вычислений упрощаем (2.113), полагая обменный матричный элемент (2.111) постоянным и отрицательным. Обозначим его через — J. В качестве вклада второго порядка в гамильтоннан для процесса $\mathbf{k} \uparrow$ в $\mathbf{k}' \uparrow$ при фиксированном n, который следует тогда из возможности а) (переворот спина в промежуточном состоянии), имеем

$$H_{\text{ex,a}}^{(2)} = \sum_{\mathbf{k}''} J^2 \frac{c_{\mathbf{k}'\uparrow}^+ c_{\mathbf{k}''\downarrow} c_{\mathbf{k}''\downarrow}^+ c_{\mathbf{k}\uparrow}^- s_{n-}^- s_{n+}}{E(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k}'')}, \qquad (2.114a)$$

а из возможности б) (также с переворотом спина)

$$H_{\text{ex},6}^{\prime(2)} = \sum_{\mathbf{k}''} J^2 \frac{c_{\mathbf{k}''\downarrow}^+ c_{\mathbf{k}\uparrow} c_{\mathbf{k}\uparrow}^+ c_{\mathbf{k}''\downarrow}^+ S_{n+}^- S_{n-}^-}{E(\mathbf{k}) - [E(\mathbf{k}) + E(\mathbf{k}') - E(\mathbf{k}'')]}. \tag{2.1146}$$

Соответствующие выражения без переворота спина можно получить, перевернув обозначающие направление спина стрелки в $c_{\mathbf{k}''}^{(+)}$ и заменив S_- и S_+ на S_z . Прежде чем прибавить эти вклады, заметим, что, с точностью до знака, знаменатель в (2.114б) вследствие $E(\mathbf{k}) = E(\mathbf{k}')$ равен знаменателю в (2.114а). Далее, перегруппиро-

вываем операторы c в обоих равенствах в $c_{\mathbf{k}'\uparrow}^+ c_{\mathbf{k}\uparrow} c_{\mathbf{k}\uparrow} c_{\mathbf{k}'\downarrow} c_{\mathbf{k}''\downarrow}^+$ и берем для произведений $c_{\mathbf{k}''}^+ c_{\mathbf{k}''}$ их средние значения при тепловом равновесии [вероятность занятости $f(\mathbf{k}'')$ и вероятность незанятости состояния $1-f(\mathbf{k}'')$]. Наконец, используем коммутационные соотношения $S_+S_-=S_-S_++2S_z$. Сумма (2.114a) и (2.1146) оказывается тогда равной

$$H_{\text{ex}}^{\prime(2)} = \sum_{\mathbf{k}''} J^2 \frac{c_{\mathbf{k}'\uparrow}^+ c_{\mathbf{k}\uparrow}}{E(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k}'')} \left[S_n - S_{n+} + 2S_z f(\mathbf{k}'') \right]. \tag{2.115}$$

К этому следует добавить вклад первого порядка из (2.113) (коэффициент при $c_{\mathbf{k}'\uparrow}^+c_{\mathbf{k}\uparrow}$) и вклад второго порядка без переворота спина в промежуточном состоянии. Использование следующего из определения S_+ и S_- соотношения

$$\frac{1}{2}(S_{+}S_{-} + S_{-}S_{+}) + S_{z}^{2} = S_{x}^{2} + S_{y}^{2} + S_{z}^{2} = S^{2}$$

[равенство (ч. І.38.10)] приводит к соотнощению

$$H'_{\text{ex}} = \left\{ J S_{nz} + \sum_{\mathbf{k}''} J^2 \frac{S_n^2 + S_{nz} [2f(\mathbf{k}'') - 1]}{E(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k}'')} \right\} c_{\mathbf{k}'\uparrow}^+ c_{\mathbf{k}\uparrow}. \quad (2.116)$$

Температурная зависимость суммы в фигурных скобках может возникать только от множителя $f(\mathbf{k}'')$ распределения Ферми. В вероятность перехода входит квадрат этой суммы. В качестве липейного по $f(\mathbf{k}'')$ члена он содержит выражение

$$W(\mathbf{k}\uparrow, \mathbf{k}'\uparrow) \propto J^2 S_{nz} \sum_{\mathbf{k}''} \frac{2f(\mathbf{k}'') - 1}{E(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k}'')}.$$
 (2.117)

В окрестности $E_{\rm F}$ числитель слагаемых в (2.117) меняется от +1 до -1, а знаменатель имеет в этой области полюс. Заменяя сумму интегралом по $E(\mathbf{k}'')$, получаем для (2.117)

$$W(\mathbf{k}_{1}^{\prime}, \mathbf{k}^{\prime}_{1}^{\prime}) \propto -\ln\left|\frac{\delta E}{E_{\mathrm{F}}}\right|.$$
 (2.418)

Здесь δE — отличие энергии $E(\mathbf{k}) = E(\mathbf{k}')$ от энергии Ферми. Оно порядку величины составляет $k_{\rm B}T$. Таким образом, следует результат: вероятность перехода, обусловленная обменным взаимодействием между двумя электронами, и, следовательно, вклад этого механизма в электросопротивление логарифмически растет с понижением температуры.

Этим можно объяснить паблюдаемый минимум электросопротивления. Многочисленные приближения в намеченном выше выводе не дают, однако, возможности количественного сравнения теории с экспериментом. Это приближение следует усовершенствовать хотя бы потому, что (2.118) ведет к логарифмической расходимости сопротивления при T=0. Относительно обзорного рассмотрения эффекта Кондо см., например, статьи Кондо и Хеегера в [101.23].

Б. ЛОКАЛИЗОВАННЫЕ СОСТОЯНИЯ И ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ НА ПОВЕРХНОСТЯХ

§ 25. Введение

Дефекты, рассмотренные в разделе А, были (нульмерными) точечными дефектами идеальной решетки. Дислокации образуют одномерные дефекты, в то время как поверхности зерен и поверхности кристалла образуют двумерные дефекты.

Локализованные состояния могут также встречаться и на таких дефектах. Имеется, однако, важное отличие по сравнению с нульмерными дефектами. Поверхность представляет собой двумерное периодическое расположение атомов. Следовательно, можно определить элементарные возбуждения, которые локализованы в узкой области в направлении нормали к новерхности, по распространяются вдоль поверхности.

К этим элементарным возбуждениям относятся квазичастицы и коллективные возбуждения. Квазичастицы — это электроны, локализованные в новерхностных состояниях. Мы рассмотрим эти состояния в § 26.

Апалогично коллективным возбуждениям атомов решетки мы можем ввести поверхностные фононы и поверхностные поляритоны как коллективные возбуждения поверхностного слоя, а также поверхностные плазмоны как коллективные возбуждения электропного газа вблизи поверхности и т. д. Мы обсудим такие возможности в § 27.

Периодическая структура поверхности либо та же самая, что и структура внутри твердого тела (идеальная поверхность), либо она — сверхструктура, созданная перегруппировкой атомов поверхности. Если поверхность покрыта адсорбированным слоем, она также может иметь структуру, отличную от кристаллической структуры впутри твердого тела. Если адсорбированный слой покрывает поверхность не полностью или если поверхность локально искажена, могут появляться локальные поверхностные состояния — они соответствуют состояниям, рассмотренным в разделе А. Мы не будем рассматривать здесь эти состояния и не хотим углубляться в обсуждение элементарных возбуждений, связанных с дислокациями, которые могут быть определены полностью аналогичным путем.

§ 26. Электронные поверхностные состояния

Чтобы исследовать влияние поверхности на энергетический спектр электронов, мы рассмотрим упрощенную модель идеализированной поверхности. Пусть периодический потенциал кристалла занимает полупространство z < 0 декартовой системы координат. В полупространстве z > 0 (вакуум) пусть потенциал постоянем и

равен V_0 . Поверхность, таким образом, представляет резкий переход между строгой периодической решеткой и вакуумом.

Сделаем, кроме того, следующие допущения.

- а) Мы рассматриваем потенциал решетки как слабое возмущение, используя, таким образом, приближение почти свободных электронов (ч. I, § 19).
- б) Мы сводим проблему к одномерной модели: перподический потенциал V(z) = V(z + na) для z < 0 (a постоянная решетки), $V(z) = V_0$ для z > 0.

Сначала мы решаем уравнение Шредингера для одномерной задачи

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dz^2} + V(z) \right] \psi(z) = E \psi(z)$$
 (2:119)

отдельно для z > 0 и z < 0 и затем «сшиваем» решения при z = 0 (условие непрерывности решений и их производных).

Вакууму физически соответствуют только решения уравнения Шредингера, убывающие с возрастанием z:

$$\psi = a \exp\left[-\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (V_0 - E) z}\right]. \tag{2.120}$$

Чтобы получить решения для периодической цепочки, мы используем исходные уравнения из ч. I, § 19. Зонная структура показана в ч. I на рис. 22. Важнейшие детали, кроме того, показаны на

Рис. 34. Участок зонной структуры для одномерного периодического потенциала с постоянной решетки а в приближении почти свободных электронов (а). В энергетической щели между двумя зонами могут появиться решения с комилексным k (б).

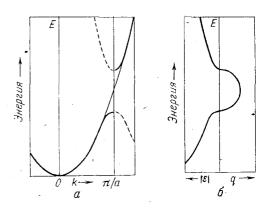


рис. 34, a. Первая зона Бриллюэна простирается от $k = -\pi/a$ до $+\pi/a$. Парабола E(k) для свободных электронов искажена вблизи поверхности зоны Бриллюэна: зоны разделяются возникающей энергетической щелью.

Из выражения (ч. I.19.2) мы получаем в окрестности $k=\pm\pi/a$:

$$\psi(k, z) = \alpha \exp(ikz) + \beta \exp\left[i\left(k - \frac{2\pi}{a}\right)z\right]. \tag{2.121}$$

Выражения для а и в могут быть найдены из (ч. 1.19.6):

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m}k^2 - E(k)\right]\alpha + V\left(\frac{\pi}{a}\right)\beta = 0,$$

$$V^*\left(\frac{\pi}{a}\right)\alpha + \left[\frac{\hbar^2}{2m}\left(k - \frac{2\pi}{a}\right)^2 - E(k)\right]\beta = 0.$$
(2.122)

При $k = \pi/a + \varepsilon$ и $\gamma = (\hbar^2 \pi/ma | V|) \varepsilon$ получаем

$$\psi = b \left[\exp\left(i\frac{\pi}{a}z\right) + \frac{|V|}{V} \left(-\gamma \pm \sqrt{\gamma^2 + 1}\right) \exp\left(-i\frac{\pi}{a}z\right) \right] \exp\left(i\varepsilon z\right)$$
(2.123)

и

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{a} + \varepsilon\right)^2 \pm |V| \left(-\gamma \pm \sqrt{\gamma^2 + 1}\right). \tag{2.124}$$

Для действительного в выражение (2.124) дает воны, представленные на рис. 34, a. Волновые функции (2.120) и (2.123) могут быть «спиты» друг с другом для произвольного значения E. В полупространстве z < 0 для этого необходимы два решения: $\psi(k, z)$ и $\psi(-k, z)$, липейная комбинация которых «сшивается», с вакуумными решениями. Энергетические зоны бесконечной решетки в таком случае, исключая малые поправки, остаются неизменными.

Наряду с зонами мы теперь паходим решения, локализованные на поверхности. Так как (2.123) является решением только в полупространстве z < 0, параметр є может быть также и мнимым. Для $\varepsilon = -iq$ с действительным положительным q появляются решения, которые экспоненциально убывают в кристалле. При $\gamma = i \sin(2\delta) = -i(\hbar^2 \pi/ma|V|)q$ находим из выражения (2.123)

$$\psi = c \left\{ \exp \left[i \left(\frac{\pi}{a} z \pm \delta \right) \right] \pm \frac{|V|}{V} \exp \left[-i \left(\frac{\pi}{a} z \pm \delta \right) \right] \right\} \exp (qz). \quad (2.125)$$

Энергия, соответствующая этому решению, имеет вид

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} \left[\left(\frac{\pi}{a} \right)^2 - q^2 \right] \pm \left[V \left[1 - \left(\frac{\hbar^2 \pi q}{ma \mid V \mid} \right)^2 \right]^{1/2}.$$
 (2.126)

Она является действительной для $0 \leqslant q \leqslant q_{\max} = ma |V|/\hbar^2\pi$. Для q=0 получаются решения

$$\psi = c \left[\exp \left(i \frac{\pi}{a} z \right) \pm \frac{|V|}{V} \exp \left(-i \frac{\pi}{a} z \right) \right] \sim \begin{cases} \cos \frac{\pi}{a} z & \text{для} & V > 0, \\ \sin \frac{\pi}{a} z & \text{для} & V < 0, \end{cases}$$
(2.127)

которые соответствуют энергиям двух краев зоны. В зависимости от знака фурье-компонента V потенциала нижнее собственное значение связывают с синусоидальной функцией и верхнее — с косинусоидальной функцией, или наоборот.

Для «сшивания» решения во внутреннем и внешнем пространствах в нашем распоряжении имеются два свободных параметра — отношение коэффициентов a и c из выражений (2.120) и (2.125) и энергия E. Оба этих параметра определяются условиями непрерывности волновой функции и ее производной при z=0.

Мы получаем, таким образом, следующий результат: в то время как решения уравнения Шредингера (2.119) с действительным k соответствуют обычным решениям для зон, возможны решения для мнимого k, которые убывают с удалением от поверхности. Соответствующие значения энергии, согласно (2.126), лежат в энергетической щели между зонами (рис. 34, 6). Одно из этих решений может быть «сшито» с решением для внешнего пространства. Оно представляет собой состояние, в котором электрон локализован в узкой области у поверхности. Это — искомое поверхностное состояние.

Более серьезный анализ показывает, что «сшивание» возможно только для V>0. Таким образом, в этой модели поверхностные состояния могут существовать, но они не обязаны иметь место в

каждом случае.

В одномерной модели поверхностное состояние имеет дискретный уровень в энергетической щели. Распространяя эту модель на трехмерный случай, мы можем рассматривать полученные результаты как относящиеся к компоненту k, перпендикулярному поверхности. Для каждого фиксированного значения компонента k, параллельного поверхности, можно ожидать различного положения уровня энергии поверхностного состояния. Таким образом, вместо отдельных уровней получаем энергетические зоны для поверхностных состояний. Поскольку энергетическая щель, в которой должен лежать каждый поверхностный уровень, различна для каждого значения k, зона поверхностных состояний может перекрываться с зонами объемных состояний (рис. 35).

Одномерная модель, рассматриваемая здесь, и ее качественное распространение на трехмерный случай, однако, нереалистичны в некоторых отношениях. Например, поверхность не представляет собой резкого перехода от невозмущенного периодического потенциала к внешнему пространству. Несмотря на это, состояния рассмотренного типа являются возможными для многих поверхностей.

Поправки необходимы главным образом для того, чтобы объяс-

нить три особенности реальной поверхности.

1) В крайнем атомном слое решетки действующие в ней силы направлены только в одну сторону. Это ведет, по крайней мере, к деформации периодического потенциала, который меняет постоянную решетки вблизи поверхности.

2) Свободные валентные связи на поверхности могут соединяться иным способом, чем внутри кристалла, что ведет к появлению сверхструктуры, т. е. к изменению симметрии в поверхностном слое.

3) Поверхность может быть покрыта упорядоченным адсорби-

рованным слоем.

Все указанные поправки меняют положения поверхностных зон и, следовательно, изменяют плотность состояний в них. Они, однако, не устраняют возможность того, что поверхностные состояния будут появляться.

В добавление к этим зонам делокализованных состояний — т. е. состояний, распространенных по всей поверхности, — мы находим локализованные состояния как дискретные уровни, связанные

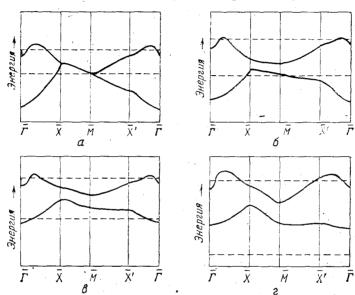


Рис. 35. Поверхностные зоны для 110-поверхности: a — Ge, δ — GaAs, ϵ — InP, ϵ — ZnSe. Штриховые линии показывают верхний край валентной зоны и нижний край зоны проводимости этих полупроводников. (По Джонсу [128].)

с локальными искажениями поверхности (отдельные адсорбированные атомы, незавершенный адсорбированный слой, ступеньки в поверхностном слое и т. д.). Такие локализованные состояния наблюдаются, когда условия для «сшивания» (2.120) и (2.121) на поверхности не могут быть выполнены, т. е. когда поверхностные зоны отсутствуют.

Поверхностные состояния этого рода могут быть скорее всего обнаружены в полупроводниках. В металлах они маскируются высокой плотностью состояний в зонах. В изоляторах они часто скрыты большим числом локализованных состояний объемных дефектов. Если энергетическая щель полупроводника содержит большое число поверхностных состояний, поверхностный заряд будет образовываться благодаря обмену электронами между поверхностными и объемными состояниями. Этот заряд будет положительным или отрицательным в зависимости от направления перемещения электро-

нов, необходимого для обеспечения равновесия. Локализованный поверхностный заряд будет выталкивать любые носители подобного заряда из области, расположенной непосредственно под поверхностью, или притягивать носители противоположного заряда в эту область. Слои пространственного заряда, которые возникают таким образом под поверхностями полупроводника, играют решающую роль во многих типичных явлениях в полупроводниках.

В этом параграфе мы только проиллюстрировали основные принципы возникновения поверхностных состояний. Для более реалистических моделей, а также более детального анализа следует обратиться прежде всего к статьям Дэвисона и Левина в [101.25] и Форстманна в [113b], а также сборникам [126—128]*).

§ 27. Поверхностные фононы, поляритоны и плазмоны

Из различных коллективных возбуждений, которые могут быть локализованы на поверхности, рассмотрим сначала поверхностные

фононы и поверхностные поляритоны.

В колебательном спектре твердого тела обнаруживаются возбуждения акустического и оптического типа, локализованные на поверхности. Если ограничиться предельным случаем больших длин волн, соответствующих упругим колебаниям континуума (акустическая ветвь), то получаются упругие поверхностные волны, которые распространяются вдоль поверхности в слое, толщиной в длину волны. Это — так называемые рэлеевские волны. Наряду с оптическими колебаниями континуума твердые тела с базисом могут иметь соответствующие локализованные возбуждения. Именно их мы хотим изучать в дальнейшем. Обратимся к результатам рассмотрения, полученным в ч. I, § 36, где рассматривался предельный случай больших длин волн для понного кристалла с двухатомным базисом. В неограниченной среде мы нашли два типа распространяющихся волн, продольные волны (безвихревой компонент колебаний решетки, предельная частота од и поперечные волны (компонент без дивергенции, предельная частота $\omega_{\rm T} < \omega_{\rm L}$). С ними связаны LO- и ТО-фононы.

В ограниченной среде возможны другие типы колебаний. Рассмотрим границу между твердым телом с диэлектрической пронидаемостью $\varepsilon(\omega)$ и вакуумом ($\varepsilon=1$). Пусть твердое тело простирается снова по полупространству z < 0, вакуум — по полупространству z > 0. Если искать решения с временной $\exp{(-i\omega t)}$, то можно исключить вектор **w** из двух (ч. I.36.5) и, так как $\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi \mathbf{P} = \epsilon(\omega)\mathbf{E}$, найти, что уравнений

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon(\infty) + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{1 - (\omega/\omega_{\rm T})}.$$
 (2.128)

^{*)} На возможность существования электронных поверхностных состояний впервые было указано советским физиком И. Е. Таммом в 1932 (Тамм И. Е.— Phys. Zs. Sowjet, 1932, v. 1, p. 733). (Примеч. пер.)

Волна, локализованная на поверхности, распространяющаяся вдоль нее (например в направлении x) и экспоненциально спадающая в направлениях +z и -z, будет описываться выражениями

$$\mathbf{E} = -\nabla \varphi, \ \varphi = \varphi_0 \exp\left[i(k_x x - \omega t)\right] \exp\left(-k|z|\right). \tag{2.129}$$

Когда $k=k_z$, выражения (2.129) описывают поле, ротор, а также дивергенция которого равны нулю *).

Мы еще должны связать две экспоненциально спадающие части поверхностной волны посредством условия непрерывности \mathbf{D} на поверхности. Это дает условие для $\epsilon(\infty)$ и определяет частоту ω . Получаем, что $\epsilon=-1$ (см. ниже), и, следовательно, из (2.128) находим

$$\dot{\omega} = \omega_{\rm T} \sqrt{\frac{\varepsilon(0) + 1}{\varepsilon(\infty) + 1}} \qquad (\omega_{\rm T} < \omega < \omega_{\rm L}). \tag{2.130}$$

Таким образом, мы показали, что — в добавление либо к соленоидальным, либо к безвихревым решениям (ч. 1.36.5),— еще возможны соленоидальные и одновременно безвихревые решения в ограниченной среде, соответствующие поверхностным возбуждениям. Для
более подробного рассмотрения мы обобщим модель путем включения всех уравнений Максвелла (переход от поверхностных фононов
к поверхностным поляритонам, см. ч. II, § 65) и выбором другой
геометрии. Вместо полуограниченной среды мы рассмотрим пластину толщиной 2a. Поверхности лежат в плоскости x, y при $z = \pm a$.
Мы описываем среду в континуальном приближении (предельный
случай длинных волн) посредством зависящей от частоты диэлектрической проницаемости (2.128).

Уравнения Максвелла, которые необходимо решить, имеют вид

$$\nabla \cdot (\varepsilon \mathbf{E}) = 0$$
, $\nabla \cdot \mathbf{H} = 0$, $\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \dot{\mathbf{H}}$, $\nabla \times \dot{\mathbf{H}} = \frac{1}{c} \varepsilon \dot{\mathbf{E}}$. (2.131)
Мы ищем решения типа

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}(z) \exp\left[i(k_x x - \omega t)\right], \ \mathbf{H} = \mathbf{H}(z) \exp\left[i(k_x x - \omega t)\right]. \quad (2.132)$$

Подставляя эти выражения в уравнения (2.131), после преобразований получаем

$$\frac{\partial^2 E_x}{\partial z^2} = \alpha^2 E_x, \quad \frac{\partial E_z}{\partial z} = -ik_x E_x, \quad (2.133)$$

где $\alpha^2 = k_x^2 - \epsilon (\omega/c)^2$. Из этих уравнений следуют решения в среде: $E_x(z) = \exp{(\alpha z)} \mp \exp{(-\alpha z)},$

$$E_z(z) = -i\frac{k_x}{\alpha} \left[\exp\left(\alpha z\right) \pm \exp\left(-\alpha z\right) \right], \qquad (2.134)$$

^{*)} Т. е. безвихревое и соленоидальное поле. (Примеч. пер.)

в то время как во внешнем пространстве z>a мы находим экспоненциально спадающие решения:

$$E_x(z) = A \exp(-\alpha_0 z), \quad E_z(z) = i \frac{k_x}{\alpha_0} A \exp(-\alpha_0 z),$$

$$\left[\alpha_0 = \left(k_x^2 - \frac{\omega^2}{c^2}\right)^{1/2}\right]$$
(2.135)

и, соответственно, для z < -a.

Требования непрерывности для E_z и $D_x = \varepsilon(\omega)E_x$ на поверхности z = a приводят к следующему условию:

$$\varepsilon = \frac{\alpha}{\alpha_0} \left[\frac{\exp(-\alpha a) \mp \exp(\alpha a)}{\exp(-\alpha a) \pm \exp(\alpha a)} \right]. \tag{2.136}$$

Для больших толщин пластины выражение (2.136) приобретает вид $\varepsilon = -|\alpha/\alpha_0|$, из которого после подстановки выражений для α и α_0 получаем

$$\omega = k_{x}c \sqrt{\frac{\varepsilon(\omega) + 1}{\varepsilon(\omega)}}.$$
 (2.137)

Когда k_x велик, отсюда получаем $\varepsilon(\omega) \to -1$ и, следовательно, вы-

ражение (2.130).

Для малых толщин пластины появляются объемные колебания, которые определяются граничными условиями на двух поверхностях. Поверхности в таком случае определяют весь колебательный спектр пластины. Обычные объемные колебания в неограниченной среде и дополнительно локализованные поверхностные колебания получаются только для больших толщин.

Решения (2.134—2.136) содержат, однако, даже больше информации. Во-первых, видим, что решения, которые экспоненциально спадают вдали от поверхности, возможны лишь для $k_x > \omega/c$. Для $k_x < \omega/c$ величина α_0 становится мнимой. Выражения (2.135) опи-

сывают волны, которые распространяются наружу.

Во-вторых, выражение (2.136) ведет к ограничению возможного дианазона ω . Для толстых пластин получаем $\varepsilon = -|\alpha/\alpha_0|$, т. е. отрицательную величину ε . Согласно выражению (2.128) это может быть выполнено, только когда $\omega_T < \omega < \omega_L$.

Полный анализ уравнений Максвелла приводит тогда к следующей картине (рис. 36): каждая мода колебаний типа (2.132) для системы вакуум — пластина — вакуум может быть создана суперпозицией (в обоих направлениях оси z) незатухающих распространяющихся и затухающих стоячих волн в среде и затухающих наружу или распространяющихся волн в вакууме.

Диаграмма $\omega - k_x$ может быть разделена на области, в которых возможны только определенные типы волн. В области L_2 на рис. 36

возможны только локализованные поверхностные волны. Области R_1 , R_2 , R_1 , содержат в себе волны, которые распространяются в вакуум и связаны с волнами, распространяющимися в среде (R_1, R_1) , или волнами, которые затухают внутрь пластины (R_2) . В пределах L_1 и L_1 , находим волны, соответственно затухающие снаружи и не затухающие внутри. В области N невозможны никакие решения.

Выше мы коснулись только одного аспекта поверхностных колебаний. Ясно, что при малых размерах кристалла (кристаллиты, по-

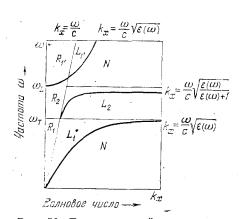


Рис. 36. Дисперсионный спектр поверхностных фононов. В отношении обсуждения отдельных областей см. текст. (По Ибаху [103.XI].)

рошки, тонкие пленки) колебательный спектр почти полностью определяется поверхностями. Это проявляется в инфракрасном поглощении. Обнаруживаются абсолютно различные формы колебаний пленок, цилиндров, сфер и других геометрических конфигураций.

Поверхностные колебания в больших образцах, однако, так-же заслуживают нашего внимания. Поверхностные фонопы могут быть возбуждены медленными электронами. Они также могут наблюдаться в оптическом поглощении, если геометрия поверхности является подходящей. Это, конечно, не так для плоской поверхности, только

что рассмотренной выше, так как, согласно рисунку 36, решения для поверхностных поляритонов (поверхностных фононов) расположены справа от прямой $k_x = \omega/c$. Возбуждение фотонами невозможно — в противоположность объемным поляритонам, у которых передача импульса обусловлена частичным отражением от поверхности.

За дальнейшими сведениями о поверхностных фононах и поляритонах мы отсылаем читателя к сообщениям Раппина и Инглмана в [111.XXXIII] и Отто [103.XIV].

Аналогичные типы колебаний находим в электронном газе твердого тела. Наряду с плазменными колебаниями газа (плазмоны), возможны также локализованные колебания (поверхностные плазмоны).

Для дисперсионных соотношений поверхностных плазмонов можно принять непосредственно формулу (2.137), так как эта формула была получена прямо из уравнений Максвелла (не используя колебация решетки). Мы показали, что диэлектрическая проницаемость свободного электронного газа описывается формулой (ч. I.13.16) и что для электронного газа, внедренного в твердое

тело, имеет место формула (ч. 11.73.6). Используем формулу (ч. 11.73.6), опустив введенное там затухание ω_0 ,

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\rm L} \left(1 - \frac{\omega_{\rm p}^2}{\omega^2} \right),$$
 (2.138)

где ε_L — диэлектрическая проницаемость среды без вклада электронного газа и ω_p — плазменная частота, $\omega_p = (me^2/m^*\varepsilon_0\varepsilon_L)^{1/2}$.

При больших k_x частота (2.137) приближается к предельной частоте, определяемой условием: $\epsilon(\omega) = -1$. Тогда из (2.138) получаем

$$\omega = \omega_p \left(1 + \frac{1}{\varepsilon_L} \right)^{-1/2}.$$
(2.139)

В качестве примера на рис. 37 дано сравнение с теорией экспериментально определенной кривой дисперсии поверхностных плазмонов в In Sb. Для плоских невозмущенных поверхностей поверхност-

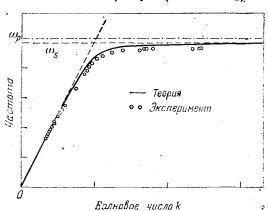


Рис. 37. Дисперсионная кривая поверхностных плазмонов в InSb и сравнение с теорией, [По Маршаллу, Фишеру, Квиссеру (Phys. Rev. Lett. 1971, v. 27, p. 95).]

ные плазмоны возбуждаются светом так же незначительно, как и поверхностные поляритоны. Поэтому, чтобы получить результаты измерений, представленные на рис. 37, на поверхности должна быть вырезана штриховая решетка с постоянной решетки d. При этом получаем компонент вектора \mathbf{k} , касательный к поверхности, со значениями $k_x = (\omega/c) \sin \alpha + 2\pi m/d$, где α — угол падения, а m принимает все целые значения. В таком случае могут быть возбуждены поверхностные плазмоны (и поляритоны). Относительно этого см. ссылку, данную в подписи к рис. 37.

Глава 3

неупорядоченность

А. ЛОКАЛИЗОВАННЫЕ СОСТОЯНИЯ В НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ РЕШЕТКАХ

§ 28. Введение

Идеальный неограниченный кристалл характеризуется регулярным упорядочением атомов в его решетке. Важны два аспекта этой упорядоченности.

Влижний порядок. Под ним понимается правильное расположение атомов решетки в непосредственной близости от отдельного рассматриваемого атома. Он определяет кристаллическое поле, в ко-

торое внедрен атом.

Дальний порядок. Под ним понимается строгая периодичность и, следовательно, трансляционная инвариантность кристаллической решетки. Дальний порядок связывает области с ближним порядком таким образом, что атомы в эквивалентных узлах решетки имеют

одинаковое окружение с той же самой ориентацией.

Дальний порядок очень важен для теории зонной модели. В ч. I, § 18 трансляционная инвариантность решетки позволила определить делокализованные состояния с данным волновым вектором к и представить эти состояния в зоне Бриллюэна в к-пространстве. Дальний порядок был также весьма существенным для определения элементарных возбуждений с различным количеством движения и, следовательно, для формулировки взаимодействий в твердых телах.

Необходимо отметить, однако, что строгий дальний порядок вряд ли влияет на физические свойства твердого тела. Неискаженная неограниченная решетка является идеализацией, которая может быть очень важной в качестве нулевого приближения количественном рассмотрении свойств твердого тела. В действительности кристалл всегда искажен либо вследствие конечной протяженности его, либо за счет элементарных возбуждений как динамических искажений и точечных дефектов (рассмотренных в предыдущей главе) как статических искажений. Эти рассматривались до сих пор в первом приближении как малые, и их влияние на решения нулевого приближения трактовалось с помощью теории возмущений. Они ведут к появлению конечных жизни элементарных возбуждений в стационарных состояниях нулевого приближения и, следовательно, также к характеристическим

длинам, как, например, к средней длине свободного пробега блоховского электрона между двумя взаимодействиями с фононной системой. Такие длины дают эталон, с помощью которого может быть

определен смысл дальнего порядка.

В дальнейшем будем говорить о решетке как об упорядоченной, если можно объяснить ее свойства, начав с неограниченной решетки с идеальным дальним порядком в качестве нулевого приближения, и включить динамические и статические искажения по теории возмущений. Будем называть расположение атомов неупорядоченным, когда это приближение не имеет смысла.

Здесь необходимо сделать оговорку. Вопрос о том, необходимо ли вообще принимать в расчет неупорядоченность в твердом теле и в каком приближении, зависит от того, какими его свойствами интересуются. Микрокристаллический металл электрически и оптически ведет себя подобно отдельному кристаллу; его механические свойства, однако, сильно зависят от размера кристаллита. Во многих отношениях сплавы не ведут себя отлично от твердых тел с идеальной решеткой. Можно привести много подобных примеров.

Даже неупорядоченная (согласно данному выше определению) совокупность атомов обладает свойствами, которые типичны для упорядоченности. Полностью неупорядоченная хаотическая решетка, которая используется, например, в качестве приближения в теории жидкостей, обычно вообще не годна для описания неупорядоченных твердых тел. Чтобы лучше это понять, рассмотрим рис. 38. Двумерная кубическая точечная решетка рис. 38, а имеет три важных признака упорядоченности. Все атомы решетки одинаковы, соседи отдельного атома решетки расположены в геометрически определенном ближнем порядке, и координационное число, т. е. число ближайших соседей, одинаково для всех атомов.

На рис. 38, 6 отсутствует первый признак упорядоченности: два вида атомов статистически распределены по имеющимся узлам решетки. Этот тип неупорядоченности часто называют композиционным. Он имеет место в сплавах. Переход от рис. 38, а к рис. 38, б можно представить как последовательное замещение атомов дефектами в идеальной упорядоченной решетке. При низкой концентрации дефектов решетка на рис. 38, а является хорошим нулевым приближением. С увеличением внедрения атомов второго вида это приближение становится все менее удовлетворительным.

Рис. 38, в иллюстрирует другой тип неупорядоченности — позиционную неупорядоченность. Здесь все атомы решетки являются такими же, как и в упорядоченной решетке, однако геометрическое расположение ближайших соседей статистически нарушено. Степень позиционной неупорядоченности, которая все еще может быть рассмотрена теорией возмущений, определяется статистическим смещением каждого атома решетки за счет его тепловых колебаний. Позиционная неупорядоченность является характерной чертой аморфных фаз твердого тела.

Еще один признак неупорядоченности может быть добавлен к позиционной неупорядоченности, а именно — топологическая неупорядоченность (рис. 38, г). Здесь нарушена топология решетки. В добавление к кольцам из четырех атомов, характерных для кубической сети, рис. 38, г демонстрирует появление колец из пяти и шести атомов. Если координационное число сохраняется, несмотря на топологическую неупорядоченность, связи между ближайшими соседями остаются неповрежденными. Если оно не сохраняется, то индивидуальные валентности остаются пенасыщенными

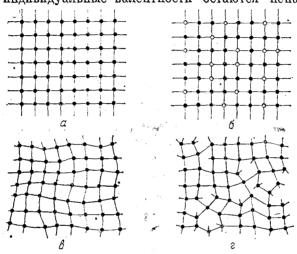


Рис. 38. Возможные типы неупорядоченности решетки: α — упорядоченная решетка, δ — образование смешанного кристалла путем статистического распределения атомов двух сортов по узлам решетки: композиционная неупорядоченность, ϵ — позиционная неупорядоченность вследствие искажения решетки, ϵ — топологическая неупорядоченность с одновременным образованием «болтающихся» связей.

(свободные связи). Они образуют добавочные локализованные дефекты, подобные вакансиям в упорядоченной решетке. Появление свободных связей часто, но не обязательно, связано с топологической неупорядоченностью в аморфных полупроводниках. Так называемая модель Полка — это модель неупорядоченной решетки с тетраэдрическим ближним порядком, в котором координационное число и расстояния между ближайшими соседями идентичны решетке алмаза, а требующееся искажение угла между связями остается менее 20°.

В литературе часто определяют еще некоторые типы неупорядоченности, например магнитную неупорядоченность, которая включает лишь спиновую систему в упорядоченном в остальных отношениях кристалле. Предельный случай слабого возмущения описыватеся здесь с помощью магнонов.

Можно определить хаотическое внедрение примесей в сильно легированном полупроводнике как еще один тип неупорядоченности. На упорядоченную кристаллическую решетку будет наложена тогда неупорядоченная решетка с большой постоянной решетки. Эти подрешетки различными способами влияют на физические свойства полупроводника.

Ясно, что при таком количестве различных видов неупорядоченности невозможно иметь единую всеохватывающую теорию для неупорядоченного твердого тела, аналогичную теории для кристаллических твердых тел. Особенности, присущие остаточной упорядоченности, например, играют решающую роль при установлении свойств данного твердого тела. Если в этой заключительной главе мы собираемся обратиться к неупорядоченности, следует поставить два основных вопроса.

Во-первых, следует задаться вопросом, какие основные свойства являются общими для всех неупорядоченных твердых тел, т. е. насколько вообще отличаются неупорядоченные твердые тела от упорядоченных. Будет показано, что наряду с делокализованными состояниями, как это было выяснено в зонной модели, локализованные состояния играют важную, даже решающую роль. Поэтому следует сначала определить более точно понятие локализации.

Во-вторых, встает вопрос, какие результаты теории, представленной в предшествующих главах, можно перенести на неупорядоченные твердые тела. Несомненно, это не будет полная теория модели зон со всеми ее понятиями, такими как блоховские состояния, зоны Бриллюэна и т. д. В отсутствие трансляционной инвариантности вектор к не является более хорошим квантовым числом. Если вообще возможно определить одноэлектронные состояния в неупорядоченных твердых телах — а нет причины сомневаться, что это возможно в хорошем приближении, — понятие плотности (одноэлектронных) состояний определенно будет также применимо. Следует поэтому развить методы определения плотности состояний. Для этого рассмотрим различные модели. Выяснится, что модели, предназначенные для описания общих свойств всех неупорядоченных твердых тел, слишком нереалистичны, чтобы позволить сделать количественные утверждения относительно отдельных веществ.

В заключение зададимся вопросом: в чем отличие переноса через локализованные состояния от переноса через делокализованные состояния? В § 12 уже получено несколько основных правил, необходимых для этого.

Формулировкой этих вопросов определяется содержание данной главы. Однако в контексте книги представляется возможным ограничиться лишь качественным обсуждением важных аспектов. С потерей трансляционной инвариантности решетки потребуется более широкий математический аппарат. Заняться им здесь не представляется возможным — особенно ввиду того, что такой аппарат требуется только для заключительной главы. Вместо этого займемся

определением важных особенностей, требуемых для формулировки теории, объясняющей переход от упорядоченности к неупорядоченности, и дадим читателю ссылки, которые позволят ему исследовать эту область более глубоко. Обратим особое внимание на тему аморфных полупроводников, в которых разница между кристаллической и некристаллической разновидностями твердого тела видна особенно ясно.

Наиболее важными источниками по вопросу неупорядоченных твердых тел являются книги Лекомбэра и Морта [131], Митра [111f], Мотта [93], Мотта и Дэвиса [94], Тауца [99], доклады конференций [116, 119—132], обзорные статьи Адлера в [110.2] и Марча и Стоддарда в [111 с. 31]. Дополнительные ссылки даны в следующих параграфах.

§ 29. Локализованные состояния

Мы уже встречались с концепцией локализованных состояний в гл. 1 в связи с локальным описанием неискаженных решеток и в гл. 2 в связи с локализованными состояниями вблизи точечных дефектов. Однако там вообще не давалось точного определения этого понятия. Теперь попытаемся это сделать в связи с локализацией одноэлектронных состояний, которые могут иметь место при неупорядоченности.

В принципе каждое состояние является локализованным, если соответствующая ему волновая функция исчезает достаточно быстро на бесконечности, т. е. если интеграл $\int \psi^* \psi \, d\tau$ конечен. Как увидим ниже, это определение далеко нас не ведет. Начнем с одномерного примера, который быстро покажет некоторые важные аспекты проблемы. Предположим некую последовательность одномерных потенциальных барьеров, в качестве которых простоты ради выберем δ -функции:

$$V(x) = \sum_{i} \frac{\hbar^2}{2m} \Omega_i \delta(x - x_i). \tag{3.1}$$

Сначала не делаем предположений о распределении величины x_i . Уравнение Шредингера с выбранным потенциалом имеет вид

$$\left[-\nabla^2 + \sum_{i} \Omega_i \delta(x - x_i) - k^2 \right] \psi(x) = 0, \text{ где } k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}.$$
 (3.2)

Прежде всего рассмотрим отдельную δ -функцию при x=0. Для x<0 решением уравнения Шредингера является

$$\psi_{-}(x) = A \exp(ikx) + B \exp(-ikx).$$

Для x > 0

$$\psi_{+}(x) = C \exp(ikx) + D \exp(-ikx).$$

Граничное условие при x=0 требует непрерывности решений $[\psi_{-}(0)=\psi_{+}(0)]$ и скачка их первой производной на величину, пропорциональную интенсивности δ -потенциала $[\psi'_{+}(0)=\psi'_{-}(0)+$ $+\Omega_{i}\psi(0)].$

Теперь поставим вопрос, при каких условиях абсолютная величина ψ_+ при x=a станет равной абсолютной величине $\psi_-(0)$, т. е. $\psi_+(a)=\exp(iKa)\psi_-(0)$. Несложный расчет показывает, что должно выполняться условие $\cos(Ka)=\cos(ka)+(\Omega_i/k)\sin(ka)$. Тогда могут быть найдены два параметра K и a для всех k (т. е. для каждой энергии E), удовлетворяющих этому условию.

Этот результат немедленно показывает, когда для цепочки б-по-

тенциалов может появиться распространенное состояние.

Абсолютная величина волновой функции становится периодической с «постоянной решетки» a, когда все потенциалы Ω_i равны и находятся на одинаковом расстоянии а друг от друга и когда энергия E лежит внутри «зон», данных условием, указанным выше. Это — результат хорошо известной модели Кронига — Пенни. Каждая последовательность потенциальных барьеров со статистически распределенными расстояниями $x_{i-1} - x_i$ или статистически изменяющимся потенциалом Ω_i ведет к волновым функциям, которые либо расходятся, либо стремятся к нулю с увеличением х. Некоторые из последних стремятся к нулю также, когда $x \to -\infty$. Эти реипения представляют собой локализованные состояния. Все другие решения расходятся и потому не имеют физического смысла. Следовательно, можно констатировать: все физически допустимые (нерасходящиеся) волновые функции для одномерной цепочки со статистически распределенными потенциальными барьерами представляют собой локализованные состояния. Мы только обозначили здесь локазательство этого положения и относительно дальнейшего суждения отсылаем к Экономоу и др. в [99] и к цитируемой там литературе. В рассматриваемом здесь примере распространенное состояние должно иметь строгую фазовую когерентность. Знание фазы волновой функции в одной точке позволяет получить ее во всех других точках.

Этот результат не может быть просто перенесен на трехмерный случай. Даже определение распространенного состояния здесь не является таким же очевидным, как в одномерном случае. Мы объясним это, используя классический пример, который часто обсуждается в такой связи, а именно,— движение частицы с данной энергией в случайном потенциале (рис. 39).

Так как в классической задаче не может быть туннелирования, частица встречает разрешенные и запрещенные области. Пример на рис. 39 позволяет понять движения частицы с помощью модели, в которой вода может подниматься на различные высоты E в долинах гор. При самом низком уровне воды существуют только озера; частица локализована. Когда уровень воды поднимается, образуют-

ся каналы, которые связывают озера. Частица становится делокаливованной, когда образовался океан, т. е. когда каналы простираются до бесконечности. Вершины гор, возвышающиеся над поверхностью океана, остаются как центры рассеяния для распространенных состояний частицы. Только когда они также будут затоплены, частица сможет двигаться где угодно по (двумерному) океану.

Этот пример, квантовомеханическое обобщение которого обсудим позднее, показывает прежде всего, что следует заново определить

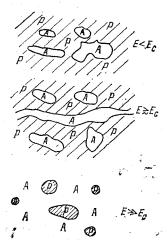


Рис. 39. Движение классической частицы в случайном потенциале. «Paspeшенные» области А растут энергии. увеличением, Изолированные озера связаны через каналы. Первые каналы, которые простираются до бесконечности, появляются выше уровня энергии E_c . [По Коэну (Proc. Int. Conf. Semiconductor Physics, Cambridge, Mass. 1970).]

понятие распространенного состояния. В случае кристалла возможность для электрона находиться в данном распространенном блоховском состоянии была одинаковой для всех эквивалентных точек решетки в неограниченном кристалле. Теперь следует также к распространенным состояниям добавить такие волновые функции которых предположипростираются до бесконечности, но для которых $|\psi|^2$ может заметно флуктуировать в пространстве.

Можно сформулировать этот результат иначе. Давайте начнем с идеального раскристалличепространенного состояния ской решетки. Проводимость од, опредепомощью формулы Кубо ляемая с Гринвуда $(1.83) \div (1.85)$, и подвижность $\mu(E)$ будут тогда бесконечными: в этом состоянии электрон может диффундировать без рассеяния до бесконечности. Нарушения идеальной решетки, фононы, точечные примеси или незначительная стенеупорядоченности ограничивают среднюю длину свободного пробега электрона. Или, иначе говоря, в результате возмущений фазовая когерентность волновой функции ограничена конечной длиной когерентности. По мере возрастания степени неупорядоченности средняя дли-

на свободного пробега и длина когерентности уменьшаются. Несмотря на это, состояние все еще остается распространенным, волновая функция все еще простирается до бесконечности. Дальнейший рост неупорядоченности может тогда дополнительно вести к локализованным состояниям, т. е. к состояниям, ограниченным конечными областями. Их протяженность может быть описана соответствующим образом определенной длиной локализации.

Дополнительная трудность проведения различия между локализованными и распространенными состояниями заключается в том, что имеющее физический смысл определение должно учитывать

размер рассматриваемого твердого тела.

Покализованное состояние, чья длина локализации в действительности конечна, но тем не менее велика по сравнению с размером образца, проявит себя поэтому в эксперименте как распространенное. Отношение длины локализации или длины фазовой котерентности к размеру образца определяет, следовательно, характер одноэлектронного состояния данного некристаллического твердого тела.

Подытоживая, можно сказать только то, что в неупорядоченном твердом теле, в отличие от кристаллической неограниченной среды,

локализованные состояния могут возникать.

При получении количественного определения локализации важна модель, впервые использованная Андерсоном. Он рассматривает трехмерную точечную решетку, заполненную «атомами», каждый из которых имеет всего лишь одно-единственное состояние с энергией E_n . Если все E_n равны, возникает энергетическая зона ширины B. При рассмотрении состояний в неупорядоченной решетке

— Рис. 40. Модель Андерсона: потенциальные ямы различных глубин в узлах трехмерной решетки.



Андерсон сохраняет позиции атомов в точечной решетке, но считает, что энергии E_n статистически распределены по области шириной W (рис. 40).

Тогда гамильтониан может быть записан через операторы рож-

дения и уничтожения в представлении Ваннье (ср. § 8):

$$H = \sum_{n} E_{n} c_{n}^{+} c_{n} + \sum_{mn} V_{mn} c_{m}^{+} c_{n}$$
 (3.3)

Для упрощения во втором члене допускаются только переходы между ближайшими соседями и для них предполагается $V_{mn} = V = \infty$ соля. Начиная с исходного состояния, в котором электрон локализован в определенной точке решетки, можно поставить вопрос о вероятности нахождения электрона вновь в этой точке при $t \to \infty$. Диффузия электрона в решетке, конечно, может иметь место, так как второй член в гамильтониане делает переходы возможными. Если исходное положение относится к локализованному состоянию, диффузия ограничена конечным объемом. Вероятность возвращения тогда не нулевая при $t \to \infty$. Если, однако, электрон может диффундировать на бесконечность, вероятность возвращения равна нулю. Андерсон смог показать, что величина отношения W/B определяет выбор между этими двумя альтернативами . В частности,

^{*)} W есть разность энергий локализованных состояний. Подробнее см. § 32. (Примеч. пер.)

для состояния E=0 (среднее значение распределения E_n в неупорядоченной решетке, середина зоны в упорядоченной решетке) вероятность возвращения равна нулю, если W/B порядка пяти. Тогда состояние является делокализованным (распространенным). Для больших отношений W/B, т. е. когда ширина разброса уровней энергий значительно превосходит ширину B зоны, состояние E=0 является локализованным.

Это определение локализации не позволяет в реальном случае проводить различие между локализованными и распространенными состояниями. Оно может, однако, помочь понять возрастающую локализацию состояний зоны по мере перехода от упорядоченной

к неупорядоченной решетке.

Можно проследить этот переход качественно, без углубления в детальные расчеты, выполненные многими авторами вслед за оригинальной работой Андерсона. В § 14 (рис. 17) мы видели, что отдельный дефект кристаллической решетки приводит к отщеплению (и одновременной локализации) состояния от края зоны. С ростом числа дефектов кристаллической решетки число локализованных состояний вне зоны увеличивается. Энергетические уровни дефектов объединяются в зону (примесная зона), которая может перекрываться с зоной делокализованных состояний, если концентрация дефектов достаточно высока. Можно представить, что аналогичное явление возникает при увеличении неупорядоченности решетки. Состояния у краев энергетической зоны становятся локализованными в первую очередь и одновременно сдвигаются в энергетическую щель. Зона, таким образом, приобретает хвосты с

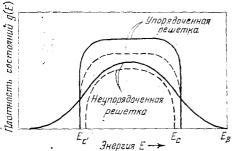


Рис. 41. Плотность состояний (сплошные кривые) и распределение распространенных состояний (штриховые кривые) для энергетической зогны упорядоченной и неупорядоченной решеток (схематически). E_B — край зоны; E_c , E_c , —границы между локализованными и распространенными состояниями. [По Экономоу и Коэну (Phys. Rev. Lett. 1970, v. 24, p. 218).]

локализованными состояниями у верхнего и нижнего краев. Рис. 41 показывает результаты вычислений, выполненных Экономоу и Козном. С ростом неупорядоченности пределы E_c и $E_{c'}$ приближаются друг к другу с обеих сторон и встречаются в середине зоны. Когда они встречаются, все состояния зоны становятся локализованными. Это происходит как раз тогда, когда оказывается выполненным условие Андерсона для отношения W/B.

В заключение более подробно рассмотрим границу между локализованными и распространенными состояниями зоны. Согласно

классической модели, изображенной на рис. 39, эта граница является диффузной. Наряду с протяженными каналами встречаются изолированные озера. Этого не полжно быть, если разрешено тунненирование через области Р. Озера тогла сообщаются с каналами. Локализованные и распространенные состояния разделяются определенной энергией \hat{E}_c . Существование резкой границы можно понять также из формулы Кубо — Гринвуда. Если приближаться со стороны распространенного состояния, средняя длина свободного пробега (длина когерентности) становится меньше. Однако, поскольку средняя длина свободного пробега не может стать меньше постоянной решетки, остается минимум проводимости σ_{E_a} . Ниже E_c состояния являются локализованными. Проволимость σ_E (при T=0!) в таком случае равна нулю. При E_c происходит резкий скачок σ_E и, следовательно, в подвижности, определяемой формулой (1.86). Соответственно E_c принято называть в литературе краем подвижности. Однако следует подчеркнуть, что имеются и аргументы против резкого края подвижности. Вопрос остается еще неясным.

Изменения параметров твердого тела, которые влияют на неупорядоченность, могут вести к сдвигу края подвижности относительно энергии Ферми. Когда E_c меняется от значений $\langle E_F \rangle$ до значений $\langle E_F \rangle$, достигается переход металл — изолятор, называемый переходом Andepcona. Об этом уже упоминалось в § 9.

§ 30. Плотность состояний

В энергетических областях, в которых одноэлектронные состояния E_i локализованы, к больше не является хорошим квантовым числом. Тогда не может быть введена функция $E(\mathbf{k})$, описывающая структуру зоны, а также нельзя использовать вытекающие из нее понятия, такие как эффективная масса, кристаллический импульс*) и т. д. (ч. I, § 20). Однако понятие, которое имеет смысл до тех пор, пока могут быть определены одноэлектронные состояния, есть понятие плотности состояний g(E). Его общее определение таково:

$$g(E) = \frac{1}{V_g} \sum_{i} \delta(E - E_i). \tag{3.4}$$

Начнем с качественного рассмотрения плотности состояний в неупорядоченном твердом теле. Как эксперимент, так и теория показывают, что, как и в случае кристалла, здесь могут существовать зоны делокализованных состояний. К их границам примыкают хвосты с локализованными состояниями. Между хвостами двух соседних зон может быть область без состояний (щель) или хвосты могут перекрываться (псевдощель). Можно выделить три группы твердых тел, в которых различные области плотности состояний представляют интерес.

^{*)} Квазиимпульс. (Примеч. пер.)

В сплавах, как и в жидкостях, и в аморфных металлах, интересны области в середине зоны, так как там уровень Ферми отделяет ваполненные и незаполненные состояния. В этих областях плотность состояний часто довольно бесструктурна. Структурные особенности, которые имеют место в критических точках в случае кристалла, смазаны в аморфной фазе. Рассеяние на неупорядоченности ограничивает длину свободного пробега электронов. Состояния мотут быть локализованы путем андерсоновской локализации.

В полупроводниках с примесными зонами представляет интерес плотность состояний вблизи границы между локализованными и распространенными состояниями. Давайте проследим возникновение примесной зоны с помощью рис. 42. При низкой концентрации

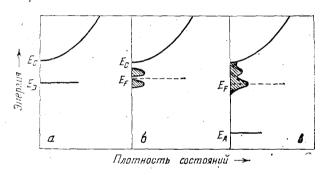


Рис. 42. Плотность состояний для параболической воны проводимости с примыкающими донорными состояниями (схематически): а - дискретные примесные уровни, 6 — расщепление примесной воны на две подзоны, в — перекрытие примесных зон друг с другом и воной проводимости кристалла.

дефектов они образуют в (упорядоченной) первичной решетке неупорядоченную решетку с большим межатомным расстоянием. С ростом концентрации примесей волновые функции валентных электронов различных примесных атомов начинают перенрываться. Примесные уровни расщепляются в зону. Если концентрация примесей продолжает увеличиваться, имеет место переход металл — изолятор аналогично случаю, рассмотренному в § 8. Рис. 42, 6 соответствует примесной концентрации, которая как раз ниже той, которая требуется для перехода.

Примесная зона расщепляется в соответствии с рис. 11 в две подзоны (модель Хаббарда). Нижняя зона заполнена, верхняя пустая. Неупорядоченность примесной решетки, однако, ответственна за некоторые важные отличия от случая, рассмотренного в § 8. Одно из них заключается в том, что ширина примесной зоны определяется не только перекрытием волновых функций примесных состояний. Может сказываться уширение за счет неупорядоченности. Кроме того, часть состояний или, если выполнен критерий Андерсона, все состояния будут локализованными.

Примесные зоны полупроводников, таким образом, представляют интерес потому, что помимо упорядоченной кристаллической решетони содержат неупорядоченную решетку примесных атомов, постоянная которой может быть изменена, что может показать переход Андерсона и т. д. Однако здесь важен также другой параметр, который не определяется в зонах Хаббарда в кристаллических твердых телах. При дополнительном внесении акцепторов некоторые электроны в примесной зоне на рис. 42 перемещаются в более глубокие акцепторные состояния. Тем самым возможно произвольное смещение энергии Ферми. Неупорядоченное распределение (заакцепторов представляет собой флуктуирующий поряженных) тенциал, который локально смещает донорные уровни. Вследствие этого примесная зона расширяется еще больше. Эти и другие факторы могут приводить к перекрытию примесных зон с зоной проводимости первичной решетки (рис. 42, в). Зона проводимости имеет тогда хвост локализованных состояний со структурой, которая характерна для первоначальной примесной зоны.

Можно построить подобную модель плотности состояний в аморфных полупроводниках (рис. 43). Согласно рис. 43 края воны

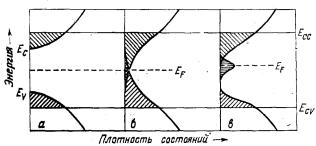


Рис. 43. Возможная структура плотности состояний в аморфных полупроводниках: а— локализованные состояния на краях валентной зоны и зоны проводимости, б— перекрытие «хвостов» локализованных состояний, в— дополнительная примесная зона локальных дефектов

проводимости и валентной зоны содержат локализованные состояния, которые отделены от распространенных состояний подвижными краями. Края зон могут быть резкими (рис. 43, а) или плавными. Они могут быть разделены щелью или перекрываться (псевдощель). Дополнительные локальные дефекты («болтающиеся связи»*) и т. д.) могут быть причиной появления примесных зон или уровней в щели или псевдощели (рис. 43, в). Они придают характерную структуру плотности состояний. Свойства аморфных полупроводников в значительной мере определяются такими состояниями. Хотя распространенные состояния над щелью подвижности также важны для определения оптических свойств аморфных полупроводни-

^{*)} Свободные связи. (Примеч. пер.)

ков, перенос происходит в основном между состояниями псевдощели. Таким образом, характеризующие перенос свойства аморфного полупроводника (при низких температурах) часто определяются скорее состояниями локальных дефектов (щелевые состояния), чем локализованными состояниями аморфной матрицы (хвостовые состояния).

Хотя плотности состояний, показанные на рис. 42 и 43, типичны в качественном отношении для упомянутых видов твердых тел, они не могут ответить на вопрос о характеристиках плотности состояний, которые определяют свойства некристаллического твердого тела. Для этого необходимы более искусные теоретические модели. Более того, методы, которые следует использовать, зависят от групны рассматриваемых веществ. Например, для сплавов применяют иные методы расчета, чем для аморфных полупроводников.

Действительная трудность при количественных расчетах заключается в необходимости упрощения теоретического подхода. Все методы довольно громоздки, поскольку упрощения, вытекающие из свойств инвариантности кристаллической решетки, теряют смысл, когда имеют дело с неупорядоченным твердым телом. Добавляется еще одна сложность. Даже если бы было возможно рассчитать одноэлектронные энергии для данной неупорядоченной конфигурации атомов, результат не был бы показательным даже для данного некристаллического твердого тела. Следует также учесть конфигурационное среднее по различным возможным конфигурациям.

Методы, использовавшиеся до сих пор для вычисления энергетических спектров неупорядоченных решеток, могут быть классифицированы в соответствии со степенью, с которой дальний и ближний порядки рассматриваются как нарушенные (Иоаннопулос и Коэн [101.31]). Отсутствие периодического потенциала есть, безусловно, основная характерная черта каждой неупорядоченности. Это, однако, не означает, что потеря дальнего порядка является причиной определенных свойств некристаллической фазы. Более важными здесь могут быть небольшие изменения в ближнем порядке.

Простейшими методами являются те, в которых используется приближение строгого ближнего порядка, а дальний порядок отсутствует. Они будут наиболее успешными, если интересоваться не деталями состояний в псевдощели, а состояниями выше края подвижности. В аморфных полупроводниках эта область важна для объяснения оптического спектра. Поэтому наряду с плотностью состояний делается расчет мнимой части диэлектрической постоянной. В соответствии с (3.4) можно определить последнюю посредством

$$\varepsilon_2(E) \sim \sum_{if} |M_{if}|^2 \delta(E - E_f + E_i).$$
 (3.5)

Простейший подход при сравнении кристаллической и некристаллической модификаций вещества получается путем сохранения кристаллической зонной структуры при описании обеих модифика-

пий, но в пренебрежении в некристаллическом случае правилами отбора по ${\bf k}$ при вычислении матричных элементов M_{ij} . В улучшенном методе, например, потеря дальнего порядка описывается корреляционными функциями, которые все еще дают определенные положения для ближайших соседей отдельного атома в случае кристалла, но для более удаленных атомов вводят некоторую неопределенность положения, отражая тем самым постепенную потерю дальнего порядка (см. Крамер [103.XII]). Такие методы позволяют очень хорошо описывать оптические спектры аморфных полупроводников. С другой стороны, плотность состояний часто воспроизводится плохо. Поскольку эти методы исходят из изменения в кристаллической зонной структуре, обусловленного потерей дальнего порядка, они не могут описывать детали на краю подвижности и не дают информацию относительно локализации состояний.

Для этих случаев можно использовать только такие методы, которые делают более точные предположения об отклонениях ближнего порядка от идеала. Начинают, в общем, с расчета собственных значений энергии для кластера, который состоит из атомов, упорядоченных определенным образом, а затем производят усреднение по возможным конфигурациям нарушенного ближнего порядка. При этом имеются две главные трудности. Во-первых, для получения приемлемых результатов кластер должен быть достаточно большим, т. е. длина локализации состояний должна быть меньше диаметра кластера для того, чтобы ее можно было вычислить. С другой стороны, кластер должен быть достаточно малым, чтобы допускать численные расчеты. Во-вторых, трудно определить корректные граничные условия на поверхности кластера. Простейшим случаем является периодическое продолжение кластера. Тогда аморфное твердое тело приближенно аппроксимируется периодической решеткой с экстремально большим числом базисных атомов в ячейке Вигнера — Зейтца. При другом подходе потенциал во внешнем пространстве полагается равным нулю или равным среднему потенциалу кластера. Наконец, кластер может быть продолжен во внешнюю область упрощенной решеткой (решетка Бете).

Для сплавов оказались успешными совсем другие методы. Упомянем здесь только два простых приближения, касающихся комповиционной неупорядоченности. Первое — это модель жесткой воны, уже обсуждавшаяся в ч. І, § 41 (ч. І, рис. 54). В ней предполатается заданной не только зонная структура и, следовательно, плотность состояний для различных переходных металлов, но также и для получаемых из них сплавов. Вторая возможность состоит в использовании среднего потенциала $V = xV^A + (1-x)V^B$ для бинарного сплава A_xB_{1-x} . Оба метода ведут к определенной зонной структуре и, таким образом, не принимают в расчет статистическую неупорядоченность. Несмотря на это, они часто успешно применяются. Более подробные теории сплавов, как и других неупорядоченных фаз, в каждом случае используют теорию многократного рас-

сеяния. Отсылаем к статье Эренрайха и Шварца в [101.31] как к введению в подобные методы; относительно разбавленных магнитных сплавов см. также Кондо [101.23] и литературу, цитированную в § 28.

Б. ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕПОСА В НЕУПОРЯДОЧЕННОЙ РЕШЕТКЕ

§ 31. Перенос по распространенным состояниям

Чтобы закончить эту главу, мы хотим в следующих параграфах рассмотреть электропроводность в неупорядоченных решетках. При этом мы собираемся, в частности, рассмотреть различные механизмы проводимости, включающие распространенные и локализованные состояния.

Вклад распространенных состояний в проводимость доминирует всегда, когда в этих состояниях имеется достаточно большое число электронов, следовательно, когда энергия Ферми лежит над краем подвижности E_c , или в пределах нескольких k_BT от него. Первый случай имеет место в жидких и аморфных металлах и сплавах. Второй важен в полупроводниках с примесной зоной и в аморфных полупроводниках при не слишком низкой температуре. В этом параграфе мы хотим кратко рассмотреть оба случая. Более важный случай — прыжковая проводимость в локализованных состояниях —

будет предметом обсуждения в последующих параграфах.

В соответствии с § 29 распространенные состояния над E_c характеризуются приведенной средней длиной свободного пробега. Неупорядоченность сама действует как рассеивающий механизм для носителей заряда. Пока средняя длина свободного пробега велика по сравнению с постоянной решетки, может быть использован формализм уравнения Больцмана. Рассеяние в неупорядоченной решетке тогда подобно рассеянию на хаотически распределенных дефектах. Примером служит alloy scattering, представляющее собой дополнительный механизм рассеяния в сплавах. Вообще это приближение недостаточно хорошо для расчета сопротивления в жидкостях и аморфных металлах. Теоретической базой здесь служит теория многократного рассеяния и формула Кубо (§ 10). Их обсуждение выходит за рамки этой книги (см., например, работы Джонса и Марча [15]). Для оценок проводимости непосредственно у края подвижности (средняя длина свободного пробега сравнимас постоянной решетки) можно представить движение носителя заряда как броуновское движение: носитель заряда диффундирует через решетку путем переходов между эквивалентными состояниями ближайших соседей. Тогда мы приходим к следующему выражению для подвижности непосредственно над $E_{\mathfrak{c}}$:

$$\mu_{E_c} = \frac{1}{6} \frac{ea^2}{k_B T} v_s \tag{3.6}$$

где a — постоянная решетки и v — «частота перескоков к ближайшему соседу»*). Этот параметр зависит от интеграла перехода, т. е. от перекрытия волновых функций ближайших соседей. Вместе с плотностью состояний выражение (3.6) дает проводимость σ_{E_c} .

Если энергия Ферми расположена в области локализованных состояний, вклад распространенных состояний в проводимость может быть без труда выражен через формулу Кубо — Гринвуда. Из (1.85) находим

$$\sigma = \frac{1}{k_{\rm B}T} \int \sigma_E f_0 \, dE_s \tag{3.7}$$

где $f_0 \approx \exp{[(E_F - E)/k_B T]}$. Интеграл должен охватывать все распространенные состояния, т. е. энергии от E_c до ∞ . Если, в заключение, сделать аппроксимацию $\sigma_E = \sigma_{E_c}$, получим

$$\sigma = \sigma_{E_c} \exp \left[- (E_c - E_F)/k_B T \right].$$
 (3.8)

Проводимость, таким образом, является активированной, причем энергия активации соответствует расстоянию между энергией Ферми и краем подвижности. Температурная зависимость этой проводимости такая же, как в полупроводниках, в которых энергия Ферми расположена в запрещенной зоне. Эта эквивалентность, безусловно, вытекает из принятого нами допущения, что локализованные состояния ниже E_c не дают вклада в проводимость. Поэтому выражение (3.8) должно быть расширено, чтобы включить эти вклады. Его существенное отличие заключается в том, что для T'=0 проводимость G_E исчезает ниже E_c . Носптелю заряда невозможно диффундировать из одного локализованного состояния в другое без какой-либо затраты энергии. Лишь тепловые колебания решетки делают переходы возможными. Поэтому ниже E_c механизмом переноса является перескок с участием фонона (phonon assisted hopping). Обратимся теперь к рассмотренню этого вопроса.

§ 32. Вероятность перескока

Мы уже встречались в § 12 с прыжковой проводимостью, обусловленной перескоками носителя заряда между локализованными состояниями. Там причиной локализации было образование малых поляронов. Переход электрона из самоиндуцированной потенциальной ямы к соседнему узлу решетки стал возможен благодаря соответствующему локальному искажению решетки. Переход происходит за счет участия фонона.

В неупорядоченных решетках энергии локализованных состояний простираются по широкому интервалу. Смежные локализован-

^{*)} Имеется в виду вероятность перехода в единицу времени несителя к ближайшему соседу. (Примеч. пер.)

ные состояния могут обладать сильно отличающимися энергиями. При любом переходе разность энергий должна быть возмещена фононом. Вероятность перехода может стать настолько малой, что переход к более удаленным состояниям, который включает меньшую затрату энергии, становится более вероятным. Таким образом, следует добавить к перескоку к ближайшему соседу новую возможность перескока, а именно, перескок на меняющуюся длину. Такие процессы мы рассмотрим в дальнейшем, предполагая, что поляронными эффектами можно пренебречь и что в переходе участвует только один фонон. Это упрощение не всегда отвечает эксперименту.

Рисунок 44 иллюстрирует процессы перескоков между состояниями, которые статистически распределены как в пространстве,

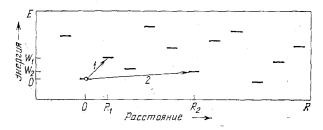


Рис. 44. Процессы перескоков между локализованными состояниями со статистически распределенными положением и энергией. Вероятность перескока определяется расстоянием в пространстве и разностью энергией между двумя состояниями

так и по энергии. Рассмотрим, в частности, два состояния, локализованные возле \mathbf{R}_i и \mathbf{R}_j . Допустим, что они обладают энергиями E_i и E_j ($E_j > E_i$). Легко можно получить доминирующие члены в

вероятности перехода w_{ij} .

Электрон проходит расстояние $R = |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_i|$ путем туннелирования. Фактором, определяющим вероятность туннелирования, является перекрытие волновых функций этих двух состояний. Простейшим выражением волновой функции локализованного состояния является экспоненциально спадающая от центра $\psi \approx \exp(-|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|/\lambda)$, где λ — мера протяженности состояния (длина локализации). Если λ одинакова для двух состояний, вероятность туннелирования пропорциональна $\exp(-2R/\lambda)$.

Разность энергий $W=E_i-E_i$ (для положительной W) должна быть обеспечена фононом. Поэтому W не может быть больше, чем максимальная энергия фононного спектра. Здесь и заключена трудность нашей упрощенной модели. Принимая во внимание, что мы ограничились неполярными твердыми телами, можно использовать приближение Дебая (ч. I, § 32). Тогда для однофононных процессов $W \leqslant k_{\rm B}\Theta_{\rm D} = \hbar sq_{\rm D}$. Здесь $\Theta_{\rm D}$ — дебаевская температура, $q_{\rm D}$ — максимальное волновое число в дебаевском спектре и s — скорость ввука. Число фононов с энергией W в состоянии теплового равно-

весия входит в вероятность перехода. Для достаточно низких температур $(k_{\rm B}T\ll W)$ она дается больцмановским фактором $\exp(-W/k_{\rm B}T)$. В целом имеем, таким образом, для вероятности перескока

 $w_{ij} = w_0 \exp\left(-\frac{2R}{\lambda} - \frac{W}{k_B T}\right)$ для W > 0. (3.9)

Фактор w_0 может быть вычислен, только когда мы сделаем дальнейшие предположения о локализованных состояниях и электронфононном взаимодействии. В фундаментальной работе Миллер и Абрахамс нашли (для ссылок относительно перескоков различной длины см., например, обзор Оверхофа [103.XVI]), что

$$w_{ij} = \frac{E_1^2 A_0^2 W}{\pi \rho_0 s^5 \hbar^4} \exp\left(-\frac{2R}{\lambda} - \frac{W}{k_B T}\right) \qquad (W > 0). \tag{3.10}$$

Здесь E_1 — постоянная деформационного потенциала (ч. II, § 49), p_0 — плотность и A_0 — обменный интеграл.

При заданной W вероятность перехода w_{ij} уменьшается с увеличением расстояния и падением температуры. Однако, поскольку W является функцией R (сопоставьте с рис. 44), w_{ij} будет иметь максимальное значение при определенном R. Ниже мы вернемся к этому.

До сих пор мы рассматривали только вероятность перескока в состояние более высокой энергии. В противоположном случае, при перескоке от E_i обратно к E_i , находят соответствующие формулы для w_{ii} , в которых опущен лишь фактор $\exp(-W/k_{\rm B}T)$. Это видно проще всего из требования, что в состоянии равновесия скорости переходов в двух направлениях должны быть одинаковыми. Скорости переходов определяются как произведение вероятности перехода, вероятности заполнения начального состояния и вероятности незаполнения конечного состояния. Таким образом, в состоянии равновесия

$$\Gamma_{ij}^{0} \equiv f_{i} (1 - f_{i}) w_{ij} = f_{j} (1 - f_{i}) w_{ji} \equiv \Gamma_{ji}^{0},$$
 (3.11)

откуда при $f_i^{-1} = 1 + \exp{[(E_i - E_{\rm F})/k_{\rm B}T]}$ немедленно следует, что

$$w_{ji} = w_{ij} \exp\left(\frac{E_j - E_i}{k_{\rm B}T}\right) = w_{ij} \exp\left(\frac{W}{k_{\rm B}T}\right). \tag{3.12}$$

Равенство (3.11) может быть упрощено, если считать все энергии большими по сравнению с $k_{\rm B}T$. Тогда вероятность заполнения $f_i = [1 + \exp(x/k_{\rm B}T)]^{-1}$ есть 1 для отрицательных x и равна $\exp(-x/k_{\rm B}T)$ для положительных x. Находим

$$\Gamma_{ij}^{0} = \gamma_{0} \exp \left[-2R/\lambda - (|E_{i} - E_{F}| + |E_{j} - E_{F}| + |E_{i} - E_{j}|)/2k_{B}T\right]. \quad (3.13)$$

Здесь фактор γ_{ullet} лишь слабо зависит от W.

Чтобы определить проводимость и ее зависимость от температуры и других параметров, необходимо теперь рассмотреть скорость перехода $\Gamma_{ij} - \Gamma_{ji}$ в электрическом поле. В этом случае следует добавить фактор $-e\mathbf{E}\mathbf{R}_{ij}$ к разности энергий между состояниями $W = E_j - E_i$. В то же время необходимо принять во внимание тот факт, что вероятность заполнения локализованных состояний меняется. Это делается заменой энергии Ферми E_F (значение химического потенциала в равновесном состоянии) зависящим от пространственных координат электрохимическим потенциалом $\mu_i = E_F + \delta \mu_i$:

$$f_i^{-1} = 1 + \exp[(E_i - E_F - \delta \mu_i)/k_B T].$$
 (3.14)

Вклад, который дают переходы между двумя состояниями i и j в электрический ток, пропорционален разности $\Gamma_{ij} - \Gamma_{ji}$. Если положить

$$w_{ij}(E) = w_{ij}^{0} + \delta w_{ij}, \quad f_{i} = f_{i}^{0} + \delta f_{ii}$$
 (3.15)

то следует, что

$$\Gamma_{ij} - \Gamma_{ji} = \Gamma_{ij}^{0} \left[\frac{\delta f_{i}}{f_{i}^{0} (1 - f_{i}^{0})} - \frac{\delta f_{j}}{f_{j}^{0} (1 - f_{j}^{0})} + \frac{\delta w_{ij}}{w_{ij}^{0}} - \frac{\delta w_{ji}}{w_{ji}^{0}} \right]$$
(3.16)

с Γ_{ij}^0 из (3.13). Для слабых полей и небольших отклонений химического потенциала от его значения в равновесном состоянии можно разложить экспоненту в ряд и получить

$$\Gamma_{ij} - \Gamma_{ji} = \frac{\Gamma_{ij}^0}{k_{\rm B}T} \left(e \mathbf{E} \mathbf{R}_{ij} + \delta \mu_i - \delta \mu_j \right). \tag{3.17}$$

Величина в круглых скобках в правой части равенства (3.17) есть полная разность потенциалов между точками \mathbf{R}_i и \mathbf{R}_j .

§ 33. Перескоки фиксированной и переменной длины

Для оценки температурной зависимости прыжковой проводимости рассмотрим модель, типа изображенной на рис. 44. Предположим, что энергии статистически распределенных локализованных состояний распределены по конечному энергетическому интервалу. Таким образом, нас интересует примесная зона, которая уширена за счет флуктуаций потенциала компенсированных примесей. Процессы перескока между смежными состояниями требуют большей энергии, чем между более отдаленными состояниями. Мы хотим выяснить наиболее вероятную длину прыжка R и соответствующую разность энергий W. Используем их в выражениях (3.17) и (3.13), чтобы определить температурную зависимости самой прыжковой проводимости.

При высоких температурах существует достаточно фононов с энергией W^0 (средняя разность энергий между смежными состояниями) для того, чтобы могли иметь место процессы перескоков между близлежащими состояниями. В выражении для скорости перехода R делается равным R^0 (среднее расстояние между ближайщими соседями). Следует рассмотреть две возможности для зависящего от температуры фактора в скорости перехода: если переходы происходят вблизи энергии Ферми, т. е. от состояния $E_i < E_F$ в состояние $E_j > E_F$, (3.13) ведет к фактору exp. $[-(E_j - E_i)/k_BT] = \exp(-W^0/k_BT)$; если переход происходит между двумя E_i , E_j , которые оба лежат выше E_F , получаем фактор $\exp[-(E_i - E_F + W^0)/k_BT]$. Мы вернемся к этому различию в следующем параграфе. Сейчас лишь констатируем, что при высокой температуре эта оценка ведет к активированной проводимости.

При низкой температуре нет фононов с энергией $W^{\scriptscriptstyle 0}$. Электрон должен туннелировать, чтобы достичь более отдаленных состояний $(R>R^{
m o},$ но $W< W^{
m o})$. Наиболее вероятная длина прыжка \overline{R} и разность энергий \overline{W} могут быть легко оценены. Для этого рассмотрим состояние (R_i, E_i) вблизи энергии Ферми и спросим, какой радиус R должна иметь сфера вокруг R_i для того, чтобы найти внутри нее одно состояние с $\hat{E}_i = E_i + W$. Если предположить, что плотность состояний д является постоянной по интервалу рассматриваемых энергий, то число состояний с энергиями между E_i и $E_i + W$ в сфере радиуса R равно $(4\pi/3)R^3gW$. Находим одно состояние для \hat{W} $= 3/4\pi R^3 g$. Можно использовать эту зависимость W(R) для определения экстремума показателя — $2R_{ii}/\lambda - W_{ii}/k_{\rm B}T$ в вероятности перехода. Он имеет место при $\overline{R} = (9\lambda/8\pi k_{\rm B}Tg)^{1/4}, \ \overline{W} = 3/4\pi \overline{R}^3 g$. Подставляя эти величины в вероятность перехода, получим для w_{ij} и, следовательно, для проводимости о следующую температурную зависимость:

$$\sigma \sim \exp\left(-\left[T_0/T\right]^{1/4}\right), \qquad T_0 = \frac{5/2}{9\pi\lambda^3 k_{\rm B}g}.$$
 (3.18)

Это — закон Мотта $T^{1/4}$.

Предположение, что все прыжки происходят на заданную длину \overline{R} (перескоки фиксированной длины), оправдывается только для перескоков между ближайшими соседями. Для $\overline{R} > R^{\text{o}}$ перескоки на различные длины будут следовать один за другим (перескоки переменной длины). В нашей вышеупомянутой модели примесной воны ограниченной ширины перескоки переменной длины будут поэтому переходить в перескоки фиксированной длины с увеличением температуры.

Различие между перескоками фиксированной и переменной длины не может быть просто перенесено на случай, где плотность состояний такая же, как на рис. 43. Средняя разность энергий между ближайшими соседями № соответствует наибольшей разности энергий в данном спектре, т. ē. для примесной зоны она будет ее ши-

риной. В псевдощели аморфного полупроводника «наибольшая разность энергий» есть расстояние между исходным уровнем и краем подвижности. Процесс проводимости, который тогда конкурирует с перескоками фиксированной длины, если он вообще может быть определен, происходит благодаря распространенным состояниям над краем подвижности. При высоких температурах в этом случае перескоки переменной длины будут заменены активированной проводимостью по распространенным состояниям.

Оценка температурной зависимости проводимости, выполненная в предположении перескоков средней длины, является слишком грубой. Для количественной теории используем формулу (3.17). Она дает скорость перехода для процесса перескока в электрическом поле в виде произведения электропроводности G_{ij} и разности потенциалов V_{ij} между точками \mathbf{R}_i и \mathbf{R}_i

$$\Gamma_{ij} - \Gamma_{ji} = G_{ij}V_{ij}$$

где

$$G_{ij} \sim \exp\left(-\frac{2R_{ij}}{\lambda} - \frac{|E_i - E_F| + |E_j - E_F| + |E_i - E_j|}{2k_BT}\right).$$
 (3.19)

Таким образом, в принципе, проводимость может быть получена из модели, в которой твердое тело описывают как сетку электропроводностей, которые связывают все узлы решетки попарно. Тогда
к каждому узлу решетки применимы законы Кирхгофа. Теперь
можно сразу же увидеть, почему предположение о средней длине
перескоков недействительно: полное сопротивление цепи, состоящей
из сильно различающихся сопротивлений, определяется не средним
отдельным сопротивлением, но наивысшим отдельным сопротивлением. При описании решетки как сетки сопротивлений необходимо
поэтому искать наиболее благоприятные пути тока для того, чтобы
найти проводимость. В пределах этой сетки найдем области, которые практически закорочены низкими сопротивлениями. С другой
стороны, там будут области, которые не вносят никакого вклада в
течение тока, так как имеются предпочтительные пути тока, которые обходят их.

Для решения подобных проблем часто используется теория перколяции (см., например, обзор Шанте и Киркпатрика [111а.20]). Под перколяцией подразумевают движение классической частицы в рассеивающей среде, состоящей из случайно распределенных центров рассения с заданными свойствами. Движение, таким образом, определяется свойствами среды. Это отличается от диффузии, тде каждый акт рассеяния статистически не зависит от предыстории рассеяния и рассеяний частицы. Среда, в которой имеет место перколяция, определяется в абстрактных терминах местоположений, которые определенным образом соединены связями. Различают две

возможности.

1) Перколяция связи — для каждой связи имеется вероятность р, что связь будет открыта (для прохождения частицы). Соответ-

ственно q=1-p есть вероятность того, что проход блокирован. Здесь могут иметь место также правила, что индивидуальные связи могут быть проходимы только в заданном направлении и т. д.

2) Перколяция местоположения — соответствующие вероятноститр и q определяются для открытия или блокирования местополо-

жения.

Вероятность перколяции P(p) определяется как вероятность того, что частица может просачиваться на неограниченное расстояние из любого местоположения. Можно показать, что имеется величина p_c такая, что $P(p < p_c) = 0$. Для $p = p_c$ первый перколяционный путь идет вне решетки. Величина p_c зависит от заданных связей решетки.

Сходство между этой проблемой и проблемой сетки электропроводностей ясна. Сначала исключим из нашей модели все G_{ij} . Затем встраиваем их снова в порядке, начиная с самого большого G_{ij} . Когда все $G_{ij} > G_1$ (с любым значением G_1) встроены, некоторые связи уже соединены в кластеры. Для меньшего G_2 кластеры будут больше до тех пор, пока при заданном G_c первый непрерывный путь (например, от одного электрода до противоположного) пересекает сетку. Согласно (3.19) G_{ij} меняется на порядки величины. Следовательно, можно предположить, что последняя электропроводность, которую мы встраиваем, G_c , определяет сопротивление всего пути тока, так как все другие G_{ij} гораздо больше, чем G_c . Критическая электропроводность G_c скорее, чем средняя электропроводность, определяет проводимость.

Мы не собираемся далее заниматься детальным применением теории перколяции к перескокам переменной длины. Укажем лишь, что получается такая же температурная зависимость, как и в упрощенной модели, рассмотренной выше. Выводы, сделанные в начале этого параграфа о прыжковой проводимости, являются, таким образом, все еще действительными. Мы также не хотим здесь оценивать сетки с ограниченными числами узлов решетки путем прямого численного решения уравнений Кирхгофа. По этим вопросам отсылаем читателя к обзорной статье Оверхофа [103.XVI].

Движение электрона в модели потенциала, изображенной на рис. 39, также представляет собой перколяционную проблему. Критический путь появляется при энергии E_c . Это идентично наиниз-

шему распространенному состоянию.

§ 34. Проводимость в примесных зонах и в аморфных полупроводниках

Соберем наиболее важные результаты о температурной зависимости проводимости из последнего параграфа.

а) Распространенные состояния, $\hat{E}_{r} \ll \hat{E}_{c}$,

$$\sigma = \sigma_{E_c} \exp \left[-(E_c - E_F)/k_B T \right];$$
 (3.20)

б) локализованные состояния возле края подвижности, $E_{\rm c} > E_{\rm t} \gg$ $E_{\rm F}$ (перескоки фиксированной длины),

$$\sigma = \sigma_i \exp\left[-(E_i - E_F + \overline{W})/k_B T\right]; \qquad (3.21)$$

в) локализованные состояния около энергии Ферми, высокие

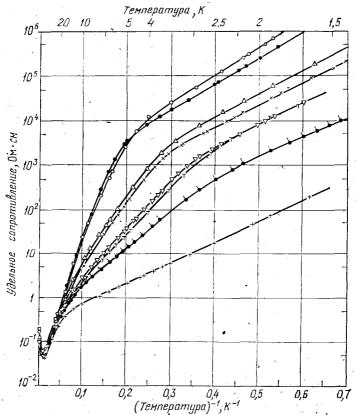


Рис. 45. Появление трех областей с различными энергиями активации для примеснозонной проводимости в p-Ge согласно (3.20—3.22). Отдельные кривые относятся к образцам с различной концентрацией примесей ($n_A = 2 \cdot 10^{16}$ см $^{-3}$ для самой верхней кривой, $n_A = 7.3 \cdot 10^{16}$ см $^{-3}$ для наинизшей кривой. [По Фринше (Phys. Rev. 1955, v. 99, p. 406).]

температуры (перескоки фиксированной длины), $\sigma = \sigma_2 \exp \left(- \overline{W}/k_{\rm B} T \right); \tag{3.22}$

г) локализованные состояния около энергии Ферми, низкие температуры (перескоки переменной длины),

$$\sigma = \sigma_3 \exp \left[- (T_0/T)^{1/4} \right]. \tag{3.23}$$

Здесь σ_{E_c} — проводимость у края подвижности и \overline{W} — средняя энергия перескока.

Все эти вклады можно видеть в температурном поведении проводимости примеснозонных или аморфных полупроводников. рис. 45 показана электропроводность высоколегированного который имеет акцепторную примесную зону, примыкающую к его валентной зоне. Таким образом, по сравнению с плотностью состояний, показанной на рис. 42, акценторы и доноры, дырки и электроны меняются ролями. Экспериментальные кривые могут быть воспроизведены суммой трех членов с различными энергиями активации. Величины индивидуальных вкладов сильно зависят от концентрации акцепторов (образование примесной зоны) и от концентрации доноров (компенсация, положение энергии Ферми). Основываясь на плотности состояний, показанной на рис. 42, в, можно объяснить высокотемпературный вклад (прямые участки кривых проводимости в данном логарифмическом представлении) как вклад пырок в распространенные состояния в валентной зоне, в соответствии с (3.20). Другой вклад, неразличимый во всех кривых, возникает из незанятой подзоны Хаббарда примесной зоны, в соответствии с (3.21). Низкотемпературный вклад вытекает тогда из

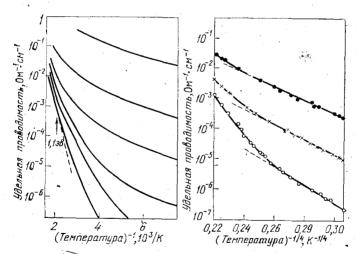


Рис. 46. Проводимость аморфных пленок Ge различно обработанных образдов. [По Бейеру и Штуке (J. Non-Cryst. Solids, 1972, v. 8—10, p. 321).]

(3.22) и связан с процессами перескоков вблизи энергии Ферми в нижней части примесной зоны. Из этих и других измерений можно получить дополнительные детали зависимости энергий перескока от концентраций примесей и от переходов металл — изолятор в примесных зонах. Низкотемпературная проводимость в германии потипа также может быть представлена вкладами с различными

энергиями активации. Однако промежуточная область, определяемая вкладами из (3.21), не столь очевидна в опубликованных экспериментальных кривых. Поэтому на рис. 45 мы представили экспе-

риментальные результаты для германия р-типа.

Рисунок 46 дает пример закона Мотта $T^{1/4}$ (3.23). Он относится к проводимости в аморфных слоях Ge. Из графиков T^{-1} и $T^{-1/4}$ можно ясно видеть активированную проводимость распространенных состояний при высокой температуре и соответственно закон $T^{1/4}$ для перескоков в локализованных состояниях около $E_{\mathbb{F}}$ при низких температурах.

Экспериментальные результаты, подобные показанным на двух последних рисунках, не могут, конечно, количественно объяснить электропроводности в некристаллических полупроводниках. Прежде чем можно будет сделать однозначные утверждения, следует измерить другие характеристики. Более того, только небольшое количество отдельных результатов на отдельных веществах может быть проанализировано так же ясно, как в вышеуказанных примерах. Случаи, которые мы обсудили, таким образом, предназначены только для иллюстрации правильности в своей основе концепции перескоков, обрисованной в общих чертах. Они представляют собой только очень малую часть проблемы электропереноса в неупорядоченных твердых телах. Многие вопросы в этой области все еще нуждаются в фундаментальном объяснении.

Приложение

ФУНКЦИИ ГРИНА

В последние годы в физике твердого тела стали широко применяться математические методы квантовой теории поля. Эти методы оказываются, например, всегда особенно целесообразными, когда необходимо исследовать общие свойства многочастичной системы. То, что в первых двух частях книги эти методы не привлекались, объясняется высокой степенью симметрии, которой обладает рассматривавшаяся многочастичная система «кристаллическое твердое тело». Действительно, как мы видели в ч. І, гл. ІV, периодичность решетки решительным образом упрощает процедуру решения одноэлектронного уравнения Шредингера. При описании же движения электрона в неупорядоченной атомной структуре (жидкость, аморфное твердое тело), подобные упрощения невозможны даже в одноэлектронном приближении.

Центральную роль в теоретико-полевых методах играет функция Грина. О ней и пойдет речь в этом Приложении. Данное изложение, однако, имеет целью ознакомить читателя только с некоторыми важнейшими понятиями и возможными применениями. Истинное введение в эти методы в рамках одного Приложения невозможно. Поэтому отсылаем читателя к монографиям по тео-

рии многочастичных систем, особенно к [36]—[38] и [42].

Ниже мы обсуждаем только два круга проблем, которые тесно связаны с материалом этой книги. Прежде всего, мы покажем, дав общее определение функций Грина, как с ее помощью можно количественно описать понятия кеазичастицы, ее энергетического спектра и времени жизни. В качестве примера рассматривается электронный газ с взаимодействием и без взаимодействия. Этим мы углубляем изложение ч. I, § 40.

Большая часть физики твердого тела посвящена рассмотрению той или иной системы невзаимодействующих квазичастиц в некоем заданном потенциале (одночастичное приближение). Во второй части Приложения эта проблема рассматривается с точки зрения метода функции Грина. Таким образом, нолучаем возможность установить принципиальную связь между зонной моделью кристалла и энергетическим спектром электрона в неупорядоченной атомной структуре.

Для определения функции Грина нам нужны два понятия из квантовой

механики, которые мы кратко напоминаем.

а) Операторы поля. Пусть для системы частиц (бозонов или фермионов) a_i^+ и a_i^- — онераторы рождения и уничтожения в представлении чисел заполнения (см. ч. І, Приложение А), а $\phi_i(\mathbf{r})$ — волновые функции частицы в состоянии i. Тогда операторы поля определяются как

$$\widehat{\boldsymbol{\psi}}^{+}\left(\mathbf{r}\right) = \sum_{i} \varphi_{i}^{*}\left(\mathbf{r}\right) a_{i}^{+}, \quad \widehat{\boldsymbol{\psi}}\left(\mathbf{r}\right) = \sum_{i} \varphi_{i}\left(\mathbf{r}\right) a_{i}. \tag{II.1}$$

Такие операторы уже были введены в (ч. II.83.6). Они описывают образование или уничтожение частицы в точке г.

Из коммутационных соотношений для a_i^+ и a_i , приведенных в Приложении A в ч. I*), следуют коммутационные соотношения для операторов поля:

$$[\widehat{\psi}(\mathbf{r}),\widehat{\psi}^{+}(\mathbf{r}')]_{\mp} = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad [\widehat{\psi}(\mathbf{r}),\widehat{\psi}(\mathbf{r}')]_{\mp} = [\widehat{\psi}^{+}(\mathbf{r}),\widehat{\psi}^{+}(\mathbf{r}')]_{\mp} = 0, \quad (\text{II}.2)$$

11 О. Маделунг

^{*)} $\left[a_{i}, a_{i'}^{+}\right] = \delta_{ii'}$. (Примеч. nep.)

где знаки 🖚 означают, что для бозонов имеют место коммутаторы, а для фер-

мионов — антикоммутаторы.

Операторы, которые можно представить в виде суммы одночастичных или двухчастичных операторов, легко могут быть описаны через операторы поля. Из соответствующих соотвошений (ч. I, II. A.31) и (ч. I, II. A.33) следует

$$H = \sum_{i} h(\mathbf{r}_{i}) = \int \widehat{\psi}^{+}(\mathbf{r}) h(\mathbf{r}) \widehat{\psi}(\mathbf{r}) d\tau$$

и, соответственно,

$$H = \sum_{ij} h\left(\mathbf{r}_{i}, \mathbf{r}_{j}\right) = \int \widehat{\psi}^{+}\left(\mathbf{r}_{1}\right) \widehat{\psi}^{+}\left(\mathbf{r}_{2}\right) h\left(\mathbf{r}_{1}, \mathbf{r}_{2}\right) \widehat{\psi}\left(\mathbf{r}_{1}\right) \psi\left(\mathbf{r}_{2}\right) d\tau_{1} d\tau_{2}. \quad (\Pi.3)$$

б) Представления Предингера и Гейзенберга. В уравнении Предингера волновые функции зависят от времени, а операторы — нет. Изменение во времени ожидаемого значения какой-либо наблюдаемой величины проистекает здесь из временной зависимости $\varphi(\mathbf{r}, t)$:

$$\langle \Omega(t) \rangle = \langle \varphi(\mathbf{r}, t) | \Omega | \varphi(\mathbf{r}, t) \rangle.$$

Теперь каждое решение временного уравнения Шредингера $-(i/\hbar)H\phi = \phi$ при не зависящем от времени операторе Гамильтона имеет вид $\phi(t) = \exp\left[-(i/\hbar)Ht\right]\phi(0)$. Тогда $\langle\Omega(t)\rangle$ можно записать также в виде

$$\langle \Omega(t) \rangle = \left\langle \varphi(0) \mid \exp\left(\frac{i}{\hbar} H t\right) \Omega \exp\left(-\frac{i}{\hbar} H t\right) \middle| \varphi(0) \right\rangle \equiv \left\langle \varphi(0) \mid \Omega(t) \mid \varphi(0) \right\rangle. \tag{II.4}$$

После последнего преобразования матричный элемент содержит зависящий от времени оператор и не зависящие от времени волновые функции. Это представление называют, в отличие от первоначального представления Шредингера, представлением Гейзенберга. В этом представлении изменение во времени оператора имеет вид

$$\dot{\Omega}(t) = \frac{d}{dt} \left[\exp\left(\frac{i}{\hbar} H t\right) \Omega \exp\left(-\frac{i}{\hbar} H t\right) \right] = \frac{i}{\hbar} [H\Omega]_{-}. \tag{\Pi.5}$$

Наряду с этими двумя возможностями дается еще так называемое $npe\partial cras-$ ление взаимодействия, в котором зависящий от времени оператор определяется посредством оператора Гамильтона H_0 системы без взаимодействия $(H=H_0+\delta H)$:

$$\Omega (t) = \exp \left(\frac{i}{\hbar} H_0 t\right) \Omega \exp \left(-\frac{i}{\hbar} H_0 t\right). \tag{II.6a}$$

Волновая функция остается зависящей от времени и удовлетворяет уравнению Шредингера с оператором Гамильтона $\delta H(t)$:

$$-\frac{\hbar}{i}\dot{\varphi}(\mathbf{r},t) = \delta H(t)\,\varphi(\mathbf{r},t) = \exp\left(\frac{i}{\hbar}H_0t\right)\delta H\exp\left(-\frac{i}{\hbar}H_0t\right)\varphi(\mathbf{r},t). \quad (\Pi.66)$$

Это представление мы используем в (1.65).

С помощью этих понятий мы теперь в состоянии ввести функцию Грина. По определению

$$G(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t_1, t_2) = -i \langle \Psi_0 | T[\widehat{\psi}(\mathbf{r}_1, t_1) \widehat{\psi}^+(\mathbf{r}_2, t_2)] | \Psi_0 \rangle,$$
 (II.7)

где Ψ_0 — основное состояние многочастичной системы, $\widehat{\psi}(\mathbf{r},\ t)$ — соответству-

ющие операторы поля в представлении Гейзенберга:

$$\widehat{\psi}(\mathbf{r}, t) = \exp\left(\frac{i}{\hbar} H t\right) \widehat{\psi}(\mathbf{r}) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} H t\right), \tag{II.8}$$

T — хронологический оператор, который упорядочивает произведение операторов поля таким образом, чтобы более ранние времена находились справа от более поздних. Для фермионов T содержит, кроме того, фактор (—1) p , где p — число перестановок, которые образуют упорядоченное по времени произведение из произведения операторов поля в (П.7).

Для фермионов операторы поля зависят еще от спина фермиона. Посколь-

ку далее спин нам не потребуется, спиновые индексы опускаем.

Если записать условие упорядочения по времени в явном виде, то получаем для функции Грина фермионов

$$G = \left\{ \begin{array}{ll} -i \left\langle \Psi_{0} \middle| \widehat{\Psi} \left(\mathbf{r}_{1}, \ t_{1} \right) \widehat{\Psi}^{+} \left(\mathbf{r}_{2}, \ t_{2} \right) \middle| \Psi_{0} \right\rangle & \text{для } t_{1} > t_{2}, \\ +i \left\langle \Psi_{0} \middle| \widehat{\Psi}^{+} \left(\mathbf{r}_{2}, \ t_{2} \right) \widehat{\Psi} \left(\mathbf{r}_{1}, \ t_{1} \right) \middle| \Psi_{0} \right\rangle & \text{для } t_{1} < t_{2}, \end{array} \right. \tag{II.9}$$

или

$$G = \left\{ \begin{array}{l} -i\theta \left(t_{1}-t_{2}\right) \left\langle \Psi_{0} \left| \widehat{\Psi}\left(\mathbf{r}_{1},\,t_{1}\right) \widehat{\Psi}^{+}\left(\mathbf{r}_{2},\,t_{2}\right) \right| \Psi_{0} \right\rangle, \\ +i\theta \left(t_{2}-t_{1}\right) \left\langle \Psi_{0} \right| \widehat{\Psi}^{+}\left(\mathbf{r}_{2},\,t_{2}\right) \widehat{\Psi}\left(\mathbf{r}_{1},\,t_{1}\right) \right| \Psi_{0} \right\rangle, \end{array} \tag{\Pi.10}$$

где $\theta(t)$ — ступенчатая функция: $\theta(t) = 0$ для t < 0 и $\theta(t) = 1$ для t > 0. В дальнейшем будет показано, что функция Грина содержит всю информацию относительно рассматриваемой системы. При этом мы ограничиваемся обсуждением электронного газа, который уже рассматривался в гл. II, ч. I

(без взаимодействия) и в гл. III, ч. I (со взаимодействием).
Вследствие (пространственной и временной) трансляционной инвариантности оператора Гамильтона функция Грина может зависеть только от раз-

ностей $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ и $t = t_1 - t_2$:

$$G = G(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2, t_1 - t_2) = G(\mathbf{r}, t).$$

От этого предположения нам придется позже, когда мы будем рассматри-

вать электронный газ в потенциале ионов решетки, отказаться.

Важными величинами являются фурье-преобразования функции Грина. Прежде всего делаем преобразование только относительно пространственных координат и определяем

$$G\left(\mathbf{k},\,t\right)=\int G\left(\mathbf{r},\,t\right)\exp\left(-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}\right)d au, \tag{\Pi.11}$$

где

$$G(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int G(\mathbf{k}, t) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\tau_{\mathbf{k}}.$$
 (II.12)

Для электронного газа, приравнивая, ради простоты, r_2 и t_2 нулю, положим

$$G(\mathbf{k}, t) = \int d\tau \exp\left(-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}\right) \left\{-i\left\langle\Psi_{0}\right| T\left[\widehat{\Psi}\left(\mathbf{r}, t\right)\widehat{\Psi}^{+}\left(0, 0\right)\right] \middle|\Psi_{0}\right\rangle\right\} =$$

$$= \frac{1}{V_{g}} \sum_{\mathbf{k}',\mathbf{k}''} \int d\tau \exp\left(-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}\right) \left\{-i\left\langle\Psi_{0}\right| T\left[\exp\left(i\mathbf{k}'\cdot\widehat{\mathbf{r}}\right)c_{\mathbf{k}'}\left(t\right)c_{\mathbf{k}''}^{+}\left(0\right)\right] \middle|\Psi_{0}\right\rangle\right\}, (\Pi.13)$$

где $c_{\mathbf{k}}\left(t\right)$ — операторы в представлении Гейзенберга. Матричные элементы равны нулю, когда $\mathbf{k}' \neq \mathbf{k}''$. Если положить $\mathbf{k}' = \mathbf{k}''$, то интегрирование дает дальных

нейшее условие: k' = k. Отсюда следует:

$$G(\mathbf{k}, t) = -i \langle \Psi_0 \mid T[c_{\mathbf{k}}(t) c_{\mathbf{k}}^+(0) \mid \Psi_0 \rangle. \tag{II.14}$$

Смысл $G(\mathbf{k},t)$ становится очевидным, если поставить вопрос о вероятности найти в более поздний момент времени t все еще в том же состоянии квазичастипу, образовавшуюся в момент времени t=0 в состоянии \mathbf{k} . Волновая функция частицы при t=0 есть $\phi_{\mathbf{k}}(0)=c_{\mathbf{k}}^{+}\Psi(0)$ (представление Шредингера). В момент времени t отсюда получается $\phi_{\mathbf{k}}(t)=\exp[-(i/\hbar)\,Ht]\,c_{\mathbf{k}}^{+}\Psi(0)$. Поскольку электрон все еще находится в состоянии \mathbf{k} , амплитуда вероятности этого будет $\langle \phi_{\mathbf{k}}(t) \mid \phi(t) \rangle$, где $\phi_{\mathbf{k}}(t)=c_{\mathbf{k}}^{+}\Psi(t)=c_{\mathbf{k}}^{+}\exp{[-(i/\hbar)\,Ht]}\,\Psi(0)$. Следовательно, имеем

$$\langle \varphi_{\mathbf{k}} (t) | \varphi (t) \rangle = \left\langle \Psi (0) \left| \exp \left(\frac{i}{\hbar} H t \right) c_{\mathbf{k}} \exp \left(-\frac{i}{\hbar} H t \right) c_{\mathbf{k}}^{+} \middle| \Psi (0) \right\rangle =$$

$$= \left\langle \Psi (0) | c_{\mathbf{k}} (t) c_{\mathbf{k}}^{+} (0) \middle| \Psi (0) \right\rangle = iG(\mathbf{k}, t). \quad (\text{II}.15)$$

Во второй строке в (П.15) мы перешли от представления Шредингера к представлению Гейзенберга. Таким образом, $G(\mathbf{k},\ t)$ есть искомая амилитуда вероятности с точностью до коэффициента i.

Посредством дальнейшего преобразования относительно времени получаем

$$G(\mathbf{k}, \omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} G(\mathbf{k}, t) \exp(i\omega t) dt = \int G(\mathbf{r}, t) \exp[-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)] d\tau dt, \quad (\Pi.16)$$

где

$$G(\mathbf{k}, t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} G(\mathbf{k}, \omega) \exp(-i\omega t) d\omega,$$

$$G(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^4} \int_{-\infty}^{4\pi} G(\mathbf{k}, \omega) \exp[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)] d\tau_{\mathbf{k}} d\omega.$$
(II.17)

Теперь вычислим $G(\mathbf{k},\ t)$ и $G(\mathbf{k},\ \omega)$ для электронного газа без взаимодействия и электронного газа с взаимодействием и покажем при этом, что полюса $G(\mathbf{k},\ \omega)$ дают спектр возбуждений и время жизни квазичастиц рассматриваемой системы. Начнем со случая без взаимодействия.

Оператор Гамильтона в представлении чисел заполнения есть [ср., например, (ч. І. 11.14)]

$$H_0 = \sum_{\mathbf{k}\sigma} E_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^+ c_{\mathbf{k}\sigma}. \tag{\Pi.18}$$

где $E=\hbar^2k^2/2m$. Здесь $c_{{\bf k}\sigma}^+$ и $c_{{\bf k}\sigma}^-$ операторы рождения и уничтожения для фермионов [см. (ч. I.A.17)]. Спиновые индексы и суммирование по спину опять будем впредъ опускать.

Для вычисления $G(\mathbf{k}, t)$ принимаем во внимание, что из коммутационных

соотношений для $c_{\mathbf{k}}$:

$$\langle \Psi_0 \, | \, [H_0 c_{\mathbf{k}}]_- \, | \, \Psi_0 \rangle = - \, \langle \Psi_0 \, | \, E_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}} \, | \, \Psi_0 \rangle$$

следует

$$\begin{split} G\left(\mathbf{k},\,t\right) &= -i\left\langle \Psi_{0} \left|\,T\left[\exp\left(\frac{i}{\hbar}\,H_{0}\,t\right)c_{\mathbf{k}}\,\exp\left(-\frac{i}{\hbar}\,H_{0}t\right)c_{\mathbf{k}}^{+}\right]\right|\Psi_{0}\right\rangle = \\ &= -i\left\langle \Psi_{0} \left|\,T\left(c_{\mathbf{k}}c_{\mathbf{k}}^{+}\right)\,\right|\Psi_{0}\right\rangle \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\,E_{\mathbf{k}}t\right), \end{split} \tag{II.49}$$

следовательно.

Здесь $n_{\mathbf{k}}$ означает число заполнения состояний. В основном состоянии все

 $n_{\bf k}=1$ для $k < k_{\bf F}$ и $n_{\bf k}=0$ для $k > k_{\bf F}$ (заполненная ферми-сфера).

Из вида $G(\mathbf{k}, t)$ следует, что вероятность заполнения состояния \mathbf{k} не зависит от времени. В электронном газе без взаимодействия каждое заполненное состояние остается заполненным, а каждое свободное — незаполненным.

Для уяснения смысла $G(\mathbf{k}, t)$ при t < 0 важно еще одно замечание. Условие t < 0 охватывает случай, когда в (П.7) момент времени t_1 предшествует моменту времени t_2 . Тогда $G(\mathbf{k}, t)$ формально является амплитудой вероятности для «бегущей в обратном направлении по времени частицы» системы. Ранее уже было показано, что $\partial \omega p \kappa u$ внутри ферми-сферы можно рассматривать как электроны, бегущие в обратном направлении по времени (ср., на-

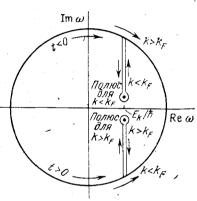


Рис. 47. К интегрированию в (П.22)

пример, ч.-II, рис. 57). $G(\mathbf{k},t)$ при t<0 является, следовательно, амплитудо вероятности для дырок внутри ферми-сферы. Это наблюдается также в (П.20) где $G(\mathbf{k},t)$ при t>0 не равна нулю только вне ферми-сферы, а при t<0-только внутри ферми-сферы.

Дальнейшее преобразование дает из $G(\mathbf{k}, t)$:

$$G\left(\mathbf{k},\,\omega\right) = \frac{\hbar}{\hbar\,\omega - E_{\mathbf{k}} + i\delta} \tag{\Pi.21}$$

с бесконечно малым δ ($\delta > 0$ для $k > k_{\rm F}$ и $\delta < 0$ для $k < k_{\rm F}$). Это проще всего доказать путем подстановки (П.21) в (П.47):

$$G(\mathbf{k}, t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\hbar i \exp(-i\omega t)}{\hbar \omega - E_{\mathbf{k}} + i\delta} d\omega. \tag{II.22}$$

Интегрирование проводится в комплексной плоскости ω (рис. 47). Подынтегральное выражение имеет полюс при $\omega=(E_{\bf k}-i\delta)/\hbar$. Он лежит над или под действительной осью, когда k меньше или, соответственно, больше, чем $k_{\bf F}$. Если, трансформировать контур интегрирования в полуокружность бесконечно большого радиуса в верхней или нижней полуплоскости согласно рис. 47, то при помощи теоремы о вычетах после предельного перехода $\delta \to 0$

получаем:

$$G(\mathbf{k}, t) = \exp\left(-\frac{t}{\hbar} E_{\mathbf{k}} t\right) \begin{cases} -1 \text{ для } t > 0, & k > k_{\mathbf{F}}, \\ +1 \text{ для } t < 0, & k < k_{\mathbf{F}}, \end{cases}$$
 в остальных случаях = 0. (П.23)

Это идентично с (П.20).

Аналогичные рассуждения проводим теперь для электронного газа с взаимодействием. Исходя из (П.14), записываем

$$\begin{split} G\left(\mathbf{k},\,t\right) &= -i \left\langle \Psi_{0} \left| \exp\left(\frac{i}{\hbar}\,Ht\right) c_{\mathbf{k}} \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\,Ht\right) c_{\mathbf{k}}^{+} \right| \Psi_{0} \right\rangle = \\ &= -i \left\langle \Psi_{0} \left| c_{\mathbf{k}} \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\,Ht\right) c_{\mathbf{k}}^{+} \right| \Psi_{0} \right\rangle \exp\left(\frac{i}{\hbar}\,E_{0}t\right), \qquad t > 0, \\ G\left(\mathbf{k},\,t\right) &= i \left\langle \Psi_{0} \left| c_{\mathbf{k}}^{+} \exp\left(\frac{i}{\hbar}\,Ht\right) c_{\mathbf{k}} \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\,Ht\right) \right| \Psi_{0} \right\rangle = \\ &= i \left\langle \Psi_{0} \left| c_{\mathbf{k}}^{+} \exp\left(\frac{i}{\hbar}\,Ht\right) c_{\mathbf{k}} \right| \Psi_{0} \right\rangle \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\,E_{0}t\right), \qquad t < 0. \end{split}$$

При этом мы воспользовались тем, что

$$\exp\left[-\left(i/\hbar\right)Ht\right]\mid\Psi_{0}\rangle=\exp\left[-\left(i/\hbar\right)E_{0}t\right]\mid\Psi_{0}\rangle,$$

причем E_0 есть энергия основного состояния системы с взаимодействием. Матричные элементы в (П.24) преобразуем, вставляя коэффициент $1 = \sum \left| \Psi_n^{N\pm 1} \right\rangle \langle \Psi_n^{N\pm 1} \right|$, где $\Psi_n^{N\pm 1}$ есть полная система волновых функций си-

стемы, отличающейся от рассматриваемой системы на одну частицу:

$$\left\langle \Psi_{0}^{N} \middle| c_{\mathbf{k}} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} H t\right) c_{\mathbf{k}}^{+} \middle| \Psi_{0}^{N} \right\rangle =$$

$$= \sum_{n} \left\langle \Psi_{0}^{N} \middle| c_{\mathbf{k}} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} H t\right) \middle| \Psi_{n}^{N+1} \right\rangle \left\langle \Psi_{n}^{N+1} \middle| c_{\mathbf{k}}^{+} \middle| \Psi_{0}^{N} \right\rangle \quad (\Pi.25)$$

и, соответственно, но с Ψ_n^{N-1} , для второй строки в (П.24)*). Вследствие того, что

$$\exp\left[-\left(i/\hbar\right)Ht\right]\!\!\left|\Psi_{n}^{N\pm1}\right\rangle = \exp\left[-\left(i/\hbar\right)E_{n}^{N\pm1}\right]\!\left|\Psi^{N\pm1}\right\rangle,$$

имеем

$$G\left(\mathbf{k},\ t\right) = \left\{ \begin{array}{l} -i\sum_{n}\left|\left\langle \Psi_{n}^{N+1}\right|c_{k}^{+}\left|\Psi_{0}^{N}\right\rangle\right|^{2}\exp\left[-\frac{i}{\hbar}\left(E_{n}^{N\pm1}-E_{0}^{N}\right)t\right], & t>0, \\ i\sum_{n}\left|\left\langle \Psi_{n}^{N-1}\right|c_{k}\left|\Psi_{0}^{N}\right\rangle\right|^{2}\exp\left[\frac{i}{\hbar}\left(E_{n}^{N-1}-E_{0}^{N}\right)t\right], & t<0. \end{array} \right. \tag{II.26}$$

Обычно полагают $E_n^{N+1}-E_0^N=\epsilon_n^{N+1}+E_0^{N+1}-E_0^N=\epsilon_n^{N+1}+\mu$ (N), разделяя эту разность, таким образом, на энергию возбуждения (N+1)-й частицы и химический потенциал (изменение энергии основного состояния вместе с из-

^{*) -}T. e. для случая t < 0. (Примеч. пер.)

менением-числа частиц). В таком случае энергетические показатели экспонент в (П.26) принимают вид $\varepsilon_n^{N+1} + \mu$, или, соответственно, $\varepsilon_n^{N-1} - \mu$. Суммы в (П.26) можно еще преобразовать в интегралы посредством введения спектральных функций

$$A\left(\mathbf{k},\,E\right) = \sum_{n} \left| \left\langle \Psi_{n}^{N+1} \right| \, c_{\mathbf{k}}^{+} \left| \, \Psi_{0}^{N} \right\rangle \, \right|^{2} \, \delta\left(E - \varepsilon_{n}^{N+1}\right),$$

$$B\left(\mathbf{k},\,E\right) = \sum_{n} \left| \left\langle \Psi_{n}^{N-1} \right| \, c_{\mathbf{k}} \left| \, \Psi_{0}^{N} \right\rangle \, \right|^{2} \, \delta\left(E - \varepsilon_{n}^{N-1}\right). \tag{II.27}$$

Тем самым получаем, наконец,

$$G\left(\mathbf{k},\,t\right) = \begin{cases} -i\int_{0}^{\infty}dE\,A\left(\mathbf{k},\,E\right)\exp\left[-\frac{i}{\hbar}\left(E+\mu\right)t\right], & t>0, \\ \infty & +i\int_{0}^{\infty}dE\,B\left(\mathbf{k},\,E\right)\exp\left[\frac{i}{\hbar}\left(E-\mu\right)t\right], & t<0, \end{cases}$$
(II.28)

и отсюда находим [доказательство, как для (П.21)]

$$G(\mathbf{k}, \omega) = \hbar \int_{0}^{\infty} dE \left\{ \frac{A(\mathbf{k}, E)}{\hbar \omega - E - \mu + i\delta} + \frac{B(\mathbf{k}, E)}{\hbar \omega + E - \mu - i\delta} \right\}. \tag{\Pi.29}$$

Таким образом, $G(\mathbf{k}, \omega)$ для системы с взаимодействием представляется в виде интеграла по соответствующим функциям свободной системы с весовыми функциями $A(\mathbf{k}, E)$ и $B(\mathbf{k}, E)$.

Для случая отсутствия взаимодействия из (П.27) следует

$$A(\mathbf{k}, E) = (1 - n_{\mathbf{k}}) \delta(E + \mu - E_{\mathbf{k}}), \quad B(\mathbf{k}, E) = n_{\mathbf{k}} \delta(E - \mu + E_{\mathbf{k}}), \quad (\Pi.30)$$

в результате чего (Π .28) и (Π .29) переходят в (Π .20) и (Π .21).

Если включается постепенно взаимодействие, то можно ожидать, что δ -функции в (II.30) уширяются. Пусть форма функции $A(\mathbf{k}, E)$ определяется приближенно посредством

$$A(\mathbf{k}, E) \propto \frac{\Gamma_{\mathbf{k}}}{(E + \mu - E_{\mathbf{k}})^2 + \Gamma_{\mathbf{k}}^2}.$$
 (II.31)

Тогда, в результате подстановки в (П.28), получаем

$$G(\mathbf{k}, t) \propto \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_{\mathbf{k}} t\right) \exp\left(-\Gamma_{\mathbf{k}} t\right).$$
 (II.32)

Рождаемая оператором $c_{\mathbf{k}}^+$ квазичастица в системе с взаимодействием имеет лишь конечное *время жизни* $\Gamma_{\mathbf{k}}^{-1}$. Это происходит оттого, что в системе с взаимодействием $c_{\mathbf{k}}^+\Psi(0)$ не является собственным состоянием.

имодействием $c_{\mathbf{k}}^{+}\Psi\left(0\right)$ не является собственным состоянием. Спектральная функция $A(\mathbf{k},E)$ вида (П.31) возможна в том случае, когда аналитическое продолжение $A(\mathbf{k},E)$ в комплексную E-плоскость имеет полюс при $E_{\mathbf{k}}-i\Gamma_{\mathbf{k}}$. Вещественная и мнимая части этого полюса, являющегося также полюсом функции Грина $G(\mathbf{k},\omega)$, определяют, следовательно, энергетический спектр и время жизни возбуждений рассматриваемой системы фермионов. В зависимости от расстояния полюса от действительной оси время жизни будет большим или малым.

Вообще аналитические свойства спектральных функций и, следовательно, $G(\mathbf{k}, \omega)$ являются сложными. Вклады в $G(\mathbf{k}, \omega)$ вносят многие полюса и остающийся контур интегрирования в комплексной плоскости. Только когда преобладает вклад одного (ближайшего к действительной оси) полюса и этот полюс расположен достаточно близко около действительной оси, определение квазичастиц как элементарных возбуждений системы с взаимодействием имеет смысл.

В этом рассмотрении мы ограничились принципиальной взаимосвязью между функцией Грина и свойствами системы фермионов. Аналогичные рассуждения возможны и для бозонов. И в этом случае также приходят к времени жизни элементарных возбуждений, примерно, как это было при его введении в (ч. И. 89.6) для фононов. В отношении подробного изложения этого, как и весьма сложных методов теории возмущений для фактического расчета энергетических спектров и времени жизни в системах с взаимодействием, отсылаем к поиведенной выше литературе.

Определенная в (П.7) функция Грина описывает частицу при T=0 (одночастичная функция Грина). Наряду с этим можно определить двухчастичные функции Грина, которые нужны, например, для описания поведения систем во внешних полях. Для описания термодинамических свойств при $T \neq 0$ должны быть введены зависящие от температуры функции Грина. Все это вводится через вспомогательные средства, выходящие за рамки требующихся

в этой книге.

• Напротив, мы хотим подробнее изложить второй круг вопросов — о применении функций Грина для расчета энергетического спектра невзаимодействующих фермионов в заданном, не зависящем от времени потенциале. Для периодического потенциала этот вопрос детально обсуждался в гл. IV ч. I.

Исходим из уравнения Шредингера

$$H\varphi\left(\mathbf{r},\,t\right) \equiv \left[-\frac{\hbar^{2}}{2m}\,\Delta + V\left(\mathbf{r}\right)\right]\varphi\left(\mathbf{r},\,t\right) = -\frac{\hbar}{i}\,\dot{\varphi}\left(\mathbf{r},\,t\right). \tag{II.33}$$

Так как H не зависит от времени, выражение $\,\phi_n\left({\bf r},\,t
ight)=\exp\left(-rac{i}{\hbar}\,E_nt
ight)\phi_n\left({\bf r}
ight)$ приводит к

$$H\varphi_n(\mathbf{r}) = E_n\varphi_n(\mathbf{r}). \tag{\Pi.34}$$

С ϕ_n образуем зависящие от времени операторы поля в представлении Гейзенберга:

$$\widehat{\mathcal{\Psi}}(\mathbf{r}, t) = \exp\left(\frac{i}{\hbar} H t\right) \sum_{n} \varphi_{n}(\mathbf{r}) c_{n} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} H t\right). \tag{II.35}$$

При определении функции Грина принимаем во внимание, что, как и ранее, G может зависеть только от разности времен t_1-t_2 . Напротив, вследствие отсутствия пространственной трансляционной инвариантности H, \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 остаются независимыми друг от друга.

Полагаем $t_1 = t$ и $t_2 = 0$. Тогда с аргументацией, подобной использованной при выводе (П.20), находим из (П.7)

$$G\left(\mathbf{r_{1}},\;\mathbf{r_{2}},\;t\right)=-\;i\sum_{n}\varphi_{n}\left(\mathbf{r_{1}}\right)\,\varphi_{n}^{*}\left(\mathbf{r_{2}}\right)\,\theta\left(t\right)\exp\left(-\frac{i}{\hbar}\;E_{n}t\right),\qquad t>0,\quad\left(\Pi.36\right)$$

и соответствующее выражение для t<0. Для дальнейшего обсуждения целесообразно раздельно определить функции для t>0 и t<0 $(G_+$ и $G_-)$ и

ввести сразу в их энергетические показатели экспонент фактор $\mp i\delta$ (δ положительно, $\lim \delta \to 0$):

$$G_{\pm}(\mathbf{r}_{1}, \mathbf{r}_{2}, t) = \mp i \sum_{n} \varphi_{n}(\mathbf{r}_{1}) \varphi_{n}^{*}(\mathbf{r}_{2}) \theta(\pm t) \exp\left[-\frac{i}{\hbar} (E_{n} \mp i\delta) t\right]. \quad (\Pi.37)$$

Соответственно переходу от (П.23) к (П.21) можно указать для G_\pm фурье-образ относительно времени

$$G_{\pm}\left(\mathbf{r}_{1}, \mathbf{r}_{2}, \omega\right) = \hbar \sum_{n} \frac{\varphi_{n}\left(\mathbf{r}_{1}\right) \varphi_{n}^{*}\left(\mathbf{r}_{2}\right)}{\hbar \omega - E_{n} \pm i\delta}.$$
(II.38)

Для дальнейшего обсуждения этой функции вводим в G коэффициент \hbar пишем $E=\hbar\omega$ вместо ω :

$$G_{\pm}\left(\mathbf{r}_{1}, \mathbf{r}_{2}, \omega\right) = \sum_{n} \frac{\varphi_{n}\left(\mathbf{r}_{1}\right) \varphi_{n}^{*}\left(\mathbf{r}_{2}\right)}{E - E_{n} \pm i\delta}.$$
(II.39)

В (П.37) и (П.39) проявляет себя взаимосвязь определенных здесь функций Грина с функциями Грина, известными по теории дифференциальных уравлений. Как известно, там дифференциальному оператору L(x) посредством соотношения $L(x)G(x,\xi)=\delta(x-\xi)$ сопоставляется функция Грина $G(x,\xi)$. $G(x,\xi)$ дает возможность отыскания частного решения неодпородного дифференциального уравнения $L(x)\phi(x)=V(x)$ как $\phi(x)=\int G(x,\xi)\,V(\xi)\,d\xi$, что легко проверяется подстановкой.

Соответствующие соотношения следуют из (П.37) и (П.39) с помощью

равенств

$$\frac{d}{dt} \theta(t) = \delta(t) \quad \Pi \quad \sum_{n} \varphi_{n}(\mathbf{r}_{1}) \varphi_{n}^{*}(\mathbf{r}_{2}) = \delta(\mathbf{r}_{1} - \mathbf{r}_{2}). \tag{\Pi.40}$$

Получаем

$$\left[-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}-H\left(\mathbf{r}_{1}\right)\pm i\delta\right]G_{\pm}\left(\mathbf{r}_{1},\,\mathbf{r}_{2},\,t\right)=\hbar\delta\left(t\right)\delta\left(\mathbf{r}_{1}-\mathbf{r}_{2}\right)\tag{\Pi.41}$$

И

$$[E - H(\mathbf{r}_1) \pm i\delta] G_{\pm}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, E) = \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2). \tag{II.42}$$

Таким образом, с точностью до несущественного множителя \hbar в пределе $\delta \to 0$ $G(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)$ является функцией Грина временного уравнения Шредингера, а $G(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega)$ или $G(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, E)$ — не зависящего от времени уравнения Шредингера системы без взаимодействия.

Для систем с взаимодействием такая взаимосвязь между определениями

(П.7) и (П.41) не дается.

Функция Грина $G(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, E)$ содержит в себе, с другой стороны, многочисленную информацию относительно рассматриваемой системы. Из (П.39) понятно, что ее полюса дают собственные значения E_n уравнения Шредингера (П.34). К этому мы вернемся в дальнейшем.

В предпествующих главах мы вывели из зонной модели такие физически важные величины, как плотность состояний, вероятность перехода между состояниями и пр. Функция Грина позволяет определить эти параметры также напрямую без окольного пути через зонную модель. Это важно, прежде всего, тогда, когда, как в случае неупорядоченных фаз, отказывается служить схема зонной модели.

Плотность состояний $z\left(E\right)=\sum_{n}\delta\left(E-E_{n}\right)$ находят из (П.39) при использовании (П.40) и равенства

$$\lim_{\delta \to 0} \frac{1}{z + i\delta} = P\left(\frac{1}{z}\right) - i\pi\delta(z) \tag{II.43}*$$

в вычислении выражения:

$$\int d\tau \operatorname{Im} G_{+}(\mathbf{r}, \mathbf{r}, E) = -\pi \sum_{n} \int d\tau \, \varphi_{n}(\mathbf{r}) \, \varphi_{n}^{*}(\mathbf{r}) \, \delta \left(E - E_{n} \right) =$$

$$= -\pi \sum_{n} \delta \left(E - E_{n} \right) = -\pi z \, (E). \quad (\Pi.44)$$

Левую часть (П.44) можно трактовать как сумму диагональных элементов $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$ функции Грина, следовательно, как Sp мнимой части G_+ . Так как Sp оператора не зависит от избранного представления, (П.44) можно символически записать в виде

$$z(E) = -\frac{1}{\pi} \operatorname{Sp} \operatorname{Im} G_{+}(E).$$
 (II.45)

Для мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости, которая определяется переходами между состояниями E_n (ср. ч. II, гл. IX, раздел Б), находим

$$\begin{split} \varepsilon_2^-(\omega) & \approx \frac{1}{\omega^2} \int dE \, F \, (T, \, E, \, \hbar \omega) \, \times \\ & \times \operatorname{Sp} \left\{ (\mathbf{e} \cdot \mathbf{grad}) \, \operatorname{Im} \, G_+^-(E) \, (\mathbf{e} \cdot \mathbf{grad}) \, \operatorname{Im} \, G_+^-(E + \hbar \omega) \right\}. \end{split} \tag{\Pi.}$$

Здесь F — функция, зависящая от статистического заполнения состояний при заданной температуре. Мы проверяем (П.46) с помощью следующего преоб-

$$\begin{split} \mathbf{\epsilon}_{2}\left(\boldsymbol{\omega}\right) & \propto \frac{1}{\omega^{2}} \int dE \ d\tau_{1} \ d\tau_{2} F\left(T, E, \hbar\boldsymbol{\omega}\right) \times \\ & \times \left\{\mathbf{e} \cdot \mathbf{g} \operatorname{rad}_{1} \operatorname{Im} \sum_{n} \frac{\psi_{n}^{*}\left(\mathbf{r}_{1}\right) \psi_{n}\left(\mathbf{r}_{2}\right)}{E - E_{n} + i\varepsilon}\right\} \left\{\mathbf{e} \cdot \mathbf{g} \operatorname{rad}_{2} \operatorname{Im} \sum_{n'} \frac{\psi_{n'}^{*}\left(\mathbf{r}_{2}\right) \psi_{n'}\left(\mathbf{r}_{1}\right)}{E + \hbar\boldsymbol{\omega} - E_{n'} + i\varepsilon}\right\} \propto \\ & \propto \frac{1}{\omega^{2}} \int dE \sum_{nn'} \left|\langle n \mid \mathbf{e} \cdot \mathbf{g} \operatorname{rad} \mid n' \rangle\right|^{2} \delta\left(E - E_{n}\right) \delta\left(E + \hbar\boldsymbol{\omega} - E_{n'}\right) F\left(T, E, \hbar\boldsymbol{\omega}\right) \propto \\ & \propto \frac{1}{\omega^{2}} \sum \left|\langle n \mid \mathbf{e} \cdot \mathbf{g} \operatorname{rad} \mid n' \rangle\right|^{2} \delta\left(E_{n} - E_{n'} + \hbar\boldsymbol{\omega}\right) F\left(T, E, \hbar\boldsymbol{\omega}\right). \end{split}$$

$$(\Pi.47)$$

Это представляет собой, по существу, приведенную в ч. II, § 68 форму ϵ_2 . Теперь обратимся к определению функции Грина (П.39) при наличии заданного потенциала $V(\mathbf{r})$.

Функция Грина G_0 для свободных электронов легко определяется. Поскольку свободные электроны описываются посредством их волнового вектора \mathbf{k} , используем \mathbf{k} -представление G, \mathbf{r} . е. фурье-образы по \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 функции $\langle \mathbf{k} | G_{0\pm}(E) | \mathbf{k}' \rangle$. Здесь $| \mathbf{k} \rangle$ — нормированные по основной области плоские волны.

^{*)} В соответствующих равенствах (ч. І.13.13) и (ч. ІІ.89.8) знак ошибочен!

Для упрощения описания ограничиваемся функцией G_+ , полагаем $\delta=0$ и опускаем в дальнейшем индекс «+».

Исходим из уравнения (П.42) с $H=H_0=-\left(\hbar^2/2m\right)\Delta$. Вставляя множитель $1=\sum_{{\bf k}''}\mid {\bf k}''\rangle$ $\langle {\bf k}''\mid {\bf n}$ переходя к k-представлёнию, получаем

$$\sum_{\mathbf{k''}} \left\langle \mathbf{k} \left| E - H_0 \right| \mathbf{k''} \right\rangle \left\langle \mathbf{k''} \left| G_0 \right| \mathbf{k'} \right\rangle = \left\langle \mathbf{k} \left| \delta \left(\mathbf{r_1} - \mathbf{r_2} \right) \right| \mathbf{k'} \right\rangle = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k'}} \quad (\Pi.48)$$

или, вследствие $H_0 \mid \mathbf{k} \rangle = (\hbar^2 k^2 / 2m) \mid \mathbf{k} \rangle$,

$$\langle \mathbf{k} \mid G_0 \mid \mathbf{k'} \rangle = \frac{\delta_{\mathbf{k}\mathbf{k'}}}{E - \hbar^2 k^2 / 2m}.$$
 (II.49)

Для $V \neq 0$ находим, в соответствии с (П.48),

$$\left(E - \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\right) \langle \mathbf{k} \mid G_0 \mid \mathbf{k}' \rangle - \sum_{\mathbf{k}''} \langle \mathbf{k} \mid V \mid \mathbf{k}'' \rangle \langle \mathbf{k}'' \mid G \mid \mathbf{k}' \rangle = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \tag{II.50}$$

или, с учетом (П.49),

$$\langle \mathbf{k} \mid G \mid \mathbf{k}' \rangle = \langle \mathbf{k} \mid G_0 \mid \mathbf{k}' \rangle + \sum_{\mathbf{k}''} \langle \mathbf{k} \mid G_0 \mid \mathbf{k} \rangle \langle \mathbf{k} \mid V \mid \mathbf{k}'' \rangle \langle \mathbf{k}'' \mid G \mid \mathbf{k}' \rangle. \quad (\Pi.51)$$

Для матричных элементов в дальнейшем используем сокращенные обозначения $G(\mathbf{k},\mathbf{k}',E),\ G_0(\mathbf{k},\mathbf{k},E)=G_0(\mathbf{k},E),\ V(\mathbf{k},\mathbf{k}')$ или также $G_{\mathbf{k}\mathbf{k}'},\ G_{0\mathbf{k}},\ V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$. Тогда можно формально записать (П.51) в виде

$$G_{\mathbf{k}\mathbf{k'}} = G_{0\mathbf{k}}\delta_{\mathbf{k}\mathbf{k'}} + (G_0VG)_{\mathbf{k}\mathbf{k'}} \tag{\Pi.52}$$

и получить методом итераций борновский ряд

$$G_{\bf kk'} = G_{\bf 0k} \delta_{\bf kk'} + (G_{\bf 0} V G_{\bf 0})_{\bf kk'} + (G_{\bf 0} V G_{\bf 0} V G_{\bf 0})_{\bf kk'} + \dots \eqno(\Pi.53)$$

Полностью отсуммировать этот ряд можно только в немногих случаях. Обычно обходятся частичным суммированием, следовательно, приближениями, в которых важно, какие члены в данной проблеме следует удерживать, а какими можно пренебречь.

Определение диагональных элементов $G_{\rm kk}$, для периодического потенциала $V({\bf r})$ доставляет мало трудностей. Напомним изложенное в ч. I, § 19 приближение почти свободных электронов, в котором изменение энергии свободных электронов вследствие слабого возмущающего потенциала трактовалось по теории возмущений. Для определения зонной структуры получается секулярный детерминант, который был приведен в (ч. I.19.6) для частной проблемы, а в (ч. I.28.1) — в общем виде.

Разлагаем периодический потенциал в ряд, как в (ч. 1.19.1):

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{m} V(\mathbf{K}_{m}) \exp(i\mathbf{K}_{m} \cdot \mathbf{r}). \tag{II.54}$$

Тогда получаем немедленно для $\langle \mathbf{k} | V | \mathbf{k}' \rangle$:

$$\langle \mathbf{k} \mid V \mid \mathbf{k}' \rangle = \sum_{m} V(\mathbf{K}_{m}) \, \delta_{\mathbf{k}' - \mathbf{k}, \mathbf{K}_{m}}.$$
 (II.55)

Тем самым борновский ряд (П.53) для диагонального элемента k 🛲 k'

принимает вид

$$\begin{split} G_{\mathbf{k}\mathbf{k}} &= G\left(\mathbf{k},\,E\right) = G_{0}\left(\mathbf{k},\,E\right) + \sum_{m} G_{0}\left(\mathbf{k},\,E\right)\,V\left(\mathbf{K}_{m}\right)\,G\left(\mathbf{k} + \mathbf{K}_{m},\,\mathbf{k},\,E\right) = \\ &= G_{0}\left(\mathbf{k},\,E\right) + G_{0}\left(\mathbf{k},\,E\right)\,V\left(0\right)\,G_{0}\left(\mathbf{k},\,E\right) + \\ &+ \sum_{m} G_{0}\left(\mathbf{k},\,E\right)\,V\left(-\mathbf{K}_{m}\right)\,G_{0}\left(\mathbf{k} + \mathbf{K}_{m},\,E\right)\,V\left(\mathbf{K}_{m}\right)\,G_{0}\left(\mathbf{k},\,E\right) + \ldots = \\ &= G_{0}\left(\mathbf{k},\,E\right)\left\{1 + V\left(0\right)\,G_{0}\left(\mathbf{k},\,E\right) + \\ &+ \sum_{m} V\left(-\mathbf{K}_{m}\right)\,G_{0}\left(\mathbf{k} + \mathbf{K}_{m},\,E\right)\,V\left(\mathbf{K}_{m}\right)\,G_{0}\left(\mathbf{k},\,E\right) + \ldots\right\}, \quad (\Pi.56) \end{split}$$

Определяем еще

$$M_{nm} = V(\mathbf{K}_n - \mathbf{K}_m) G_0(\mathbf{k} + \mathbf{K}_m, E), \qquad (\Pi.57)$$

так что (П.56) можно представить в виде

$$G(\mathbf{k}, E) = G_0(\mathbf{k}, E) \left\{ 1 + M_{00} + \sum_{m} M_{0m} M_{m0} + \ldots \right\}. \tag{\Pi.58}$$

Формальное суммирование дает

$$G\left(\mathbf{k},\,E\right)=G_{0}\left(\mathbf{k},\,E\right)\left(\frac{1}{1-M}\right)_{00}.\tag{\Pi.59}$$

Определение полюсов (П.59) равнозначно решению детерминантного уравнения

$$\det|1 - M| = \det|1 - V(\mathbf{K}_n - \mathbf{K}_m)G_0(\mathbf{k} + \mathbf{K}_m, E)| = 0, \quad (\Pi.60)$$

которое, с учетом (П.49), принимает форму

$$\det \left| \left[E - \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{K}_m)^2 \right] \delta_{nm} - V (\mathbf{K}_n - \mathbf{K}_m) \right| = 0. \tag{\Pi.61}$$

Это, однако, в точности уравнение (ч. 1.28.1).

Посредством специальных предположений относительно вида функции $V(\mathbf{r})$ в методе функции Грина могут быть классифицированы и другие приближенные методы для определения зонной структуры твердого тела.

Для систематического представления членов, возникающих в борновском ряде, и их возможного комбинирования в частичные суммы оправдывает ожидания диаграммная техника.

Рассмотрим член ряда, например,

$$\sum_{\mathbf{k}'\mathbf{k}''}G_{0}\left(\mathbf{k},\,E\right)\,V\left(\mathbf{k},\,\mathbf{k}'\right)\,G_{0}\left(\mathbf{k}',\,E\right)\,V\left(\mathbf{k}',\,\mathbf{k}''\right)\,G_{0}\left(\mathbf{k}'',\,E\right)\,V\left(\mathbf{k}'',\,\mathbf{k}'''\right)\,G_{0}\left(\mathbf{k}''',\,E\right).\tag{\Pi.62}$$

При суммировании встречаются члены, у которых некоторые **k** одинаковы. Представляем отдельные возможные случаи посредством диаграмм по следующему правилу:

Каждый множитель $G_0(\mathbf{k},\ E)$ представляется линией $\stackrel{k}{-\!\!\!-\!\!\!-}$. Связь двух

 G_0 посредством $V(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ обозначается как . Суммирование по \mathbf{k}' обозна-

чается сведением соответствующих линий $V(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ и $V(\mathbf{k}', \mathbf{k}'')$.

(П.62) содержит в таком случае пять следующих возможных случаев:

где в нервой диаграмме суммирование осуществляется по \mathbf{k}' и \mathbf{k}'' , во второй диаграмме $\mathbf{k}' = \mathbf{k}$, в третьей $\mathbf{k}'' = \mathbf{k}'''$, в четвертой $\mathbf{k}' = \mathbf{k}''$ и в пятой диаграмме $\mathbf{k} = \mathbf{k}' = \mathbf{k}'' = \mathbf{k}'''$.

Диаграммы, которые имеют части, связанные только линией G_0 , называются приводимыми. Они могут при частичных суммированиях распадаться на сомпожители. Например, возможно следующее пребразование борновского ряда:

Если собрать стоящий в фигурных скобках ряд по всем неприводимым диа-

граммам в новый символ $\underline{\hspace{1cm}}$, то G будет иметь вид

Эту последовательность диаграмм интерпретируем как ряд вида

$$G = G_0 + G_0 \Sigma G_0 + G_0 \Sigma G_0 \Sigma G_0 + \dots = G_0 + G_0 \Sigma G_0, \tag{\Pi.63}$$

или

$$G = \frac{G_0}{1 - G_0 \Sigma} = \frac{1}{G_0^{-1} - \Sigma}.$$
 (II.64)

Σ называется собственной энергией.

В k-представлении $G^{-1}(\mathbf{k},E)=G^{-1}_{0}(\mathbf{k},E)-\Sigma(\mathbf{k},E)$ и, в сравнении с $G^{-1}_{0}(\mathbf{k},E)=E-E(\mathbf{k})=E-(\hbar^{2}k^{2})/2m$ [см. (П.49)], получаем

$$G(\mathbf{k}, E) = \frac{1}{E - [E(\mathbf{k}) + \Sigma(\mathbf{k}, E)]}.$$
 (II.65)

Собственные значения энергии $E(\mathbf{k})$ невозмущенной задачи, следовательно, будут смещаться потенциалом $V(\mathbf{r})$ на величину $\Sigma(\mathbf{k},E)$.

В случае статистически распределенных потенциалов (жидкости, аморфные твердые тела) плотности состояний, вероятности перехода и другие физические величины (и, тем самым, и функция Грина) должны еще усредняться по возможным конфигурациям потенциалов.

Пусть $V(\mathbf{r}) = \sum_{l=1}^N v\left(\mathbf{r} - \mathbf{\rho}_l\right)$ с неупорядоченным образом распределенными местами атомов $\mathbf{\rho}_l$. Тогда определяют функцию распределения $P(\mathbf{\rho}_1, \ldots, \mathbf{\rho}_N)$ с $\int P \, d\tau_1 \ldots d\tau_N = 1$, которая дает вероятность определенного распределения $\mathbf{\rho}_l$. Все физические величины являются заданными как функции $\mathbf{\rho}_l$. Усреднение происходит, следовательно, посредством умножения на P и интегрирования по всем координатам.

Ограничимся некоторыми замечаниями относительно усреднения самой

функции Грина. Типичный член борновского ряда

$$\begin{split} \left(G_{0}VG_{0}VG_{0}VG_{0}\right)_{\mathbf{k}\mathbf{k'}} &= \sum_{\mathbf{k_{1}k_{2}}}G_{0}\left(\mathbf{k},\,E\right)\,V\left(\mathbf{k},\,\mathbf{k_{1}}\right)\,G_{0}\left(\mathbf{k_{1}},\,E\right)\times\\ &\times V\left(\mathbf{k_{1}},\,\mathbf{k_{2}}\right)\,G_{0}\left(\mathbf{k_{2}},\,E\right)\,V\left(\mathbf{k_{2}},\,\mathbf{k'}\right)\,G_{0}\left(\mathbf{k'},\,E\right) \quad (\Pi.66) \end{split}$$

преобразуем, прежде всего, при помощи $V(\mathbf{r}) = \sum_{l} v\left(\mathbf{r} - \boldsymbol{\rho}_{l}\right)$, причем пользуемся тем, что $V(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ связано с фурье-образом отдельного потенциала $v_{l}(\mathbf{r})$ посредством соотношения $V(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \sum_{l} \exp\left[-i\left(\mathbf{k} - \mathbf{k}'\right) \cdot \boldsymbol{\rho}_{l}\right] v_{l}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$:

$$\begin{split} \sum_{\mathbf{k_1 k_2}} \sum_{ll'l''} G_0\left(\mathbf{k}, \, E\right) \exp\left[-i\left(\mathbf{k-k_1}\right) \cdot \rho_l\right] \, v_l\left(\mathbf{k}, \, \mathbf{k_1}\right) \, G_0\left(\mathbf{k_1}, \, E\right) \times \\ \times \exp\left[-i\left(\mathbf{k_1 - k_2}\right) \cdot \rho_{l'}\right] \, v_{l'}\left(\mathbf{k_1}, \, \mathbf{k_2}\right) \, G_0\left(\mathbf{k_2}, \, E\right) \times \\ \times \exp\left[-i\left(\mathbf{k_2 - k'}\right) \cdot \rho_{l''}\right] \, v_{l''}\left(\mathbf{k_2}, \, \mathbf{k'}\right) \, G_0\left(\mathbf{k'}, \, E\right). \end{split} \tag{\Pi.67}$$

Это выражение усредняем с использованием функции распределения $P(\rho_1, \ldots, \rho_N)$. Интегрирование по не входящим в показатели экспонент ρ_l и суммирование по l совместно с функцией P приводит к «корреляционной функции» \mathcal{D} , которая зависит от стольких радиус-векторов, сколько появляется факторов $v_l(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ в (П.67):

$$\begin{split} \sum_{\mathbf{k_{1}k_{2}}} \int \int \int d\tau_{1} \, d\tau_{2} \, d\tau_{3} \, \mathcal{D} \left(\mathbf{\rho_{1}}, \, \mathbf{\rho_{2}}, \, \mathbf{\rho_{3}} \right) G_{0} \left(\mathbf{k}, \, E \right) \exp \left[-i \left(\mathbf{k} - \mathbf{k_{1}} \right) \cdot \mathbf{\rho'} \right] \times \\ \times v_{1} \left(\mathbf{k}, \, \mathbf{k_{1}} \right) G_{0} \left(\mathbf{k_{1}}, \, E \right) \exp \left[-i \left(\mathbf{k_{1}} - \mathbf{k_{2}} \right) \cdot \mathbf{\rho_{2}} \right] \, v_{2} \left(\mathbf{k_{1}}, \, \mathbf{k_{2}} \right) \times \\ \times G_{0} \left(\mathbf{k_{2}}, \, E \right) \exp \left[-i \left(\mathbf{k_{2}} - \mathbf{k'} \right) \cdot \mathbf{\rho_{3}} \right] \, v_{3} \left(\mathbf{k_{2}}, \, \mathbf{k'} \right) \, G_{0} \left(\mathbf{k'}, \, E \right). \end{split} \tag{II.68}$$

Каждый член борновского ряда содержит, таким образом, корреляционную функцию $\mathcal{D}(\rho_1,\ldots,\rho_N)$, которая зависит от усредненного пространственного распределения n атомов. Для периодической решетки с узлами \mathbf{R}_I она принимает вид

$$\mathcal{D}_{\mathbf{Q}}(\boldsymbol{\rho}_{1}, \ldots, \boldsymbol{\rho}_{N}) = \sum_{l_{1}, \ldots, l_{N}} \delta\left(\boldsymbol{\rho}_{1} - \boldsymbol{\rho}_{2} - \mathbf{R}_{l_{1}}\right) \delta\left(\boldsymbol{\rho}_{2} - \boldsymbol{\rho}_{3} - \mathbf{R}_{l_{2}}\right) \ldots$$
$$\ldots \delta\left(\boldsymbol{\rho}_{n-1} - \boldsymbol{\rho}_{n} - \mathbf{R}_{l_{n-1}}\right) \delta\left(\boldsymbol{\rho}_{n} - \mathbf{R}_{l_{n}}\right). \quad (\Pi.69)$$

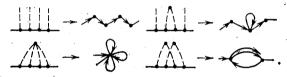
В случае неупорядоченых потенциалов корреляционная функция также содержит компоненты δ -функционального типа. Три вектора в (П.69) возникают ведь из усреднения по всем тройкам векторов ρ_l , $\rho_{l'}$, $\rho_{l'}$ в (П.67). Однако при суммировании по l, l' и l'' там появляются также члены с $l = l' \not\Rightarrow l''$, l = l' =

= l" и т. д. Этим членам соответствуют в корреляционной функции компоненты с $\delta(\rho_n - \rho_{n'})$, $\delta(\rho_n - \rho_{n'}) \delta(\rho_{n'} - \rho_{n''})$ и т. д.

Такие компоненты допускают физическую интерпретацию. Прежде всего, составляем диаграммы для типичных вкладов в (П.68). Горизонтальная линия

означает опять множитель G_0 , соединение — множитель $v_n(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$. Сое-

динение двух v_n -линий (например v_n и $v_{n'}$) должно, однако, означать здесь, что соответствующая корреляционная функция содержит $\delta\left(
ho_nho_{n'}
ight)$. Последовательность сомножителей $\overrightarrow{G_0}v_nG_0v_{n'}G_0\overrightarrow{v}_{n''}\dots$ может тогда (что, в частности, мы не собираемся обосновывать) читаться как вклад в функцию Грина процессов, в которых электрон сначала летит свободно (G_0) , затем рассеивается на атоме n (v_n) , затем летит свободно дальше, рассеивается на n^\prime и т. д. Если корреляционная функция содержит δ -функцию, то вместо этого находим двукратное рассеяние на атоме. Таким образом, каждой диаграмме соответствует последовательность процессов рассеяния, причем следует принимать во внимание, что v_n не являются сопоставленными определенным атомам, а ρ_n являются результатом конфигурационного усреднения. Пример сопоставления диаграмм:



Подобные рассмотрения важны, когда должно быть выполнено частичное суммирование борновского ряда. Диаграммами, описывающими многократное рассеяние на атоме или группе атомов, нельзя, например, пренебрегать, когда собираются описывать связанные, следовательно, локализованные состояния.

Мы пользовались результатами этого Приложения в разных местах данной книги, особенно в гл. 3.

ЗАДАЧИ

К главе І ч. І

1. а) Покажите, что вариация $\langle \delta \Phi | H | \Phi \rangle = 0$, где

$$H = \sum_{\lambda\lambda'} \langle \lambda' \mid h^{(1)} \mid \lambda \rangle c_{\lambda'}^{+} c_{\lambda} + \frac{1}{2} \sum_{\lambda\lambda'\mu\mu'} \langle \lambda'\mu' \mid h^{(2)} \mid \lambda\mu \rangle c_{\lambda'}^{+} c_{\mu'}^{+} c_{\mu} c_{\lambda}$$

[(ч. І, ІІ. А.31) и (ч. І, ІІ. А.33) для фермионов], ведет к уравнению $\langle \lambda' \, | \, h^{(1)} \, | \, \mu \rangle + \sum_{\nu} \left(\langle \lambda \nu \, | \, h^{(2)} \, | \, \mu \nu \rangle - \langle \lambda \nu \, | \, h^{(2)} \, | \, \nu \mu \rangle \right) = 0,$

где $|\mu\rangle$ — заполненное и $|\lambda\rangle$ — незаполненное состояния и где сумма берется по всем заполненным состояниям.

б) Обсудите свойства «самосогласованного одночастичного гамильтониана»

$$H^{\text{sc}} = \sum_{\lambda\mu} \Big(\langle \lambda \mid h^{(1)} \mid \mu \rangle + \sum_{\nu} \left(\langle \lambda\nu \mid h^{(2)} \mid \mu\nu \rangle - \langle \lambda\mu \mid h^{(2)} \mid \nu\mu \rangle \right),$$

где нет ограничений относительно |μ> и |λ>. В частности, покажите, что все матричные элементы между заполненными и незаполненными состояниями равны нулю.

в) Используйте результаты из а) и б), чтобы получить уравнения Харт-

ри — Фока в представлении чисел заполнения из (ч. 1.3.1).

2. а) Обсудите обменное взаимодействие на простом примере системы, состоящей из двух тождественных частип. Гамильтониан есть $H=H_1+H_2+H_{12}$, $H_1=h\left(r_1\right)$, $H_2=h\left(r_2\right)$, $H_{12}\left(r_1,\ r_2\right)=H_{12}\left(r_2,\ r_1\right)$. Рассматривайте взаимодействие в качестве возмущения.

б) Пусть в момент времени t=0 две частицы находятся в состоянии $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, 0) = \psi_i(\mathbf{r}_1)\psi_k(\mathbf{r}_2)$, где ψ_n определяется $H\psi_n = E_n\psi_n$. Обсудите вре-

менную зависимость ψ (\mathbf{r}_1 , \mathbf{r}_2 , t).

в) Обсудите трехчастичный гамильтониан $H = H_1 + H_2 + H_3 + H_{12} + H_{23} + H_{31}$. В какой мере могут быть выполнены расчеты аналогично а)? Какше возникают трудности?

К главам И, IV ч. I

1. а) Каким образом устанавливается связь между свободной энергией F, термодинамическим потенциалом Ω , энтропией S газа свободных электронов и его полной энергией U?

б) Вычислите следующие параметры газа свободных электронов как функ-

цию концентрации электронов и объема при T=0:

$$k_{\mathbf{F}}, E_{\mathbf{F}}, v_{\mathbf{F}}, U, F, \Omega, S.$$

в) Для T=0 функция распределения Ферми есть ступенчатая функция. Отсюда поэтому следует, что

$$\int_{0}^{\infty} F(E) f_{\theta}(E) g(E) dE = \int_{0}^{E_{\mathbf{F}}} F(E) g(E) dE.$$

Вычислите поправку первого порядка к этому соотношению для $T \neq 0$ и исшользуйте этот результат, чтобы определить температурную зависимость μ , U = NE [(ч. I. 6.10)], F, Ω и S при низких температурах.

2. Определите плотность состояний g(E), энергию Ферми $E_{\mathbf{F}}$ и среднюю

энергию E(T=0) для одномерного и двумерного электронного газа.

3. Выражение для намагниченности, приведенное в (ч. І. 9.2), следует из (ч. І. 9.1) после утомительного вычисления. Чтобы воспроизвести выкладки, воснользуйтесь работой Вильсона [34]. Вывод первых двух членов в (ч. І. 9.2) сравнительно простой. Парамагнетизм Паули (первый член): используйте ч. І. рис. 10, чтобы вычислить вклад электронов в намагниченность.

Диамагнетизм Ландау (второй член): вычислите среднюю энергию \overline{E} , используя плотность состояний (ч. І. 8.16), и из нее намагниченность. (Указа-

ние: для слабых магнитных полей применима следующая аппроксимация:

$$\sum_{n=0}^{\infty} F\left(n+\frac{1}{2}\right) = \int_{0}^{\infty} F\left(x\right) dx - \frac{1}{24} \frac{dF\left(x\right)}{dx} \int_{0}^{\infty} \right)$$
. Как устанавливается связь между

множителем перед скобками в (ч. І. 9.2) и плотностью состояний $g(E_{\rm F})$ на по-

верхности Ферми?

4. Симметрии простой кубической решетки (ячейка Вигнера — Зейтца: ч. І, рис. 18, a, зона Бриллюэна: ч. І, рис. 28, a).

а) Определите элементы пространственной группы и точечной группы.

б) К каким классам можно свести точечную группу (группа вектора $\mathbf{k} = 0$)? Какие размерности имеют неприводимые представления?

в) Какие элементы, классы и неприводимые представления имеет группа

вектора $\mathbf{k} = (k_x, 0, 0)$ (точка на Δ -оси зоны Бриллюэна)?

г) Какие элементы, классы и неприводимые представления имеет группа вектора $\mathbf{k} = (\pi/a, 0, 0)$ (точка X на поверхности зоны Бриллюэна)?

д) Какие утверждения могут быть сделаны из результатов пунктов а) — r) относительно возможного вырождения и связей между зонами вдоль Δ-оси?

5. a) Рассчитайте иять наинизших зон «свободных электронов» вдоль Δ оси в зоне Бриллюэна для простой кубической решетки (аналогично ч. I,

рис. 41). Вычислите соответствующие собственные функции.

б) Для зон, которые вырождены вдоль ∆-оси (или на Г, или на Х) сконструируйте линейные комбинации из волновых функций таким образом, чтобы новые функции либо были инвариантны относительно группы операций, либо уменьшали множество функций, которые преобразуются одна через другую. Такие множества образуют базисные функции неприводимых представлений группы вектора k.

6. В окрестности экстремумов и седловых точек зоны зонная структура

функции $E_n(\mathbf{k})$ может быть описана в виде

$$E_{n}\left(\mathbf{k}\right)=E_{\mathbf{0}}\left(\mathbf{k}_{0}\right)+\sum_{i}a_{i}\left(k_{i}-k_{0\,i}\right)^{2}.$$

В таких *притических точках* существует сингулярность в плотности состояний, стоящей под интегралом в (ч. 1. 22.4).

а) Покажите, что существует разрыв в dg/dE («излом» в плотности состоя-

ний) в этих точках.

б) Какие типы критических точек возникают в одно-, двух- и трехмерном случае? Как ведет себя g(E) вблизи $g(E_0)$ (ср. ч. II, рис. 68)?

Критические точки в плотности состояний являются источниками характеристической структуры в спектре поглощения полупроводников (см. ч. II,

7. Пусть известны функции $E_n(\mathbf{k})$ и $\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ для $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0$. Используя уравнение Шредингера для $u_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$, можно развить метод возмущений, чтобы определить $E_n(\mathbf{k})$ в окрестности \mathbf{k}_0 (\mathbf{k} р-метод).

а) Пусть \mathbf{k}_0 есть зонный экстремум $(\nabla_{\mathbf{k}} E_n(\mathbf{k})|_{\mathbf{k}_0} = 0)$. Вычислите $E(\mathbf{k}_0 + \mathbf{k})$ во втором порядке теории возмущений. Проведите различие между случаями невырожденного и вырожденного зонного экстремума.

б) Как упростить результат а) для двухзонной модели (п принимает толь-

ко два значения: 1, 2)?

в) Используя приближение почти свебодных электронов, вычислите $E(\mathbf{k})$ вблизи брэгговского отражения и сравните результат с тем, который получен в б).

8. Для полупроводников со структурой алмаза или цинковой обманки к р-метод, упомянутый в задаче 7 к гл. III, IV ч. I, в окрестности точки Г (ч. I, рис. 39) дает соотношение

$$E'\{E'(E'-E_G)(E'+\Delta)-k^2P^2[E'+2/3\Delta]\}=0$$

с $E'=E(k)-k^2k^2/2m$ и данными параметрами и матричными элементами E_G , P и Δ . Отсюда находят E(k) для малых k для зоны проводимости и валентной зоны. Какие эффективные массы появляются для электронов в зоне проводимости и дырок в валентных зонах? (Самая высокая валентная зона плохо описывается в этом приближении, поскольку принимается в расчет только общее взаимодействие четырех зон.) Какова структура зон проводимости InSb для больших величин k? (Для InSb можно положить $\Delta \gg E_G$, kP).

Полезно получить уравнение, указанное выше, следуя оригинальной трак-

товке Кейна [E. O. Kane: J. Phys. Chem. Solids, 1957, v. 1, p. 249].

К главам III, V—VII ч. I

 Получите каноническое преобразование, посредством которого может быть исключено взаимодействие электрон — плазмон из гамильтониана (ч. І. 12.8). Как изменяется эффективная масса электрона и плазмонная частота?

2. Рассчитайте 1s-, 2s- и 2p-состояния экситона Ваннье в полупроводнике с анизотропной эффективной массой электрона $(m_{\parallel},\ m_{\perp})$ и анизотропной

диэлектрической постоянной (ε_{\parallel} , ε_{\perp}) (пример: CdS).

3. Пусть бозонный газ имеет концентрацию $n=N/V_g$. Распределение бозонов по возможным квантовым состояниям E_q определяется функцией распределения Бозе

$$f_{\rm B} = (\exp [(E_q - \mu)/k_{\rm B}T] - 1)^{-1}$$
.

а). Определите температурную зависимость химического потенциала $\mu(T)$ и сравните ее с температурной зависимостью химического потенциала для фермионного газа.

б) Почему для фононов при всех температурах $\mu = 0$?

4. Дисперсионные кривые для фононов в алмазе (ч. І, рис. 48).

-а) Почему вырождены при **q** = 0 LO- и ТО-ветви?

б) Используйте результаты задачи 3 к гл. II, IV ч. I, чтобы обсудить дисперсионную кривую по оси Δ .

Алмаз имеет гранецентрированную кубическую решетку с базисом.

5. а) Рассчитайте плотность состояний, показанную на ч. І, рис. 49, а

для линейной цепочки с одноатомным и двухатомным базисом.

б) Для моноатомной линейной цепочки рассчитайте удельную теплоемкость и обсудите ее температурную зависимость при низких и высоких температурах.

6. a) Рассчитайте намагниченность M(T) при низких температурах для

двумерной квадратной решетки и для простой кубической решетки.

б) Какие трудности возникают в двумерном случае? Каковы причины дляних и какие следствия из них вытекают?

в) Каков эффект (слабого) магнитного поля?

7. а) Рассчитайте намагниченность газа свободных электронов при низкой температуре, используя модель коллективизированных электронов Стоунера с заданной концентрацией электронов n и обменной энергией V.

б) Для каких значений параметров нет спонтанной намагниченности при

T=0; для каких значений M(0) меньше намагниченности насыщения?

К главе VIII ч. II

1. Используйте приближение деформационного потенциала для расчета времени релажсации $\tau(E)$ в случае взаимодействия между электронами и LA-фононами в невырожденном полупроводнике с нараболической зоной прово-

димости. Как велик показатель степени r в $\tau(E) = \tau_0 E^r$?

2. Найдите каноническое преобразование, которое исключает координаты электрона из гамильтониана (ч. II. 50.6). Это преобразование — первый шаг к улучшенной теории большого полярона (метод Ли — Лоу — Пайнса). Следующий шаг — дальнейшее преобразование гамильтона с помощью унитарного оператора $U = \exp\left\{\sum_{\mathbf{q}} \left[a_{\mathbf{q}}^+ f(\mathbf{q}) - a_{\mathbf{q}}^{f*}(\mathbf{q})\right]\right\}$. Функция f(q) должна быть выбрана таким образом, чтобы ожидаемая величина $E = \langle 0|H_{\text{trans}}|0\rangle$ стала экстремальной ($|0\rangle$ — основное состояние, нет фононов). Каков смысл второго преобразования? Что отличает результат для малых \mathbf{q} от (ч. II. 50.13)?

3. В анизотроцном твердом теле общее соотношение между компонентами плотности тока и приложенными электрическим и магнитным полями есть

$$i_i = a_{ij}E_j + a_{ijh}E_jB_k + a_{ijhl}E_jB_kB_l + \dots$$

а) Какие компоненты тензоров a_{ij} , a_{ijh} , a_{ijhl} исчезают для кубической симметрии? Какие соотношения имеют место между оставшимися компонентами?

б) Каковы отклонения от изотропного случая для проводимости, коэффи-

циента Холла и магнетосопротивления?

4. Рассмотрите невырожденный смешанный полупроводник. Электроны и

дырки в нем одновременно принимают участие в явлениях переноса.

а) Используя приближение времени релаксации, вычислите коэффициенты переноса в (ч. И. 66.15) и из них — удельную электропроводность, термоэлектрическую силу, коэффициент Пельтье и удельную теплопроводность.

б) Почему коэффициент Пельтье имеет различный знак в полупроводни-

ках п-типа и р-типа? При каких условиях коэффициент Пельтье исчезает в

собственном полупроводнике (n = p)?

в) В добавление к электронному и дырочному компонентам выражение для удельной теплопроводности содержит добавочный член, который появляется только в случае смешанной проводимости. Каково физическое объяснение этого «амбинолярного» члена?

г) Используйте приближение времени релаксации для вычисления коэффициента в случае изотермического эффекта Нериста. Как следует интерпретировать результат? При каких обстоятельствах коэффициент Нериста меняет

знак с изменением типа проводимости?

5. Определите из (ч. ÎI. 57.1), как плотность электрического тока зависит от всех возможных «сил». В приближении времени релаксации каковы выражения для коэффициента диффузии (постоянная пропорциональности между і и ∇n) и коэффициента $\tau epmoduффузии$ (постоянная пропорциональности между і и ∇T)? Градиент каких пространственно-зависящих величин может приводить к дополнительным вкладам в 1?

6. Соотношение между коэффициентом диффузии и подвижностью, указанное во многих учебниках, есть соотношение Эйнштейна $D_n = (k_B T) \mu_n$. Это соотношение, однако, имеет силу только для невырожденного электронного газа. Выведите общее соотношение. Как коэффициент диффузии зависит от кон-

центрации электронов в случае сильного вырождения?

7. В сильных магнитных полях в вырожденном электронном газе обнаруживают осцилирующее магнетосопротивление, подобное эффекту де Гааза — ван Альфвена, изложенному в ч. I, \S 9 (эффект де Гааза — Шубникова). Обсудите качественно источник этих осцилляций для простейшего случая продольного магнетосопротивления (В||E).

К главе X ч. II

- 1. Используйте (ч. II. 83.4) и (ч. II. 84.5) для расчета электронной теплоем-кости сверхпроводника. Какова температурная зависимость этой величины для $T \to 0$?
- 2. а) Введите операторы рождения и упичтожения $b_{\bf k}^+$, $b_{\bf k}$ для куперовских пар и вероятности заполнения $p_{\bf k}$ для пар состояний (${\bf k}$, σ ; $-{\bf k}$, $-\sigma$) в гомильтониан (ч. II. 82.3) и волновую функцию (ч. II. 88.19). Какие коммутационные соотношения имеют силу для $b_{\bf k}^+$, $b_{\bf k}$?
- б) Рассчитайте ожидаемое значение энергии и минимизируйте его относительно $p_{\mathbf{b}}.$

в) Обсудите смысл этой процедуры и проверьте основные результаты, по-

лученные другим путем в ч. II, § 83.

3. Рассмотрите сверхпроводник, который для $T \neq 0$ содержит куперовские нары и одиночные возбужденные электроны. Введите вероятности заполнения для обоих возбуждений. Рассчитайте ожидаемое значение энергии для $T \neq 0$, нолученное для пулевой температуры в задаче 26 к гл. X ч. II.

б) Используйте этот результат, чтобы записать свободную энергию сверхпроводника как функцию Т, и минимизируйте ее как в задаче 2 к гл. Х ч. II.
 4. а) Обсудите квантование потока, используя приближение Гинзбурга —

Ландау.

б) Обсудите эффект Джозефсона, используя зависящее от времени уравнение Шредингера для параметра порядка, где $\partial \Psi/\partial t$ на одной стороне контакта связана линейно с Ψ на другой стороне, и наоборот. Покажите, что постоянный ток пропорционален $\sin{(\delta-2eVt/\hbar)}$, где V—приложенное папряжение и δ — разность фаз параметра порядка на обеих сторонах контакта.

К главе IX ч. II

1. Обсудите «магнон-поляритон». Какие уравнения заменяют (ч. II. 65.4)?

Каковы дисперсионные уравнения?

2. Во многих полупроводниках (например, Ge, Si, III — V соединениях) валентная зона вырождена при $\mathbf{k}=0$, т. е. две зоны (приблизительно изотроиные и параболические) с эффективными массами m_1 , m_2 вместе образуют верхний край валентной зоны. Третья валентная подзона имеет свой максимум при энергии Δ , энергию спин-орбитального расщепления ниже этого края (см. задачу 8 к гл. II, IV ч. I). Прямые оптические переходы могут иметь место между этими тремя подзонами (внутризонные переходы). Как модифицировались бы результаты ч. II, § 68 для этого случая?

3. Уравнение (ч. II. 68.21) для поглощения, обусловленного прямыми оптическими переходами, часто записывается в другой форме путем введения

cuл осцилляторов $f_{i'i}$:

$$f_{j'j} = (2/m\hbar\omega_{j'j}) |p_{j'j}|^2,$$

где $p_{j'j}$ — матричный элемент импульса, $\omega_{j'j}$ — частота перехода. Докажите правило сумм

$$\sum_{j'} f_{j'j} = 1 - \left(m/m_j^* \right).$$

ЗАДАЧИ

4. Получите (ч. 11. 68.25) квазиклассическим методом аналогично тому, как он применен в ч. II, \S 73. Опишите валентные электроны как классические осцилляторы с частотами переходов в качестве собственных частот. Введите силы осцилляторов $f_{j'j}$, определенные в задаче 3 к гл. IX ч. II. Покажите, что вклад от прямых переходов валентная зона — зона проводимости в действительную часть диэлектрической постоянной определяется выражением

$$\varepsilon_1 \sim \omega^{-2} \left(2 \sqrt{E_G} - \sqrt{E_G + \hbar \omega} \right).$$

5. Расширьте трактовку в задаче 4 к гл. IX ч. II путем включения внешнего магнитного поля (межзонное магнетопоглощение). Подтвердите (ч. II. 74.10) и найдите соответствующее выражение для ε_1 .

- 6. а) Используя приближение времени релаксации, рассчитайте минмую часть плотности электрического тока при высоких частотах. Приравнивая результат мнимой части (ч. II. 73:2), определите «оптическую эффективную массу» $m_{\rm op}$. Сравните $m_{\rm op}$ с эффективной массой m^* , определяемой второй производной от энергии по компонентам волнового вектора:
 - 1) для изотропной параболической зоны $E=\hbar^2k^2/2m$;

2) для анизотропной параболической зоны

$$E = (\hbar^2/2) (k_1^2/2m_1 + k_2^2/m_2 + k_3^2/m_3);$$

3) для двух зон с эффективными массами m_1 , m_2 , вырожденных при ${f k}=0$;

4) для изотропной зоны с полностью вырожденным электронным газом.

б) В случаях a2) и a3) какие комбинации эффективных масс появляются в плотности состояний g(E)? (Определение плотности состояний в методе эффективной массы (density of states mass).)

 в) В случае а2) какая комбинация эффективных масс появляется в циклотронной резонансной частоте ω_c? Укажите ту комбинацию, которая зависит

от ориентации магнитного поля.

7. Результатом взаимодействия зоны проводимости и спин-орбитального расщепления валентной зоны в InSb является не только существенно уменьменная эффективная масса электрона $m^*(k)$ [$m^*(0) \approx 0.015m$], но также сильно измененный g-фактор электронов, [$g^*(0) \approx -50$ сравнительно с g = +2 для свободных электронов]. Рассчитайте g-фактор, используя уравнение для зонной структуры InSb, данное в задаче 8 к гл. II, IV ч. I. При наличии магнитного поля уравнение должно быть расширено путем включения члена $\Delta P^2 e B/3\hbar$ и энергетических параметров, модифицированных в соответствии с ч. I, § 8. Покажите, что в пределе $\Delta \gg E_G$ формула становится просто $g^*(0) = 1 - m/m^*(0)$.

К главам VIII, XI ч. II, к главе 1 данной книги

1. Получите линейный температурный коэффициент расширения $\alpha = (1/l) \, (dl/dT)$ ионного кристалла (структура NaCl). Температура должна быть так высока, чтобы могла быть использована статистика Больцмана для расчета среднего отклонения ионов от их положения равновесия при T=0. Опищите ион-ионное взаимодействие с помощью обеих возможностей, рассмотренных в \S 4 (экспоненциальный и степенной закон для отталкивающей части взаимодействия).

2. В металлах фононы рассеиваются на свободных электронах в дополнение к механизмам рассеяния, рассмотренным в ч. II, § 91. В этом случае уравнение Больцмана для фононов может быть решено, подобно противоположному случаю рассеяния электронов на фононах (ч. II, § 60). Обсудите процедуру расчета, предполагая, что электронная система остается в равновесии.

К главе 1 панной книги

1. Какие комбиналии s-, p- и d-орбиталей ведут к гибридным орбиталям. имеющим следующие симметрии:

а) одинаковая связь двух ближайших соседей в линейной цепочке,

б) одинаковая связь трех ближайших соседей в плоскости.

в) одинаковая связь шести ближайших соседей, упорядоченных октаэдрически?

2. Получите общее квантовомеханическое выражение для резонансной

энергии в (1.28).

3. Разложение постоянной Маделунга, в котором суммируются вклады от ближайших, следующих за ближайшими и т. д. соседями, сходится очень медленно. Более удобен следующий метод. Комбинируют ячейки, каждая из которых имеет равный нулю суммарный заряд, например, отрицательный центральный ион $(-e_i)$ и $+e_i/v$ заряды каждого из v ближайших соседей. К вкладу такой ячейки тогда добавляют вклады от ближайших, следующих за ближайшими и т. д. идентичных соседних ячеек;

а) покажите сходимость этим методом, сравнивая оба ряда для линейной цепочки с чередующимися положительными и отридательными зарядами. По-

стоянная Маделунга для этого случая есть $A = 2 \ln 2 = 1,3863$,

б) рассчитайте постоянную Маделунга для решетки NaCl [трехмерное

обобщение а)1.

4. Сходство многих свойств между соединениями III — V и элементами IV группы может быть усмотрено в том факте, что в обоих случаях в среднем имеются в распоряжении четыре валентных электрона, чтобы формировать ковалентные или смешанные ковалентно-ионные связи с четырымя ближайшими соселями.

а) Продолжите схему



Какие группы других бинарных и тройных соединений с координационным числом четыре могут быть образованы? Какие качественные критерии стабильности таких соединений могут быть установлены?

б) Соединения III-VI, такие как In₂Te₃, также могут быть включены в эту последовательность. Пространственная группа «упорядоченного» In₂Te₃ такая же, как пространственная группа соединений III—V. Как выглядит ре-

шетка? Какова элементарная ячейка?

в) Другие критерии твердых тел с локализованными связями таковы $n_e/n_a+b_a=8$ или $n_e/n_a+b_a-b_c=8$, где n_e — число валентных электронов на структурную единицу, n_a — число анионов, b_a и b_c — числа анион-анионных

и катион-катионных связей. Найти примеры таких твердых тел.

Правила этого рода часто используют, чтобы предсказывать полупроводниковые свойства бинарных и тройных соединений [см., например, Е. Музер, В. Б. Пирсон: Прогресс в полупроводниках, т. 5 (Хейвуд, Лондон, 1960), с. 105].

К главе 2 данной книги

1. Рассмотрите одномерную цепочку потенциалов с одним дефектом. Примените метод, использованный в связи с рис. 25, чтобы показать отщепление уровня энергии от энергетической зоны, как на рис. 17. Используйте метод LCAO (тесной связи).

2. Рассчитайте линейный и квадратичный эффект Зеемана для примесного электрона, предполагая изотропной и параболической зону проводимости. Используйте приближение эффективной массы и пренебрегите спином (орбиталь-

ный эффект Зеемана).

3. Как расщепятся (2l+1)-кратно вырожденные уровни энергии свободного атома во внутрикристаллическом поле, инвариантном ко всем тем вращениям, которые превращают куб в себя самого? Свободный атом инвариантен по отношению к операциям (бесконечной) группы вращений. Характеры неприводимых представлений этой группы: $\lambda^{(l)}(\phi) = \sin{(l+l_2)}\phi/\sin{(\phi/2)}$. Точеная группа внутрикристаллического поля имеет 24 элемента в пяти классах и, следовательно, пять неприводимых представлений. Сначала составьте таблицу характеров для этой группы.

4. Рассмотрите полупроводник с изотропной параболической зоной проводимости. Обсудите температурную зависимость химического потенциала и

электронной концентрации:

а) если имеются мелкие доноры (концентрация n_D, энергетические уров-

ни $E_{\rm D}$),

б) если дополнительно имеются центры рекомбинации акцепторного типа (концентрация $n_{\rm R} < n_{\rm D}$, энергетические уровни $E_{\rm R}$ лежат в середине запре-

щенной зоны).

5. Рассчитайте времсна жизни электронов и дырок в полупроводнике с центрами рекомбинации (акцепторы с уровнями $E_{\rm R}$ в запрещенной зоне). Рассмотрите явно пределы больших и малых концентраций дефектов $n_{\rm R}$. Обсудите механизм рекомбинации в обоих случаях. Сравните два возможных определения: $\delta n(t) \sim \exp(-t/\tau)$ (время затухания) и $\delta n = G\tau$ (стационарное состояние).

6. Пусть полупроводник n-типа (электронная концентрация n_0) содержит центры рекомбинации (n_R , E_R) и ловушки (n_T , E_T), которые отличаются от центров рекомбинации тем, что возможны только переходы между ловушкой

и валентной зоной.

а) G электрон-дырочных пар создаются в единицу времени оптическим излучением однородно внутри полупроводника. Можно предположить; что δn ,

 $\delta p \ll n_0$. Рассчитайте возникшую фотопроводимость $\delta \sigma = \sigma - \sigma_0$.

б) Предположите, что в момент времени t=0 свет выключается. Обсудите затухание фотопроводимости. Введите τ_t и τ_f соответственно для времени жизни дырки в валентной зоне перед захватом ловушкой и для времени, которое дырка проводит в ловушке.

7. Когда обсуждались гальваномагнитные эффекты в гл. X ч. II, безоговорочно предполагалось нулевое время жизни электрон-дырочных пар. Каковы последствия ненулевого времени жизни? Какие появляются дополнительные эффекты, когда освещают поверхность параллельно или перпендикулярно маг-

нитному полю?

8. Стационарная концентрация электрон-дырочных пар образована на поверхности полупроводника (x=0) оптическим возбуждением. Пары диффундируют через полупроводник к противоположной поверхности x=a. Внутри полупроводника концентрация пар затухает за счет рекомбинации зона — зона. Пары, которые достигают поверхности, рекомбинаруют там через поверхностные состояния. Каков закон рекомбинации в объеме и на поверхности? Как величина $\delta n(x)$ зависит от τ и от соответствующих параметров, связанных с поверхностными состояниями? Каков эффект различной подвижности электронов и дырок?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

введения в физику твердого тела:

Превосходные и наиболее полные изложения физики твердого тела:

- 1. Ashcroft N. W., Mermin N. D. Solid State Physics.— New York: Holt, Rhinehart & Winston Inc., 1976. (Перевод: Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела: Пер. с англ./Под ред. М. И. Каганова.— М.: Мир, 1979.)
- 2. Kittel C. Introduction to Solid State Physics. 4 Edition.—N. Y.: J. Wiley and Sons, 1971. (Перевод: Киттель Ч. Введение в физику твердого тела: Пер. с англ./Под ред. А. А. Гусева.— М.: Наука, 1978.)

3. Omar M. A. Elementary Solid State Physics: Principles and Applications.—London: Addison-Wesley, 1975.

Другие классические введения:

- 4. Blakemore J. S. Solid State Physics.— Philadelphia London Toronto: W. B. Saunders Comp., 1969. (Перевод: Блекмор Дж. Статистика электронов в полупроводниках: Пер. с англ./Под ред. Л. Л. Коренблита.— М.: Мир, 1964.)
- 5. Elliott R. J., Gibson A. F. An Introduction to Solid State Physics and its Appli-
- cations.— New York: Barnes & Noble, 1974.

 6. Rosenberg H. M. The Solid State: An Introduction to the Physics of Crystals for Students of Physics. Material Sciences and Engineering.— Oxford: Oxford University Press, 1975.
- 7. Wert Ch. A., Thomson R. M. Physics of Solids.— New York Toronto London: McGraw-Hill, 1964. (Перевод: Уэрт Х., Томсон Р. Физика твердого тела: Пер. с англ./Под ред. С. В. Табликова.— М.: Мир, 1966.)

Монографии по специальным разделам теории твердого тела:

Наиболее современные и полные руководства:

- 8. Animalu A. Intermediate Quantum Theory of Ćrystalline Solids. Englewood Cliffs.— N. Y.: Prentice Hall, 1977. (Перевод: Анималу А. Квантовая теория кристаллических твердых тел: Пер. с англ. Е. Л. Ивченко, А. Л. Эфроса.— М.: Мир, 1981.)
- 9. Callaway I. Quantum Theory of the Solid State, 2 vols.— New York: Academic Press, 1974, students edition 1976.
- Cohen M. M. Introduction to the Quantum Theory of Semiconductors.— London: Gordon & Breach Ltd., 1972.
- 11. Hall E. E. Solid State Physics. New York: J. Wiley & Sons, 1974.
- 12. Haken H. Quantum Field Theory of Solids.— Amsterdam New York: North Holland Publ. Co., 1976. (Перевод с 1-го немецкого издания: Хакен Х. Квантовополевая теория твердого тела: Пер. с нем./Под ред. Г. С. Жданова.— М.: Наука, 1980.)
- Harrison W. A Solid State Theory.— New York Toronto London: McGraw-Hill, 1969. (Перевод: Харрисон V. Теория твердого тела: Пер. с англ./Под ред. Р. А. Суриса.— М.: Мир, 1972.)
- Haug A. Theoretical Solid State Physics. 2 vols.— New York: Pergamon Press, 1972.
- Jones W., March N. H. Theoretical Solid State Physics. 2 vols.—New York:
 J. Wiley & Sons, 1973.

16. Kittel C. Quantum Theory of Solids. - New York - London: J. Wiley & Sons. 1963. (Перевод: Киттель Ч. Квантовая теория твердых тел: Пер. с англ. А. А. Гусева. — М.: Наука, 1967.)

17. Kubo R., Nagamiya T. Solid State Physics.—New York — Toronto — London:

McGraw-Hill, 1969. 18. Landsberg P. T. Solid State Physics, Methods and Applications.—New York: J. Wiley & Sons, 1969.

19. Patterson J. D. Introduction to the Theory of Solid State Physics. - London:

Addison-Wesley, 1971. 20. Slater J. C. Quantum Theory of Molecules and Solids. 3 Volumes. New York — Toronto — London: McGraw-Hill, 1965—1967. (Переводы I и III томов: Слэтер Дж. Электронная структура молекул: Пер. с англ./Под ред. Д. А. Бочвара. — М.: Мир, 1965. Слэтэр Дж. Диэлектрики, полупроводники, металлы. Пер. с англ./Под ред. В. Л. Бонч-Бруевича. — М.: Мир, 1969.)

21. Smith R. A. Wave Mechanics of Crystalline Solids (2 Edition).— London: Chapman and Hall, 1969.

- 22. Taflor P. L. A Quantum Approach to the Solid State. Englewood Cliffs .-N. J.: Prentice Hall, 1970.
- 23. Ziman J. H. Principles of the Theory of Solids. Cambridge: University Press, 1964. (Перевод: Займан Дж. Принцины теории твердого тела. Пер. с англ. 2-го изд./Под ред. В. Л. Бонч-Бруевича. — М.: Мир, 1974.)

а также:

24. Anderson P. W. Concepts in Solids.—New York: W. A. Benjamin, 1963.

25. Clark H. Solid State Physics. - London - New York: Macmillan St. Martin's Press. 1968.

26. Goldsmid H. J. Problems in Solid State Physics.—New York: Academic Press, 1968. (Перевод: *Голдсмит Г. Дж.*. Задачи по физике твердого тела: Пер. с англ./Под ред. А. А. Гусева и М. П. Шаскольской.— М.: Наука, 1976.)

27. Pines D. Elementary Excitations in Solids. New York; W. A. Benjamin, 1963. (Перевод: *Пайнс Д.* Элементарные возбуждения в твердых телах: Пер. с англ./Под ред. В. Л. Бонч-Бруевича.— М.: Мир, 1965.)

28. Sachs M. Solid State Theory. - New York - Toronto - London: McGraw-Hill,

29. Weinreich G. Solids, Elementary Theory for Advanced Students.— New York: J. Wiley & Sons, 1965.

Следующие старые книги также будут очень интересны:

30. Mott N., Jones W. The theory of Properties of Metals and Alloys. -- Oxford Clarendon Press, 1958.

31. Peierls R. E. Quantum Theory of Solids. Oxford: Clarendon Press, 1955. (Heревод: *Пайерлс P*. Квантовая теория твердых тел: Пер. с англ. А. А. Абрикосова.— М.: ИЛ, 1956.)

32. Seitz F. The Modern Theory of Solids.— New York—Toronto—London;

МсGraw-Hill, 1940. (Перевод: Зейгц Ф. Современная теория твердого тела: Пер. с англ./Под ред. Г. С. Жданова:— М.— Л.: Гостехиздат, 1949.)

33. Wannier G. H. Elements of Solid State Theory.—Cambridge: University Press,

1959.

34. Wilson A. H. The Theory of Metals. - Cambridge: University Press, 1958. (Heревод с 1-го английского издания: Вильсон А. Квантовая теория металлов: Пер. В. Левича и Е. Фейнберга. — М. — Л.: Гостехиздат, 1941.)

35. Ziman J. H. Electrons and Phonons. Oxford: Clarendon Press, 1960. (Hepeвод: Займан Дж. Электроны и фононы. Пер. с англ./Под ред. В. Л. Бонч-

Бруевича. — М.: ИЛ, 1962.). —

Монографии по специальным разделам теории твердого тела:.

Ниже перечислены только важнейшие современные книги, так же как и некоторые более старые классические руководства.

Математический аппарат теории твердого тела; главным образом теория многих тел и теория групп:

36. Абрикосов А. А., Горьков Л. П., Дзялошинский И. Е. Методы квантовой теории поля в статистической физике. - М.: Физматгиз, 1962.

37. Fetter A. L., Walecka J. D. Quantum Theory of Many Particle Systems. - New York - Toronto - London: Mc Graw-Hill, 1971.

38. Mattuck R. D. A Guide to Feynman Diagrams in the Many-body-problem.— New York — Toronto — London: McGraw-Hill, 1967. (Перевод: Маттук Р. Фейнмановские диаграммы в проблеме многих тел: Пер, с англ./Под ред. В. Л. Бонч-Бруевича. — М.: Мир, 1969.)

39. Nozières Ph. Theory of Interacting Fermi Systems.—New York: W. A. Benja-

min. 1964.

40. Pines D., Nozières Ph. The Theory of Quantum Liquids I.—New York: W. A. Benjamin, 1966. (Перевол: Пайнс Л. и Нозьер Ф. Теория квантовых жидкостей: Нормальные ферми-жидкости: Пер. с англ./Под ред. А. А. Абрикосова. — М.: Мир. 1967.)

41. Raimes S. Many Electron Theory.— Amsterdam: North Holland Publishing Company, 1972. (Перевод: Реймс С. Теорин многоэлектронных систем: Пер.

с англ./Под ред. В. В. Толмачева. — М.: Мир, 1976.) 42. Ziman J. M. Elements of Advanced Quantum Theory. — Cambridge: University Press, 1969. (Перевод: Займан Дж. Современная квантовая теория: Пер. с англ./Под ред. В. Л. Бонч-Бруевича. — М.: Мир. 1971.)

43. Cornwell J. F. Group Theory and Energy Bands in Solids. - Amsterdam: North

Holland Publ. Co., 1969.

44. Cracknell A. P. Group Theory in Solid State Physics. - London: Taylor & Francis, 1975.

45. Hammermesh M. Group Theory and its Application to Physical Problems. Addison-Wesley/Pergamon, 1962. (Перевод: Хамермеш М. Теория групп и ее применение к физическим проблемам: Пер. с англ. Ю. А. Данилова. — М.:

46. Heine V. Group Theory in Quantum Mechanics.—London — Paris: Pergamon Press, 1960. (Перевод: Хейне В. Теория групп в квантовой механике: Пер.

с англ./Под ред. В. Я. Файнберга. — М.: ИЛ, 1963.)

47. Koster G. F., Dimmock J. O., Wheeler R. G. et al. Properties of the 42 Point Groups.— Cambridge/Mass: MIT Press, 1963.

48. Lax M. Symmetry Principles in Solid State and Molecular Physics. - New York: J. Wiley & Sons, 1974.

49. Tinkham M. Group Theory and Quantum Mechanics. New York - Toronto — London: McGraw-Hill, 1964.

Электронные свойства, энергетические зоны, явления переноса:

50. Bassani F., Parravicini G. P. Electronic States and Optical Transitions in Solids.— New York: Pergamon Press, 1975. (Перевод: Вассани Ф., Пастори-Парравичини Дж. Элентронные состояния и оптические переходы в твердых телах: Пер. с англ./Под ред. В. Л. Бонч-Бруевича.— М.: Наука, 1982.)

51. Beam W. R. Electronics of Solids. New York - Toronto - London: McGraw-

Hill, 1965.

52. Blatt F. J. Physics of Electronic Conduction in Solids.—New York: McGraw-Hill Book Company, 1968. (Перевод: *Блатт Ф.* Физика электронной проводимости в твердых телах: Пер. с англ. Г. Л. Краско и Р. А. Суриса. - М.: Мир. 1971.)

53. Brillouin L. Wave Propagation in Periodic Structures.— New York: Academic Press, 1960. (См. также книгу: Бриллюэн Л. и Пароди М. Распространение волн в периодических структурах. Пер. с франц./Под ред. П. А. Рязина.—

М.: ИЛ, 1959.7

54. Bube R. H. Electronic Properties of Crystalline Solids.—New York: Academic Press. 1974.

55. Callaway J. Energy Band Theory.— New York: Academic Press, 1964. (Перевод: Каллуэй Дж. Теория энергетической зонной структуры: Пер. с англ./

Под ред. С. В. Вонсовского. — М.: Мир, 1969.) 56. Cracknell A. P., Wong K. C. The Fermi Surface. Its Concept, Determination, and Use in the Physics of Metals. — Oxford: Oxford University Press,

57. Fletcher G. C. The Electron Band Theory of Solids.—New York: Elsevier,

58. Harrison W. A. Pseudopotentials in the Theory of Metals.—New York: W. A. Benjamin, 1966. (Перевод: Харрисон У. Псевдопотенциалы в теории металлов: Пер. с англ. Г. А. Краско и Р. А. Суриса. — М.: Мир, 1968.)

59. Hurd C. M. Electrons in Metals: An Introduction to Modern Topics. - New

York: J. Wiley & Sons, 1975.
60. Jones H. The Theory of Brillouin-Zones and Electronic States in Crystals.— Amsterdam: North-Holland Publ. Comp., 1962. (Перевод Джонс Г. Теория зон Бриллюэна и электронные состояния в кристаллах: Пер. с англ./Под ред. В. Л. Бонч-Бруевича. — М.: Мир, 1968.)

61. Loucks T. L. Augmented Plane Wave Method. - New York: W. A. Benjamin,

1967.

62. Pincherle L. Electronic Energy Bands in Solids.—London: MacDonald, 1971. 63. Raimes S. The Wave Mechanics of Electronics in Metals.— Amsterdam: North Holland Publishing Company, 1970.

64. Smith A. C., Janak J. F., Adler R. B. Electronic Conduction in Solids. — New

York: McGraw-Hill Book Company, 1967.

65. Ziman J. M. (ed.) The Physics of Metals. Part 1: Electrons.— Cambridge: University Press, 1969. (Vol. 2: см. [96]). (Перевод: Физика металлов. Ч. 1: Электроны/Под ред. Дж. Займана: Пер. с англ.— М.: Мир, 1972.)

Динамика решетки, сверхпроводимость, магнетизм, оптика:

66. Bak T. A. Phonons and Phonon Interactions.—New York: W. A. Benjamin, 1964.

67. Born M., Huang K. H. Dynamical Theory of Crystal Lattices. Oxford: Clarendon Press, 1954. (Перевод: Борн М. и Кунь X. Динамическая теория кристаллических решеток: Пер. с англ./Под ред. И. М. Лифшица. — М.: ИЛ, 1958.)

68. DiBartolo B., Powell R. C. Phonons and Resonances in Solids.—New York:

John Wiley and Sons, 1976.

69. Morton G. K., Maradudin A. A. Dynamical Properties of Solids, 3 vols. - Amsterdam: North Holland Publ. Co., 1974-76.

70. Venkataraman G., Feldkamp L. A., Sahni V. C. Dynamic of Perfect Crystals.—Cambridge/Mass.: MIT Press, 1975.

71. Blatt I. M. Theory of Superconductivity.— New York — London: Academic Press, 1964. 72. Kuper J. G. Introduction to the Theory of Superconductivity.—Oxford: Cla-

rendon Press, 1968.

73. Lynton E. A. Superconductivity L.: Methuen; N.— Y.: Wiley, 1962, то же 2-е, испр. и дополн. издание. (Перевод: Линтон Э. Сверхпроводимость: Пер. с англ./Под ред. Л. П. Горькова.— М.: Мир, 1964; то же — 2-е, испр. и доп. изд.— М.: Мир, 1971.) 74. Rickayzen G. Theory of Superconductivity.— New York — London — Sidney:

Interscience Publishers, 1965.

75. Rose-Innes A. C., Rhoderick E. H. Introduction to-Superconductivity 2nd ed.— New York: Pergamon Press., 1978. (Перевод 1-го издания: Роуз-Инс А. К., Родерик Е.- Х. Введение в физику сверхпроводимости: Пер. с англ./Под ред. В. В. Шмидта. — М.: Мир, 1982.)

76. Schrieffer J. R. Theory of Superconductivity.— New York: W. A. Benjamin, 1964. (Перевод: Приффер Дж. Теория сверхпроводимости. Пер. с англ./Под

ред. Д. А. Киржница. — М.: Наука, 1970.)

77. Tinkham M. Introduction to the Theory of Superconductivity. - New York: МсGraw-Hill, 1975. (Перевод: *Типкхан М.* Введение в сверхироводимость: Пер. с англ/Под ред. К. К. Лихарева.— М.: Атомиздат, 1980.)

78. Morrish A. H. The Physical Principles of Magnetism.—New York: J. Wiley &

Sons. 1965. ·

79. Mattis D. C. The Theory of Magnetism. New York: Harper & Row, 1965. (Перевод: Маттис Д. К. Теория магнетизма: Пер. с англ./Под ред. И. М. Лифшица и М. И. Каганова. — М.: Мир, 1967.)

- 80. Rado G. T., Suhl H. Magnetism (5 томов).— New York: Academic Press. 81. Vonsovskii S. V. Magnetism.— New York: Halsted, 1975. (Русское издание: Вонсовский С. В. Магнетизм. Магнитные свойства диа-, пара-, ферромагнетиков.— М.: Наука, 1971.) 82. White R. M. Quantum Theory of Magnetism.— New York — Toronto — London:
- McGraw-Hill, 1970. (Перевод: Уайт Р. М. Квантовая теория магнетизма: Пер. с англ./Под ред. А. С. Боровика-Романова и Л. П. Питаевского. — М.: Мир, 1972.)

83. Zeiger H. J., Pratt G. W. Magnetic Interactions in Solids.—Oxford: Oxford

University Press, 1973.

84. Abeles F. (Editor) International Colloquium on Optical Properties and Electronic Structure of Metals and Alloys. - Amsterdam: North-Holland Publ. Comp., 1966.

85. Greeneway D. L., Harbeke G. Optical Properties and Band Structure of Semiconductors. - Oxford: Pergamon Press, 1968.

86. DiBartolo B. Optical Interactions in Solids.—New York: J. Wiley & Sons, 1968. 87. Seraphin B. (ed.). Optical Properties of Solids: New Developments.— Amster-

dam: North Holland Publ. Co., 1975. 88. Wooten F. Optical Properties of Solids. New York: Academic Press, 1972.

 $X_{UMUUCCK}$ ая связь, переходы металл — изолятор, поверхности, неидеальные твердые тела:

89. Coulson C. A. Valence - Oxford: University Press, 1961. (Перевод: Коулсон Ч. Валентность: Пер. с англ./Под ред. Н. Д. Соколова.— М.: Мир, 1965.)

90. Pauling L. The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals. 3rd ed. - Ithaka, New York: Cornell University Press, 1960. (Имеется перевод 1-го издания: Паулинг Л. Природа химической связи: Пер. с англ./Под ред. Я. К. Сыркина.— М.— Л.: Госхимиздат, 1947.)
91. Phillips J. C. Covalent Bonding in Crystals, Molecules and Polymers.— Chica-

go: The University of Chicago Press, 1969 n Bonds and Bands in Semicon-

ductors.— New York: Academic Press, 1973.

92. Harrison W. A. Electronic Structure and the Properties of Solids.— Oxford: W. H. Freeman and Co. Ltd., 1979. (Перевод: Харрисон У. Электронная структура и свойства твердых тел: Пер. с англ./Под ред. Ж. И. Алферова. — М.: Мир, 1983.)

93. Mott N. F. Metal - Insulator Transitions. - London: Taylor & Francis Ltd., 1974. (Перевод: Мотт Н. Ф. Переходы металл — изолятор: Пер. с англ./Под

ред. С. В. Вонсовского.— М.: Наука, 4979.) 94. Mott N. F., Davis E. A. Electronic Processes in Non-Crystalline Materials. 2nd ed.—Oxford: Oxford University Press, 1979. (Перевод: Morr H., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах: Пер. с англ./ Под ред. Б. Т. Коломийца. — М.: Мир, 1982.)

95. Hannay N. B. (ed.) Treatise on Solid State Chemistry, 6 vols.— New York:

Plenum Press, 1973-76.

96. Hirsch P. B. (ed). The Physics of Metals. Vol. 2: Defects - Cambridge: Cambridge University Press, 1975 (Vol. 1: cm. [65]).

97. Scott C. G., Reed C. E. (eds.). Surface Physics of Phosphors and Semiconductors.- New York: Academic Press, 1975.

- 98. Stoneham A. M. Theory of Defects in Solids: Electronic Structure and Defects in Insulators and Semiconductors.—Oxford: Oxford University Press,
- 99. Tauc J. (ed.). Amorphous and Liquid Semiconductors.— New York: Plenum Press, 1974.
- 100. Townsend P. T., Kelly J. C. Color Centres and Imperfections in Insulators and Semiconductors.— New York: Crane & Russack, 1973.

Серии и журналы с обзорными статьями:

Ссылки из этой группы даются посредством номера серии, за которым следует номер тома; например [101.17] означает: Solid State Physics, том 17.

101. Solid State Physics, Advances and Applications (Ehrenreich H., Seitz F., Turnbull D.). - New York - Toronto - London: Academic Press from 1954.

102. Приложения к [101]:

1) Das T. P., Hahn E. L. Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy.

2) Low W. Paramagnetic Resonance in Solids. (Перевод: Лоу В. Парамагнитный резонанс в твердых телах: Пер. с англ./Под ред. Г. В. Скродкого.— М.: ИЛ, 1962.)

3) Maradudin A. A., Montroll E. W., Weiss G. H. Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation: (Перевод: Марадудин А., Монтролл Э., Вейсс Дж. Динамическая теория кристаллической решетки в гармоническом приближении: Пер. с англ./Под ред. М. И. Петрашень. — М.: Мир, 1965.)

Beer A. C. Galvanomagnetic Effects in Semiconductors.

5) Knox R. S. Theory of Excitons. (Перевод: Нокс Р. С. Теория экситонов:

Пер. с англ./Под ред. В. М. Аграновича.— М.: Мир, 1966.)

Amelinckx S. The Direct Observation of Dislocations. (Перевод: Амелинкс С. Методы прямого наблюдения дислокаций: Пер. с англ. В. М. Кардонского. — М.: Мир, 1968.)

Corbett J. W. Electron Radiation Damage in Semiconductors.

8) Markham J. J. F-Centers in Alkali Halides.

9) Conwell E. High Field Transport in Semiconductors. (Перевод: Конуэлл Э. М. Кинетические свойства полупроводников в сильных электрических полях: Пер. с англ./Под ред. И. Б. Левинсона и Ю. К. Пожелы.— М.: Мир, 1970.)

10) Duke C. B. Tunneling in Solids.

Cardona M. Modulation Spectroscopy. (Перевод: Кардона M. Модуляционная спектроскопия: Пер. с англ./Под ред. А. А. Каплянского. М.: Мир. 1972.)

12) Abrikosov A. A. Introduction to the Theory of Normal Metals. (Русское издание: Абрикосов А. А. Введение в теорию нормальных металлов. — М.:

Наука, 1972.)

13) Platzman P. M., Wolff P. A. Waves and Interactions in Solids State Plasmas. (Перевод: Платиман Ф., Вольф П. Волны и взаимодействие в плазме твердого тела: Пер. с англ./Под ред. В. Г. Скобова. — М.: Мир, 1975.)

Liebert L. (ed.). Liquid Crystals.

15) White R. M., Geballe T. H. Long Range Order in Solids./(Перевод: Уайт Р., Джебел Т. Дальний порядок в твердых телах: Пер. с англ./Под ред. Л. П. Горькова. — М.: Мир, 1982.)

103. Advances in Solid State Physics (Festkörperprobleme). (Editors: Sauter F., Madelung O., Queisser H. J., Treusch J.) — Braunschweig: F. Vieweg & Sohn, издается с 1962 (на 1981: 21 том), с т. 8 частично на английском языке, с т. 13 только на английском.

104. Semiconductors and Semimetals (Willardson R. K., Beer A. C.) - New York:

Akademic Press, c 1966. (1981: 14 томов.) 105. Handbook of Semiconductors. (Moss. T. S.). 4 Toma — Amsterdam: North Holland Publ. Co., 1980/81.

106. Encyclopedia of Physics/Handbuch der Physik. (Flügge S.). — Berlin — Hei-

delberg — New York: Springer (частично на англ. яз.).

107. Springer Series in Solid State Sciences (Cardona M., Fulde P., Queisser H. J.). — Berlin — Heidelberg — New York, (1981: 16 томов), в частности: Volume 7: Economou E. N. Green's Functions in Quantum Physics. Volume 10: Bilz H., Kress W. Phonon Dispersion Relations in Insula-

Volume 12: Nakajima S., Touozawa Y., Abe R. The Physics of Elementary Exitations.

108. Dynamical Properties of Solids (Horton G. K., Maradudin A. A.) — Amsterdam: North Holland Publ. Co., с 1974 (1981: 4 тома).

109. Current Topics in Material Sciences (Kaldis E.). - Amsterdam: North Holland Publ. Co,. с 1978 (1981: 7 томов); с 1978 (1981: 7 томов).

110. Critical Reviews in Solid State Sciences.—Cleveland—Ohio: CRC Press. 111. Обзорные статьи по проблемам физики твердого тела можно также найти

в слепующих изпаниях:

Advances in Physics. - London: Taylor & Francis.

Physics Reports (part C of Physics Letters). — Amsterdam: North Holland Publ. Co.

(c) Report on Progress in Physics. The Institute of Physics and the Physical

Society, London.

- Springer Tracts in Physics (Продолжение: Ergebnisse der Exakten Naturwissenschaften на англ. яз.) Berlin — Heidelberg — New York: Springer. Topics in Applied Physics.— Berlin — Heidelberg — New York: Springer.
- Topics in Current Physics.—Berlin Heidelberg New York: Springer.

Volume 22: Semiconductors (Editor: Smith R. A.).

Конференции, летние школы

112. Varenna, Proceedings of the International School of Physics. New York: Academic Press.

Volume 22: Semiconductors (Editor: Smith R. A.). (Перевод: Смит Р. Полупроводники: Пер. с англ./Под ред. В. П. Жузе. — М.: 1962.)

Volume 31: Quantum Electronics and Coherent Light (Townes C. H.).

Volume 34: Optical Properties of Semiconductors (Tauc J.). (Перевод: Тауц Ян. Оптические свойства полупроводников в видимой и ультрафиолетовой областях спектра: Пер. с англ./Под ред. В. П. Жузе. — М.: Мир, 1967).

Volume 37: Theory of Magnetism of Transition Metals (Marschall W.).

Volume 42: Quantum Optics (Glauber R. J.).

Volume 52: Atomic Structure and Properties of Solids (Burstein E.).

113. Trieste Lectures. Trieste/Italy: International Centre for Theoretical Physics, Vienna: International Atomic Energy Agency.

Theory of Condensed Matter, 1968.

Theory of Imperfect Crystalline Solids, 1970.

c) Electrons in Crystalline Solids, 1972.

Surface Science (2 тома), 1974.

114. NATO Advance Study Institutes Series: New York: Plenum Press.

a) Tunneling Phenomena in Solids (Burstein E., Lundqvist S.), 1967. (Перевод: Туннельные явления в твердых телах/Под ред. Э. Бурштейна и С. Лундквиста: Пер. с англ./Под ред. Б. И. Переля.— М.: Мир, 1973.)
b) Far-Infrared Properties of Solids (Mitra S. S., Nudelman S.), 1968.
c) Optical Properties of Solids (Nudelman S., Mitra S. S.), 1969.

d) Elementary Exitations in Solids, Molecules and Atoms (Devreese J. T., Kunz A. B., Collins T. C.), 1973.

e) Optical Properties of Ions in Solids (DiBartolo B., Pacheco D.), 1974. f) Physica of Structurally Disordered Solids (Mitra S. S.), 1976.

115. IBM-Research Symposia Series. - New York: Plenum Press.

- Computational Methods in Band Theory (Marcus P. M., Janak J. F.), (New York, 1970),
- Computational Solid State Physics (Herman F., Dalton N. W., Koehler T. R.). (Wilbad, 1971).
- Computational Methods for Large Molecules and Localized States in Solids (Herman F., McLean A. D., Nesbet R. K.), (San Jose, 1972).
- 116. Amorphous and Liquid Semiconductors. Conference Proceedings: Cambridge 1969 (Mott N. F.).—Amsterdam: North Holland Publ. Co., 1970.
 - [J. non-cryst. Solids, 6, 1970].
 - Ann Arbor 1971 (Cohen M. H., Lucovsky G.). Amsterdam: North Holland Publ. Co., 1972. [J. non-cryst. Solids. 8-10, 1972].

Garmisch 1973 (Brenig W., Stuke J.).— London: Taylor & Francis, 1974. Ленинград 1975 (Коломиец Б. Т.).— Ленинград: Наука, 1976.

Edinburg 1977 (Spear W. E.). - Edinburg: Centre for Industrial Consultancy

- and Liaison, University of Edinburg, 1977. Cambridge/Mass. 1979 (Paul W., Kastner M.).—Amsterdam: North Holland Publ. Co., 1979.
- 117. Elementary Excitations in Solids (Cortina Lectures 1966), (Maradudin A. A., Nardelli F.). -- New York: Plenum Press, 1969.
- 118. Polarons and Excitons (Proceedings of the Scottish Universities Summer School, Edinburg), (Kuper C. C., Whitfield G. D.). - London: Oliver & Boyd,
- 1963. 119. Polaritons (Int. Conference Taormina, Italy 1972), (Burstein E., DeMartini F.). - New York: Pergamon Press, 1975.
- 120. Lattice Dynamics (Int. Conference, Kopenhagen 1964), (Wallis R. F.). New York: Plenum Press, 1965.
- 121. Phonons in Perfect Lattices and in Lattices with Point Imperfections (Proceedings of the Scottish Universities Summer School, Edinburg), (Steven-
- son R. W. H.).— London: Oliver & Boyd, 1965. 122. Phonon Scattering in Solids (Int. Conference, Nottingham 1975), (Challis L. J.,
- Rampton V. W., Wyatt A. F. G.).—New York: Plenum Press, 1976. 123. Light Scattering in Solids (Int. Conference Paris 1971), (Balkanski M.).—
- Paris: Flammarion, 1971. 124. Localized Excitations in Solids (Int. Conference Irvine/Calif. 1964). (Wal-
- lis R. F.). New York: Plenum Press, 1968. 125. Proceedings of the International Conference on Metal - Nonmetal Transitions
- (San Francisco 1968) [Rev. Mod. Phys. 40, 673—844, 1968]. 126. Solid Surfaces (Int. Conference Providence, R. I. 1964), (Gatos H.).— Ams-
- terdam: North Holland Publ. Co., 1964. 127. Semiconducting Surfaces (Many A., Goldstein Y., Crover N. B.). - Amsterdam:
- North Holland Publ. Co., 1965. 128. The Structure and Chemistry of Solid Surfaces (Int. Conference Berkeley
- 1968), (Somorjai G. A.). New York: J. Wiley & Sons, 1969.
- 129. Amorphous Materials (Int. Conference Sheffild 1970), (Douglas R. W., El-
- lis B.).— New York: J. Wiley & Sons, 1972. 130. Conduction in Low Mobility Materials (Int. Conference Eilat, Israel 1971), (Klein N., Pollak M., Tannhauser D. S.). - London: Taylor & Francis, $\cdot 1972.$
- 131. Electronic and Structural Properties of Amorphous Semiconductors (Proceedings of the Scottish Universities Summer School, Edinburg), (LeComber P. G., Mort J.). - New York: Academic Press, 1973.
- 132. Tetrahedrally Bonded Amorphous Semiconductors (Int. Conference Yorktown Heights, 1974), (Brodsky M. H., Kirkpatrick S., Weaire D.): American Institute of Physics, 1975.
- 133. Modern Solid State Physics (Simon Fraser University Summer Schools).-London: Gordon & Breach, 1968/69.

Volume I: Electrons in Metals (Cochran J. F., Haering R. R.), 1968. Volume II: Phonons and Their Interactions (Enns R. H., Haering R. R.), 1969.

Литература к задачам

Ниже приводится литература, либо содержащая обсуждение задач более высокого уровня, либо помогающая их решению. Так как большинство этих задач рассмотрено в нескольких монографиях или обзорных статьях, цитируемая литература представляет собой лишь один из многих источников информации.

- 1. К главе I ч. I: к задаче 1: Thouless D. I. The quantum mechanics of many-body systems.— N. Y.— L.: Acad. Press, 1961, Sec. III. (Перевод: Таулес Д. Квантовая механика системы многих частиц: Пер. с англ./Под ред. С. В. Тябликова.— М.: ИЛ. 1963.)
- 2. К главам II, IV, ч. I: к задачам 4 и 5: [60] Chap. 3; к задаче 6: [50], р. 159; к задаче 7: [15] р. 77. 3. К главам III, V—VII ч. I:
- к задаче 1: Pines D. [101.1]; к задаче 7: [106.XVIII/2] р. 90.
- К главе VIII ч. II: к задаче 2: Lee T. D., Low F. E., Pines D.— Phys. Rev. 1953, v. 90, p. 297; к задачам 3—6 [106.XX] Chap C.
- К главе X ч. II:
 к задачам 2 и 3: Bardeen J., Cooper L. N., Schrieffer J. R.— Phys. Rev. 1957,
 v. 108, p. 1175.
- 6. К главе IX ч. II: к задаче 2: [113a] р. 91; к задачам 4 и 5: Lax B. [112.22]; к задаче 7: Zawadzki W.— Phys. Lett. 1963, v. 4, p. 190.
- 7. К главам VIII, XI ч. II, к главе 1 данной книги: к задаче 2: [34] р. 292.
- 8. К главе 1 данной книги: к задаче 1: [90] р. 46; к задаче 2: [90] Арр. V; к задаче 3: [26] Chap. 3.
- 9. К главе 2 данной книги: к задаче 2: Lax B. [112.22]; к задаче 4: [54] р. 337; к задачам 5—8; [106.XX] Chap. D.

Литература, побавленная переводчиками к § 27

Surface Polaritons, eds Agranovitch V. M., Mills D. L. (North Holland, Amsterdam, 1982) (русское издание: Поверхностные поляритоны/Под ред. Аграновича В. М. и Миллса Д. Л.— М.: Наука, 1984.)