

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ РАДИОТЕХНИКИ, ЭЛЕКТРОНИКИ И
АВТОМАТИКИ

А.И.Морозов

ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА
Электроны в кристалле. Металлы. Полупроводники.
Диэлектрики. Магнетики. Сверхпроводники

Учебное пособие

Москва 2014

Введение

Данное учебное пособие является продолжением учебного пособия «Физика твердого тела. Кристаллическая структура. Фононы» (далее I). В нем рассмотрены свойства свободного электронного газа и поведение электронов в периодическом потенциале кристаллической решетки, а также физические свойства металлов, полупроводников, диэлектриков, магнитоупорядоченных веществ и сверхпроводников. Изучены процессы экранирования. На основе кинетического уравнения Больцмана исследованы кинетические явления в металлах и полупроводниках. Читатель познакомится в рамках модели Хаббарда с теорией фазового перехода металл-диэлектрик, а также с явлением андерсоновской локализации. Пособие предназначено для бакалавров следующих направлений подготовки: 210100.62 «Электроника и наноэлектроника» и 222900.62 «Нанотехнологии и микросистемная техника».

Глава 1. Электронный газ

1.1. Модель желе

Приступим к изучению свойств электронов в кристаллической решетке. Напомним, что при изучении динамики решетки мы исходили из адиабатического приближения, то есть считали, что распределение электронной плотности соответствует минимуму энергии кристалла при заданных положениях ядер составляющих его атомов или ионов.

В данной главе будем пренебрегать кулоновским взаимодействием электронов друг с другом. Для начала рассмотрим модель желе. Согласно этой модели, положительный заряд ионных остовов, каждый из которых представляет собой ядро атома в окружении электронов внутренних заполненных оболочек, предполагается размазанным по объему кристалла с постоянной плотностью. Такой положительный фон обеспечивает электронейтральность кристалла, не нарушая его однородности даже на микроуровне. Для электронов внешних частично заполненных оболочек кристалл представляет в модели желе трехмерную потенциальную яму.

Состояния электрона в этой яме характеризуются волновым вектором \vec{k} и описываются волнами де-Бройля:

$$\psi = c \exp(i\vec{k}\vec{r} - i \frac{\varepsilon(\vec{k})t}{\hbar}), \quad (1.1)$$

где $\varepsilon(\vec{k}) = \hbar^2 k^2 / 2m$ - энергия электрона, m - его масса, \vec{r} и t - координата и время, \hbar - постоянная Планка. Аналогично случаю упругих волн (I, глава 6), используем периодические граничные условия для волн де-Бройля. В результате получим разрешенные значения волновых векторов. В случае кристалла в форме прямоугольного параллелепипеда с размерами L_x, L_y и L_z

$$k_x = \frac{2\pi}{L_x} l; \quad k_y = \frac{2\pi}{L_y} n; \quad k_z = \frac{2\pi}{L_z} p, \quad (1.2)$$

где l, n, p - целые числа.

Электроны являются ферми-частицами со спином $1/2$ (в единицах \hbar). В отсутствие внешнего магнитного поля и магнитного упорядочения состояние электронов с заданным волновым вектором \vec{k} оказывается двукратно вырожденным по величине проекции спина на выделенную ось z : $s_z = \pm 1/2$. Число состояний dN , приходящихся на объем $d^3\vec{k}$ в пространстве волновых векторов равно

$$dN_{\vec{k}} = \frac{V d^3 \vec{k}}{(2\pi)^3} (2s+1), \quad (1.3)$$

где V - объем кристалла.

Если перейти от волнового вектора к импульсу электрона $\vec{p} = \hbar \vec{k}$, то для числа состояний в объеме $d^3 \vec{p}$ в пространстве импульсов получим

$$dN_{\vec{p}} = \frac{V d^3 \vec{p}}{(2\pi\hbar)^3} (2s+1). \quad (1.4)$$

Поскольку энергия свободного электрона $\varepsilon = p^2 / 2m$, то после замены переменной $p = (2m\varepsilon)^{1/2}$ в (1.4) получаем число электронных состояний в интервале энергий от ε до $\varepsilon + d\varepsilon$.

$$dN_{\varepsilon} = \frac{V (2m^3 \varepsilon)^{1/2} d\varepsilon}{\pi^2 \hbar^3}, \quad (1.5)$$

здесь учтено, что $2s+1=2$.

Ведем, аналогично случаю фононов, понятие плотности электронных состояний $\nu(\varepsilon)$:

$$\nu(\varepsilon) = \frac{1}{V} \frac{dN_{\varepsilon}}{d\varepsilon} = \frac{(2m^3 \varepsilon)^{1/2}}{\pi^2 \hbar^3}. \quad (1.6)$$

Она представляет собой число электронных состояний, приходящееся на единичный интервал энергий в кристалле единичного объема.

Рассмотрим теперь, как заполнены электронные состояния при $T=0$. Для ферми-частиц справедлив принцип Паули, который гласит: в данном состоянии, задаваемом полным набором квантовых чисел, может находиться не более одной частицы.

При температуре, равной нулю, система находится в основном состоянии, то есть в состоянии с наименьшей энергией. Есть простейший рецепт получения этого состояния: будем последовательно заполнять электронами состояния, начиная с состояния с наименьшей энергией. Поскольку энергия электрона монотонно возрастает с величиной волнового вектора (импульса), то к моменту, когда электроны иссякнут, окажутся заполненными все состояния с волновым вектором $|\vec{k}| \leq k_F$, где величину k_F называют фермиевским волновым вектором электронов, а соответствующую величину импульса $p_F = \hbar k_F$ - фермиевским импульсом. В простран-

стве волновых векторов окажутся заполненными все состояния внутри сферы радиусом k_F , называемой сферой Ферми. Граничная энергия, разделяющая заполненные и пустые состояния, называется энергией Ферми:

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{p_F^2}{2m}. \quad (1.7)$$

Найдем связь этой энергии с концентрацией свободных электронов в кристалле n_e .

Число состояний с энергией $\varepsilon \leq \varepsilon_F$ в единице объема равно $\int_0^{\varepsilon_F} \nu(\varepsilon) d\varepsilon$. Поскольку оно равно концентрации электронов n_e , то

$$\frac{(2m^3)^{1/2}}{\pi^2 \hbar^3} \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon = n_e, \quad (1.8)$$

откуда

$$\frac{(2m\varepsilon_F)^{3/2}}{\hbar^3} = 3\pi^2 n_e \quad (1.9)$$

и

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n_e)^{2/3}. \quad (1.10)$$

Характерное значение n_e в металле равно $3 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$, и из (1.10) получаем оценку для величины ε_F : $\varepsilon_F \sim 3 \text{ эВ}$.

Эта энергия намного превосходит тепловую энергию T во всей области существования кристаллического состояния (вплоть до температуры плавления $T_0 \sim 0,1 \text{ эВ}$). Поэтому электронный газ в металле называют сильно вырожденным. Характерные значения k_F , p_F и фермиевской скорости электронов $v_F = p_F / m$ равны, соответственно

$$k_F = (3\pi^2 n_e)^{1/3} \approx 10^{10} \text{ м}^{-1},$$

$$p_F = \hbar k_F \approx 10^{-24} \text{ кг м/с},$$

$$v_F = p_F / m \approx 10^6 \text{ м/с}.$$

Найдем связь между плотностью электронных состояний на поверхности Ферми $\nu(\varepsilon_F)$ и величинами ε_F и n_e

$$v(\varepsilon_F) = \frac{(2m^3 \varepsilon_F)^{1/2}}{\pi^2 \hbar^3} = \frac{3n_e}{2\varepsilon_F}. \quad (1.11)$$

1.2. Теплоемкость электронного газа

При температуре $T \neq 0$ равновесное распределение электронов по состояниям описывается распределением Ферми-Дирака. Среднее число фермионов в состоянии с энергией ε $F_0(\varepsilon)$, оно же вероятность заполнения этого состояния, равно

$$F_0(\varepsilon) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{T}\right) + 1}, \quad (1.12)$$

где $\mu(T)$ - химический потенциал электронов. Зависимость μ от температуры находится из условия нормировки. Действительно, величина $v(\varepsilon)d\varepsilon$ - число состояний с энергией в интервале $(\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon)$ в единице объема кристалла, а

$$dn_e = F_0(\varepsilon)v(\varepsilon)d\varepsilon$$

- число электронов в данном интервале энергий. Интегрируя по всем значениям энергии, получим полное число электронов в единице объема:

$$n_e = \int_0^{\infty} F_0(\varepsilon)v(\varepsilon)d\varepsilon. \quad (1.13)$$

Выражение (1.13) представляет собой условие нормировки, определяющее неявную зависимость $\mu(T)$. При $T \rightarrow 0$

$$F_0(\varepsilon) = \begin{cases} 1, & \text{если } \varepsilon < \mu, \\ 0, & \text{если } \varepsilon > \mu \end{cases}. \quad (1.14)$$

Следовательно, $\mu(T=0) = \varepsilon_F$. Характерная зависимость $F_0(\varepsilon)$ приведена на рис.1. Легко видеть, что при $T \ll \varepsilon_F$ происходит слабое размытие ферми-ступеньки на ширину порядка T , то есть электроны из состояний, лежащих ниже ε_F , возбуждаются в состояния с энергией, превосходящей ε_F .

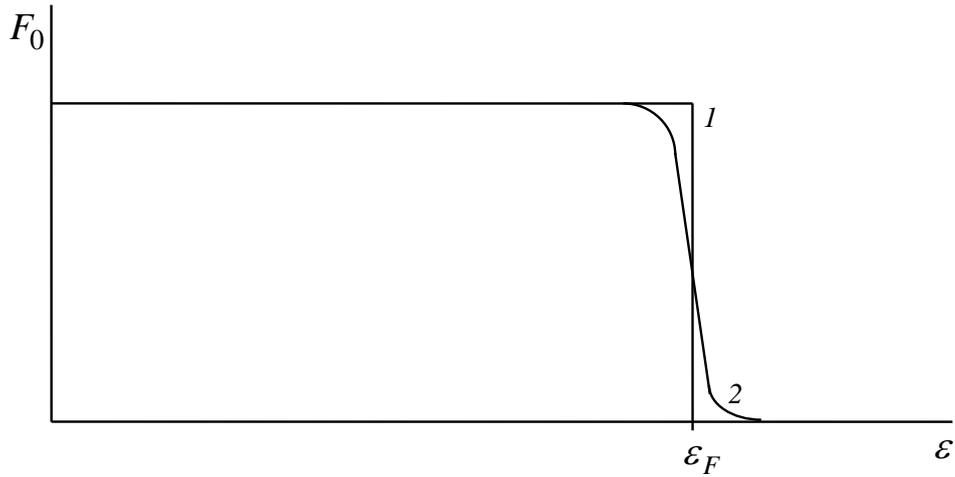


Рис.1. Распределение Ферми-Дирака. Кривые 1 и 2 соответствуют случаям $T = 0$ и $T \neq 0$.

Доля электронов, повышающих свою энергию, составляет по порядку величины T / ε_F . Каждый из них увеличивает свою энергию на величину порядка T . Потому увеличение энергии единицы объема ΔE порядка

$$\Delta E \approx T \frac{T}{\varepsilon_F} n_e \approx \frac{n_e T^2}{\varepsilon_F}. \quad (1.15)$$

Исходя из этой формулы, оценим величину теплоемкости единицы объема электронного газа

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \approx \frac{T n_e}{\varepsilon_F}, \quad (1.16)$$

и удельную теплоемкость

$$c_V = C_V / \rho \approx \frac{T n_e}{\rho \varepsilon_F}, \quad (1.17)$$

где ρ - плотность вещества кристалла.

Удельная теплоемкость классического одноатомного газа с той же концентрацией частиц равна

$$\tilde{c}_V = 3n_e / 2\rho.$$

Таким образом, рассчитанная в рамках квантовой теории теплоемкость электронного газа по порядку величины оказывается в T / ε_F раз меньше предсказанной классической физикой.

Если предположить, что на каждый атом металла приходится один свободный электрон, то теплоемкость металла в расчете на один атом в области температур $T \gg \theta_D$ (θ_D - температура Дебая), согласно предсказаниям классической теории, должна была бы в полтора раза превосходить соответствующее значение для диэлектрика.

Однако ничего подобного в эксперименте не наблюдается. Именно это послужило одним из аргументов в пользу необходимости описания электронного газа на языке квантовой физики.

Формула (1.16) дает только оценку по порядку величины для электронного вклада в теплоемкость кристалла. Для получения численного коэффициента потребуются существенно более громоздкие математические выкладки. При их проведении мы не будем использовать конкретный вид закона дисперсии электронов, поэтому полученные результаты будут справедливы не только в модели желе.

Рассмотрим вначале способ вычислений интегралов вида

$$I = \int_0^{\infty} g(\varepsilon) F_0(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (1.18)$$

где $g(\varepsilon)$ - степенная функция ε , которая вблизи $\varepsilon = \varepsilon_F$ существенно изменяется на характерных масштабах порядка $\varepsilon_F \gg T$.

Пусть $G(\varepsilon)$ - первообразная функции $g(\varepsilon)$

$$G(\varepsilon) = \int_0^{\varepsilon} g(x) dx. \quad (1.19)$$

Возьмем интеграл (1.18) по частям

$$I = \int_0^{\infty} F_0(\varepsilon) dG(\varepsilon) = G(\varepsilon) F_0(\varepsilon) \Big|_0^{\infty} - \int_0^{\infty} G(\varepsilon) dF_0(\varepsilon). \quad (1.20)$$

Первое слагаемое в (1.20) обращается в нуль, так как при $\varepsilon = 0$ $G = 0$, а при $\varepsilon \rightarrow \infty$ экспоненциальное убывание $F(\varepsilon)$ является определяющим. Окончательно

$$I = \int_0^{\infty} G(\varepsilon) \left(-\frac{\partial F_0}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon. \quad (1.21)$$

Величина $\left(-\frac{\partial F_0}{\partial \varepsilon}\right)$ отлична от нуля в интервале шириной порядка T вблизи μ и экспоненциально убывает за пределами этой области. Поэтому функцию $G(\varepsilon)$ можно разложить в ряд Тейлора вблизи точки $\varepsilon = \mu$, а область интегрирования по переменной $z = \varepsilon - \mu$ расширить от $(-\mu, \infty)$ до $(-\infty, \infty)$. Тогда

$$G(\varepsilon) = G(\mu) + G'(\mu)(\varepsilon - \mu) + \frac{1}{2}G''(\mu)(\varepsilon - \mu)^2 + \dots, \quad (1.22)$$

$$I = G(\mu)[F_0(0) - F_0(\infty)] + G'(\mu) \int_{-\infty}^{\infty} z \left(-\frac{\partial F_0}{\partial z}\right) dz + \\ + \frac{1}{2}G''(\mu) \int_{-\infty}^{\infty} z^2 \left(-\frac{\partial F_0}{\partial z}\right) dz + \dots \quad (1.23)$$

Поскольку $\frac{\partial F_0}{\partial z}$ является четной функцией z , то второе слагаемое в (1.23) равно нулю (подынтегральное выражение нечетно). Интеграл в третьем слагаемом не зависит от функции g и может быть обезразмерен заменой $\tilde{z} = z/T$. После этого он берется с помощью вычетов. В итоге получаем

$$I = G(\mu) + \frac{\pi^2}{6}G''(\mu)T^2. \quad (1.24)$$

Опущенные слагаемые имеют дополнительную малость $(T/\varepsilon_F)^2$. Но сама величина химического потенциала μ тоже является функцией температуры, причем при $T \ll \varepsilon_F$ отличие μ от ε_F также содержит малость порядка $(T/\varepsilon_F)^2$. Поэтому необходимо учесть отличие μ от ε_F в первом слагаемом в (1.24) и пренебречь этим отличием во втором слагаемом (учет этого отличия явился бы превышением точности).

Разложим величину $G(\mu)$ вблизи значения $\mu = \varepsilon_F$ с точностью до линейных слагаемых

$$G(\mu) = G(\varepsilon_F) + g(\varepsilon_F)(\mu - \varepsilon_F). \quad (1.25)$$

Окончательно имеем

$$I = G(\varepsilon_F) + g(\varepsilon_F)(\mu - \varepsilon_F) + \frac{\pi^2}{6}g'(\varepsilon_F)T^2. \quad (1.26)$$

Для нахождения зависимости $\mu(T)$ рассмотрим соотношение (1.13). В данном интеграле в качестве $g(\varepsilon)$ выступает плотность состояний $\nu(\varepsilon)$, а величина $G(\varepsilon_F)$ равна

$$G(\varepsilon_F) = \int_0^{\varepsilon_F} \nu(\varepsilon) d\varepsilon = n_e. \quad (1.27)$$

Подставляя (1.27) в (1.26) и учитывая, что в данном случае $I = n_e$, находим

$$\mu - \varepsilon_F = -\frac{\pi^2}{6} \frac{\nu'(\varepsilon_F)}{\nu(\varepsilon_F)} T^2. \quad (1.28)$$

Теперь, пользуясь выражениями (1.26) и (1.28), вычислим полную энергию электронов

$$E = \int_0^{\infty} \varepsilon \nu(\varepsilon) F_0(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (1.29)$$

Здесь $g(\varepsilon) = \varepsilon \nu(\varepsilon)$,

$$E = \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon \nu(\varepsilon) d\varepsilon + \varepsilon_F \nu(\varepsilon_F) \left(-\frac{\pi^2}{6} \frac{\nu'(\varepsilon_F)}{\nu(\varepsilon_F)} T^2 \right) + \\ + \frac{\pi^2}{6} (\nu(\varepsilon_F) + \varepsilon_F \nu'(\varepsilon_F)) T^2 = E_0 + \frac{\pi^2}{6} \nu(\varepsilon_F) T^2, \quad (1.30)$$

где E_0 - энергия основного состояния электронной системы.

Дифференцируя выражение (1.30) по температуре, получаем электронную теплоемкость единицы объема:

$$C_V = \frac{\pi^2}{3} \nu(\varepsilon_F) T. \quad (1.31)$$

В области температур $\varepsilon_F \gg T \gg \theta_D$ (θ_D - температура Дебая) теплоемкость электронной системы уступает фоновой теплоемкости, однако в области низких температур она может стать определяющей, так как при $T \ll \theta_D$ фоновая теплоемкость пропорциональна T^3 и убывает с пониже-

нием температуры быстрее, чем электронная. Полная теплоемкость немагнитного металла $C_{экс}$, измеряемая в эксперименте, представляет собой сумму электронного и фононного вкладов. Для их разделения экспериментальные данные представляют в виде графика $y(x)$, где $y=C_{экс}/T$, а $x=T^2$. Полученную зависимость аппроксимируют линейной функцией $y=ax+b$, из значения a находят температуру Дебая, а из значения b определяют плотность электронных состояний на поверхности Ферми.

1.3. Парамагнитная восприимчивость электронного газа

Рассмотрим магнитную восприимчивость электронного газа, обусловленную спиновыми магнитными моментами электронов. Вклад их орбитального движения в магнитную восприимчивость будет учтен позднее.

Наличие у электрона собственного механического момента (спина) сопряжено с наличием у него собственного магнитного момента. В силу того, что электрон заряжен отрицательно, магнитный момент направлен антипараллельно спину, а его величина равна магнетону Бора $\mu_B = |e|\hbar / 2m_e = 9,27 \cdot 10^{-24}$ Дж/Тл. Проекция M_z магнитного момента электрона на выделенную ось z может принимать значения $\pm \mu_B$.

Поместим электронный газ в однородное магнитное поле, параллельное оси z выбранной системы координат. Взаимодействие магнитного момента с полем приведет к возникновению добавки к потенциальной энергии, равной $-M_z B$, где B - индукция магнитного поля. Энергия электронов с магнитным моментом, параллельным полю, уменьшится, а с моментом, антипараллельным полю - увеличится, что, в свою очередь, приведет к снятию вырождения по спину электронных состояний. Вид возникших законов дисперсии электронов приведен на рис.2.

Для всех реально достижимых в земных условиях величин постоянных магнитных полей $\mu_B B \ll \varepsilon_F$. Это позволяет легко подсчитать число ранее незаполненных электронных состояний с $M_z = +\mu_B$, энергия которых после приложения поля оказалась ниже ε_F .

$$dn_e = \frac{v(\varepsilon_F)}{2} \mu_B B, \quad (1.32)$$

где множитель $1/2$ возник из-за того, что мы рассматриваем плотность электронных состояний для одной проекции спина.

Точно такое же число заполненных электронных состояний с $M_z = -\mu_B$ после включения поля имеет энергию, превосходящую ε_F . Поэтому энергетически выгодно, чтобы электроны, находящиеся в этих состояниях, изменили свой магнитный момент на противоположный и перешли в незаполненные состояния, лежащие ниже ε_F . После этого все состояния с $\varepsilon < \varepsilon_F$ окажутся заполненными, а состояния с $\varepsilon > \varepsilon_F$ - пустыми.

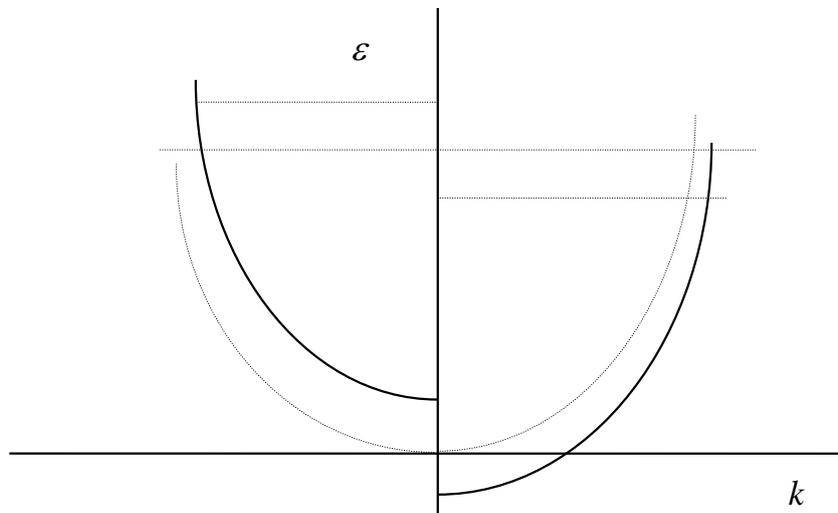


Рис.2.

В отсутствие магнитного поля магнитный момент системы был равен нулю. Поэтому после включения поля и после того, как dn_e электронов в единице объема изменят свой магнитный момент с $-\mu_B$ на $+\mu_B$, то есть на величину $2\mu_B$, возникнет намагниченность I , равная

$$I = 2\mu_B dn_e = \mu_B^2 \nu(\varepsilon_F) B = \mu_B^2 \mu_0 \nu(\varepsilon_F) H, \quad (1.33)$$

где H - величина напряженности приложенного магнитного поля. Но, как известно, $I = \chi H$, где χ - магнитная восприимчивость системы. Следовательно, парамагнитная восприимчивость электронного газа (названная по имени физика В. Паули) равна

$$\chi_P = \mu_B^2 \mu_0 \nu(\varepsilon_F). \quad (1.34)$$

Мы рассчитали ее величину при температуре T , равной нулю. Но при $T \ll \varepsilon_F$ она практически не зависит от T . Восприимчивость классического

газа частиц той же концентрации n_e , обладающих таким же магнитным моментом μ_B , описывается законом Кюри и равна

$$\chi_C = \frac{\mu_B^2 \mu_0 n_e}{3T}. \quad (1.35)$$

Легко видеть, что данное выражение расходится при $T \rightarrow 0$.

Отношение χ_P / χ_C с учетом (1.11) равно

$$\frac{\chi_P}{\chi_C} = \frac{9}{2} \frac{T}{\varepsilon_F} \ll 1.$$

Классическая физика предсказывала существенно большую магнитную восприимчивость металлов и ее рост при понижении температуры, что противоречило экспериментальным результатам. Именно это, наряду с экспериментами по теплоемкости металлов, послужило толчком к созданию квантовой теории металлов.

Глава 2. Электрон в кристаллической решетке

2.1. Теорема Блоха

Настала пора выйти за рамки модели «желе» и учесть периодический потенциал, создаваемый ионной решеткой. При этом мы предполагаем, что ионы замерли в своих положениях равновесия. Учет влияния колебаний ионной решетки на электронную подсистему будет проведен позже. Но мы, по-прежнему, не будем учитывать кулоновское взаимодействие электронов друг с другом. В этом случае мы можем ограничиться решением одноэлектронной задачи, то есть решать уравнение Шредингера для одного электрона в периодическом потенциале ионной решетки $V(\vec{r})$

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta \psi + V(\vec{r}) \psi = E \psi. \quad (2.1)$$

В силу периодичности $V(\vec{r})$ в идеальном кристалле для любого вектора трансляции \vec{T}

$$V(\vec{r} + \vec{T}) = V(\vec{r}). \quad (2.2)$$

Поскольку в идеальном бесконечном кристалле все физические величины остаются неизменным при смещении на вектор трансляции, то этим свой-

ством должна обладать и плотность вероятности нахождения электрона в заданной точке:

$$|\psi(\vec{r} + \vec{T})|^2 = |\psi(\vec{r})|^2. \quad (2.3)$$

Другими словами, модуль ψ -функции остается неизменным при трансляции, но сама ψ -функция может изменить фазу:

$$\psi(\vec{r} + \vec{T}) = e^{i\chi(\vec{T})}\psi(\vec{r}). \quad (2.4)$$

Здесь $\chi(\vec{T})$ - некоторая скалярная безразмерная величина.

Совершим последовательно две трансляции \vec{T}_1 и \vec{T}_2 . Тогда

$$\begin{aligned} \psi(\vec{r} + \vec{T}_1 + \vec{T}_2) &= e^{i\chi(\vec{T}_1)}\psi(\vec{r} + \vec{T}_2) = \\ &= e^{i[\chi(\vec{T}_1) + \chi(\vec{T}_2)]}\psi(\vec{r}). \end{aligned} \quad (2.5)$$

Но поскольку вектор $\vec{T} = \vec{T}_1 + \vec{T}_2$ также является вектором трансляции, то

$$\psi(\vec{r} + \vec{T}) = e^{i\chi(\vec{T})}\psi(\vec{r}). \quad (2.6)$$

Сравнивая (2.5) и (2.6), получаем

$$\chi(\vec{T}_1 + \vec{T}_2) = \chi(\vec{T}_1) + \chi(\vec{T}_2). \quad (2.7)$$

Поэтому в силу однозначности ψ -функции зависимость $\chi(\vec{T})$ должна быть линейной по вектору трансляции. Таким свойством обладает скалярное произведение некоторого фиксированного волнового вектора \vec{k} на вектор \vec{T} .

$$\chi(\vec{T}) = \vec{k}\vec{T}. \quad (2.8)$$

Если мы добавим к вектору \vec{k} вектор обратной решетки \vec{g} , то в силу соотношения $\vec{g}\vec{T} = 2\pi n$, где n - целое число, ψ -функция не изменится. Поэтому можно ограничиться значениями \vec{k} , принадлежащими первой зоне Бриллюэна.

Мы доказали теорему Блоха, которая гласит:

Любая ψ -функция, удовлетворяющая уравнению Шредингера (или его классическому аналогу) в периодическом кристалле, подчиняется условию: существует такой волновой вектор \vec{k} , принадлежащий первой зоне Бриллюэна, что при трансляции на вектор \vec{T} ψ -функция умножается на $e^{i\vec{k}\vec{T}}$.

Часто бывает удобно выделить фазовый множитель и тождественно представить ψ -функцию электрона в виде

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r})e^{i\vec{k}\vec{r}}, \quad (2.9)$$

где функция $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ обладает свойством периодичности:

$$u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{T}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}). \quad (2.10)$$

Индекс \vec{k} у ψ -функции (и функции $u_{\vec{k}}(\vec{r})$) означает, что это одно из решений уравнения (2.1), характеризующееся тремя квантовыми числами k_x, k_y, k_z .

Следующей задачей является нахождение зависимости собственного значения энергии электрона от этих квантовых чисел, то есть закона дисперсии $\varepsilon(\vec{k})$ и собственных функций $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$.

К сожалению, решить уравнение (2.1) аналитически при произвольном виде $V(\vec{r})$ невозможно. Для этого используются численные методы, которые мы рассмотрим позже.

Аналитическое рассмотрение возможно в двух случаях:

1. **Приближение почти свободных электронов.** Оно справедливо, когда характерная кинетическая энергия электронов намного превосходит $V(\vec{r})$.
2. **Приближение сильной связи.** Это противоположный предельный случай, когда $V(\vec{r})$ намного превосходит кинетическую энергию электронов.

2.2. Приближение почти свободных электронов

Воспользуемся квантовомеханической теорией возмущений и будем рассматривать потенциальную энергию взаимодействия электрона с ионной решеткой как возмущение. Невозмущенный гамильтониан (первое слагаемое в левой части уравнения (2.1)) описывает свободные электроны, и его собственными функциями являются волны де Бройля:

$$\psi_{\vec{k}}^{(0)}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\vec{k}\vec{r}}, \quad (2.11)$$

где Ω - объем кристалла. Собственное значение энергии $\varepsilon_0(\vec{k})$ равно, соответственно

$$\varepsilon_0(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m_e}. \quad (2.12)$$

В первом порядке теории возмущений, рассчитав диагональный матричный элемент, получим добавку к $\varepsilon_0(\vec{k})$, равную среднему по кристаллу значению $V(\vec{r})$. Действительно

$$\langle \vec{k} | V(\vec{r}) | \vec{k} \rangle = \frac{1}{\Omega} \int V(\vec{r}) d^3\vec{r} \equiv \overline{V(\vec{r})}, \quad (2.13)$$

где черта над $V(\vec{r})$ означает усреднение по объему (или элементарной ячейке).

В дальнейшем будем отсчитывать энергию от уровня, определяемого формулой (2.13). При этом выражение (2.12) для $\varepsilon_0(\vec{k})$ не изменится.

Рассмотрим теперь недиагональные матричные элементы оператора $V(\vec{r})$:

$$\langle \vec{k}' | V(\vec{r}) | \vec{k} \rangle = \frac{1}{\Omega} \int d^3\vec{r} V(\vec{r}) e^{i(\vec{k}' - \vec{k})\vec{r}}. \quad (2.14)$$

Выражение (2.14) представляет собой Фурье-образ функции $V(\vec{r})$.

В силу периодичности $V(\vec{r})$ данное выражение отлично от нуля, только если $\vec{k}' - \vec{k} = \vec{g}$, где \vec{g} - вектор обратной решетки. Соответствующий матричный элемент мы будем обозначать $\vec{V}_{\vec{g}}$.

В первом порядке теории возмущений для невырожденного случая ($\varepsilon_0(\vec{k}) \neq \varepsilon_0(\vec{k} + \vec{g})$) для волновой функции электрона получим

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \psi_{\vec{k}}^{(0)}(\vec{r}) + \sum_{\vec{g} \neq 0} \frac{V_{\vec{g}}}{\varepsilon_0(\vec{k}) - \varepsilon_0(\vec{k} + \vec{g})} \psi_{\vec{k} + \vec{g}}^{(0)}(\vec{r}). \quad (2.15)$$

Условие применимости теории возмущений, а, следовательно, и приближения почти свободных электронов имеет вид:

$$|V_{\vec{g}}| \ll |\varepsilon_0(\vec{k}) - \varepsilon_0(\vec{k} + \vec{g})|. \quad (2.16)$$

При выполнении условия (2.16) волновая функция электрона видоизменяется незначительно, а его энергия приобретает малую добавку

$$\varepsilon(\vec{k}) = \varepsilon_0(\vec{k}) + \sum_{\vec{g} \neq 0} \frac{|V_{\vec{g}}|^2}{\varepsilon_0(\vec{k}) - \varepsilon_0(\vec{k} + \vec{g})}. \quad (2.17)$$

Важно отметить, что при заданном значении \vec{g}_0 существуют такие \vec{k} , для которых $\varepsilon_0(\vec{k}) = \varepsilon_0(\vec{k} + \vec{g}_0)$. Используя формулу (2.12), получаем условие

$$2\vec{k}\vec{g}_0 + \vec{g}_0^2 = 0, \quad (2.18)$$

то есть условие Вульфа-Брэггов дифракционного максимума при дифракции электронов на пространственной ионной решетке. Оно выполняется на брэгговских плоскостях. Следовательно, вблизи них необходимо использовать теорию возмущений для вырожденного случая.

В произвольной точке брэгговской плоскости сильно смешиваются два состояния, описываемые ψ -функциями $\psi_{\vec{k}}$ и $\psi_{\vec{k}+\vec{g}_0}$. Вклад состояний с $\vec{g} \neq \vec{g}_0$ мал в силу соотношения (2.16), и им можно пренебречь. Таким образом, необходимо решить вековое (секулярное) уравнение для двукратно вырожденного состояния. (Если рассматриваемое значение \vec{k} лежит на пересечении брэгговских плоскостей, то степень вырождения выше).

Будем искать ψ -функцию электрона с \vec{k} , лежащим вблизи брэгговской плоскости, в виде линейной суперпозиции

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \alpha(\vec{k})\psi_{\vec{k}}^{(0)}(\vec{r}) + \alpha(\vec{k} + \vec{g}_0)\psi_{\vec{k}+\vec{g}_0}^{(0)}(\vec{r}). \quad (2.19)$$

Действуя на волновую функцию оператором Гамильтона $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + \hat{V}(\vec{r})$, а затем помножая поочередно слева получившееся уравнение на $\psi_{\vec{k}}^{(0)*}(\vec{r})$ и $\psi_{\vec{k}+\vec{g}_0}^{(0)*}(\vec{r})$ соответственно и интегрируя по $d^3\vec{r}$, получаем следующую систему однородных линейных уравнений относительно коэффициентов $\alpha(\vec{k}), \alpha(\vec{k} + \vec{g}_0)$:

$$\begin{cases} [\varepsilon_0(\vec{k}) - \varepsilon(\vec{k})]\alpha(\vec{k}) + V_{-\vec{g}_0} \alpha(\vec{k} + \vec{g}_0) = 0, \\ V_{\vec{g}_0} \alpha(\vec{k}) + [\varepsilon_0(\vec{k} + \vec{g}_0) - \varepsilon(\vec{k})]\alpha(\vec{k} + \vec{g}_0) = 0; \end{cases} \quad (2.20)$$

где мы учли что

$$\hat{H}\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \varepsilon(\vec{k})\psi_{\vec{k}}(\vec{r}). \quad (2.21)$$

Собственное значение энергии электрона $\varepsilon(\vec{k})$ находим из условия существования нетривиального решения системы (2.20):

$$\begin{vmatrix} \varepsilon_0(\vec{k}) - \varepsilon(\vec{k}) & V_{-\vec{g}_0} \\ V_{\vec{g}_0} & \varepsilon_0(\vec{k} + \vec{g}_0) - \varepsilon(\vec{k}) \end{vmatrix} = 0. \quad (2.22)$$

Учитывая, что $V_{-\vec{g}_0} = V_{\vec{g}_0}^*$, получаем

$$\begin{aligned} \varepsilon_{1,2}(\vec{k}) &= \frac{1}{2} \{ \varepsilon_0(\vec{k}) + \varepsilon_0(\vec{k} + \vec{g}_0) \mp \\ &\mp \left[(\varepsilon_0(\vec{k}) - \varepsilon_0(\vec{k} + \vec{g}_0))^2 + 4|V_{\vec{g}_0}|^2 \right]^{1/2} \}, \end{aligned} \quad (2.23)$$

индексы 1 и 2 соответствуют знакам - и + в правой части (2.23). Подставляя $\varepsilon_{1,2}(\vec{k})$ в одно из уравнений (2.20) и учитывая условие нормировки

$$|\alpha(\vec{k})|^2 + |\alpha(\vec{k} + \vec{g}_0)|^2 = 1, \quad (2.24)$$

находим величины $\alpha(\vec{k})$ и $\alpha(\vec{k} + \vec{g}_0)$:

$$\alpha_{1,2}(\vec{k}) = \left\{ \frac{V_{-\vec{g}_0}}{2|V_{\vec{g}_0}|} \left[1 \mp \frac{\varepsilon_0(\vec{k}) - \varepsilon_0(\vec{k} + \vec{g}_0)}{\sqrt{[\varepsilon_0(\vec{k}) - \varepsilon_0(\vec{k} + \vec{g}_0)]^2 + 4|V_{\vec{g}_0}|^2}} \right] \right\}^{1/2}, \quad (2.25)$$

$$\alpha_{1,2}(\vec{k} + \vec{g}_0) = \mp \left\{ \frac{V_{\vec{g}_0}}{2|V_{\vec{g}_0}|} \left[1 \pm \frac{\varepsilon_0(\vec{k}) - \varepsilon_0(\vec{k} + \vec{g}_0)}{\sqrt{[\varepsilon_0(\vec{k}) - \varepsilon_0(\vec{k} + \vec{g}_0)]^2 + 4|V_{\vec{g}_0}|^2}} \right] \right\}^{1/2}. \quad (2.26)$$

Найдем теперь области значений \vec{k} , которым соответствуют найденные значения $\varepsilon_{1,2}(\vec{k})$, $\alpha_{1,2}(\vec{k})$ и $\alpha_{1,2}(\vec{k} + \vec{g}_0)$. Для этого сделаем предельный переход $V_{\vec{g}_0} \rightarrow 0$. При этом мы должны получить невозмущенное значение энергии $\varepsilon_0(\vec{k})$, $\alpha(\vec{k}) = 1$ и $\alpha(\vec{k} + \vec{g}_0) = 0$.

Этому условию удовлетворяет в каждой области значений \vec{k} только один из корней. В результате находим, что первое решение справедливо при $2\vec{k}\vec{g}_0 + \vec{g}_0^2 > 0$, а второе - при обратном знаке неравенства.

На самой брэгговской плоскости имеет место разрыв закона дисперсии, причем величина скачка энергии равна $2|V_{\vec{g}_0}|$. Для одномерного случая вид зависимости $\varepsilon(\vec{k})$ с учетом всех брэгговских плоскостей (в одномерном случае - точек), соответствующих $k = \pm \frac{\pi}{d}n$ (n - натуральное число, а d - период решетки), изображен на рис.3а.

Сдвигая соответствующие участки графика $\varepsilon(\vec{k})$ на вектор обратной решетки $g = \frac{2\pi}{d}n$ (n - натуральное число), мы можем все их перенести в первую зону Бриллюэна (рис.3б). При этом в первой зоне Бриллюэна возникает набор законов дисперсии, которые будем нумеровать по мере возрастания энергии. Например, второй закон дисперсии на рис.3б получился путем переноса участков из областей II и III. Причем один из них гладко переходит в другой, и каких-либо разрывов или изломов графика $\varepsilon(\vec{k})$ в центре зоны Бриллюэна не возникает. Разрывы имеют место только на границах зоны Бриллюэна. Эта же закономерность справедлива в двумерном и трехмерном случаях.

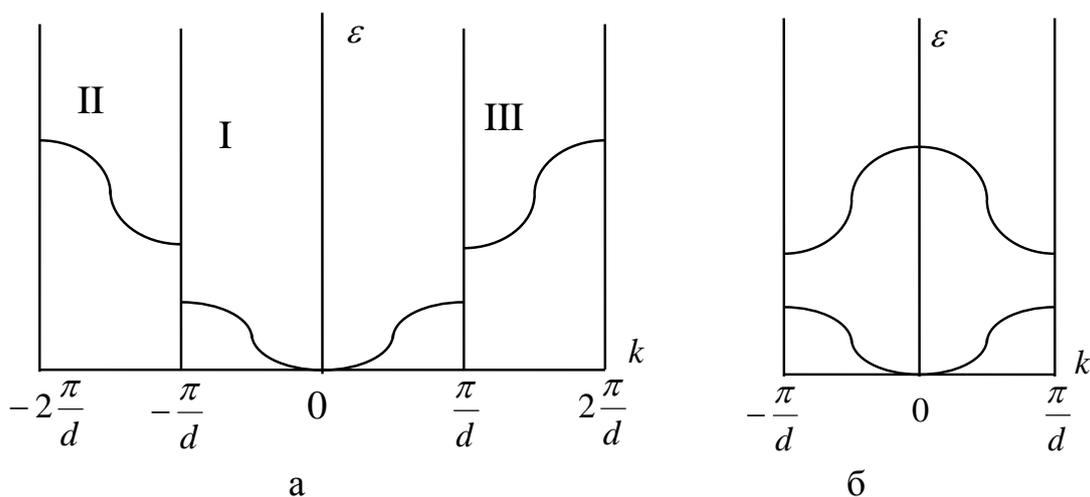


Рис.3.

Каждому такому закону дисперсии соответствует область разрешенных значений энергии - электронная зона. Между ними имеются области

значений энергии, шириной $2|V_{\vec{g}}|$ в которых нет ни одного электронного состояния. Они называются запрещенными зонами.

Таким образом, в результате дифракции электронов на кристаллической ионной решетке возникают разрывы закона дисперсии на границах зоны Бриллюэна, то есть запрещенные зоны, которые разделяют электронные зоны. В каждой электронной зоне содержится $2N$ состояний, (N - число элементарных ячеек в кристалле), так как в зоне Бриллюэна N различных разрешенных значений \vec{k} , а фактор 2 возникает за счет вырождения состояния с заданным \vec{k} по проекции спина электрона.

2.3. Металлы, диэлектрики, полупроводники

Если на элементарную ячейку кристалла приходится нечетное число электронов, то в основном состоянии одна из электронных зон будет заполнена наполовину, все нижележащие зоны - заполнены полностью, а все вышележащие - пусты. При этом граница между заполненными и незаполненными состояниями проходит внутри электронной зоны, и для того, чтобы возбудить электрон, находящийся вблизи этой границы, достаточно сколь угодно малой энергии. Такие кристаллы будут металлами, то есть будут обладать хорошей электропроводностью, которая будет расти по мере понижения температуры.

Следовательно, можно сделать вывод, что кристаллические вещества, у которых на элементарную ячейку приходится нечетное число электронов, должны быть металлами. Такой вывод справедлив в случае, когда кулоновское взаимодействие между электронами не играет существенной роли. Но в действительности, в случае сильного межэлектронного взаимодействия, такой кристалл может оказаться диэлектриком.

Что же будет, если на элементарную ячейку приходится четное число электронов? В рамках модели почти свободных электронов, где соседние электронные зоны обязательно разделены запрещенной зоной, окажется, что в основном состоянии заполнено полностью некоторое количество зон, а все зоны, лежащие выше по энергии, полностью пусты. Последняя (наивысшая по энергии) заполненная зона, называемая валентной зоной, отделена от первой незаполненной (наинизшей по энергии) зоны, называемой зоной проводимости, запрещенной зоной. Чтобы возбудить электрон из валентной зоны в зону проводимости, необходима энергия, превосходящая или равная ширине запрещенной зоны. При $T \neq 0$, под действием теплового движения некоторое количество электронов возбуждается из валентной зоны в зону проводимости. Но с понижением температуры их число экспоненциально убывает. Поэтому такое вещество будет

диэлектриком или полупроводником, то есть обладать электропроводностью существенно меньшей, чем у металлов, причем резко убывающей с понижением температуры. Важно отметить, что диэлектрики от полупроводников отличаются не качественно, а количественно. Если ширина запрещенной зоны превосходит некоторое значение, то вещество называют диэлектриком, а если она меньше этого значения, то полупроводником. Эта граница была выбрана учеными по договоренности и никак не связана с физическими законами. Обычно ее считают равной 3 эВ.

Однако даже при четном числе электронов на элементарную ячейку вещество может оказаться металлом. Дело в том, что (как мы увидим уже в следующем параграфе) электронные зоны могут перекрываться. И если именно такая ситуация имеет место для верхней заполненной зоны, то две перекрывающиеся зоны в основном состоянии будут заполнены частично. Граница между заполненными и пустыми состояниями будет проходить внутри электронных зон, и вещество окажется металлом.

2.4. Приближение сильной связи

Предположим, что электрон сильно связан со своим атомом. При этом в качестве нулевого приближения можно рассматривать кристалл как совокупность отдельных атомов, а перескоки электрона с атома на атом считать редкими и учитывать как возмущение.

В уединенном атоме состояния электрона описываются ψ -функциями $\psi_i^{am}(\vec{r} - \vec{R})$, где \vec{R} - координата ядра, соответствующие им собственные значения энергии ε_i образуют дискретный набор (мы учитываем только связанные состояния электрона с ядром). В отсутствие магнитного поля каждый уровень двукратно вырожден по проекции спина электрона.

Проследим трансформацию уровней энергии при постепенном сближении атомов, образующих кристалл. Пусть в кристалле имеется N эквивалентных атомов. Когда они далеки друг от друга, и взаимодействием между ними можно пренебречь, уровень с энергией ε_i оказывается $2N$ -кратно вырожденным. По мере сближения атомов вследствие взаимодействия между ними вырождение снимается, и каждый уровень порождает электронную зону, содержащую $2N$ состояний (рис.4).

Эти зоны могут быть разделены запрещенными зонами, а могут перекрываться. Причиной перекрытия может оказаться то, что исходные уровни энергии ε_i и ε_{i+1} были близки друг к другу или вообще совпадали. В дальнейшем мы будем рассматривать одну электронную зону, поэтому индекс i будет опущен.

Ширина возникающей зоны пропорциональна интегралу перекрытия $s_{\vec{\delta}}$ волновых функций электрона на соседних атомах:

$$s_{\vec{\delta}} = \int \psi_{am}^*(\vec{r}) \psi_{am}(\vec{r} - \vec{\delta}) d^3\vec{r}, \quad (2.27)$$

где $\vec{\delta}$ - элементарный вектор трансляции. В самом деле, снятие вырождения обусловлено взаимодействием между атомами, а оно возникает вследствие перекрытия их электронных оболочек (слабым взаимодействием Ван-дер-Ваальса мы пренебрегаем).

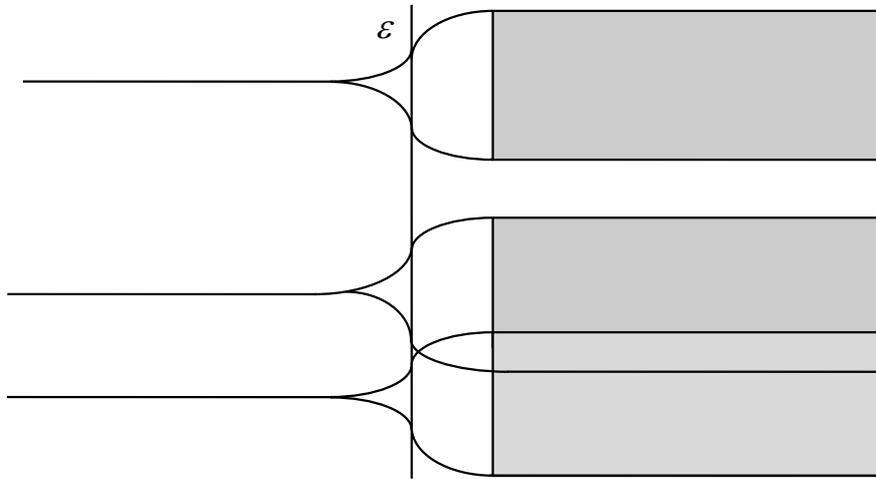


Рис.4.

Вероятность перескока электрона с атома на атом также пропорциональна величине $s_{\vec{\delta}}$. Для того, чтобы ψ -функция электрона в кристалле не слишком сильно изменялась по сравнению с атомной, необходимо, чтобы выполнялось неравенство:

$$s_{\vec{\delta}} \ll 1. \quad (2.28)$$

Это и есть условие применимости приближения сильной связи.

Поскольку в каждой элементарной ячейке кристалла плотность вероятности нахождения электрона в заданной точке близка к таковой в атоме, мы можем представить блоховскую функцию, описывающую электрон в приближении сильной связи, как суперпозицию атомных ψ -функций, соответствующих всем эквивалентным атомам в кристалле. Эта суперпозиция должна удовлетворять теореме Блоха. Выберем волновую функцию в виде

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{l}} e^{i\vec{k}\vec{l}} \psi_{am}(\vec{r} - \vec{l}), \quad (2.29)$$

где суммирование ведется по всем элементарным ячейкам кристалла. Поскольку $s_{\vec{\delta}} \neq 0$, введенная ψ -функция удовлетворяет условию нормировки с точностью до $s_{\vec{\delta}}$, что будет учтено в дальнейшем.

Для нахождения закона дисперсии электронов в получившейся зоне подставим пробную ψ -функцию (2.29) в стационарное уравнение Шредингера:

$$\hat{H}\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \varepsilon(\vec{k})\psi_{\vec{k}}(\vec{r}), \quad (2.30)$$

где

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + \sum_{\vec{l}} V_{am}(\vec{r} - \vec{l}), \quad (2.31)$$

а величина $V_{am}(\vec{r} - \vec{l})$ это потенциальная энергия взаимодействия электрона с ионными остовами атомов, расположенных в \vec{l} -ой ячейке.

Помножая уравнение (2.30) слева на $\psi_{\vec{k}}^*(\vec{r})$ и интегрируя по всему объему кристалла, с учетом (2.29) получаем

$$\begin{aligned} & \frac{1}{N} \sum_{\vec{l}, \vec{l}'} e^{i\vec{k}(\vec{l}' - \vec{l})} \int \psi_{am}^*(\vec{r} - \vec{l}) \hat{H} \psi_{am}(\vec{r} - \vec{l}') d^3\vec{r} = \\ & = \varepsilon(\vec{k}) \frac{1}{N} \sum_{\vec{l}, \vec{l}'} e^{i\vec{k}(\vec{l}' - \vec{l})} \int \psi_{am}^*(\vec{r} - \vec{l}) \psi_{am}(\vec{r} - \vec{l}') d^3\vec{r}. \end{aligned} \quad (2.32)$$

Сделаем замену переменных под интегралом $\vec{r} - \vec{l} \Rightarrow \vec{r}$ и перейдем от суммирования по \vec{l} к суммированию по $\vec{h} = \vec{l}' - \vec{l}$. В результате находим:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{N} \sum_{\vec{l}, \vec{h}} e^{i\vec{k}\vec{h}} \int \psi_{am}^*(\vec{r}) \hat{H} \psi_{am}(\vec{r} - \vec{h}) d^3\vec{r} = \\ & = \varepsilon(\vec{k}) \frac{1}{N} \sum_{\vec{l}, \vec{h}} e^{i\vec{k}\vec{h}} \int \psi_{am}^*(\vec{r}) \psi_{am}(\vec{r} - \vec{h}) d^3\vec{r}. \end{aligned} \quad (2.33)$$

Поскольку выражения, стоящие под знаком суммы в уравнении (2.33), не зависят от \vec{l} , то суммирование по \vec{l} даст множитель N , который сократится с $1/N$.

Атомная ψ -функция экспоненциально спадает по мере удаления от ядра. Мы будем учитывать малый интеграл перекрытия атомных ψ -функций на соседних атомах, но пренебрегать им в случае соседей, следующих за ближайшими или еще более удаленными. Тогда в сумме по \vec{h} необходимо учесть только члены с $\vec{h} = 0$ и $\vec{h} = \vec{\delta}$, где $\vec{\delta}$ пробегает ближайшие к данному атому эквивалентные атомы. Введем обозначения:

$$\varepsilon_0 = \int \psi_{am}^*(\vec{r}) \hat{H} \psi_{am}(\vec{r}) d^3\vec{r}, \quad (2.34)$$

$$t_{\vec{\delta}} = \int \psi_{am}^*(\vec{r}) \hat{H} \psi_{am}(\vec{r} - \vec{\delta}) d^3\vec{r}, \quad (2.35)$$

величину $t_{\vec{\delta}}$ называют туннельным матричным элементом. Он определяет вероятность туннелирования электрона с данного атома на соседний эквивалентный атом. Заметим, что значение ε_0 отличается от энергии электрона в изолированном атоме, так как в \hat{H} учтено взаимодействие электрона с окружающими данный атом ионными остовами. Отношение $t_{\vec{\delta}}/\varepsilon_0$ мало в меру малости интеграла перекрытия $s_{\vec{\delta}}$.

С учетом введенных обозначений выражение (2.33) принимает вид

$$\varepsilon_0 + \sum_{\vec{\delta}} t_{\vec{\delta}} e^{i\vec{k}\vec{\delta}} = \varepsilon(\vec{k}) [1 + \sum_{\vec{\delta}} s_{\vec{\delta}} e^{i\vec{k}\vec{\delta}}]. \quad (2.36)$$

Пренебрегая членами, квадратичными по малому интегралу перекрытия (это было бы превышением точности), находим:

$$\varepsilon(\vec{k}) = \varepsilon_0 + \sum_{\vec{\delta}} (t_{\vec{\delta}} - \varepsilon_0 s_{\vec{\delta}}) e^{i\vec{k}\vec{\delta}}. \quad (3.37)$$

Обозначая через $\tilde{t}_{\vec{\delta}}$ величину

$$\tilde{t}_{\vec{\delta}} = t_{\vec{\delta}} - \varepsilon_0 s_{\vec{\delta}}, \quad (2.38)$$

получаем окончательно

$$\varepsilon(\vec{k}) = \varepsilon_0 + \sum_{\vec{\delta}} \tilde{t}_{\vec{\delta}} e^{i\vec{k}\vec{\delta}}. \quad (2.39)$$

Дальнейший расчет возможен только для кристаллической решетки конкретного вида. Мы ограничимся рассмотрением кубических решеток, так как в них все ближайшие соседи расположены на одинаковом расстоя-

нии от заданного атома и $\vec{t}_{\vec{\delta}} = \vec{t}$, то есть не зависит от $\vec{\delta}$ и может быть вынесено за знак суммы в (2.39).

а) Простая кубическая решетка

В данном случае у атома существует шесть ближайших соседей: $\vec{\delta}_{1,2} = (\pm a, 0, 0)$; $\vec{\delta}_{3,4} = (0, \pm a, 0)$; $\vec{\delta}_{5,6} = (0, 0, \pm a)$, где a - ребро элементарного куба.

Объединим слагаемые попарно:

$$e^{ik\vec{\delta}_1} + e^{ik\vec{\delta}_2} = e^{ik_x a} + e^{-ik_x a} = 2\cos k_x a,$$

и так далее. Окончательно для закона дисперсии в простой кубической решетке с учетом полученных выражений имеем:

$$\varepsilon(\vec{k}) = \varepsilon_0 + 2\tilde{t}(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a). \quad (2.40)$$

Как правило, величина $\tilde{t} < 0$, поэтому минимальная энергия (дно зоны) соответствует точке $\vec{k} = 0$ (центру зоны Бриллюэна) и равна $\varepsilon_0 + 6\tilde{t}$, а максимальная (потолок зоны) - точкам $(\pm\pi/a, \pm\pi/a, \pm\pi/a)$ (углам зоны Бриллюэна) и равна $\varepsilon_0 - 6\tilde{t}$. Ширина зоны равна $12|\tilde{t}|$ или $2z|\tilde{t}|$, где z - число ближайших соседей.

б) Объемноцентрированная кубическая решетка

Здесь у атома восемь ближайших соседей с $\vec{\delta}_{1-8} = \left(\pm\frac{a}{2}, \pm\frac{a}{2}, \pm\frac{a}{2}\right)$ (знаки выбираются независимо). Попарно группируя слагаемые в (2.39), находим закон дисперсии:

$$\varepsilon(\vec{k}) = \varepsilon_0 + 8\tilde{t} \cos\frac{k_x a}{2} \cos\frac{k_y a}{2} \cos\frac{k_z a}{2}. \quad (2.41)$$

При $\tilde{t} < 0$ дно зоны также расположено в центре зоны Бриллюэна, $\varepsilon_{\min} = \varepsilon_0 + 8\tilde{t}$, а потолок зоны - при $\vec{k} = \left(0, 0, \frac{2\pi}{a}\right)$ и в пяти других эквивалентных данному \vec{k} точках, $\varepsilon_{\max} = \varepsilon_0 - 8\tilde{t}$. Ширина зоны равна $2z|\tilde{t}| = 16|\tilde{t}|$.

в) Гранецентрированная кубическая решетка

В этой решетке у атома 12 ближайших соседей с

$$\vec{\delta}_{1-4} = \left(0, \pm \frac{a}{2}, \pm \frac{a}{2}\right), \quad \vec{\delta}_{5-8} = \left(\pm \frac{a}{2}, 0, \pm \frac{a}{2}\right) \quad \text{и} \quad \vec{\delta}_{9-12} = \left(\pm \frac{a}{2}, \pm \frac{a}{2}, 0\right). \quad \text{Закон}$$

дисперсии имеет вид

$$\begin{aligned} \varepsilon(\vec{k}) = \varepsilon_0 + 4\tilde{t} \left(\cos \frac{k_x a}{2} \cos \frac{k_y a}{2} + \cos \frac{k_x a}{2} \cos \frac{k_z a}{2} + \right. \\ \left. + \cos \frac{k_y a}{2} \cos \frac{k_z a}{2} \right). \end{aligned} \quad (2.42)$$

При $\tilde{t} < 0$ его минимум также расположен в центре зоны Бриллюэна, и $\varepsilon_{\min} = \varepsilon_0 + 12\tilde{t}$. Однако $\varepsilon_{\max} < \varepsilon_0 - 12\tilde{t}$, так как ни при каких k_x, k_y, k_z выражение в квадратных скобках в (2.42) не станет равным -3. Поэтому ширина зоны меньше $2z|\tilde{t}|$. Нахождение величины ε_{\max} , и значений \vec{k} , в которых закон дисперсии достигает этого значения, предоставляем читателю в качестве упражнения.

2.5. Численные методы

Обсудим теперь применимость изложенных выше методов расчета к реальным кристаллам. Приближение почти свободных электронов лучше всего подходит для качественного описания внешних s и p электронных оболочек атомов, образующих кристалл. Приближение сильной связи используют для рассмотрения d -оболочек. Однако в обоих случаях параметры, которые в рамках модели считают малыми, в действительности не так уж малы. Поэтому указанные приближения нельзя использовать для качественного описания реальных кристаллов.

Количественное описание требует проведения более сложных расчетов, но это возможно только численными методами. Ниже мы приводим несколько наиболее простых схем вычислений.

1. Метод ортогонализированных плоских волн (ОПВ)

В этом методе в качестве пробных волновых функций коллективизированных электронов используется линейная комбинация плоских волн

и блоховских функций типа (2.29), полученных в приближении сильной связи. Последние отвечают уровням энергии электрона, лежащим ниже максимума кристаллического потенциала (потенциала ионной решетки) (рис.5а). Коэффициенты перед этими функциями в линейной комбинации находятся из условия ортогональности пробных ψ -функций и ψ -функций, отвечающих этим уровням. Отсюда и название ОПВ.

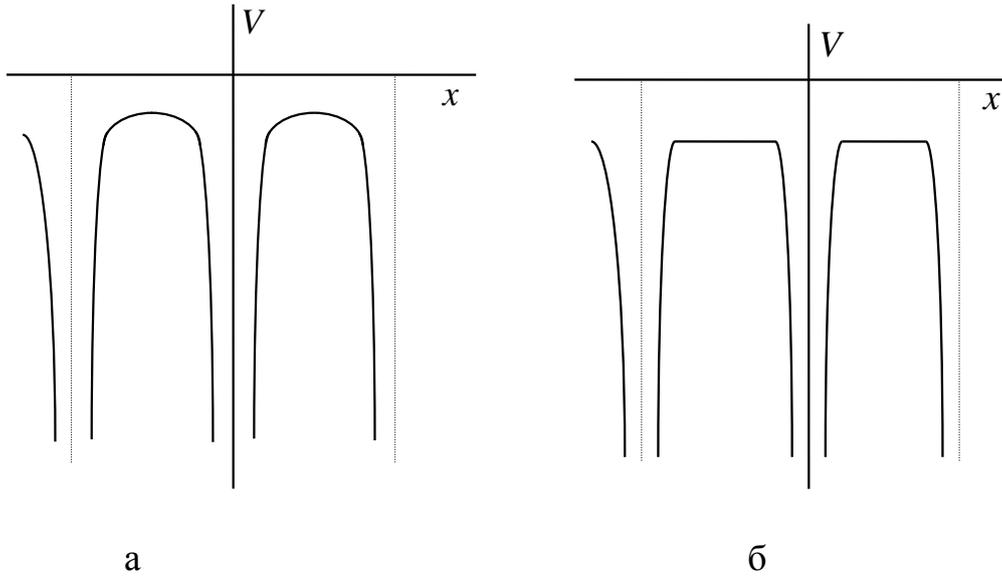


Рис.5.

Дальнейшие вычисления проводятся так же, как в случае почти свободных электронов.

2. Присоединенные плоские волны

В рамках данного метода вводится в рассмотрение МТ (muffin tin) потенциал, который отличается от истинной потенциальной энергии взаимодействия электрона с ионной решеткой тем, что вдали от ядер его считают постоянным по величине (рис.5б). В этой области пространства решениями уравнения Шредингера являются комбинации плоских волн, как и в случае приближения почти свободных электронов.

Вблизи ядер выделяют сферу (МТ-сферу), внутри которой потенциал предполагают центрально-симметричным. В МТ-сфере волновые функции являются комбинациями решений уравнения Шредингера с центрально-симметричным потенциалом. Неизвестные коэффициенты в этих линейных комбинациях находятся из условия непрерывности ψ -функции и ее нормальной производной на МТ-сфере. Закон дисперсии находится затем,

как и в случае приближения почти свободных электронов, из условия существования нетривиального решения.

Изложение сути более сложных методов: метода псевдопотенциала или метода функций Грина (Корринги, Кона, Ростокера) слишком громоздко и выходит за рамки данного курса.

2.6. Кулоновское взаимодействие между электронами

До сих пор мы не учитывали кулоновское взаимодействие между электронами. Такое приближение справедливо, если потенциальная энергия взаимодействия между электронами на характерных расстояниях намного меньше их кинетической энергии. В этом случае можно уточнить модель, учитывая влияние кулоновского взаимодействия в рамках теории возмущений.

Поскольку теплоемкость и восприимчивость электронной подсистемы, а также величина кинетических коэффициентов металла определяется электронными состояниями, лежащими вблизи поверхности Ферми, то характерная кинетическая энергия электронов имеет порядок ε_F и дается формулой (1.10).

Среднее расстояние между электронами $\langle r \rangle$ можно оценить как $n_e^{-1/3}$. Действительно, на каждый электрон в кристалле приходится объем n_e^{-1} . Если представить, что электрон - это классическая частица, расположенная в центре куба с таким объемом, то получим искомое выражение.

Потенциальная энергия взаимодействия двух электронов на таком расстоянии равна

$$\langle V_{\text{кул}} \rangle = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \langle r \rangle} = \frac{e^2 n_e^{1/3}}{4\pi\varepsilon_0}. \quad (2.43)$$

Отношение

$$\alpha = \frac{\langle V_{\text{кул}} \rangle}{\varepsilon_F} = \frac{me^2}{2\pi\varepsilon_0 (3\pi^2)^{2/3} \hbar^2 n_e^{1/3}} \propto n_e^{-1/3} \quad (2.44)$$

тем меньше, чем больше концентрация электронов.

Теория возмущений справедлива при $\alpha \ll 1$, то есть при больших плотностях электронов. Поэтому случай $\alpha \ll 1$ называют приближением большой плотности. К сожалению, для реальных металлов $2 < \alpha < 10$. Поэтому пренебрегать кулоновским взаимодействием мы не имеем права. Но найти пси-функцию огромного числа взаимодействующих электронов путем точного решения уравнения Шредингера представляется невозмож-

ным, а приближенные методы, дающие хороший результат в области $\alpha \ll 1$, не применимы при $\alpha \geq 1$.

Следовательно, проблема корректного учета кулоновского взаимодействия при расчете зонной структуры остается открытой. Чтобы учесть корреляцию и обменное взаимодействие между электронами, порождаемые их кулоновским взаимодействием друг с другом, используют феноменологические выражения, достоверные в области $\alpha \ll 1$ и приводящие к хорошему согласию между результатами расчета и экспериментальными данными для реальных значений α .

2.7. Поверхность Ферми

Чтобы путем расчета определить основное состояние системы, сначала находят зависимость энергии одноэлектронного состояния от волнового вектора (или импульса) в системе взаимодействующих частиц. Потом заполняют эти состояния, начиная с наименьшего по энергии. В результате получают границу между заполненными и незаполненными состояниями - поверхность Ферми.

Вид поверхности Ферми для конкретного металла или металлического соединения находится с учетом взаимодействия электронов друг с другом. В противном случае результаты расчета кардинальным образом отличались бы от действительности.

Введем классификацию возникающих поверхностей Ферми, справедливую для любых изоэнергетических поверхностей. Для этого периодически продолжим поверхность Ферми, возникающую в какой-либо электронной зоне, из первой зоны Бриллюэна на все обратное пространство.

Поверхность Ферми называется закрытой, если из заданной точки поверхности мы можем сместиться, двигаясь по ней, только на конечное расстояние в \vec{k} -пространстве. Пример такой поверхности, состоящей из периодически расположенных эллипсоидов, приведен на рис.6а.

Поверхность Ферми называется открытой, если по ней можно сместиться из заданной точки на сколь угодно большое расстояние хотя бы в одном направлении. Открытая поверхность Ферми типа «гофрированный цилиндр» изображена на рис.6б.

Кроме этого введем понятия об электронной и дырочной поверхностях Ферми. Если при $T=0$ заполненные электронные состояния находятся внутри поверхности, а незаполненные - снаружи, то такую поверхность называют электронной. В этом случае направление групповой скорости электрона $\vec{v} = \nabla_{\vec{p}} \varepsilon(\vec{p})$, где \vec{p} - квазиимпульс электрона, а $\varepsilon(\vec{p})$ - его закон

дисперсии, совпадает с направлением внешней нормали к поверхности Ферми.

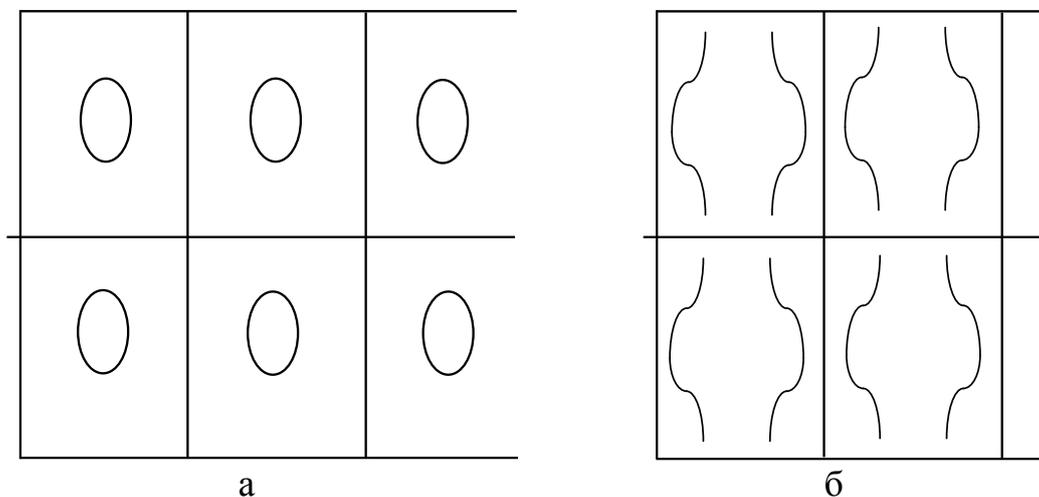


Рис.6.

Если же заполненные состояния расположены снаружи от поверхности, а незаполненные - внутри, то такую поверхность называют дырочной. В этом случае групповая скорость электронов антипараллельна направлению внешней нормали к поверхности. Термин «дырочная» возник потому, что отсутствие электронов внутри поверхности можно представить как наличие положительно заряженных частиц - дырок с зарядом $+e$ внутри этой поверхности на фоне полностью заполненной электронной зоны.

2.8. Квазичастицы в Ферми-жидкости

В предыдущем параграфе мы описали процедуру получения основного состояния в системе взаимодействующих частиц. Как было показано в первой части пособия, слабовозбужденные состояния системы удобно описывать на языке квазичастиц, то есть представить отличие этого состояния от основного путем введения слабонеидеального газа элементарных возбуждений.

Введем такие возбуждения - квазичастицы для электронной подсистемы, предполагая, что они в системе взаимодействующих частиц такие же, как и в идеальном Ферми-газе с той же поверхностью Ферми. Вообще говоря, это не так. Но для корректного описания возбуждений в реальном металле необходимо решить проблему учета сильного кулоновского взаимодействия между электронами.

Возбуждения в идеальной Ферми-системе бывает двух видов. Электронным возбуждением или просто электроном называют электрон, нахо-

дящийся в состоянии с энергией $\varepsilon(\vec{k}) > \varepsilon_F$. Энергия такого возбуждения ξ_e равна

$$\xi_e = \varepsilon(\vec{k}) - \varepsilon_F. \quad (2.45)$$

Действительно, переводя этот электрон из данного состояния в незанятое состояние с наименьшей энергией, то есть с энергией равной ε_F , мы получаем основное состояние и понижаем энергию системы на величину ξ_e . Заряд, спин и импульс такого возбуждения совпадают с таковыми у электрона.

Отметим, что для человека, начинающего изучать физику твердого тела, употребление термина «электрон» для обозначения как реальной частицы, присутствующей в кристалле, так и возбуждения, создает дополнительные трудности. Но такова установившаяся терминология.

Дырочным возбуждением или просто дыркой называется отсутствие электрона в состоянии с энергией $\varepsilon(\vec{k}) < \varepsilon_F$. Энергия дырочного возбуждения ξ_h равна

$$\xi_h = \varepsilon_F - \varepsilon(\vec{k}). \quad (2.46)$$

В самом деле, переводя электрон из заполненного состояния с наибольшей энергией, равной ε_F , в незаполненное состояние с энергией $\varepsilon(\vec{k})$, мы получаем основное состояние, понижая при этом энергию системы на ξ_h . Заряд, спин и импульс дырки противоположны заряду, спину и импульсу отсутствующего электрона. Действительно, отсутствие электрона в данном состоянии мы представляем как присутствие двух частиц: электрона и дырки. Их суммарный заряд, спин и импульс должны равняться нулю, так как «пустое место» не дает вклад в суммарный заряд, спин и импульс системы электронов.

В основном состоянии системы квазичастицы отсутствуют. При возбуждении системы, например, светом или теплом возбуждения рождаются парами: возникают одновременно и электрон, и дырка (в соответствии с законом сохранения заряда). Говорят, что рождается электрон-дырочная пара (пары). Можно обобщить выражение (2.45) и (2.46), введя единую форму для энергии возбуждений:

$$\xi = |\varepsilon(\vec{k}) - \varepsilon_F|. \quad (2.47)$$

В случае изотропной поверхности Ферми она принимает вид

$$\xi = v_F |p - p_F|, \quad (2.48)$$

где v_F и p_F - скорость и импульс электрона на поверхности Ферми.

Вид закона дисперсии возбуждений электронной системы изображен на рис.7. Часть закона дисперсии, расположенную при $p < p_F$, называют дырочной ветвью спектра, а часть, расположенную при $p > p_F$, - электронной. Легко видеть, что групповая скорость дырки противоположна таковой для электрона с тем же значением импульса.

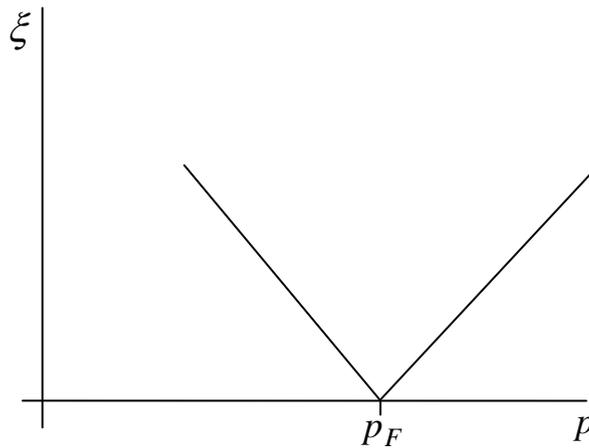


Рис.7. Закон дисперсии квазичастиц в Ферми-жидкости.

Квазичастицы являются слабо взаимодействующими, если длина их свободного пробега намного больше их волны де Бройля. Как будет показано в дальнейшем, это условие выполнено, если $\xi \ll \varepsilon_F$, то есть система слабо возбуждена.

Глава 3. Металлы в магнитном поле

3.1. Квазиклассическое приближение

Для начала рассмотрим поведение электрона в постоянном магнитном поле, считая его классической частицей. Свободный электрон, как известно, совершает движение по спирали. Однако в кристалле, с учетом взаимодействия электрона с периодическим ионным потенциалом, его движение происходит по существенно более сложной траектории.

Уравнение движения электрона с волновым вектором \vec{k} имеет вид

$$\hbar \frac{d\vec{k}}{dt} = q[\vec{v}, \vec{B}]. \quad (3.1)$$

где q и \vec{v} - заряд и групповая скорость электрона, а \vec{B} - индукция действующего на электрон магнитного поля.

Поскольку сила Лоренца перпендикулярна магнитной индукции, составляющая k_{\parallel} вектора \vec{k} , параллельная \vec{B} , в процессе движения не изменится. Кроме того, сила Лоренца не совершает работы, и энергия электрона остается постоянной. Поэтому изображающая точка, задающая состояние электрона в \vec{k} -пространстве, под действием силы Лоренца перемещается по изоэнергетической поверхности. Причем ее траектория, в силу условия $k_{\parallel} = \text{const}$, будет представлять собой линию пересечения этой поверхности и плоскости, проходящей через начальное положение изображающей точки и перпендикулярной направлению магнитной индукции.

Обозначим через v_{\perp} составляющую скорости электрона, перпендикулярную \vec{B} . Тогда

$$\left| q[\vec{v}, \vec{B}] \right| = ev_{\perp} B. \quad (3.2)$$

С учетом (3.2) получим из (3.1):

$$\frac{dk}{dt} = \frac{ev_{\perp} B}{\hbar}, \quad (3.3)$$

где модуль изменения волнового вектора dk представляет собой элементарный участок траектории изображающей точки.

Ограничимся случаем, когда эта траектория представляет собой замкнутую кривую (рис.8).

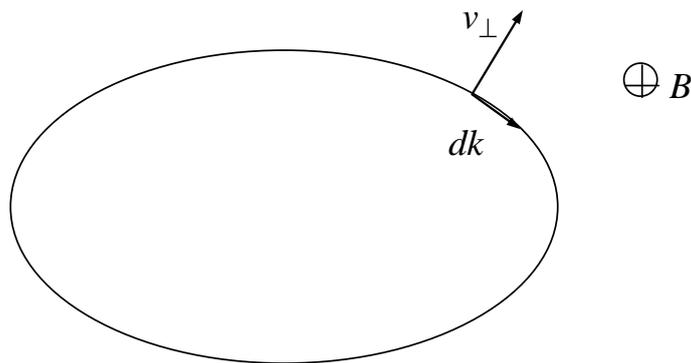


Рис.8.

Найдем период T обращения изображающей точки по этому контуру. В реальном пространстве за это время электрон проходит один виток модифицированной спирали. Величина T равна

$$T = \oint \frac{\hbar dk}{ev_{\perp} B}, \quad (3.4)$$

где интегрирование происходит по траектории изображающей точки. Для свободного электрона период обращения равен

$$T_0 = \frac{2\pi m_e}{eB}. \quad (3.5)$$

По аналогии с (3.5) можно ввести понятие «циклотронной массы» m^*

$$m^* = \frac{\hbar}{2\pi} \oint \frac{dk}{v_{\perp}}. \quad (3.6)$$

Величины m^* , и T зависят, вообще говоря, от сечения изоэнергетической поверхности. Одинаковы они для всех параллельных сечений только в случае эллипсоидальной изоэнергетической поверхности.

3.2. Квантовое описание

Решение уравнения Шредингера для свободного электрона в постоянном однородном магнитном поле, направленном параллельно оси z , дает следующие собственные значения энергии

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_e} + \hbar\omega_c \left(n + \frac{1}{2}\right), \quad (3.7)$$

где n - целое неотрицательное число, а циклотронная частота

$$\omega_c = \frac{eB}{m_e}. \quad (3.8)$$

Если в отсутствие магнитного поля электронные состояния были расположены равномерно в плоскости k_x, k_y , то теперь энергия поперечного движения квантуется, то есть

$$\varepsilon_{\perp}^{(n)} = \frac{\hbar^2 k_{\perp}^2}{2m_e} = \hbar\omega_c \left(n + \frac{1}{2}\right), \quad (3.9)$$

а k_z изменяется непрерывным образом. Таким образом, в магнитном поле все электронные состояния расположены на семействе коаксиальных цилиндров с осью k_z и радиусами $k_{\perp}^{(n)}$, задаваемыми уравнением (3.9). Эти цилиндры называются уровнями Ландау.

На n -ом уровне Ландау располагаются те состояния, для которых энергия поперечного движения в отсутствие магнитного поля лежала в интервале

$$\hbar\omega_c n < \varepsilon_{\perp} < \hbar\omega_c (n+1), \quad (3.10)$$

откуда

$$\frac{2eBn}{\hbar} < k_{\perp}^2 < \frac{2eB(n+1)}{\hbar}. \quad (3.11)$$

На интервал импульсов $(k_z, k_z + dk_z)$ на каждом уровне Ландау приходится число состояний dN , равное

$$dN = \frac{2V}{(2\pi)^3} dk_z \pi \left[\frac{2eB(n+1)}{\hbar} - \frac{2eBn}{\hbar} \right] = \frac{2VeB}{(2\pi)^2 \hbar} dk_z. \quad (3.12)$$

Здесь множитель двойка связан с наличием двух возможных проекций спина. Поскольку энергия электрона (3.7) является четной функцией k_z , можно рассматривать только положительные значения k_z , удвоив соответствующее им число состояний. Плотность электронных состояний на каждом уровне Ландау принимает вид

$$\nu_n(\varepsilon) = \frac{eB}{\pi^2 \hbar} \frac{d|k_z|}{d\varepsilon}, \quad (3.13)$$

где зависимость $|k_z|$ от ε находится из формулы (3.7). Легко видеть, что ν_n не зависит от номера уровня.

Вычисляя производную $d|k_z|/d\varepsilon$, получаем

$$\nu_n(\varepsilon) = \begin{cases} 0, & \varepsilon < \varepsilon_{\perp}^{(n)} \\ \frac{eB}{(\pi\hbar)^2} \sqrt{\frac{m}{2(\varepsilon - \varepsilon_{\perp}^{(n)})}}, & \varepsilon > \varepsilon_{\perp}^{(n)}. \end{cases} \quad (3.14)$$

Обсудим получившийся результат. При $\varepsilon = \varepsilon_{\perp}^{(n)}$, то есть когда происходит касание какого-либо цилиндра - уровня Ландау и изоэнергетической поверхности с данным ε , плотность состояний испытывает разрыв второго рода. Вклад остальных уровней Ландау в общую плотность состояний $\nu(\varepsilon) = \sum_n \nu_n(\varepsilon)$ не имеет особенностей при этом значении ε . Вид функции $\nu(\varepsilon)$ изображен на рис.9.

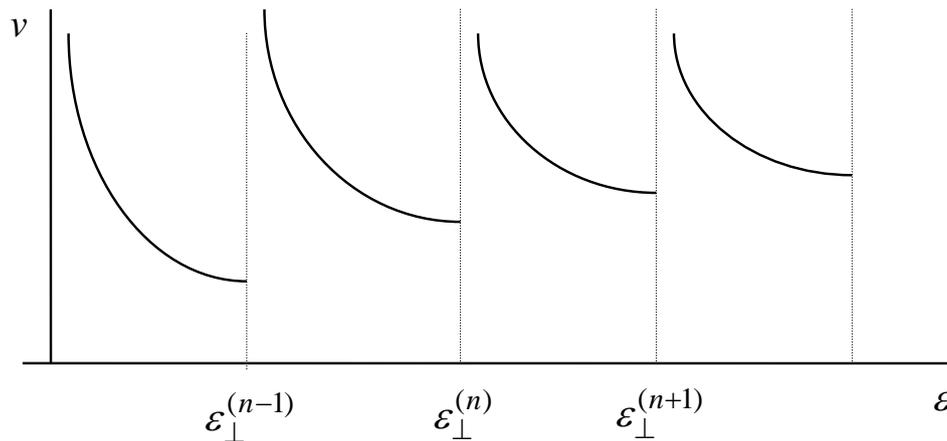


Рис.9. График зависимости плотности электронных состояний от энергии в магнитном поле.

3.3. Диамагнетизм Ландау

Под действием магнитного поля электроны двигаются по спиральным траекториям. При этом возникает добавочное магнитное поле, направленное навстречу внешнему. Этот диамагнетизм электронов проводимости носит название диамагнетизма Ландау в честь выдающегося советского физика.

Диамагнетизм Ландау - чисто квантовый эффект. В рамках классического описания вклад орбитального движения электронов проводимости в магнитный момент образца равен нулю. При этом вклад электронов, находящихся внутри образца, компенсируется вкладом электронов, движущихся вблизи поверхности тела.

Расчет магнитной восприимчивости в рамках квантовой теории диамагнетизма Ландау достаточно громоздок. Поэтому приведем только окончательное выражение. В случае свободных электронов диамагнитная восприимчивость χ_L , связанная с орбитальным движением электронов, является отрицательной и составляет по величине одну треть от парамагнитной восприимчивости Паули, обусловленной наличием у электронов спина (формула 1.34).

На основании вышеизложенного создается впечатление, что все металлы должны быть парамагнетиками, поскольку суммарная восприимчивость $\chi_0 = \chi_P + \chi_L$ электронного газа положительна.

Однако движение электрона в кристалле отличается от движения свободного электрона. Расчет показывает, что диамагнитная восприимчивость равна

$$\chi_L = -\frac{1}{3} \chi_P \left(\frac{m_e}{m^*} \right)^2, \quad (3.15)$$

где m^* - эффективная масса электрона в кристалле. Поскольку она может быть и больше, и меньше массы свободного электрона m_e , то χ_0 может принимать как отрицательные, так и положительные значения, и в природе встречаются и диамагнитные, и парамагнитные металлы.

3.4. Квантовые осцилляции

Многие физические характеристики металла (магнитная проницаемость, теплоемкость, кинетические коэффициенты) зависят от плотности электронных состояний на поверхности Ферми. Поскольку поверхность Ферми представляет собой частный случай изоэнергетической поверхности, то при $\varepsilon_F = \varepsilon_{\perp}^{(n)}$ имеет место особенность $\nu(\varepsilon_F)$. Добиться выполнения этого условия можно путем изменения величины магнитного поля. Для всех реально достижимых в эксперименте значений постоянного магнитного поля $B < 10$ Тл величина $\hbar\omega_c \ll \varepsilon_F$, то есть поверхность Ферми пересекает большое число уровней Ландау. Найдем те значения B , при которых должна наблюдаться особенность. Из уравнения

$$\frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{\hbar e B}{m} \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (3.16)$$

следует

$$\frac{1}{B_n} = \frac{2e}{\hbar k_F^2} \left(n + \frac{1}{2} \right) = \frac{2\pi e}{\hbar S_e(\varepsilon_F)} \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad (3.17)$$

где $S_e = \pi k_F^2$ - площадь экстремального сечения поверхности Ферми плоскостью, перпендикулярной магнитной индукции. Формула (3.17) справедлива не только для случая свободных электронов, но и для произвольной поверхности Ферми. Особенности физических величин будут наблюдаться периодически по $\frac{1}{B}$ с периодом

$$\Delta\left(\frac{1}{B}\right) = \frac{2\pi e}{\hbar S_e(\varepsilon_F)} = \frac{9,55 \cdot 10^{15}}{S_e(\varepsilon_F)} T_l^{-1}, \quad (3.18)$$

величина S_e измеряется в м^{-2} .

Поскольку при $T \neq 0$ край ферми-распределения размыт, то особенности физических величин размываются и вместо бесконечного разрыва имеет место конечный максимум. К такому же результату приводит учет столкновений электронов с примесями. Поэтому экспериментальное наблюдение осцилляций возможно только при низких температурах, когда $T < \hbar\omega_c$, и в чистых образцах, где $\omega_c\tau \gg 1$ (τ - время свободного пробега электрона). Обычно их проводят при температуре кипения жидкого гелия (4,2 К). При комнатной же температуре наблюдается только усредненное по периоду $\Delta\left(\frac{1}{B}\right)$ значение.

Появление осцилляций магнитной восприимчивости на фоне χ_0 носит название эффекта де Гааза - ван Альфена. Аналогичные осцилляции сопротивления металла в магнитном поле называются эффектом Шубникова-де Гааза.

Экспериментальное наблюдение осцилляций играет важную роль, так как это практически единственный метод получения информации о виде поверхности Ферми, а не только о плотности электронных состояний. Как правило, в металле со сложной поверхностью Ферми имеется несколько экстремальных сечений при заданном направлении магнитного поля. Каждое из них дает вклад в осцилляции. Таким образом, в эксперименте наблюдают наложение нескольких осцилляций с различными периодами. Дешифруя зависимость восприимчивости или сопротивления от $\frac{1}{B}$, находят все значения S_e . Изменяя направление поля относительно кристаллографических осей монокристаллического образца, исследуют различные экстремальные сечения поверхности Ферми. На основании полученных данных восстанавливают вид поверхности Ферми, что позволяет провести ее сравнение с рассчитанной поверхностью Ферми.

Простая картина осцилляций Шубникова-де Гааза, наблюдаемая в легированном полупроводнике GaSb, у которого поверхность Ферми имеет вид эллипсоида, приведена на рис.10.

С уменьшением B амплитуда осцилляций экспоненциально убывает из-за электронных столкновений и температурного размытия Ферми-распределения.

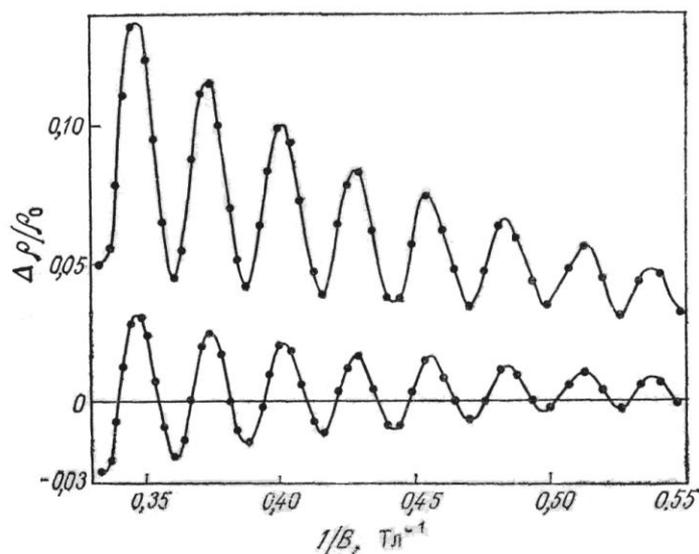


Рис.10. Осцилляции Шубникова - де Гааза в полупроводнике GaSb n типа при температуре 4,2 К: верхняя кривая соответствует взаимно перпендикулярной ориентации тока и магнитного поля, а нижняя кривая – параллельной.

Глава 4. Экранирование в металлах

4.1. Статическое экранирование

Хорошо известно, что в равновесии макроскопическое электрическое поле в металле отсутствует. В противном случае в нем возник бы электрический ток. В момент включения (или изменения) внешнего электрического поля свободные электроны в металле перераспределяются так, чтобы создаваемое ими поле скомпенсировало внешнее. Это явление компенсации называется экранированием.

Мы будем исходить из уравнения Пуассона для потенциала электростатического поля φ :

$$\Delta\varphi = -\frac{\rho}{\varepsilon_0}, \quad (4.1)$$

где Δ - оператор Лапласа, а ρ - объемная плотность электрического заряда. Пренебрегая для простоты поляризацией ионной решетки, будем счи-

тать, что весь электрический заряд создан избытком (или недостатком) электронов проводимости по сравнению с электронейтральной ситуацией. Тогда

$$\rho = -e\delta n_e, \quad (4.2)$$

где e - элементарный заряд, а δn_e - избыточная концентрация электронов. Концентрация электронов n_e дается формулой (1.13), в которой ε - кинетическая энергия электрона. Только теперь в функцию распределения F_0 мы должны подставить не кинетическую, а полную энергию электрона $\tilde{\varepsilon} = \varepsilon(\vec{k}) - e\varphi$. Но поскольку в F_0 входит комбинация $\tilde{\varepsilon} - \mu$, то изменение энергии можно интерпретировать как замену μ на $\mu + e\varphi$. Считая, что $e\varphi$ мало по сравнению с μ , а также что связь между n_e и φ является локальной (то есть величина n_e в данной точке определяется значением φ в этой же точке), находим

$$\delta n_e = \frac{\partial n_e}{\partial \mu} e\varphi. \quad (4.3)$$

С учетом (4.2) и (4.3) уравнение Пуассона принимает вид

$$\Delta\varphi - \left(\frac{e^2}{\varepsilon_0} \frac{\partial n_e}{\partial \mu} \right) \varphi = 0. \quad (4.4)$$

Вводя обозначение

$$\kappa_D^2 = \frac{e^2}{\varepsilon_0} \frac{\partial n_e}{\partial \mu}, \quad (4.5)$$

приходим к уравнению

$$\Delta\varphi - \kappa_D^2 \varphi = 0. \quad (4.6)$$

Величина $r_D = \kappa_D^{-1}$ представляет собой характерное расстояние, на котором спадает потенциал, и называется радиусом экранирования Дебая. Продемонстрируем этот факт на двух примерах.

1. Пластина металла в плоском конденсаторе

Пусть поверхности пластины расположены параллельно обкладкам конденсатора, ось x системы координат перпендикулярна обкладкам (рис.11), а начало координат расположено на плоскости симметрии пла-

стины. Тогда поверхностям пластины соответствуют координаты $\pm \frac{d}{2}$, где d - ее толщина.

Сообщим обкладкам конденсатора заряд (как указано на рис.11) такой величины, что напряженность поля в зазоре имеет величину E_0 .

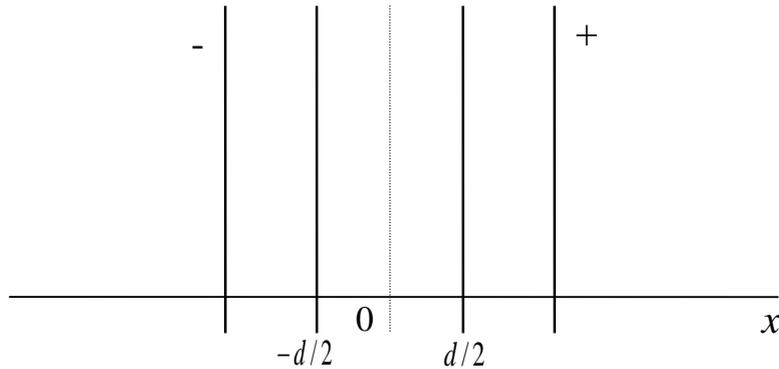


Рис.11.

Задача расчета потенциала в такой системе является одномерной, поскольку φ зависит только от x . Уравнение (4.6) принимает вид

$$\varphi_{xx}'' - \kappa_D^2 \varphi = 0. \quad (4.7)$$

Нас интересует нечетное по x решение уравнения, так как напряженность поля $E_x = -\varphi_x'$ является четной функцией x . Внутри пластины оно имеет вид

$$\varphi = \varphi_0 sh(\kappa_D x), \quad (4.8)$$

а значение φ_0 находится из граничного условия $\varphi_x' = E_0$. Окончательно

$$\varphi(x) = E_0 r_D \frac{sh(\kappa_D x)}{ch(\kappa_D d / 2)}, \quad (4.9)$$

а

$$E_x(x) = -E_0 \frac{ch(\kappa_D x)}{ch(\kappa_D d / 2)}. \quad (4.10)$$

Легко видеть, что напряженность поля убывает экспоненциально в глубь металла. Характерная глубина проникновения поля в металл равна r_D . Оценим ее величину. При $T \ll \varepsilon_F$ в нулевом приближении

$\frac{\partial n}{\partial \mu} = \nu(\varepsilon_F)$ (предлагаем читателю показать это самостоятельно на основе раздела 1.2, учитывая, что $\frac{\partial F_0}{\partial \mu} = -\frac{\partial F_0}{\partial \varepsilon}$). Для свободных электронов $\nu(\varepsilon_F)$ дается формулой (1.11). Тогда для величин $n_e \approx 3 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$ и $\varepsilon_F \approx 3 \text{ эВ}$, характерных для типичных металлов, получаем

$$\kappa_D^2 = \frac{e^2 \nu(\varepsilon_F)}{\varepsilon_0} \approx \frac{e^2 n_e}{\varepsilon_0 \varepsilon_F} \approx 10^{20} \text{ м}^{-2},$$

а $r_D \approx 10^{-10} \text{ м} \approx 1 \text{ \AA}$.

Таким образом, электрическое поле проникает в металл практически на моноатомный слой.

2. Заряженная примесь в металле

Расположим ее в начале координат, и будем искать сферически-симметричное решение уравнения (4.6). В этом случае φ не зависит от углов, а является только функцией расстояния r от примеси. В сферических координатах уравнение (4.6) принимает вид

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \varphi}{\partial r} \right) - \kappa_D^2 \varphi = 0. \quad (4.11)$$

Путем подстановки $\varphi(r) = \chi(r)/r$ уравнение (4.11) сводится к уравнению (4.7) относительно $\chi(r)$. Нас интересует только спадающее с ростом r решение. Окончательно получаем

$$\varphi = \frac{A}{r} \exp(-\kappa_D r). \quad (4.12)$$

Величину A находим из условия, что при $r \rightarrow 0$ потенциал совпадает с потенциалом точечного заряда в вакууме.

Действительно, вокруг положительно заряженной примеси возникает облако избыточных электронов (вокруг отрицательно заряженной - дырок), которое экранирует поле примеси. Но приближаясь к примеси, мы оставляем это облако позади и чувствуем поле только самой примеси. Следовательно $A = q/4\pi\varepsilon_0$, где q - заряд примеси, а

$$\varphi(r) = \frac{q}{4\pi\varepsilon_0 r} \exp(-\kappa_D r). \quad (4.13)$$

Видно, что поле примеси спадает на расстоянии порядка r_D от нее.

В невырожденном электронном газе (однокомпонентной плазме), который можно описывать в рамках классической физики, величину κ_D можно найти с помощью распределения Больцмана для концентрации электронов

$$n_e = n_e^{(0)} \exp(-W/T), \quad (4.14)$$

где $W = -e\varphi$ - потенциальная энергия электрона, а $n_e^{(0)}$ - концентрация электронов в отсутствие возмущения. Тогда в случае $W \ll T$

$$\delta n_e = n_e - n_e^{(0)} = n_e^{(0)} e\varphi/T. \quad (4.15)$$

Отсюда

$$\kappa_D^2 = \frac{e^2 n_e^{(0)}}{\varepsilon_0 T}. \quad (4.16)$$

4.2. Фриделевские осцилляции электронной плотности

Предшествующее рассмотрение было проведено на основе локального приближения. Оно справедливо, если масштаб λ , на котором меняется электронная плотность, намного превосходит размер r_0 той области вокруг заданной точки, значения потенциала в которой и определяют плотность электронов в этой точке. Но, к сожалению, в рассмотренных выше случаях $\lambda \approx r_0 \approx r_D$. Поэтому полученные формулы являются оценкой по порядку величины.

Мы не будем приводить здесь более полную теорию экранирования. Укажем только на те отличия, которые возникают при последовательном учете нелокальности. Наряду с экспоненциально спадающей величиной $\delta n_e^{(1)}$ ($\delta n_e^{(1)} \propto \varphi$) возникает осциллирующая с расстояния добавка $\delta n_e^{(2)}$ к n_e . Длина волны осцилляций определяется экстремальным размером поверхности Ферми k_e . В случае сферической поверхности Ферми $k_e = 2k_F$.

Соответствующая длина волны $\tilde{\lambda} = \frac{2\pi}{k_e} = \frac{\pi}{k_F}$.

В частности, вокруг примеси, которую мы расположим в начале координат, наряду с экспоненциально спадающей составляющей $\delta n_e^{(1)}$ возникают фриделевские осцилляции электронной плотности

$$\delta n_e^{(2)} \propto \frac{\cos(2k_F r)}{r^3}, \quad (4.17)$$

которые спадают только степенным образом. На больших расстояниях от примеси экспоненциальное слагаемое затухает и $\delta n_e = \delta n_e^{(2)}$. Именно это слагаемое обеспечивает, наряду с упругим взаимодействием, взаимное влияние примесей на больших расстояниях: вторая примесь чувствует изменение электронной плотности, созданное первой примесью в месте расположения второй.

В случае сложной поверхности Ферми длина волны осцилляций зависит от направления, то есть от ориентации вектора \vec{r} относительно кристаллографических осей.

4.3. Плазменные колебания

Плазменные колебания - это коллективные колебания электронной плотности в кристалле. На фоне равновесной электронной концентрации возникает и распространяется волна

$$\delta n_e(\vec{r}, t) = A e^{i\vec{k}\vec{r} - i\omega_{pl}(\vec{k})t}, \quad (4.18)$$

где A - амплитуда волны, а $\omega_{pl}(\vec{k})$ - закон дисперсии плазменных волн.

Для того, чтобы оценить характерные частоты плазменных колебаний, рассмотрим следующий мысленный опыт: поместим пластину металла внутрь плоского конденсатора (рис.11). При этом все электроны сместятся относительно ионной решетки на расстояние x . На поверхности пластины возникнут заряды, они скомпенсируют действие внешнего поля. Теперь мгновенно выключим внешнее поле (реально в эксперименте это нельзя сделать достаточно быстро). Тогда на электроны в толще металла будет действовать сила $F = eE_x$, где $E_x = \tilde{\sigma} / \epsilon_0$ ($\tilde{\sigma}$ - плотность заряда на поверхности пластины). Величина $\tilde{\sigma}$ равна

$$\tilde{\sigma} = en_e x, \quad (4.19)$$

поскольку при смещении электрона на расстояние x слой толщиной x на правой поверхности пластины оказывается вне ионной решетки, а на левой поверхности слой такой же ширины оказывается без электронов. Подставляя (4.19) в выражение для силы во втором законе Ньютона, получаем следующее уравнение

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = - \frac{e^2 n_e}{\varepsilon_0} x. \quad (4.20)$$

Решением этого уравнения являются гармонические колебания на частоте

$$\omega_{nl}^2(0) = \frac{e^2 n_e}{m \varepsilon_0}. \quad (4.21)$$

Следовательно, после отключения внешнего поля в пластине возникают плазменные колебания с $\vec{k} = 0$. Оценим порядок величины $\omega_{nl}(0)$. Для $n_e \approx 3 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$ получаем $\omega_{nl}(0) \approx 10^{16} \text{ с}^{-1}$. Конечно, отключить поле конденсатора за время, много меньшее времени затухания этих колебаний, невозможно. Поскольку $\hbar \omega_{nl} \approx 10 \text{ эВ} \gg T$, и тепловым образом плазменные колебания не возбуждаются, то экспериментально плазменные колебания создают, пропуская пучок электронов через тонкую металлическую пластину.

В области малых волновых векторов

$$\omega_{nl}(\vec{k}) = \omega_{nl}(0)(1 + ak^2), \quad (4.22)$$

где $a \approx v_F^2 / \omega_{nl}^2(0)$.

Следует отметить, что при величинах k порядка бриллюэновских плазменные колебания быстро затухают (время релаксации порядка периода колебаний).

4.4. Диэлектрическая проницаемость металла

Существует два подхода к описанию электромагнитных явлений в металлах. В первом подходе свободные электроны в металле считают свободными зарядами и учитывают в уравнениях Максвелла, задавая плотность свободных зарядов и ток проводимости. При таком описании диэлектрическая проницаемость металла, входящая в уравнение, которое связывает электрическую индукцию с напряженностью поля, обусловлена поляризуемостью ионной решетки. Ее величина того же порядка, что и в диэлектриках, но измерить ее не удастся, так как во все измеряемые величины входит сумма тока проводимости и тока смещения, а на низких частотах ток проводимости на много порядков превосходит ток смещения, не позволяя измерить последний.

При втором подходе все заряды в металле считают связанными и учитывают их вклад в уравнениях Максвелла посредством вектора поля-

ризации. В этом случае статическая однородная диэлектрическая проницаемость металла ε равна бесконечности (поле внутри металла ослабляется по сравнению с внешним полем в бесконечное число раз). Но в случае неоднородного или переменного электрического поля величина ε конечна. Удобнее рассматривать величину $\varepsilon(\vec{k}, \omega)$, которая показывает, во сколько раз ослабляется внутри металла соответствующая Фурье-компонента напряженности электрического поля (или потенциала).

Рассмотрим вначале статический случай ($\omega = 0$). Определим величину $\varepsilon(\vec{k}, 0)$ на основе выражения, полученного для потенциала заряженной примеси (4.12). Фурье-преобразование зависимости потенциала точечного заряда от координат дает выражение

$$\varphi_0(\vec{k}) = \frac{q}{\varepsilon_0 k^2}. \quad (4.23)$$

Аналогичное преобразование зависимости (4.12) приводит к выражению

$$\varphi(\vec{k}) = \frac{q}{\varepsilon_0(k^2 + \kappa_D^2)}. \quad (4.24)$$

Считая, что $\varphi(\vec{k}) = \varphi_0(\vec{k}) / \varepsilon(\vec{k}, 0)$, получаем для диэлектрической проницаемости

$$\varepsilon(\vec{k}, 0) = 1 + \kappa_D^2 / k^2. \quad (4.25)$$

Поскольку формула (4.12) получена в локальном приближении, то выражение справедливо при $k \ll \kappa_D$.

В области малых волновых векторов $\varepsilon(\vec{k}, 0)$ кардинально зависит от k , что отличает металл от диэлектрика. Говорят, что в металле существенна пространственная дисперсия (зависимость ε от k). Легко видеть, что $\varepsilon(\vec{k}, 0) \xrightarrow[k \rightarrow 0]{} \infty$.

Теперь рассмотрим случай $k = 0$, $\omega \neq 0$. При этом на электроны действует однородное переменное поле, частоты ω , направленное вдоль оси x . Напишем второй закон Ньютона для электрона

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -eE = -eE_0 e^{-i\omega t}. \quad (4.26)$$

Частное решение этого дифференциального уравнения имеет вид

$$x = \frac{eE}{m\omega^2}. \quad (4.27)$$

Но смещение электронов на величину x приводит к возникновению поляризованности

$$P = -en_e x = -\frac{e^2 n_e}{m\omega^2} E. \quad (4.28)$$

Поскольку $P = \chi \varepsilon_0 E$, где χ - диэлектрическая восприимчивость металла, а $\varepsilon = 1 + \chi$, то для ε получаем

$$\varepsilon(0, \omega) = 1 - \frac{e^2 n_e}{m\varepsilon_0 \omega^2} = 1 - \frac{\omega_{nl}^2(0)}{\omega^2}. \quad (4.29)$$

Формула (4.29) хорошо описывает диэлектрическую проницаемость металла в области частот $\omega \ll \omega_{nl}(0)$. В области высоких частот надо учитывать наличие зонной структуры металла и возможность резонансных переходов между зонами.

Таким образом, в области низких частот существенна частотная дисперсия ε (зависимость ε от ω). При $\omega \rightarrow 0$ $\varepsilon(0, \omega) \rightarrow -\infty$.

А как быть, если и k , и ω отличны от нуля. В области $v_F k \gg \omega$ (v_F - фермиевская скорость электронов) справедлива формула (4.25), а при $v_F k \ll \omega$ - формула (4.29). При $\omega \approx kv_F$ действительная часть ε обращается в ноль. Однако в этой области значений k велика мнимая часть ε и $|\varepsilon| \rightarrow \infty$ при $k \rightarrow 0$, $\omega \rightarrow 0$ при любом соотношении между k и ω .

4.5. Скин-эффект

Рассмотрим проникновение электромагнитной волны в металл. Поскольку в электромагнитной волне $\omega = kc$, то $v_F k \ll \omega$ и главную роль играет частотная зависимость электрического поля волны. Волна проникает в глубь металла на характерное расстояние δ , называемое глубиной скин-слоя. Часть ее энергии поглощается, а остальная энергия отражается. Возможны два случая: 1) значение δ намного превосходит длину свободного пробега электронов l ($\delta \gg l$), 2) обратный случай ($\delta \ll l$). Мы ограничимся рассмотрением первого случая, который называется нормальным скин-эффектом. При нормальном скин-эффекте можно применять локальное соотношение между плотностью тока и напряженностью электрического поля (закон Ома). В противоположном случае $\delta \ll l$ (аномальный скин-эффект) надо использовать нелокальные соотношения, и выкладки

становятся очень громоздкими. В случае немагнитного металла магнитная индукция \vec{B} связана с напряженностью магнитного поля \vec{H} соотношением $\vec{B} = \mu_0 \vec{H}$. Согласно уравнениям Максвелла

$$\operatorname{rot} \vec{E} = -\mu_0 \frac{\partial \vec{H}}{\partial t}, \quad \operatorname{rot} \vec{H} = \vec{j} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}. \quad (4.30)$$

Здесь мы используем первый подход к описанию электромагнитного поля в металле и описываем электроны проводимости с помощью тока. В этом случае можно пренебречь током смещения по сравнению с током проводимости, если частота падающей волны намного меньше атомных значений.

Рассмотрим безграничную плоскую поверхность металла, расположенную перпендикулярно оси x . Пусть металл занимает полупространство $x > 0$, а напряженность поля падающей нормально на поверхность металла плоской электромагнитной волны направлена по оси y и описывается формулой

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \exp(ikx - i\omega t). \quad (4.31)$$

Напряженность магнитного поля параллельна оси z и равна

$$\vec{H} = \vec{H}_0 \exp(ikx - i\omega t). \quad (4.32)$$

С учетом соотношения $\vec{j} = \sigma \vec{E}$ (где σ - электропроводность металла) формулы (4.30) принимают вид

$$\frac{\partial E}{\partial x} = -\mu_0 \frac{\partial H}{\partial t}, \quad -\frac{\partial H}{\partial x} = \sigma E. \quad (4.33)$$

Будем искать решение этих уравнений в металле в виде (4.31), (4.32). Подставляя эти выражения в (4.33), получаем систему

$$\begin{cases} ikE = i\mu_0 \omega H, \\ -ikH = \sigma E. \end{cases} \quad (4.34)$$

Из условия существования нетривиального решения получаем

$$k^2 = i\mu_0 \sigma \omega, \quad (4.35)$$

откуда

$$k = (1+i) \sqrt{\frac{\mu_0 \sigma \omega}{2}}. \quad (4.36)$$

Подставляя это значение k в (4.31), получаем

$$E = E_0 e^{-x/\delta} \exp(i \frac{x}{\delta} - i\omega t), \quad (4.37)$$

где

$$\delta = \sqrt{\frac{2}{\mu_0 \sigma \omega}} \quad (4.38)$$

и есть характерная глубина проникновения поля в металл (глубина скин-слоя).

Для $\omega = 2\pi \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$ и $\sigma \approx 10^7 \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$ величина $\delta \approx 0,1 \text{ мм}$.

Комплексный показатель преломления металла n можно найти из соотношения $n^2 = k^2 c^2 / \omega^2$, где k^2 дается формулой (4.35). С учетом того, что $c^2 = 1 / \epsilon_0 \mu_0$, находим

$$n^2 = i\sigma / \epsilon_0 \omega. \quad (4.39)$$

Коэффициент R отражения электромагнитной волны от металла равен

$$R = \left| \frac{n-1}{n+1} \right|^2 \approx 1 - 2\sqrt{2\epsilon_0 \omega / \sigma} \quad (4.40)$$

и стремится к единице при $\omega \rightarrow 0$. Соответственно стремится к нулю коэффициент β поглощения волны металлом ($\beta = 1 - R$).

4.6. Циклотронный резонанс

Пусть теперь в добавление к предшествующему рассмотрению к металлу приложено постоянное магнитное поле, направленное вдоль оси z , а его величина достаточно велика, чтобы радиус r спирали, по которой движется электрон в магнитном поле (ларморовский радиус), был бы намного меньше длины свободного пробега электрона l . Кроме того, пусть $r \gg \delta$. Тогда электрон попадает в область существования высокочастотного поля (в скин-слое) с периодом, равным периоду его вращения (рис.12).

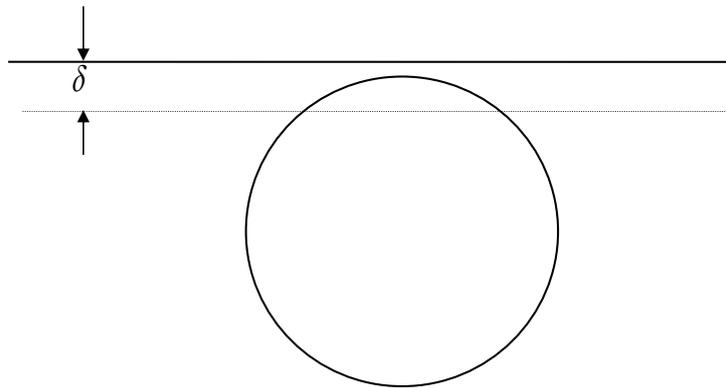


Рис.12.

За это время поле электромагнитной волны изменяется. Если частота вращения электрона в магнитном поле совпадает с частотой электромагнитной волны, то каждый раз на электрон, попадающий в скин-слой, действует одно и то же поле. Это приведет к эффективному ускорению электрона и увеличению его энергии, то есть электрон будет эффективно поглощать энергию электромагнитной волны. Это явление носит название циклотронного резонанса (резонанса Азбеля-Канера). Обычно в эксперименте изменяют величину магнитного поля при заданной частоте электромагнитной волны. В момент достижения резонанса наблюдается пик поглощения, которое измеряют путем сравнения интенсивности падающей и отраженной электромагнитных волн.

Таким образом, экспериментально можно определить период вращения электрона в магнитном поле (3.4), а, следовательно, и циклотронную массу m^* (3.6) на поверхности Ферми. Но циклотронная масса различна для разных сечений поверхности Ферми. В эксперименте наблюдается значение m^* , отвечающее экстремальным сечениям поверхности Ферми, поскольку их вклад в поглощение является определяющим.

Глава 5. Кинетические коэффициенты металла

5.1. Электро- и теплопроводность

Как уже известно из рассмотрения фононной подсистемы, в равновесном состоянии какие либо потоки (заряда или энергии, например) отсутствуют. Их возникновение обусловлено неравновесностью функции распределения квазичастиц, являющихся переносчиками заряда и энергии. Мы будем считать отличие функции распределения электронных и дырочных возбуждений $F(\vec{k})$ от своего равновесного значения $F_0(\vec{k})$ малым:

$$F(\vec{k}) = F_0(\vec{k}) + f(\vec{k}), \quad (5.1)$$

где

$$F_0(\vec{k}) = \left[\exp(\xi(\vec{k})/T) + 1 \right]^{-1}, \quad (5.2)$$

$\xi(\vec{k})$ дается формулой (2.47), а $|f(\vec{k})| \ll F_0(\vec{k})$.

В первой части курса было показано, что плотность электрического тока \vec{j} и плотность потока энергии \vec{Q} выражаются через неравновесную часть функции распределения $f(\vec{k})$ следующим образом:

$$\vec{j}_{e(h)} = 2q_{e(h)} \int_{\substack{k > k_F \\ (k < k_F)}} f_{e(h)}(\vec{k}) \vec{v}_{e(h)}(\vec{k}) \frac{d^3\vec{k}}{(2\pi)^3}, \quad (5.3)$$

$$\vec{Q}_{e(h)} = 2 \int_{\substack{k > k_F \\ (k < k_F)}} \xi(\vec{k}) f_{e(h)}(\vec{k}) \vec{v}_{e(h)}(\vec{k}) \frac{d^3\vec{k}}{(2\pi)^3}, \quad (5.4)$$

где индекс $e(h)$ соответствует электронам (дыркам), q и \vec{v} - их заряд и групповая скорость. Интегрирование ведется по $k > k_F$ для случая электронов и по $k < k_F$ для случая дырок. В (5.3) и (5.4) учтено, что каждому значению волнового вектора \vec{k} соответствует два состояния, отличающиеся проекцией спина.

Для нахождения неравновесной части функции распределения электронов (дырок) воспользуемся кинетическим уравнением Больцмана, которое рассмотрено нами в первой части курса. Оно имеет вид:

$$\frac{\partial F(\vec{r}, \vec{p}, t)}{\partial t} + \frac{\partial F(\vec{r}, \vec{p}, t)}{\partial r_j} v_j + \frac{\partial F(\vec{r}, \vec{p}, t)}{\partial p_j} \mathfrak{F}_j = I_{cm}, \quad (5.5)$$

где r_j, v_j, p_j - компоненты координаты, скорости и импульса, характеризующих частицу, \mathfrak{F}_j - компонента действующей на нее внешней силы, а I_{cm} - интеграл столкновений.

Рассмотрим вначале явление электропроводности. Пусть под действием стационарного электрического поля с напряженностью \vec{E} по проводнику течет постоянный ток. В однородном и стационарном случае, которым мы ограничимся, первые два слагаемых в левой части (5.5) равны

нулю. В третьем слагаемом можно учесть только производную от равновесной части функции распределения

$$\frac{\partial F_0(\vec{k})}{\partial p_j} = \frac{\partial F_0(\vec{k})}{\partial \xi} \frac{\partial \xi}{\partial p_j} = \frac{\partial F_0(\vec{k})}{\partial \xi} v_j(\vec{k}). \quad (5.6)$$

Представляя интеграл столкновений в τ -приближении, приходим к следующему уравнению

$$q_{e(h)} \frac{\partial F_0^{e(h)}(\vec{k})}{\partial \xi} (\vec{v}_{e(h)}(\vec{k}), \vec{E}) = -\frac{f_{e(h)}(\vec{k})}{\tau(\vec{k})}, \quad (5.7)$$

где мы учли, что $\vec{\mathfrak{S}} = q_{e(h)} \vec{E}$, и предположили, что $\tau_e(\vec{k}) = \tau_h(\vec{k})$. Находя из уравнения (5.7) неравновесную часть функции распределения

$$f_{e(h)}(\vec{k}) = q_{e(h)} \tau(\vec{k}) (\vec{v}_{e(h)}(\vec{k}), \vec{E}) \left(-\frac{\partial F_0^{e(h)}(\vec{k})}{\partial \xi} \right) \quad (5.8)$$

и подставляя ее в (5.3), получаем

$$\vec{j}_{e(h)} = 2e^2 \int_{\substack{k > k_F \\ (k < \bar{k}_F)}} \tau(\vec{k}) \vec{v}_{e(h)}(\vec{k}) (\vec{v}_{e(h)}(\vec{k}), \vec{E}) \left(-\frac{\partial F_0^{e(h)}(\vec{k})}{\partial \xi} \right) \frac{d^3 \vec{k}}{(2\pi)^3}. \quad (5.9)$$

Наличие множителя $\left(-\frac{\partial F_0^{e(h)}(\vec{k})}{\partial \xi} \right)$, отличного от нуля только при $\xi \leq T$, приводит к тому, что основной вклад в ток дают состояния, лежащие вблизи поверхности Ферми. Ограничимся исследованием изотропного случая, когда поверхность Ферми имеет вид сферы. Тогда $\tau(\vec{k})$ не зависит от направления вектора \vec{k} и может быть вынесено за знак интеграла. Величина $|\vec{v}_{e(h)}| = v_F$ и также не зависит от направления вектора \vec{k} . Направление \vec{j} в изотропном случае совпадает с направлением вектора \vec{E} . Пусть ось z нашей системы координат параллельна вектору \vec{E} , а θ - угол между вектором \vec{k} и этой осью. Поскольку групповая скорость электронов параллельна \vec{k} , а дырок - антипараллельна \vec{k} , то

$$\vec{v}_{e(h)}(\vec{k}) (\vec{v}_{e(h)}(\vec{k}), \vec{E}) = v_F^2 \vec{E} \cos^2 \theta.$$

Окончательно имеем

$$\vec{j}_{e(h)} = 2e^2 \tau v_F^2 \vec{E} \int_{\substack{k > k_F \\ (k < k_F)}} \cos^2 \theta \left(-\frac{\partial F_0^{e(h)}(\xi)}{\partial \xi} \right) \frac{d^3 \vec{k}}{(2\pi)^3}. \quad (5.10)$$

Поскольку $\left(-\frac{\partial F_0^{e(h)}(\xi)}{\partial \xi} \right)$ не зависит от направления вектора \vec{k} , то проводя усреднение $\cos^2 \theta$ по углам, получим $1/3$. Кроме того сделаем замену переменных

$$\frac{2 \cdot 4\pi k^2 dk}{(2\pi)^3} \rightarrow \nu(\varepsilon_F) d\xi, \quad (5.11)$$

где $\nu(\varepsilon_F)$ - плотность электронных состояний на поверхности Ферми. Получим

$$\vec{j}_{e(h)} = \frac{e^2 \tau v_F^2}{3} \nu(\varepsilon_F) \vec{E} \int_0^\infty \left(-\frac{\partial F_0^{e(h)}}{\partial \xi} \right) d\xi. \quad (5.12)$$

Используя выражение (5.2), находим, что интеграл в (5.12) равен $1/2$. Таким образом, электронный и дырочный вклады в плотность тока равны. Результирующая плотность тока равна сумме этих вкладов:

$$\vec{j} = \frac{e^2 \tau v_F^2 \nu(\varepsilon_F)}{3} \vec{E}. \quad (5.13)$$

Сравнивая это выражение с законом Ома в дифференциальной форме $\vec{j} = \sigma \vec{E}$, находим электропроводность металла σ :

$$\sigma = \frac{e^2 \tau v_F^2 \nu(\varepsilon_F)}{3}. \quad (5.14)$$

Единственной величиной, которая зависит от температуры, является время релаксации τ . Далее мы исследуем различные вклады в интеграл столкновений и найдем температурную зависимость электросопротивления металла.

Теперь обратимся к процессу переноса тепла. Пусть в металле существует стационарный градиент температуры, а поля, действующие на квазичастицы, отсутствуют. Тогда в левой части уравнения (5.5) отлично от нуля только второе слагаемое. В силу малости неравновесности оставим только производную от равновесной части функции распределения:

$$\frac{\partial F_0^{e(h)}}{\partial r_j} = \frac{\partial F_0^{e(h)}}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial r_j} = -\frac{\xi}{T} \frac{\partial F_0^{e(h)}}{\partial \xi} (\nabla T)_j. \quad (5.15)$$

В τ -приближении кинетическое уравнение принимает вид

$$-\frac{\xi}{T} \frac{\partial F_0^{e(h)}}{\partial \xi} (\vec{v}, \nabla T) = -\frac{f_{e(h)}(\vec{k})}{\tau(\vec{k})}. \quad (5.16)$$

Подставляя полученную из (5.16) неравновесную часть функции распределения в формулу (5.4) и ограничиваясь исследованием изотропного случая, аналогично формуле для электропроводности получаем:

$$\vec{Q}_{e(h)} = -\frac{\tau v_F^2 \nu(\varepsilon_F) \nabla T}{3T} \int_0^\infty \xi^2 \left(-\frac{\partial F_0^{e(h)}}{\partial \xi} \right) d\xi. \quad (5.17)$$

В исследуемом случае вектор \vec{Q} антипараллелен ∇T . Электронный и дырочный вклады в плотность потока энергий одинаковы. Суммарная плотность потока энергии \vec{Q} равна (в силу четности функции $\left(-\frac{\partial F_0}{\partial \xi}\right)$):

$$\vec{Q} = -\nabla T \frac{\tau v_F^2 \nu(\varepsilon_F)}{3T} \int_{-\infty}^\infty \xi^2 \left(-\frac{\partial F_0}{\partial \xi} \right) d\xi. \quad (5.18)$$

В силу соотношения (1.24) интеграл в (5.18) равен $\frac{\pi^2}{3} T^2$. Окончательно

$$\vec{Q} = -\frac{\pi^2 \tau v_F^2 \nu(\varepsilon_F) T}{9} \nabla T. \quad (5.19)$$

Сравнивая (5.19) с феноменологическим соотношением $\vec{Q} = -\kappa \nabla T$, где κ - коэффициент теплопроводности, находим коэффициент теплопроводности металла в изотропном случае:

$$\kappa = \frac{\pi^2 \tau v_F^2 \nu(\varepsilon_F) T}{9}. \quad (5.20)$$

5.2. Закон Видемана-Франца

Сравним выражения (5.14) и (5.20) для коэффициентов электропроводности и теплопроводности. Легко видеть, что их отношение является универсальной величиной, независимой от вида металла:

$$\frac{\kappa}{\sigma} = \frac{\pi^2}{3} \frac{T}{e^2}. \quad (5.21)$$

Это утверждение называется законом Видемана-Франца. Из предшествующего рассмотрения кажется, что он универсален, то есть справедлив во всех случаях. Но это не так. Он верен, если за релаксацию неравновесности функции распределения по импульсу (волновому вектору) и по энергии ответственны одни и те же процессы.

Чтобы обнаружить различия между временами релаксации по энергии и импульсу необходимо выйти за рамки τ -приближения. Качественно это различие можно понять из следующего рассмотрения. Пусть в процессе столкновения импульс квазичастицы, переносящей заряд и энергию, изменяется незначительно, то есть частица отклоняется на малый угол θ от первоначального направления. При этом ее вклад в электрический ток практически не изменяется. Но если процесс столкновения неупругий и энергия квазичастиц изменяется сильно, то такие процессы ведут к существенному изменению вклада этой квазичастицы в плотность потока энергии. На основании изложенного можно сделать вывод, что закон Видемана-Франца справедлив, если квазичастицы участвуют только (или в основном) в упругих или квазиупругих процессах столкновений. Примером таких процессов являются процессы рассеяния электронов и дырок на статических примесях.

5.3. Рассеяние на примесях

Рассмотрим упругое рассеяние электронных и дырочных возбуждений на примесях. При упругом рассеянии электрона (дырки) на примеси состояние примеси не изменяется, поэтому вследствие закона сохранения электрического заряда тип возбуждения не изменяется. То есть электрон остается электроном, а дырка - дыркой, хотя его (ее) квазиимпульс изменяется. Если бы электрон превращался бы в дырку (или наоборот), то нарушался бы закон сохранения электрического заряда.

Пусть $V(\vec{r} - \vec{R}_i)$ - потенциальная энергия взаимодействия электрона, находящегося в точке, описываемой радиус-вектором \vec{r} , с примесью, ядро которой расположено в точке с радиус-вектором \vec{R}_i (i - номер примеси). Будем учитывать взаимодействие с примесями как возмущение. Оператор возмущения W_{imp} равен

$$W_{imp}(\vec{r}) = \sum_i V(\vec{r} - \vec{R}_i), \quad (5.22)$$

где суммирование ведется по всем примесям.

Для нахождения вероятности рассеяния необходимо вычислить матричный элемент $\langle \vec{k}' | W_{imp} | \vec{k} \rangle$, где $|\vec{k}\rangle$ и $|\vec{k}'\rangle$ - блоховские функции, задаваемые формулой (2.9) и описывающие электронные состояния с волновыми векторами \vec{k} и \vec{k}' , соответственно. После подстановки выражения (2.9) в матричный элемент получаем:

$$\begin{aligned} \langle \vec{k}' | W_{imp} | \vec{k} \rangle = \sum_i \exp \left[i(\vec{k} - \vec{k}') \vec{R}_i \right] \int d^3 \vec{r} u_{\vec{k}'}^*(\vec{r}) V(\vec{r} - \vec{R}_i) \cdot \\ \cdot u_{\vec{k}}(\vec{r}) \exp \left[i(\vec{k} - \vec{k}')(\vec{r} - \vec{R}_i) \right]. \end{aligned} \quad (5.23)$$

Если предполагать, что примеси занимают эквивалентные положения в элементарной ячейке, то в силу периодичности функций $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ интеграл в правой части (5.23) не зависит от номера примеси, то есть от номера ячейки, в которой она расположена. Обозначим его $V_{\vec{k}, \vec{k}'}$. Окончательно

$$\langle \vec{k}' | W_{imp} | \vec{k} \rangle = \sum_i V_{\vec{k}, \vec{k}'} \exp \left[i(\vec{k} - \vec{k}') \vec{R}_i \right]. \quad (5.24)$$

Для того чтобы записать гамильтониан взаимодействия электронных возбуждений с примесями в терминах вторичного квантования, необходимо ввести операторы рождения и уничтожения электронов и дырок. Сначала напомним основные свойства этих операторов для ферми-частиц. Действуя на состояние $|n\rangle$, в котором находится n частиц (согласно принципу Паули $n=0,1$) оператор уничтожения ферми-частицы \hat{c} переводит его в состояние $|n-1\rangle$, а именно

$$\hat{c}|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle. \quad (5.25)$$

Оператор рождения ферми-частицы \hat{c}^+ , действуя на то же состояние, переводит его в состояние $|n+1\rangle$

$$\hat{c}^+|n\rangle = \sqrt{1-n}|n+1\rangle. \quad (5.26)$$

Два оператора рождения и два оператора уничтожения антикоммутируют:

$$\hat{c}_1^+ \hat{c}_2^+ + \hat{c}_2^+ \hat{c}_1^+ = 0, \quad \hat{c}_1 \hat{c}_2 + \hat{c}_2 \hat{c}_1 = 0. \quad (5.27)$$

Кроме того, антикоммутируют операторы \hat{c}^+ и \hat{c} , относящиеся к различным состояниям

$$\hat{c}_1 \hat{c}_2^+ + \hat{c}_2^+ \hat{c}_1 = 0. \quad (5.28)$$

Если же они соответствуют одному состоянию, то

$$\hat{c}_1 \hat{c}_1^+ + \hat{c}_1^+ \hat{c}_1 = 1. \quad (5.29)$$

Будем обозначать операторы рождения и уничтожения электронов символами \hat{c}^+ и \hat{c} , а дырок \hat{d}^+ и \hat{d} . Тогда невозмущенный гамильтониан \hat{H}_0 и гамильтониан взаимодействия с примесями $\hat{H}_{e,imp}$ принимают вид:

$$\hat{H}_0 = \sum_{\sigma} \left\{ \sum_{k > k_F} \xi(\vec{k}) \hat{c}_{\sigma}^+(\vec{k}) \hat{c}_{\sigma}(\vec{k}) + \sum_{k < k_F} \xi(\vec{k}) \hat{d}_{\sigma}^+(\vec{k}) \hat{d}_{\sigma}(\vec{k}) \right\}, \quad (5.30)$$

где σ - спиновый индекс, $\sigma = 1, 2$ соответствует проекции спина $s_z = 1/2$ и $s_z = -1/2$.

$$\begin{aligned} \hat{H}_{e,imp} = & \sum_{i,\sigma} \left\{ \sum_{k,k' > k_F} V_{\vec{k},\vec{k}'} \exp[i(\vec{k} - \vec{k}')\vec{R}_i] \hat{c}_{\sigma}^+(\vec{k}') \hat{c}_{\sigma}(\vec{k}) \right\} + \\ & + \sum_{i,\sigma} \left\{ \sum_{k,k' < k_F} V_{-\vec{k},-\vec{k}'} \exp[i(\vec{k}' - \vec{k})\vec{R}_i] \hat{d}_{\sigma}^+(\vec{k}) \hat{d}_{\sigma}(\vec{k}') \right\}. \end{aligned} \quad (5.31)$$

Здесь учтено, что волновой вектор дырки противоположен волновому вектору отсутствующего электрона и то, что рождение дырки эквивалентно исчезновению электрона в данном состоянии.

Теперь найдем вклад процессов рассеяния на примесях в интеграл столкновений I_{cm} . Для определенности рассмотрим электронные возбуждения. Пусть левая часть кинетического уравнения записана для функции распределения электрона в состоянии с волновым вектором \vec{k} и проекцией спина σ . Диаграммы прямого и обратного процессов, дающих вклад в интеграл столкновений, изображены на рис.13.

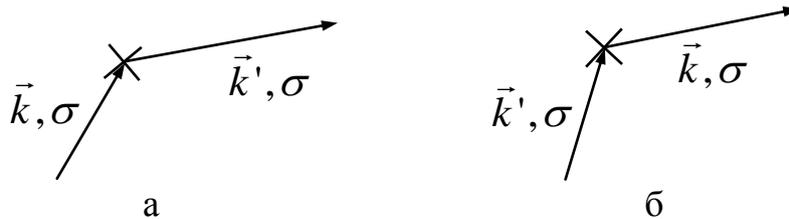


Рис.13.

Крест на рис. 13 соответствует примеси, а линия со стрелкой - электрону.

В итоге для кристалла, объем которого принят равным 1м^3 получаем:

$$I_{cm} = \frac{2\pi}{\hbar} \int \frac{d^3\vec{k}'}{(2\pi)^3} |V_{\vec{k},\vec{k}'}|^2 \delta(\xi(\vec{k}) - \xi(\vec{k}')) \cdot \left\{ -F(\vec{k})(1 - F(\vec{k}')) + F(\vec{k}')(1 - F(\vec{k})) \right\} \cdot \sum_{i,j} \exp\left[(\vec{k} - \vec{k}')(\vec{R}_i - \vec{R}_j) \right], \quad (5.32)$$

Рассмотрим двойную сумму по i и j . Если $i \neq j$, то в силу хаотичности распределения примесей по кристаллу суммирование по этим индексам даст нуль (сумма экспонент со случайными мнимыми показателями). Если же $i = j$, то соответствующее слагаемое равно единице, а суммирование по i даст концентрацию примесей n_{imp} . В результате после линеаризации I_{cm} принимает вид:

$$I_{cm} = \frac{2\pi}{\hbar} n_{imp} \int \frac{d^3\vec{k}'}{(2\pi)^3} |V_{\vec{k},\vec{k}'}|^2 \delta(\xi(\vec{k}) - \xi(\vec{k}')) \left\{ f(\vec{k}') - f(\vec{k}) \right\}. \quad (5.33)$$

В рамках τ -приближения имеем

$$\tau_{e,imp}^{-1} = \frac{n_{imp}}{\hbar} \int \frac{d^3\vec{k}'}{(2\pi)^2} |V_{\vec{k},\vec{k}'}|^2 \delta(\xi(\vec{k}) - \xi(\vec{k}')). \quad (5.34)$$

Поскольку нас интересуют состояния, расположенные вблизи поверхности Ферми ($\xi(k) \ll \varepsilon_F$), то

$$\tau_{e,imp}^{-1} = \frac{n_{imp}}{(2\pi)^2 \hbar} \int \frac{d^2\vec{k}'}{|\nabla_{\vec{k}'} \varepsilon(\vec{k}')|} |V_{\vec{k},\vec{k}'}|^2, \quad (5.35)$$

интегрирование ведется по поверхности Ферми. Однако если учесть неравновесность не только на волновом векторе \vec{k} , а и на волновом векторе \vec{k}' , то есть уточнить τ -приближение, то вместо (5.35) получаем так называемое транспортное время релаксации $\tau_{e,imp}^{tr}$:

$$(\tau_{e,imp}^{tr})^{-1} = \frac{n_{imp}}{(2\pi)^2 \hbar} \int \frac{d^2\vec{k}'}{|\nabla_{\vec{k}'} \varepsilon(\vec{k}')|} (1 - \cos \theta) |V_{\vec{k},\vec{k}'}|^2, \quad (5.36)$$

где θ - угол между векторами \vec{k} и \vec{k}' . Именно транспортное время есть время релаксации функции распределения по импульсу, и именно оно входит в выражение для электропроводности.

Теория возмущений (борновское приближение в теории рассеяния) применима, если потенциальная энергия взаимодействия электрона с примесью намного меньше его кинетической энергии $\left(k_F^3 \int V(\vec{r}) d^3\vec{r} \ll \varepsilon_F\right)$. Реально же обе величины имеют атомный масштаб энергий. Поэтому по порядку величины

$$\left(\tau_{e,imp}^{tr}\right)^{-1} \approx xE_{am} / \hbar, \quad (5.37)$$

где $x = n_{imp} V_{яч}$ - безразмерная концентрация примесей ($V_{яч}$ - объем элементарной ячейки), то есть доля элементарных ячеек, в которых присутствует примесь.

Рассеяние на примесях дает основной вклад в электро- и теплосопротивление в области самых низких температур, когда концентрация квазичастиц мала, и рассеяние на них несущественно. В этой области температур сопротивление нормального (несверхпроводящего) металла выходит на постоянное значение, называемое остаточным сопротивлением. Поскольку в этой области температур справедлив закон Видемана-Франца, то в области низких температур коэффициент теплопроводности пропорционален температуре.

5.4. Электрон-фононное взаимодействие

Расчет закона дисперсии электронов в кристаллической решетке проводился в предположении, что ионы неподвижны и расположены в своих положениях равновесия. Однако в реальном кристалле ионная решетка находится в непрерывном колебательном движении, поэтому потенциал, который действует на электрон, отличается от идеального периодического потенциала. Учтем это отличие по теории возмущений, которая применима в данном случае, поскольку смещение ионов из положений равновесия малы по сравнению с межатомным расстоянием (часть 1 пособия, параграф 9.4).

Рассмотрим потенциальную энергию взаимодействия электронов с ионной решеткой $W_{e,i}$. Она зависит от координат электрона \vec{r} и совокупности $\left\{\vec{R}_{\vec{l},s}\right\}$ координат ядер всех ионов, ее образующих. Напомним, что \vec{l} - номер элементарной ячейки кристалла, а s - номер атома в элементарной ячейке. Мы, по-прежнему, будем исходить из адиабатического приближе-

ния и предполагать, что электроны успевают подстроиться под мгновенную конфигурацию ядер. Величину $\vec{R}_{\bar{l},s}$ можно представить в виде

$$\vec{R}_{\bar{l},s} = \vec{R}_{\bar{l},s}^{(0)} + \vec{u}_{\bar{l},s},$$

где $\vec{R}_{\bar{l},s}^{(0)}$ - задает положение равновесия соответствующего иона, а $\vec{u}_{\bar{l},s}$ - смещение иона из положения равновесия. Разложим $W_{e,i}$ в ряд по $u_{\bar{l},s}^j$ (j нумерует проекции вектора на оси координат) с точностью до линейных по $u_{\bar{l},s}^j$ слагаемых:

$$\begin{aligned} W_{e,i}(\vec{r}, \{\vec{R}_{\bar{l},s}\}) &= W_{e,i}(\vec{r}, \{\vec{R}_{\bar{l},s}^{(0)}\}) + \\ &+ \sum_{j, \bar{l}, s} \left. \frac{\partial W_{e,i}}{\partial R_{\bar{l},s}^j} \right|_{\{\vec{R}_{\bar{l},s}\} = \{\vec{R}_{\bar{l},s}^{(0)}\}} \cdot u_{\bar{l},s}^j. \end{aligned} \quad (5.38)$$

Первое слагаемое в правой части уравнения (5.38) представляет собой идеально периодический потенциал, который был учтен при расчете зонной структуры кристалла. Вместе с оператором кинетической энергии он составил гамильтониан невозмущенной системы \hat{H}_0 . Оператором возмущения является второе слагаемое в правой части уравнения (5.38), которое называют гамильтонианом электрон-фононного взаимодействия.

Рассчитаем матричный элемент $\langle \vec{k}' | \hat{H}_{e,ph} | \vec{k} \rangle$:

$$\begin{aligned} \langle \vec{k}' | \hat{H}_{e,ph} | \vec{k} \rangle &= \sum_{\bar{l}, s, j} \int e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\vec{r}} u_{\vec{k}'}^*(\vec{r}) \left. \frac{\partial W_{e,i}(\vec{r}, \{\vec{R}_{\bar{l},s}\})}{\partial R_{\bar{l},s}^j} \right|_{\vec{R}_{\bar{l},s} = \vec{R}_{\bar{l},s}^{(0)}} \cdot \\ &\cdot \hat{u}_{\bar{l},s}^j u_{\vec{k}}(\vec{r}) d^3\vec{r} \end{aligned} \quad (5.39)$$

Используем выражение (8.26) из первой части курса, выражающее $u_{\bar{l},s}^j$ через операторы рождения и уничтожения фононов $\hat{a}_p^+(\vec{q})$ и $\hat{a}_p(\vec{q})$, где p - номер ветви:

$$\hat{u}_{l,s}^j = \sum_p \sum_{\vec{q}} \left\{ \frac{\hbar}{2NM_s \omega_p(q)} \right\}^{1/2} e_s^j(p, \vec{q}) \exp(i\vec{q}\vec{l}) \cdot [\hat{a}_p(\vec{q}) + \hat{a}_p^+(-\vec{q})], \quad (5.40)$$

где N - число ячеек в кристалле, M_s - масса иона сорта s , $\omega_p(\vec{q})$ - закон дисперсии фононов p -ой ветви, $\vec{e}_s(p, \vec{q})$ - вектор поляризации атома сорта s на данной моде колебаний. Кроме того, сделаем замену переменных $\vec{r} \rightarrow \vec{r} + \vec{l}$ в каждом слагаемом суммы по \vec{l} . Получаем

$$\begin{aligned} \langle \vec{k}' | \hat{H}_{e,ph} | \vec{k} \rangle &= \sum_{\vec{l}} \sum_{s,j} \sum_{p,\vec{q}} \left\{ \frac{\hbar}{2NM_s \omega_p(\vec{q})} \right\}^{1/2} \exp(i(\vec{q} + \vec{k} - \vec{k}')\vec{l}) \cdot \\ &\cdot e_s^j(p, \vec{q}) [\hat{a}_p(\vec{q}) + \hat{a}_p^+(-\vec{q})] \cdot \\ &\cdot \int e^{i(\vec{k}-\vec{k}')(\vec{r}-\vec{l})} u_{\vec{k}'}^*(\vec{r}) \frac{\partial W_{e,i}(\vec{r}, \{\vec{R}_{l,s}\})}{\partial R_{l,s}^j} \Big|_{\vec{R}_{l,s}=\vec{R}_{l,s}^{(0)}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) d^3\vec{r}. \end{aligned} \quad (5.41)$$

В силу трансляционной инвариантности кристалла интеграл в правой части уравнения (5.41) не зависит от вектора трансляции \vec{l} , обозначим его $I(\vec{k}, \vec{k}', j, \vec{l}, s)$.

Сумма по \vec{l} отлична от нуля, если $\vec{k}' - \vec{q} - \vec{k} = \vec{g}$, где \vec{g} - вектор обратной решетки. В этом случае она равна N . Таким образом, матричный элемент отличен от нуля только тогда, когда выполняется закон сохранения квазиимпульса, то есть сумма квазиимпульсов возникающих частиц отличается от таковой для исчезающих на вектор обратной решетки. В итоге

$$\begin{aligned} \langle \vec{k}' | \hat{H}_{e,ph} | \vec{k} \rangle &= - \sum_{p,\vec{g}} \sum_{s,j} \left\{ \frac{\hbar N}{2M_s \omega_p(\vec{k}' - \vec{k} - \vec{g})} \right\}^{1/2} \cdot \\ &\cdot I(\vec{k}, \vec{k}', j, \vec{l}, s) e_s^j(p, \vec{k}' - \vec{k} - \vec{g}) [\hat{a}_p(\vec{k}' - \vec{k} - \vec{g}) + \hat{a}_p^+(\vec{k} + \vec{g} - \vec{k}')] \equiv \\ &\equiv \sum_{p,\vec{g}} \Gamma(\vec{k}, \vec{k}', p, \vec{g}) [\hat{a}_p(\vec{k}' - \vec{k} - \vec{g}) + \hat{a}_p^+(\vec{k} + \vec{g} - \vec{k}')] \equiv \end{aligned} \quad (5.42)$$

Прежде, чем записать $\hat{H}_{e,ph}$ в представлении вторичного квантования, обсудим, какие процессы возможны с участием электронных возбуждений и фононов. Поскольку фононы - незаряженные частицы, то могут происходить процессы поглощения и испускания фононов электронами или дырками, причем электрон при этом остается электронами, а дырка - дыркой. Кроме того, возможны процессы превращения фонона в электрон-дырочную пару и обратный процесс рекомбинации электрона и дырки с испусканием фонона. Схемы этих процессов изображены на рис.14. Сплошные линии с индексами $e(h)$ соответствуют электронам (дыркам), в штрих-пунктирные линии - фононам.

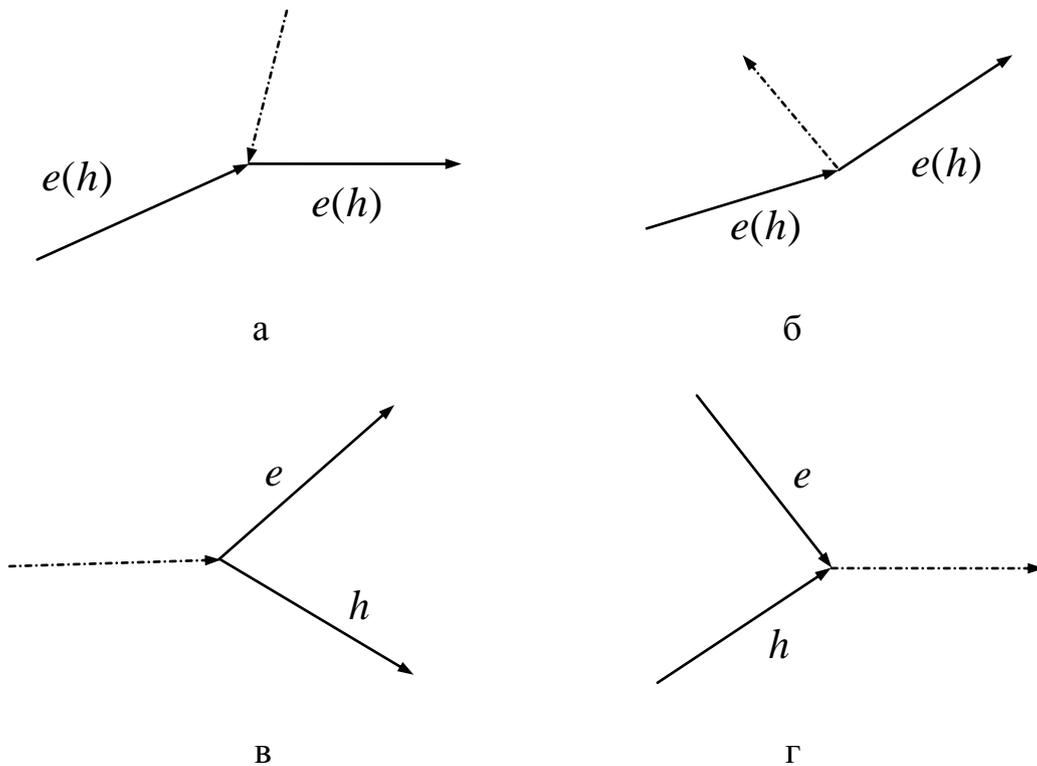


Рис.14.

Теперь приведем выражение для $\hat{H}_{e,ph}$:

$$\hat{H}_{e,ph} = \sum_{\sigma, p, \vec{g}} \left\{ \sum_{k, k' > k_F} \Gamma(\vec{k}, \vec{k}', p, \vec{g}) \hat{c}_{\sigma}^{+}(\vec{k}') \hat{c}_{\sigma}(\vec{k}) \cdot \right. \\ \left. \left[\hat{a}_p(\vec{k}' - \vec{k} - \vec{g}) + \hat{a}_p^{+}(\vec{k} + \vec{g} - \vec{k}') \right] + \sum_{k, k' < k_F} \Gamma(\vec{k}, \vec{k}', p, \vec{g}) \cdot \right.$$

$$\begin{aligned}
& \hat{d}_{\sigma}^{+}(-\vec{k})\hat{d}_{\sigma}(-\vec{k}')\left[\hat{a}_p(\vec{k}'-\vec{k}-\vec{g})+\hat{a}_p^{+}(\vec{k}+\vec{g}-\vec{k}')\right]+ \\
& + \sum_{\substack{k>k_F \\ k'<k_F}} \Gamma(\vec{k},\vec{k}',p,\vec{g})\hat{c}_{\sigma}(\vec{k})\hat{d}_{-\sigma}^{+}(-\vec{k}')\hat{a}^{+}(\vec{k}+\vec{g}-\vec{k}') \\
& + \sum_{\substack{k<k_F \\ k'>k_F}} \Gamma(\vec{k},\vec{k}',p,\vec{g})\hat{c}_{\sigma}^{+}(\vec{k}')\hat{d}_{-\sigma}^{+}(-\vec{k})\hat{a}(\vec{k}'-\vec{k}-\vec{g})\}, \quad (5.43)
\end{aligned}$$

Мы учли, что спин и волновой вектор дырки противоположны таковым у отсутствующего электрона, а при испускании и поглощении фонона спин электрона не изменяется.

Процессы одновременного рождения (или исчезновения) «из ничего» (или в «никуда») и фонона, и электрон-дырочной пары нефизичны, так как нарушают закон сохранения энергии. Поэтому соответствующие этим процессам слагаемые в (5.47) опущены.

Легко показать, что

$$\Gamma(\vec{k},\vec{k}',p,\vec{g})=\Gamma^{*}(\vec{k}',\vec{k},p,-\vec{g}).$$

Запишем теперь интеграл столкновений, предполагая, что левая часть кинетического уравнения записана для функции распределения электронов с волновым вектором \vec{k} .

$$\begin{aligned}
I_{cm} &= \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{p,\vec{g}} \left\{ \int_{k'>k_F} \frac{d^3\vec{k}'}{(2\pi)^3} \left| \Gamma(\vec{k},\vec{k}',p,\vec{g}) \right|^2 \cdot \right. \\
& \quad \cdot \delta\left[\xi(\vec{k}')-\xi(\vec{k})-\hbar\omega_p(\vec{k}'-\vec{k}-\vec{g})\right] \cdot \\
& \quad \cdot [-F_e(\vec{k})(1-F_e(\vec{k}'))n_p(\vec{k}'-\vec{k}-\vec{g})+ \\
& \quad + F_e(\vec{k}') (1-F_e(\vec{k})) (1+n_p(\vec{k}'-\vec{k}-\vec{g}))] + \\
& \quad + \int_{k'>k_F} \frac{d^3\vec{k}'}{(2\pi)^3} \left| \Gamma(\vec{k},\vec{k}',p,\vec{g}) \right|^2 \delta\left[\xi(\vec{k})-\xi(\vec{k}')-\hbar\omega_p(\vec{k}+\vec{g}-\vec{k}')\right] \cdot \\
& \quad \cdot [F_e(\vec{k}') (1-F_e(\vec{k})) n_p(\vec{k}+\vec{g}-\vec{k}') - \\
& \quad - F_e(\vec{k}) (1-F_e(\vec{k}')) (1+n_p(\vec{k}+\vec{g}-\vec{k}'))] +
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \int_{k' < k_F} \frac{d^3 \vec{k}'}{(2\pi)^3} \left| \Gamma(\vec{k}, \vec{k}', p, \vec{g}) \right|^2 \delta \left[\xi(\vec{k}) + \xi(-\vec{k}') - \hbar \omega_p(\vec{k} + \vec{g} - \vec{k}') \right] \cdot \\
& \quad \cdot \{ -F_e(\vec{k}) F_h(-\vec{k}') (1 + n_p(\vec{k} + \vec{g} - \vec{k}')) + \\
& \quad + (1 - F_e(\vec{k})) (1 - F_h(-\vec{k}')) n_p(\vec{k} + \vec{g} - \vec{k}') \}. \tag{5.44}
\end{aligned}$$

Предоставляем читателю самостоятельную линейаризацию этого интеграла столкновений с целью последующего перехода к τ -приближению.

5.5. Вклад фононов в электросопротивление. Высокие температуры

Рассмотрим сначала область температур $T \gg \theta_D$, где θ_D - температура Дебая. В этом диапазоне температур возбуждены все фононные моды и характерный волновой вектор фононов порядка бриллюэновского. Поэтому процессы переброса в фононной подсистеме происходят достаточно часто. Релаксация функции распределения электронных возбуждений по импульсу происходит путем передачи его фононам. Поскольку величина характерного волнового вектора фононов порядка k_F , то в результате испускания или поглощения фонона направление волнового вектора электрона изменяется существенно ($\theta \approx \pi$). В то же время характерная энергия электрона T изменяется на относительно малую величину $\hbar \omega_p(q) \approx \theta_D \ll T$. Поэтому процессы испускания и поглощения фононов можно считать квазиупругими. В этой области температур справедлив закон Видемана-Франца. Процессы «аннигиляции» электрона и дырки с характерными энергиями порядка T невозможны, поскольку $\hbar \omega_p \ll T$. Поскольку $\theta \approx \pi$, то транспортное время одного порядка со временем, получаемым в τ -приближении. Поэтому для простоты ограничимся последним. В τ -приближении

$$I_{cm} = - \frac{f_e(\vec{k})}{\tau_{e,ph}(\vec{k})},$$

где

$$\begin{aligned}
\tau_{e,ph}^{-1}(\vec{k}) & \cong \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{p, \vec{g}} \int_{k' > k_F} \frac{d^3 \vec{k}'}{(2\pi)^3} \left| \Gamma(\vec{k}, \vec{k}', p, \vec{g}) \right|^2 \cdot \\
& \quad \cdot \{ \delta \left[(\xi(\vec{k}') - \xi(\vec{k}) - \hbar \omega_p(\vec{k}' - \vec{k} - \vec{g})) \right] \cdot \\
& \quad \cdot \{ \langle n_p(\vec{k}' - \vec{k} - \vec{g}) \rangle + F_e^{(0)}(\vec{k}') \} +
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& +\delta\left[(\xi(\vec{k}')-\xi(\vec{k})+\hbar\omega_p(\vec{k}'-\vec{k}-\vec{g})\right]\cdot[1-F_e^{(0)}(\vec{k}')+ \\
& +\langle n_p(\vec{k}+\vec{g}-\vec{k}')\rangle], \tag{5.45}
\end{aligned}$$

где $\langle n_p(\vec{q})\rangle$ - равновесная функция распределения фононов. В области температур $T \gg \hbar\omega_p(\vec{q})$

$$\langle n_p(\vec{q})\rangle \approx T/\hbar\omega_p(\vec{q}) \gg 1. \tag{5.46}$$

Поэтому можно пренебречь остальными слагаемыми в круглых скобках в (5.45) по сравнению с $\langle n_p(\vec{q})\rangle$. Тогда $\tau_{e,ph}^{-1} \propto T$. Точно также зависит от T и фононный вклад в удельное сопротивление металла ρ .

Оценим величину $\tau_{e,ph}^{-1}$. Поскольку $\hat{H}_{e,ph}$ представляет собой первый член разложения по u/d , где u - смещение иона из положения равновесия, а d - межатомное расстояние, то матричный элемент электрон-фононного взаимодействия порядка $E_{am}\sqrt{m_e/M}$, где m_e - масса электрона, а M - масса иона. По порядку величины получаем:

$$\tau_{e,ph}^{-1} \approx \frac{1}{\hbar} E_{am} \sqrt{\frac{m_e}{M}} \frac{T}{\hbar\omega_p} \approx \frac{T}{\hbar}. \tag{5.47}$$

Поскольку вклады различных процессов в интеграл столкновений аддитивны, то складываются и обратные времена релаксации, обусловленные этими процессами, давая в результате полное обратное время релаксации (правило Матиссена). По той же причине складываются и вклады различных процессов столкновений в электросопротивление, то есть результирующее сопротивление металла есть сумма примесного (остаточного) сопротивления, фононного вклада и вклада, обусловленного электрон-электронным взаимодействием. В области высоких температур в случае не очень загрязненных металлов основным вкладом является фононный, и сопротивление пропорционально температуре.

Согласно закону Видемана-Франца коэффициент теплопроводности металлов в этой области температур не зависит от температуры.

5.6. Вклад фононов в электросопротивление. Низкие температуры

В области низких температур ($T \ll \theta_D$) возбуждены только длинноволновые акустические колебания с величиной волнового вектора

$q < q_T = \frac{T}{\hbar s}$, где s - скорость звука. Поэтому трехфононные процессы переброса происходят достаточно редко. В первой части пособия показано, что характерное значение времени пробега между процессами переброса $\tau_{ph}^U \approx \exp(\gamma\theta_D/T)$, где $\gamma \approx 1$.

В этих условиях температурные зависимости сопротивления металлов с открытой и закрытой поверхностью Ферми отличаются кардинальным образом.

Для металлов с закрытой поверхностью Ферми передача импульса кристаллу от электронной подсистемы происходит благодаря фононам с энергией порядка θ_D . Вероятность встретить электрон с энергией, достаточной для возникновения процесса переброса, при испускании или поглощении теплового фонона с $q \approx q_T$ содержит малый параметр $\exp(-E_0/T)$, где E_0 - разность энергий электрона на границе зоны Бриллюэна и на поверхности Ферми. По порядку величины $E_0 \approx E_{am}$. Вероятность встретить фонон с величиной волнового вектора порядка q_D содержит малость $\exp(-\gamma\theta_D/T)$. Но $\theta_D \approx \sqrt{\frac{m_e}{M}} E_{am}$. Таким образом, процессы переброса с участием фононов, имеющих энергию порядка θ_D , более вероятны, чем с участием энергичных электронов. Время $\tau_{e,ph}^U$, входящее в формулу (5.14) для электропроводности, пропорционально $\exp(\gamma\theta_D/T)$. Следовательно, при $T \ll \theta_D$ вклад фононов в электросопротивление металлов с закрытой поверхностью Ферми имеет вид $\rho_{ph} \propto \exp(-\gamma\theta_D/T)$.

В металлах с открытой поверхностью Ферми реализуется другая ситуация. Предположим, что по этой поверхности возможно уйти сколь угодно далеко из исходной точки в \vec{k} - пространстве в направлении приложенного электрического поля. Тогда процессы переброса будут происходить при пересечении изображающей точкой границы зоны Бриллюэна.

Поскольку характерный волновой вектор фонона $q_T \ll k_F$, то при испускании или поглощении фонона изображающая точка электрона смещается случайным образом по поверхности Ферми на расстояние порядка q_T . Энергия электронов (дырок) ξ изменяется при этом на величину порядка 100%, так как энергии тепловых фононов также порядка T . Следовательно, процессы испускания (поглощения) фононов являются в этом диапазоне температур существенно неупругими, и закон Видемана-Франца не выполняется.

Оценим характерное время процесса переброса, как время диффузии электронного возбуждения по поверхности Ферми от выбранной грани зоны Бриллюэна до противоположной. Поскольку за характерное время $\tau_{e,ph}^N$ между нормальными процессами испускания (поглощения) фонона происходит смещение изображающей точки на расстояние q_T , то коэффициент диффузии D_k в k -пространстве можно оценить как

$$D_k = \frac{q_T^2}{\tau_{e,ph}^N}. \quad (5.48)$$

Время диффузии возбуждения на расстояние q_D можно найти, используя соотношение $\langle r^2 \rangle = 6Dt$, где $\langle r^2 \rangle$ - средний квадрат расстояния, пройденного частицей за время t , а D - коэффициент диффузии:

$$q_D^2 \approx D_k \tau_{e,ph}^U,$$

откуда

$$\tau_{e,ph}^U \approx \tau_{e,ph}^N \left(\frac{q_D}{q_T} \right)^2 \approx \tau_{e,ph}^N \left(\frac{\theta_D}{T} \right)^2. \quad (5.49)$$

Оценим величину $\tau_{e,ph}^N$, используя выражение (5.45). В исследуемой ситуации $\vec{g} = 0$. Ограничимся изотропным случаем и направим ось z в направлении вектора \vec{k} . Тогда, переходя от переменной \vec{k}' к переменной $\vec{q} = \vec{k}' - \vec{k}$, получим

$$\begin{aligned} \left(\tau_{e,ph}^N \right)^{-1} &= \frac{2\pi}{\hbar} \sum_p \int \frac{d^3 \vec{q}}{(2\pi)^3} \left| \Gamma(\vec{k}, \vec{k} + \vec{q}, p, 0) \right|^2 \cdot \\ &\cdot \left\{ \delta \left[\hbar q v_F \cos \theta - \hbar s_p q \right] \left(\langle n_p(\vec{q}) \rangle + F_e^{(0)}(\vec{k} + \vec{q}) \right) + \right. \\ &\left. + \delta \left[\hbar q v_F \cos \theta + \hbar s_p q \right] \left((1 - F_e^{(0)}(\vec{k} + \vec{q})) + \langle n_p(\vec{q}) \rangle \right) \right\}, \end{aligned} \quad (5.50)$$

где θ - угол между вектором \vec{q} и осью z .

Поскольку $v_F \gg s$, то аргумент δ -функции обращается в ноль при θ , близких к $\pi/2$.

Перейдем в сферическую систему координат (q, θ, ϕ) и выполним интегрирование по полярному углу ϕ . Вводя переменную $x = \cos \theta$, приходим к выражению

$$\begin{aligned}
(\tau_{e,ph}^N)^{-1} &= \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_p \int_{-1}^1 dx \int_0^\infty q^2 dq \left| \Gamma(\vec{k}, \vec{k} + \vec{q}, p, 0) \right|^2 \cdot \\
&\cdot \{ \delta [\hbar q v_F x - \hbar s_p q] (\langle n_p(\vec{q}) \rangle + F_e^{(0)}(\vec{k} + \vec{q})) + \\
&+ \delta [\hbar q v_F x + \hbar s_p q] ((1 - F_e^{(0)}(\vec{k} + \vec{q})) + \langle n_p(\vec{q}) \rangle) \}. \quad (5.51)
\end{aligned}$$

Интегрирование по переменной x приводит к снятию δ -функции. После этого остается интегрирование по модулю q . Поскольку мы рассматриваем релаксацию возбуждений с характерной энергией $\xi(\vec{k}) \approx T$, то они могут испускать фононы с энергией $\hbar\omega_p(\vec{q}) \leq T$, а поглощаются те фононы, которые существуют при данной температуре, то есть тепловые фононы с энергией $\hbar\omega_p(\vec{q}) \leq T$. Поэтому интегрирование по q ограничено сверху величиной q_T .

Рассмотрим зависимость матричного элемента $\Gamma(\vec{k}, \vec{k} + \vec{q}, p, 0)$ от q . Покажем, что интеграл в правой части выражения (5.41) линейно зависит от q . Это можно легко понять, если вспомнить, что акустическое колебание с $q=0$ соответствует параллельному сдвигу кристалла, то есть смещения всех ионов одинаковы. Их одновременное смещение относительно электрона эквивалентно его смещению относительно ионной решетки в противоположном направлении. Поэтому величина

$$I(\vec{k}, \vec{k}', j, \vec{l}, s) = F^j, \quad (5.52)$$

где F^j - компонента силы, действующей на электрон со стороны ионной решетки при смещении, равном нулю. Поскольку несмещенное положение соответствует минимуму энергии электрона, то $F^j = 0$

При малых q подынтегральное выражение можно разложить в ряд по q и первое неисчезающее слагаемое линейно по q . Но $\Gamma(\vec{k}, \vec{k} + \vec{q}, p, 0)$ содержит также и сомножитель $\omega_p^{-1/2}(\vec{q})$, который для акустических ветвей пропорционален $q^{-1/2}$. Итого

$$\Gamma(\vec{k}, \vec{k} + \vec{q}, p, 0) \propto q^{1/2}. \quad (5.53)$$

Поэтому

$$(\tau_{e,ph}^N)^{-1} \propto q_T^3 \propto T^3, \quad (5.54)$$

так как для $q \approx q_T$ $\langle n_p(\vec{q}) \rangle \approx 1$. Коэффициент при T^3 можно оценить из условия, что при $T \approx \theta_D$ выражение для $(\tau_{e,ph}^N)^{-1}$ должно переходить в формулу (5.47). Окончательно

$$(\tau_{e,ph}^N)^{-1} \approx \frac{T^3}{\hbar \theta_D^2}. \quad (5.55)$$

Подставляя (5.55) в формулу (5.49), находим

$$(\tau_{e,ph}^U)^{-1} \approx \frac{T^5}{\hbar \theta_D^4}. \quad (5.56)$$

Следовательно, фононный вклад в сопротивление металлов с открытой поверхностью Ферми при $T \ll \theta_D$ ведет себя как

$$\rho \propto T^5. \quad (5.57)$$

Эта зависимость называется законом Блоха.

На самом деле, переход от зависимости $\rho \propto T$ к зависимости $\rho \propto T^5$ происходит в районе $T \approx \theta_D / 10$. Качественно вид зависимости $\rho(T)$ представлен на рис.15.

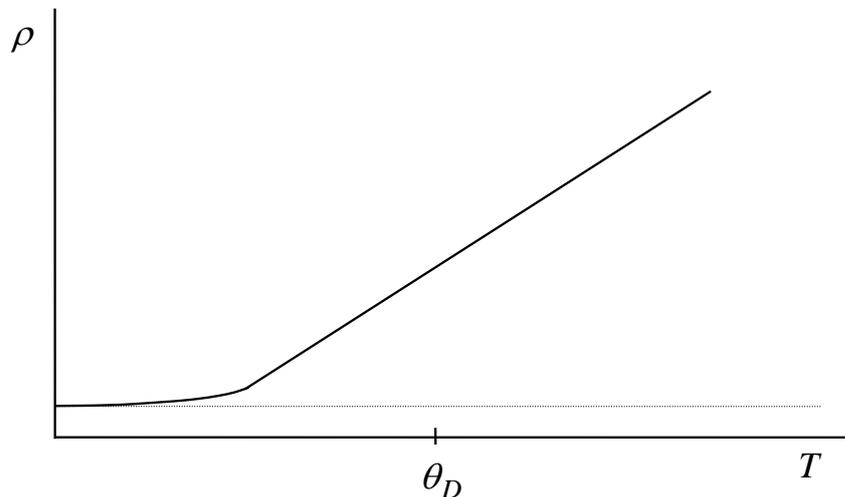


Рис.15. Температурная зависимость сопротивления металлов с открытой поверхностью Ферми.

Температурную зависимость коэффициента теплопроводности в области температур $T \ll \theta_D$ найти существенно проще. Если $\tau_{e,ph} \ll \tau_{e,imp}$, то теплосоппротивление обусловлено именно взаимодействием с фононами. Поскольку мы исследуем процесс теплопроводности при условии

$\vec{j} = 0$, то поток электронов отсутствует, а время, входящее в выражение (5.20), представляет собой характерное время, за которое электронное возбуждение теряет свою энергию, то есть время $\tau_{e,ph}^N$. Таким образом, при $T \ll \theta_D$ величина

$$\kappa \propto T^{-2}. \quad (5.58)$$

Эта зависимость справедлива вплоть до температуры T_0 , при которой $\tau_{e,imp}(T_0) = \tau_{e,ph}^N(T_0)$. В области более низких температур преобладают упругие процессы рассеяния на примесях и $\kappa \propto T$. Качественный вид зависимости $\kappa(T)$ приведен на рис.16.

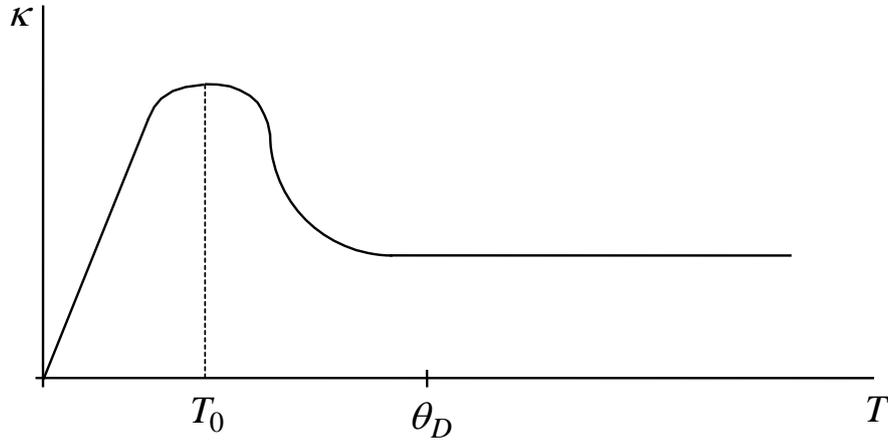


Рис.16. Температурная зависимость коэффициента теплопроводности металла.

5.7. Электрон-электронное рассеяние

Исследуем теперь вклад в электро- и теплосоппротивление, обусловленный рассеянием электронных возбуждений друг на друге, используя метод теории возмущений. Заряженные частицы взаимодействуют друг с другом, в результате чего изменяются их импульсы. Пусть волновой вектор первого электрона меняется с \vec{k}_1 на \vec{k}_3 , а второго - с \vec{k}_2 на \vec{k}_4 . Матричный элемент такого взаимодействия имеет вид:

$$\begin{aligned} & \langle \vec{k}_3, \vec{k}_4 | \hat{V}_K | \vec{k}_1, \vec{k}_2 \rangle = \\ & = \int \psi_{\vec{k}_4}^*(\vec{r}_2) \psi_{\vec{k}_3}^*(\vec{r}_1) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} \psi_{\vec{k}_2}(\vec{r}_2) \psi_{\vec{k}_1}(\vec{r}_1) d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2, \end{aligned} \quad (5.59)$$

где \vec{r}_1 и \vec{r}_2 - координаты электронов, $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ - их блоховские волновые функции, отвечающие невозмущенному гамильтониану. Используя представление блоховской функции в виде (2.9), получаем

$$\begin{aligned} & \langle \vec{k}_3, \vec{k}_4 | \hat{V}_K | \vec{k}_1, \vec{k}_2 \rangle = \\ & = \int u_{\vec{k}_4}^*(\vec{r}_2) u_{\vec{k}_3}^*(\vec{r}_1) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} u_{\vec{k}_2}(\vec{r}_2) u_{\vec{k}_1}(\vec{r}_1) \cdot \\ & \cdot \exp\left[i(\vec{k}_2 - \vec{k}_4)\vec{r}_2 + i(\vec{k}_1 - \vec{k}_3)\vec{r}_1 \right] d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2. \end{aligned} \quad (5.60)$$

Переходя от переменной \vec{r}_2 к переменной $\vec{\rho} = \vec{r}_2 - \vec{r}_1$ и используя периодичность функций $u_{\vec{k}}$, находим

$$\begin{aligned} & \langle \vec{k}_3, \vec{k}_4 | \hat{V}_K | \vec{k}_1, \vec{k}_2 \rangle = \int u_{\vec{k}_4}^*(\vec{r}_1 + \vec{\rho}) u_{\vec{k}_3}^*(\vec{r}_1) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \rho} \cdot \\ & \cdot u_{\vec{k}_2}(\vec{r}_1 + \vec{\rho}) u_{\vec{k}_1}(\vec{r}_1) \exp\left[i(\vec{k}_2 - \vec{k}_4)\vec{\rho} \right] \cdot \\ & \cdot \exp\left[i(\vec{k}_1 + \vec{k}_2 - \vec{k}_3 - \vec{k}_4)\vec{r}_1 \right] d^3\vec{r}_1 d^3\vec{\rho} = \\ & = \sum_{\vec{l}} \exp\left[i(\vec{k}_1 + \vec{k}_2 - \vec{k}_3 - \vec{k}_4)\vec{l} \right] \int_{\text{эл.яч.}} d^3\vec{r}_1 \int d^3\vec{\rho} \cdot \\ & \cdot u_{\vec{k}_4}^*(\vec{r}_1 + \vec{\rho}) u_{\vec{k}_3}^*(\vec{r}_1) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \rho} u_{\vec{k}_2}(\vec{r}_1 + \vec{\rho}) u_{\vec{k}_1}(\vec{r}_1) \cdot \\ & \cdot \exp\left[i(\vec{k}_2 - \vec{k}_4)\vec{\rho} \right] \exp\left[i(\vec{k}_1 + \vec{k}_2 - \vec{k}_3 - \vec{k}_4)\vec{r}_1 \right], \end{aligned} \quad (5.61)$$

суммирование по \vec{l} ведется по всем элементарным ячейкам, интеграл по $d^3\vec{\rho}$ берется по всему пространству, а интеграл по \vec{r}_1 - по элементарной ячейке. Сумма по \vec{l} отлична от нуля и равна числу элементарных ячеек N , если выполнено условие

$$\vec{k}_3 + \vec{k}_4 - \vec{k}_1 - \vec{k}_2 = \vec{g}, \quad (5.62)$$

где \vec{g} - вектор обратной решетки.

Таким образом, в процессе рассеяния, обусловленном кулоновским взаимодействием частиц, сохраняется их квазиимпульс. Поэтому незави-

симыми переменными, характеризующими матричный элемент, являются величины $\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3, \vec{g}$:

$$\begin{aligned} & \langle \vec{k}_3, \vec{k}_4 | \hat{V}_K | \vec{k}_1, \vec{k}_2 \rangle \equiv \\ & \equiv V_{e-e}(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3, \vec{g}) = N \int d^3\vec{r} \int d^3\vec{\rho} u_{\vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \vec{g} - \vec{k}_3}^*(\vec{r} + \vec{\rho}) \cdot \\ & \quad \text{эл.яч.} \\ & \quad u_{\vec{k}_3}^*(\vec{r}) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\rho} u_{\vec{k}_2}(\vec{r} + \vec{\rho}) u_{\vec{k}_1}(\vec{\rho}) \exp[(\vec{k}_3 - \vec{k}_1 - \vec{g})\vec{\rho}] \exp[-i\vec{g}\vec{r}]. \quad (5.63) \end{aligned}$$

В случае, когда $\vec{q} = \vec{k}_3 - \vec{k}_1 - \vec{g}$ стремится к нулю, величина матричного элемента стремится к бесконечности (смотри формулу (4.23)). Такая же расходимость возникает и в интегралах (5.23) и (5.41), если считать, что взаимодействие электрона с примесью или ионом является неэкранированным кулоновским взаимодействием. Однако, как мы знаем из главы 4, кулоновское взаимодействие двух заряженных частиц в металле ослабляется в $\epsilon(\vec{k}, 0)$ раз вследствие эффектов экранирования ($\epsilon(\vec{k}, 0)$ - диэлектрическая проницаемость), и эти расходимости исчезают.

На рис.17 изображены возможные процессы, обусловленные кулоновским взаимодействием. Пунктир показывает наличие кулоновского взаимодействия между частицами. На рис.17 опущены диаграммы нефизических процессов одновременного рождения из «ничего» (исчезновения в «никуда») двух электронно-дырочных пар.

Предоставляем читателю самому выписать все четырнадцать слагаемых в гамильтониане $\hat{H}_{e,e}$, записанном во вторично-квантованном виде, которые обусловлены изображенными на рис.17 процессами. Слагаемых больше, чем изображенных процессов, так как, например, процессу, изображенному на рис.17г, соответствует четыре слагаемых, отличающихся тем, какому из четырех электронных состояний соответствует дырка.

Исследуем температурную зависимость вклада одного из процессов в интеграл столкновений, а именно, процесса, изображенного на рис.17а. При этом будем полагать, что левая часть кинетического уравнения записана для электрона с волновым вектором \vec{k} . Тогда

$$\begin{aligned} I_{cm} = & \frac{4\pi}{\hbar} \sum_{\vec{g}} \int_{k_2, k_3 > k_F} \frac{d^3\vec{k}_2}{(2\pi)^3} \frac{d^3\vec{k}_3}{(2\pi)^3} |V_{e-e}(\vec{k}, \vec{k}_2, \vec{k}_3, \vec{g})|^2 \cdot \\ & \cdot \delta\left[\xi(\vec{k}) + \xi(\vec{k}_2) - \xi(\vec{k}_3) - \xi(\vec{k} + \vec{k}_2 + \vec{g} - \vec{k}_3)\right]. \end{aligned}$$

образим указанные пояски вблизи каждой поверхности Ферми. Отложим \vec{k}_3 из начала вектора \vec{q} . Его конец должен попасть в поясок вокруг левой поверхности. Но конец вектора $-\vec{k}_4 = -\vec{q} + \vec{k}_3$ также должен попасть внутрь пояска, окружающего правую поверхность Ферми (напомним, что $\vec{k}_3 + \vec{k}_4 = \vec{q}$). Это возможно, если конец вектора \vec{k}_3 попадает в область пересечения поясков. Она имеет вид тора с площадью поперечного сечения порядка $(\Delta k)^2$ и радиусом порядка k_F . Отношение объема этой области к объему зоны Бриллюэна имеет порядок $(T/E_{am})^2$.

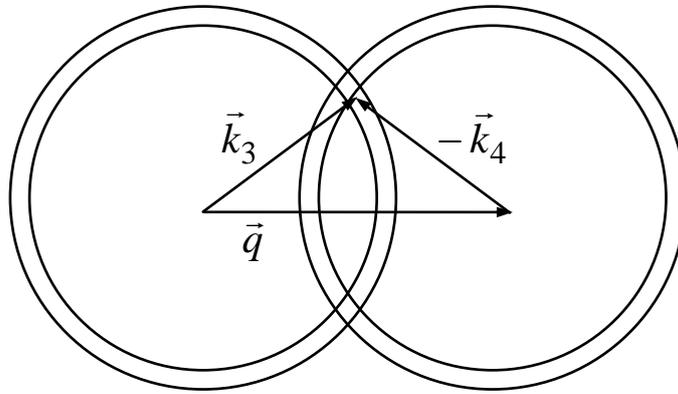


Рис.18.

На основании полученной оценки можно найти характерное время релаксации $\tau_{e,e}$, обусловленное взаимодействием электронных возбуждений. Поскольку матричный элемент электрон-электронного взаимодействия порядка E_{am} , то

$$\tau_{e,e}^{-1} \approx \frac{E_{am}}{\hbar} \cdot \left(\frac{T}{E_{am}} \right)^2 \approx \frac{T^2}{\hbar E_{am}}. \quad (5.65)$$

Легко видеть, что в области температур $T \gg \theta_D$ величина $\tau_{e,e}^{-1}$ имеет по сравнению с $\tau_{e,ph}^{-1}$ дополнительную малость T/E_{am} . Поэтому в области высоких температур основной вклад в сопротивление металлов вносит электрон-фононное взаимодействие.

При $T \ll \theta_D$ электрон-электронный вклад в сопротивление может оказаться больше фононного, так как убывает с понижением температуры не так быстро, как фононный. В металлах с открытой поверхностью Фер-

ми это произойдет ниже температуры $T^* \approx \theta_D \sqrt[3]{\frac{\theta_D}{E_{am}}}$. Однако в этой области температур заметным является вклад примесей. Поэтому наблюдать зависимость $\rho \propto T^2$ удастся только в достаточно чистых образцах.

Вклад рассмотренных процессов в теплосопrotивление наблюдать значительно труднее, так как для этого должно выполняться неравенство $T < \theta_D^2 / E_{am}$.

5.8. Термоэлектрические явления

До сих пор мы рассматривали явления электро- и теплопроводности раздельно. Исследуем теперь случай, когда в системе существует одновременно и электрический ток, и поток тепла. Поскольку поток частиц несет с собой и энергию, и заряд, то общие соотношения, связывающие \vec{j} и \vec{Q} с ∇T и \vec{E} , имеют вид.

$$\vec{j} = \sigma \vec{E} + \beta \nabla T, \quad (5.66)$$

$$\vec{Q} = \gamma \vec{E} + \zeta \nabla T, \quad (5.67)$$

где $\sigma, \beta, \gamma, \zeta$ - постоянные коэффициенты (σ - электропроводность металла). В силу симметрии кинетических коэффициентов $\gamma = -\beta T$. Найдем \vec{E} из выражения (5.66) и подставим его в формулу (5.67). Получим

$$\vec{Q} = \Pi \vec{j} - \kappa \nabla T, \quad (5.68)$$

где $\Pi = \gamma / \sigma$ - коэффициент Пельтье, а $\kappa = \gamma \beta / \sigma - \zeta$ - коэффициент теплопроводности.

Рассмотрим два термоэлектрических явления:

1. Термоэлектродвижущая сила (эффект Зеебека).

Пусть цепь состоит из металлов двух сортов (a и b) и спаи между металлами находятся при температурах T_1 и T_2 , соответственно. Разомкнем цепь, сделав в ней разрез в металле a (рис.19).

Пусть температура разреза равна T_0 . Поскольку ток в цепи отсутствует, но имеется градиент температуры, то согласно выражению (5.66) в металлах возникает электрическое поле напряженностью

$$\vec{E} = -\frac{\beta}{\sigma} \nabla T. \quad (5.69)$$

Поскольку кинетические коэффициенты металлов различны, то на разрезе возникает разность потенциалов.

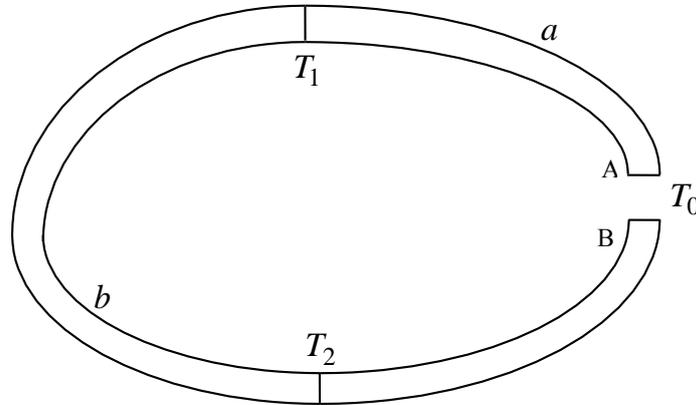


Рис.19

Найдем ее величину, проинтегрировав напряженность электрического поля вдоль контура, образованного металлами, от точки A до точки B :

$$\begin{aligned} \varphi_A - \varphi_B &= \int_A^B \vec{E} d\vec{l} = -\frac{\beta_a}{\sigma_a} \int_{T_0}^{T_1} dT - \frac{\beta_b}{\sigma_b} \int_{T_1}^{T_2} dT - \frac{\beta_a}{\sigma_a} \int_{T_2}^{T_0} dT = \\ &= \left(\frac{\beta_a}{\sigma_a} - \frac{\beta_b}{\sigma_b} \right) (T_2 - T_1). \end{aligned} \quad (5.70)$$

Разность потенциалов на краях разреза представляет собой термоэлектродвижущую силу рассмотренного термоэлемента (термопары). Измеряя ее можно определить температуру T_2 при заданной величине T_1 и известных значениях коэффициентов β и σ .

2. Эффект Пельтье

Рассмотрим теперь замкнутую цепь, состоящую из двух металлов. Пусть $\nabla T = 0$, а по цепи идет ток I . Тогда по направлению к спаю по металлу a течет поток энергии $\Pi_a I$. А от спаю по металлу b течет поток энергии $\Pi_b I$. Поскольку $\Pi_a \neq \Pi_b$, то разность этих потоков должна поглощаться либо выделяться в спае. Если не подводить и не отводить тепло от спаев, то один из них начинает нагреваться, а другой охлаждаться, и возникает градиент температуры. При этом больший из потоков энергии уменьшается, а меньший – увеличивается. Рост разности температур спаев

прекращается, когда потоки сравниваются по величине. Этот эффект называется эффектом Пельтье, он используется в холодильниках, в первую очередь, в небольших и передвижных.

Глава 6. Полупроводники

6.1. Общие представления

В параграфе 2.3 данного пособия было введено понятие полупроводника. К полупроводникам относят вещества, в которых в равновесии при температуре $T=0$ заполненные электронные состояния отделены от незаполненных запрещенной зоной с шириной, меньшей 3эВ. При большей ширине запрещенной зоны вещество относят к диэлектрикам, хотя иногда и называют широкозонным полупроводником. Последняя заполненная электронная зона называется валентной, а первая незаполненная зона – зоной проводимости. Ширина запрещенной зоны E_g – это разница энергий электронных состояний, отвечающих минимуму энергии в зоне проводимости и максимуму энергии в валентной зоне, соответственно.

Если эти состояния отвечают одному и тому же значению волнового вектора (рис.20а) то щель (запрещенная область энергий) называется прямой (d), а если разным значениям (рис.20б), то непрямой (i).

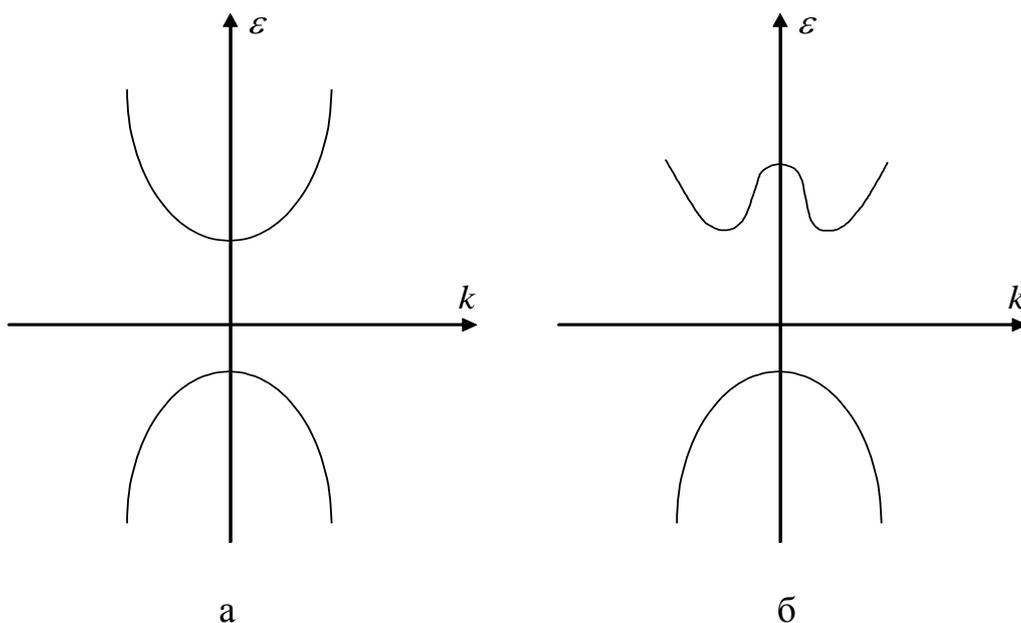


Рис.20.

Ниже приведена таблица, характеризующая тип щели для наиболее часто встречающихся полупроводников.

Таблица 1

Полупроводник	E_g (эВ)		Тип щели
	при $T=0 K$	при $T=300 K$	
Si	1,17	1,14	i
Ge	0,74	0,67	i
InSb	0,23	0,18	d
GaAs	1,52	1,43	d
PbTe	0,19	0,30	d
Алмаз	5,4		i

6.2. Концентрация собственных носителей заряда

При $T=0$ в равновесии носители заряда (далее НЗ) в идеальном полупроводнике отсутствуют, и его электропроводность равна нулю. При $T \neq 0$ некоторое количество электронов возбуждается тепловым образом из валентной зоны в зону проводимости. При переходе одного электрона возникает пара квазичастиц: электрон в зоне проводимости и дырка в валентной зоне, которые являются НЗ и называются собственными НЗ. Найдем их концентрацию в равновесном состоянии.

Как будет показано ниже, электронные возбуждения сосредоточены в полосе энергий шириной порядка T вблизи дна зоны проводимости, а дырочные возбуждения в такой же полосе вблизи потолка валентной зоны. Поскольку, как правило, T намного меньше ширины электронной зоны, можно разложить закон дисперсии для зоны проводимости $\varepsilon_c(\vec{k})$ в ряд вблизи значения \vec{k}^* , соответствующего минимуму энергии, и представить его в виде квадратичной формы по переменным $\left(\vec{k} - \vec{k}^*\right)_x, \left(\vec{k} - \vec{k}^*\right)_y, \left(\vec{k} - \vec{k}^*\right)_z$, которую можно привести к диагональному виду. В дальнейшем, для простоты, мы рассмотрим изотропный случай, когда разложение имеет вид

$$\varepsilon_c(\vec{k}) = \varepsilon_c(\vec{k}^*) + \frac{\hbar^2 \left(\vec{k} - \vec{k}^*\right)^2}{2m_e^*}, \quad (6.1)$$

где m_e^* - эффективная масса электронных возбуждений. В общем виде второе слагаемое в (6.1) будет иметь вид

$$\frac{\hbar^2}{2} \left[\left(m_e^* \right)^{-1} \right]_{ij} \left(k_i - k_i^* \right) \left(k_j - k_j^* \right), \quad (6.2)$$

где $\left[\left(m_e^* \right)^{-1} \right]_{ij}$ - тензор обратных эффективных масс.

Будем отсчитывать энергию электрона от потока валентной зоны. Тогда дну зоны проводимости $\varepsilon_c(\vec{k}^*)$ отвечает энергия E_g . Аналогично случаю свободных электронов в модели желе (формула (1.6)) плотность электронных состояний вблизи дна зоны проводимости имеет следующий вид для $\varepsilon > E_g$:

$$\nu_e(\varepsilon) = \frac{(2m_e^*)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3} \sqrt{\varepsilon - E_g}. \quad (6.3)$$

Найдем концентрацию электронных возбуждений при температуре T . Аналогично формуле (1.13)

$$n_e = \int_{E_g}^{\infty} \nu_e(\varepsilon) F_0(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (6.4)$$

где $F_0(\varepsilon)$ - функция распределения Ферми-Дирака (1.12). Значение $\varepsilon = \mu$ соответствует положению уровня Ферми в полупроводнике. В случае $E_g \gg T$, как мы убедимся в дальнейшем, можно пренебречь единицей в (1.12) и считать, что

$$F_0(\varepsilon) = \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon}{T}\right). \quad (6.5)$$

Подставляя (6.5) и (6.3) в формулу (6.4) и проводя замену переменной $z = \frac{\varepsilon - E_g}{T}$, получаем

$$n_e = \frac{4}{\pi^2} \left(\frac{m_e^* T}{2\hbar^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\mu - E_g}{T} \right) \int_0^\infty \exp(-z) z^{1/2} dz. \quad (6.6)$$

Получившийся интеграл представляет собой гамма-функцию от аргумента $3/2$ и равен $\sqrt{\pi}/2$. В итоге имеем

$$n_e = 2 \left(\frac{m_e^* T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\mu - E_g}{T} \right). \quad (6.7)$$

Совершенно аналогично находится концентрация дырок, закон дисперсии которых вблизи потолка валентной зоны мы также будем предполагать изотропным. Единственное отличие состоит в том, что вероятность существования дырки (отсутствия электрона) в состоянии с энергией ε равна в равновесии $1 - F_0(\varepsilon)$.

В результате получаем

$$n_h = 2 \left(\frac{m_h^* T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\mu}{T} \right), \quad (6.8)$$

где m_h^* - эффективная масса дырок.

Перемножая (6.7) и (6.8), получим выражение, справедливое в равновесном состоянии и для легированного полупроводника:

$$n_e n_h = 4 \left(\frac{T}{2\pi\hbar^2} \right)^3 \left(m_e^* m_h^* \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_g}{T} \right). \quad (6.9)$$

При комнатной температуре $n_e n_h = 3,6 \cdot 10^{39} \text{ м}^{-6}$ и $4,6 \cdot 10^{31} \text{ м}^{-6}$ в германии и в кремнии, соответственно.

Для собственных НЗ справедливо условие электронейтральности

$$n_e = n_h. \quad (6.10)$$

Нельзя создать отдельно электрон или дырку. При тепловом возбуждении рождается электрон-дырочная пара. Но при выводе (6.9) мы не пользовались условием (6.10). Теперь, воспользовавшись им, находим,

$$n_e = n_h = 2 \left(\frac{T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \left(m_e^* m_h^* \right)^{3/4} \exp \left(- \frac{E_g}{2T} \right). \quad (6.11)$$

Приравнявая (6.8) и (6.11) и логарифмируя получившееся уравнение, находим значение химпотенциала

$$\mu = \frac{E_g}{2} + \frac{3}{4} T \ln \frac{m_h^*}{m_e^*}. \quad (6.12)$$

Таким образом, при $T=0$ уровень Ферми в собственном полупроводнике (в полупроводнике с преобладанием собственных НЗ) расположен посередине запрещенной зоны. С ростом температуры он сдвигается к той зоне, в которой эффективная масса носителей меньше.

6.3. Примесные носители заряда

Пусть теперь в полупроводник введен донор, то есть примесь замещения, обладающая большой валентностью: например, в четырехвалентный германий или кремний – пятивалентная примесь мышьяка. Четыре электрона из пяти, присутствующих на внешней незаполненной оболочке атома примеси, образуют ковалентные связи с ближайшими атомами матрицы. Оставшийся пятый электрон в основном состоянии локализован на примеси и не является носителем заряда. Однако оторвать его от примеси и сделать делокализованным, то есть описываемым блоховской волновой функцией, значительно проще, чем разрушить ковалентную связь и высвободить электрон из нее.

На языке энергетической диаграммы (рис.21а) это означает, что энергетический уровень электрона на примеси лежит в запрещенной зоне, и разность энергий между дном зоны проводимости и этим уровнем с энергией ε_d меньше (а иногда и существенно меньше), чем ширина запрещенной зоны. При возбуждении электрона с примесного уровня в зону проводимости возникает НЗ - электрон, а донор из нейтрального становится положительно заряженным. Такой НЗ называется примесным.

Если же мы введем в кристалл акцептор, то есть примесь замещения с меньшей валентностью, например, трехвалентный индий в кристалл германия или кремния, то возникнут только три ковалентные связи с бли-

жайшими атомами матрицы. Для образования четвертой ковалентной связи не хватает электрона. Поэтому примесь готова принять электрон, отобрав его у атома матрицы.

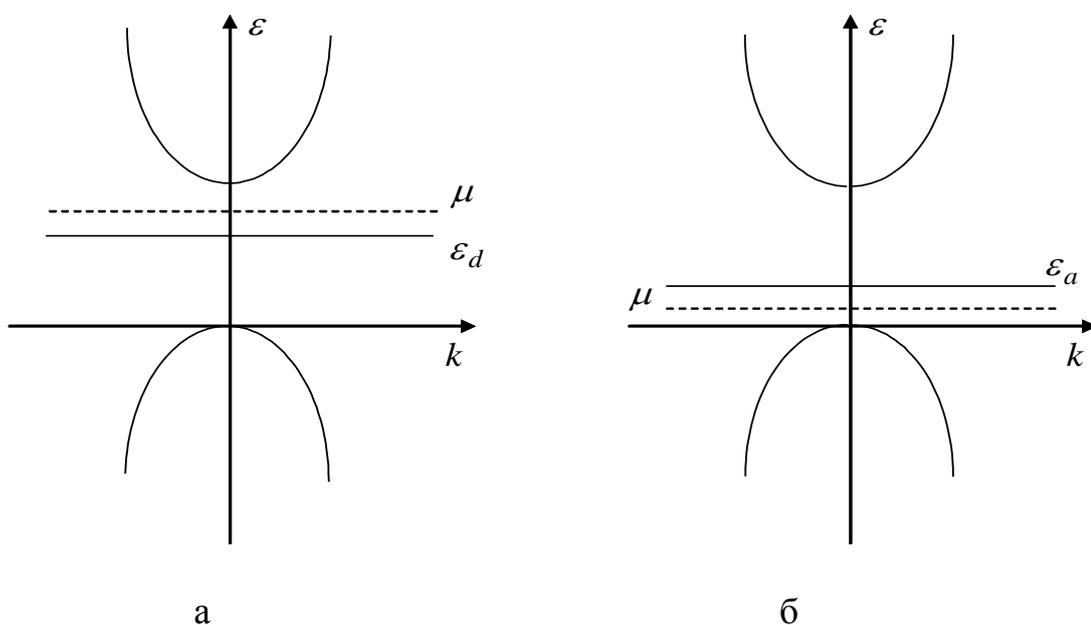


Рис.21.

На энергетической диаграмме (рис.21б) это можно изобразить следующим образом: незаполненный уровень акцептора с энергией ϵ_a расположен внутри запрещенной зоны, и возбудить электрон из валентной зоны на этот уровень значительно проще, чем в зону проводимости. При таком процессе в валентной зоне возникает НЗ - дырка, а акцептор становится отрицательно заряженным.

Таким образом, в полупроводнике, который содержит доноры или акцепторы, имеются и собственные, и примесные НЗ. Поскольку для создания примесного НЗ требуется меньшая энергия, в области низких температур преобладают примесные носители (примесный полупроводник). С ростом температуры могут начать преобладать собственные НЗ. Полупроводник из примесного может стать собственным. Характерная температура перехода зависит от концентрации доноров (акцепторов), положения примесного уровня и ширины запрещенной зоны. Она может оказаться больше комнатной (и даже температуры плавления полупроводника). Нас интересует, какой тип носителей преобладает в рабочем диапазоне температур. Если преобладают примесные НЗ электронного типа, то полупроводник называют полупроводником n -типа, а если примесные носители дырочного типа - то полупроводником p -типа.

Условие электронейтральности в присутствии доноров и (или) акцепторов имеет следующий вид:

$$n_e - n_h = N_d^{uOH} - N_a^{uOH}, \quad (6.13)$$

где N_d^{uOH} и N_a^{uOH} - концентрации ионизованных (заряженных) доноров и акцепторов, соответственно.

Найдем концентрацию НЗ в полупроводнике n -типа. Поскольку $n_e \gg n_h$, можно положить в (6.13) $n_h = 0$. Тогда условие электронейтральности примет вид

$$n_e = N_d^{uOH}. \quad (6.14)$$

Вероятность того, что донор окажется ионизованным в равновесном состоянии, то есть вероятность того, что донорный уровень не заселен, равна $1 - F_0(\varepsilon_d)$. Пусть концентрация доноров равна N_d . Тогда концентрация ионизованных доноров

$$N_d^{uOH} = N_d(1 - F_0(\varepsilon_d)). \quad (6.15)$$

Подставив (6.7) и (6.15) в условия электронейтральности (6.14), получаем

$$N_d \left[1 + \exp \frac{\mu - \varepsilon_d}{T} \right]^{-1} = 2 \left(\frac{m_e^* T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \exp \left(\frac{\mu - E_g}{T} \right). \quad (6.16)$$

Полагая, что $\mu - \varepsilon_d \gg T$, и пренебрегая единицей в левой части (6.16), путем логарифмирования находим из (6.16) значение химического потенциала

$$\mu = \frac{\varepsilon_d + E_g}{2} - \frac{T}{2} \ln \frac{N_e}{N_d}, \quad (6.17)$$

где введено обозначение

$$N_e = 2 \left(\frac{m_e^* T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}. \quad (6.18)$$

При $T=0$ уровень Ферми расположен посередине между донорным уровнем и дном зоны проводимости (рис.21а), а с ростом температуры он

сдвигается вниз к середине запрещенной зоны. Подставляя значение μ в (6.7), находим концентрацию примесных носителей в полупроводнике n -типа

$$n_e = (N_d N_e)^{1/2} \exp\left(\frac{\varepsilon_d - E_g}{2T}\right). \quad (6.19)$$

В случае полупроводника p -типа концентрация ионизованных акцепторов в равновесии равна

$$N_a^{uOH} = N_a F_0(\varepsilon_a), \quad (6.20)$$

где N_a - концентрация акцепторов. Условие электронейтральности имеет вид

$$N_a^{uOH} = n_h, \quad (6.21)$$

откуда

$$\mu = \frac{\varepsilon_a}{2} + \frac{T}{2} \ln \frac{N_h}{N_a}, \quad (6.22)$$

где

$$N_h = 2 \left(\frac{m_h^* T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}. \quad (6.23)$$

Таким образом, при $T=0$ уровень Ферми расположен посередине между акцепторным уровнем и потолком валентной зоны (рис.21б), а с ростом температуры он сдвигается вверх к середине запрещенной зоны.

Концентрация примесных НЗ в полупроводнике p -типа равна

$$n_h = (N_h N_a)^{1/2} \exp\left(-\frac{\varepsilon_a}{2T}\right). \quad (6.24)$$

Рассмотрим качественно еще несколько вариантов. Что будет, если донорный уровень расположен выше дна зоны проводимости? В этом случае уже при $T=0$ доноры ионизируются, а электроны переходят в зону проводимости, образуя частично заполненную зону с соответствующей поверхностью Ферми. Такой полупроводник называется вырожденным полупроводником n -типа. Аналогичная ситуация возникает в полупроводнике p -типа, когда акцепторный уровень расположен ниже потолка валентной зоны. Тогда часть электронов, обладающих при $T=0$ наибольшей энер-

гией, переходит на акцепторный уровень, валентная зона оказывается частично заполненной, и в ней возникает дырочная поверхность Ферми.

Если же ввести в полупроводник и доноры, и акцепторы, причем $\varepsilon_d > \varepsilon_a$, то уже при $T=0$ электронам с доноров выгодно перейти на акцепторы. При этом они понижают свою энергию. Если $N_d > N_a$, то окажутся ионизованными все акцепторы и часть доноров ($N_d^{uOH} = N_a^{uOH} = N_a$). В противном случае ($N_d < N_a$) ионизованы все доноры и часть акцепторов: $N_d^{uOH} = N_a^{uOH} = N_d$. В результате в полупроводнике возникает большое число заряженных примесей - ионизованных доноров и акцепторов. Такой процесс называется компенсацией, а полупроводник - компенсированным. В области компенсации концентрация носителей ниже, чем в n и p пространственных областях.

6.4. Подвижность носителей

Электропроводность вещества пропорциональна числу НЗ, поэтому наблюдаемая в эксперименте температурная зависимость электропроводности полупроводника обусловлена, в основном, экспоненциальной зависимостью числа НЗ, рассмотренной в предшествующем разделе.

Для описания процесса перемещения отдельного НЗ в электрическом поле вводят характеристику, называемую подвижностью. Она определяется как коэффициент пропорциональности между величиной скорости направленного движения НЗ $|\langle \vec{v} \rangle|$ и величиной напряженности электрического поля \vec{E} (в изотропном случае направление скорости параллельно или антипараллельно направлению поля в зависимости от знака носителя):

$$|\langle \vec{v} \rangle| = \gamma E. \quad (6.25)$$

Используя соотношение $\vec{j} = nq\langle \vec{v} \rangle$, где \vec{j} - плотность электрического тока, n - концентрация носителей, а q - заряд носителя, получаем соотношение между электропроводностью и подвижностью:

$$\sigma = n|q|\gamma. \quad (6.26)$$

В случае наличия нескольких сортов НЗ их вклады в электропроводность складываются.

По порядку величины подвижность НЗ можно оценить как

$$\gamma = |q|\tau / m^*, \quad (6.27)$$

где m^* - эффективная масса носителя а τ - время его свободного пробега (время релаксации по импульсу).

Так как в полупроводнике число НЗ невелико то столкновения между ними маловероятны (в отличие от металлов). Поэтому основную роль в процессах релаксации НЗ играет их взаимодействие с примесями (область низких температур) или с фононами (область высоких температур). Оба этих вклада в сопротивление аддитивны как и в случае металлов.

Поскольку взаимодействие электронных возбуждений с фононами и примесями было подробно изучено в §5.3-5.6, то мы рассмотрим только отличия от полученных выражений, возникающие в рассматриваемом случае.

6.5. Рассеяние носителей заряда на фононах

В случае невырожденного полупроводника кинетическая энергия равновесных НЗ составляет величину порядка T . Согласно формуле (6.1) характерное значение

$$\left| \vec{k} - \vec{k}^* \right| \sim \sqrt{m^* T} / \hbar \sim k_B \sqrt{\frac{T}{E_{am}}} \ll k_B$$

(где k_B - волновой вектор на границе зоны Бриллюэна, а E_{am} - энергия атомного масштаба) для всех значений T , при которых кристалл еще существует. Характерный волновой вектор фононов при $T \gg \theta_D$ порядка k_B , а при $T \ll \theta_D$, когда в равновесии невымерзшими остаются только акустические фононы, характерный тепловой фонон имеет волновой вектор $k_T \sim k_B \frac{T}{\theta_D}$.

Оценим температуру T^* , при которой характерные волновые вектора фононов и НЗ сравниваются

$$k_B \sqrt{\frac{T^*}{E_{am}}} \sim k_B \frac{T^*}{\theta_D},$$

откуда

$$T^* \sim \frac{\theta_D^2}{E_{am}} \sim 1K. \quad (6.28)$$

Таким образом, при $T \gg T^*$ характерный волновой вектор фонона превосходит таковой у НЗ.

Рассмотрим ситуацию, когда в зоне Бриллюэна имеется несколько (6 - в кремнии и 8 - в германии) эквивалентных минимумов зоны проводимости - так называемых долин. В этом случае при $T \geq \theta_D$ возможны процессы поглощения или испускания фонона НЗ, при которых последний переходит от одной долины в другую - междолинные переходы. При таких переходах процессы переброса происходят так же часто, как и нормальные процессы, и выражение для обратного времени рассеяния электрона на фононе $\tau_{e,ph}^{-1}$ дается формулой (5.49), где интегрирование по \vec{k}' нужно проводить по всей зоне Бриллюэна. Поскольку энергия НЗ, отсчитанная от дна зоны проводимости порядка T и намного превосходит энергию фонона ($\hbar\omega_p(\vec{k}) \sim \theta_D$), то можно пренебречь энергией фонона в аргументе δ -функции в этом выражении. Тогда наличие множителя $\delta[\xi(\vec{k}') - \xi(\vec{k})]$ приведет к тому, что интегрирование по \vec{k}' будет происходить по изоэнергетической поверхности с энергией $\xi(\vec{k})$.

В случае металла эта поверхность была близка к поверхности Ферми, и интегрирование по ней давало плотность состояний $\nu(\varepsilon_F)$. В нашем случае это интегрирование дает значение $\nu(\xi(\vec{k}))$.

Остальные величины, входящие в выражение (5.49), не претерпят существенного изменения. Поэтому можно использовать для оценки величины $\tau_{e,ph}^{-1}$ выражение (5.51), помножив его на отношение $\nu(\xi(\vec{k}))/\nu(\varepsilon_F)$. Поскольку характерная энергия НЗ порядка T , а $\nu(\varepsilon) \propto \sqrt{\varepsilon}$ (смотри формулу (1.6)), то

$$\tau_{e,ph}^{-1} \sim \frac{T}{\hbar} \sqrt{\frac{T}{\varepsilon_F}} \sim \frac{T^{3/2}}{\hbar E_{am}^{1/2}}. \quad (6.29)$$

Следовательно, при $T \gg \theta_D$, когда рассеяние на фононах играет определяющую роль, подвижность НЗ

$$\gamma \propto T^{-3/2}. \quad (6.30)$$

При низкой температуре ($T \ll \theta_D$) междолинные процессы “вымерзают”, поскольку вероятность найти фонон с волновым вектором \vec{k} , со-

единяющим “долины” в зоне Бриллюэна, величина которого порядка k_B , экспоненциально мала. Это ведет к экспоненциальному росту времени свободного пробега НЗ между двумя процессами переброса $\tau_{e, ph}^U$, и основную роль в процессах рассеяния НЗ начинает играть примесное рассеяние.

6.6. Рассеяние носителей заряда на заряженных дефектах

Поскольку мы рассматриваем невырожденный полупроводник, рассеяние НЗ на заряженном точечном дефекте можно описать в рамках классической теории рассеяния. Согласно этой теории, обратная транспортная длина свободного пробега НЗ $l_{e, imp}^{-1}$ равна

$$l_{e, imp}^{-1} = 2\pi n_{imp} \int_0^\pi (1 - \cos \theta) \frac{d\sigma(\theta)}{do} \sin \theta d\theta, \quad (6.31)$$

где n_{imp} - концентрация заряженных дефектов, θ -угол рассеяния, то есть угол между направлениями движения частицы до и после взаимодействия с дефектом (на очень большом расстоянии от дефекта). Дифференциальное сечение рассеяния $d\sigma(\theta)$ есть отношение числа частиц, рассеянных в единицу времени в телесный угол do к числу частиц, проходящих в единицу времени через единицу площади поперечного сечения падающего пучка (рис.22).

Потенциал взаимодействия НЗ с дефектом, заряд которого равен Ze , имеет вид (сравни с (4.12))

$$U(r) = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon r} e^{-\kappa_D r}, \quad (6.32)$$

где ϵ - диэлектрическая проницаемость кристаллической решетки полупроводника, а κ_D - обратный радиус экранирования Дебая, обусловленный наличием НЗ.

Для нахождения величины $\frac{d\sigma}{do}$ необходимо решить задачу о движении частицы с заданной вдали от дефекта кинетической энергией и с заданным прицельным расстоянием ρ (рис.22) в центральном поле дефекта.

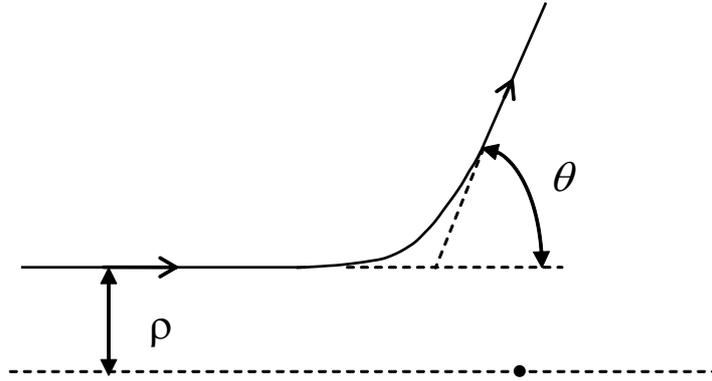


Рис.22.

Приведем ответ, а за подробностями отсылаем читателя к курсу механики¹:

$$\frac{d\sigma}{d\theta} = \left(\frac{m^* Z e^2}{2\pi\epsilon_0 \epsilon \hbar^2} \right)^2 (q^2 + \kappa_D^2)^{-2}, \quad (6.33)$$

где $q = 2k_0 \sin \theta/2$, а \vec{k}_0 - волновой вектор падающей частицы. При $\kappa_D = 0$ (отсутствие экранирования НЗ) из (6.33) получаем известную формулу Резерфорда.

Поскольку $\tau_{tr} = l_{tr}/v$, где v - скорость частицы, то после замены переменных из (6.31) получаем для электрона с энергией ξ (отсчитанной от дна зоны проводимости)

$$\frac{1}{\tau_{e,imp}^{tr}(\xi)} = \pi v n_{imp} \left(\frac{m^* Z e^2}{2\pi\epsilon_0 \epsilon \hbar^2 k_0^2} \right)^2 \int_0^1 \frac{z^3 dz}{(z^2 + \kappa_D^2 / 4k_0^2)^2}, \quad (6.34)$$

где $z = \sin(\theta/2)$. Легко видеть, что при $\kappa_D = 0$ интеграл расходится на нижнем пределе, что связано с дальнодействием неэкранированного кулоновского взаимодействия, то есть заряженные примеси в отсутствие экранирования приводили бы к очень сильному рассеянию (даже при низкой их концентрации).

Считая что $\kappa_D \ll k_0$, получаем в главном по параметру k_0/κ_D приближении²:

¹ Л.Д. Ландау и Е.М. Лифшиц. Теоретическая физика. Том 1. Механика. – М.

² Точное взятие интеграла предоставляем читателю в качестве упражнения.

$$\frac{1}{\tau_{e,imp}^{tr}(\xi)} = \pi v n_{imp} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon \xi} \right)^2 \ln \left(\frac{8m^* \xi}{\hbar^2 \kappa_D^2} \right), \quad (6.35)$$

Поскольку $v \propto \sqrt{\xi}$, то

$$\tau_{e,imp}^{tr}(\xi) \propto \xi^{3/2}, \quad (6.36)$$

и для тепловых носителей с $\xi \sim T$

$$\gamma \propto \tau_{e,imp}^{tr} \propto T^{3/2}, \quad (6.37)$$

слабой логарифмической зависимостью от ξ мы пренебрегаем.

Общий вид температурной зависимости подвижности НЗ приведен на рис.23.

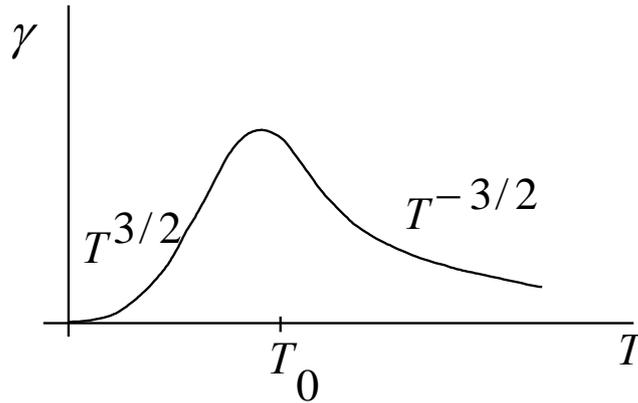


Рис.23.

Температуру T_0 , при которой происходит переход от зависимости $\gamma \propto T^{3/2}$ к зависимости $\gamma \propto T^{-3/2}$, можно оценить, приравнявая выражения (6.29) и (6.35) и предполагая, что $T_0 \geq \theta_D$:

$$T_0 \sim E_{am} x^{1/3}, \quad (6.38)$$

где x - безразмерная концентрация примесей, то есть число примесей на один атом матрицы кристалла.

Глава 7. Гальваномагнитные явления

7.1. Эффект Холла

Как видно из названия главы, к таковым относят явления, связанные с протеканием тока в магнитном поле. Самое известное из этих явлений, с которым вы уже познакомились в курсе общей физики, это эффект Холла. Напомним его суть. На носители заряда в магнитном поле действует сила Лоренца

$$\vec{S}_L = q[\vec{v}, \vec{B}], \quad (7.1)$$

где q - заряд носителя, \vec{v} - его скорость, а \vec{B} - магнитная индукция в месте нахождения носителя. В отсутствие тока, в силу хаотичности движения НЗ, какого-либо их перераспределения под действием силы Лоренца не происходит, хотя траектории движения НЗ изменяются (искривляются). При протекании тока средняя скорость НЗ отлична от нуля и равна

$$\langle \vec{v} \rangle = \vec{j} / qn, \quad (7.2)$$

где \vec{j} - плотность тока, n - концентрация НЗ. Поэтому в магнитном поле возникнет холловская составляющая тока, перпендикулярная направлению \vec{j} при $\vec{B} = 0$. В рассматриваемой нами простой геометрии эксперимента, когда напряженность приложенного электрического поля $\vec{E}_0 \perp \vec{B}$ (рис.24) и постоянный ток в направлении, перпендикулярном \vec{E}_0 , течь не может, включение магнитного поля приведет к появлению на поверхности проводника электрических зарядов. Холловский ток после переходного процесса исчезнет, но возникнет холловская напряженность электрического поля \vec{E}_H . Значение ее таково, что сила, с которой это поле действует на НЗ $q\vec{E}_H$, полностью компенсирует действие силы Лоренца. Следовательно,

$$E_H = \frac{jB}{|q|n} \equiv R_H jB, \quad (7.3)$$

где

$$R_H = (|q|n)^{-1} \quad (7.4)$$

- постоянная Холла. Измеряя разность потенциалов между крайними точками поперечного сечения проводника $U_H = E_H d$ (смотри рис.24), можно, зная j и B , найти концентрацию НЗ в полупроводнике.

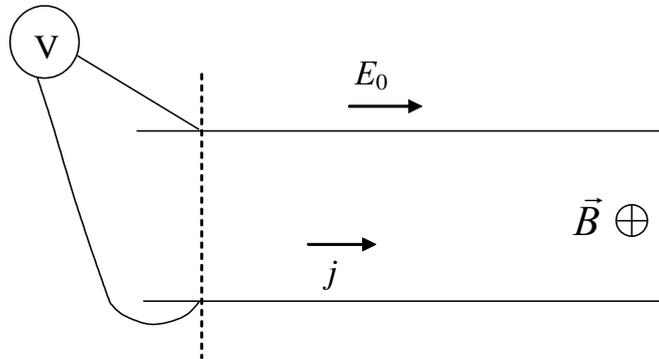


Рис.24.

Более того, НЗ разного знака отклоняются магнитным полем при заданном направлении \vec{j} в одну и ту же сторону, смотри рис.25. Поэтому полярность возникающего напряжения свидетельствует о знаке НЗ.

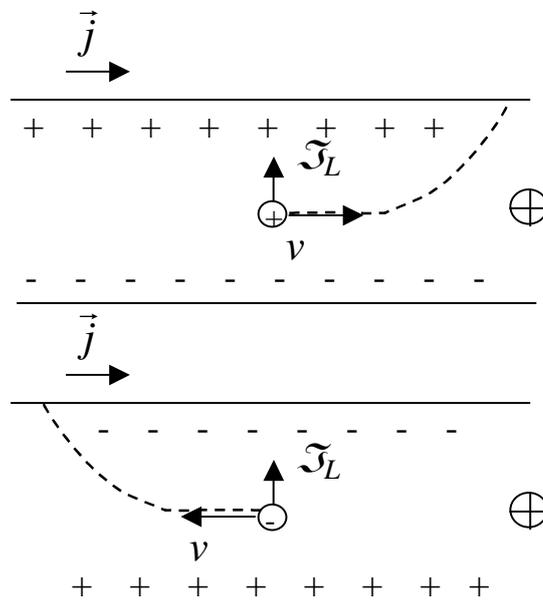


Рис.25.

Приведенное выше простое рассмотрение эффекта Холла не требует привлечения кинетического уравнения Больцмана. Однако оно не дает ответа на вопрос: а изменилось ли сопротивление проводника в магнитном

поле, или, другими словами, имеется ли продольное магнетосопротивление $\Delta\rho$, которое определяется как

$$\Delta\rho = \rho_{\parallel}(B) - \rho_0, \quad (7.5)$$

где ρ_0 - удельное сопротивление в отсутствие магнитного поля, а $\rho_{\parallel}(B)$ - продольное удельное сопротивление, то есть коэффициент пропорциональности между \vec{E}_0 и \vec{j} ($E_0 = \rho_{\parallel}(B) j$), индекс означает параллельность направлению тока.

Для ответа на этот вопрос необходимо использовать кинетическое уравнение Больцмана. В случае стационарной и однородной системы оно имеет вид

$$\frac{\partial F(\vec{p})}{\partial p_j} \mathfrak{S}_j = I_{cm},$$

где $F(\vec{p})$ - функция распределения НЗ, p_j - компонента импульса, \mathfrak{S}_j - компонента внешней силы, действующей на НЗ, а I_{cm} - интеграл столкновений.

При исследовании электропроводности в случае слабой неравновесности мы заменяли $F(\vec{p})$ на равновесную функцию распределения $F_0(\vec{p})$.

В результате уравнение принимало вид (5.6)

$$\frac{\partial F_0(\vec{k})}{\partial \xi} (\vec{v}(\vec{k}), \vec{\mathfrak{S}}) = I_{cm},$$

где ξ - энергия НЗ, а $\vec{k} = \vec{p} / \hbar$.

Но поскольку скалярное произведение $(\vec{v}(\vec{k}), \vec{\mathfrak{S}}_L) = 0$ (сила Лоренца перпендикулярна скорости НЗ), то для учета действия магнитного поля на НЗ необходимо учесть в левой части кинетического уравнения слагаемое

$\frac{\partial f(\vec{k})}{\partial p_j} \mathfrak{S}_{Lj}$, где $f(\vec{k})$ - неравновесная часть функции распределения

($F(\vec{k}) = F_0(\vec{k}) + f(\vec{k})$).

После этого кинетическое уравнение в τ -приближении принимает вид:

$$q \left(-\frac{\partial F_0(\vec{k})}{\partial \xi} \right) (\vec{v}(\vec{k}), \vec{E}) = \frac{f(\vec{k})}{\tau(\vec{k})} + \frac{q}{\hbar} [\vec{v}(\vec{k}), \vec{B}]_j \frac{\partial f(\vec{k})}{\partial k_j}. \quad (7.6)$$

Легко видеть, что в присутствии магнитного поля алгебраическое уравнение стало дифференциальным уравнением в частных производных.

Сначала рассмотрим случай наличия только одного сорта НЗ, причем обладающих изотропным квадратичным по \vec{k} законом дисперсии

$$\xi = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} + const . \quad (7.7)$$

В этом случае $\vec{v} = \frac{\hbar \vec{k}}{m^*}$ и можно перейти от переменной \vec{k} к переменной \vec{v} .

Уравнение (7.6) примет вид

$$q \left(-\frac{\partial F_0(\vec{v})}{\partial \xi} \right) (\vec{v}, \vec{E}) = \frac{f(\vec{v})}{\tau(\vec{v})} + \frac{q}{m^*} [\vec{v}, \vec{B}]_j \frac{\partial f(\vec{v})}{\partial v_j}. \quad (7.8)$$

Его решение будем искать в виде

$$f(\vec{v}) = q \left(-\frac{\partial F_0}{\partial \xi} \right) \tau(\vec{v}) (\vec{v}, \vec{A}(\vec{v})), \quad (7.9)$$

где \vec{A} - неизвестный вектор. Подставляя (7.9) в (7.8) находим

$$\begin{aligned} q \left(-\frac{\partial F_0(\vec{v})}{\partial \xi} \right) (\vec{v}, \vec{E}) &= q \left(-\frac{\partial F_0(\vec{v})}{\partial \xi} \right) (\vec{v}, \vec{A}(\vec{v})) + \\ &+ \frac{q^2}{m^*} [\vec{v}, \vec{B}]_j \frac{\partial}{\partial v_j} \left\{ \left(-\frac{\partial F_0(\vec{v})}{\partial \xi} \right) \tau(\vec{v}) (\vec{v}, \vec{A}(\vec{v})) \right\}. \end{aligned} \quad (7.10)$$

В силу изотропности закона дисперсии $\tau(\vec{v})$ зависит только от ξ , а не от направления вектора \vec{v} , и $\frac{\partial}{\partial v_j} \left(-\frac{\partial F_0}{\partial \xi} \right)$ и $\frac{\partial}{\partial v_j} \tau(\vec{v})$ параллельны v_j . По-

этому их скалярное произведение с силой Лоренца равно нулю. Будем предполагать, что \vec{A} тоже не зависит от направления \vec{v} , а определяется только величиной ξ . Следовательно, выражение

$$\left(\vec{v}, \frac{\partial \vec{A}}{\partial v_j} \right) = \left(\vec{v}, \frac{\partial \vec{A}}{\partial \xi} \right) \frac{\partial \xi}{\partial v_j} = m^* \left(\vec{v}, \frac{\partial \vec{A}}{\partial \xi} \right) v_j \quad (7.11)$$

и также обращается в ноль при умножении на $\mathfrak{S}_{L,j}$. Поэтому при дифференцировании по v_j произведения

$$\left\{ \left(-\frac{\partial F_0(\vec{v})}{\partial \xi} \right) \tau(\vec{v})(\vec{v}, \vec{A}(\vec{v})) \right\}$$

в (7.10) не исчезающий после домножения на $\mathfrak{S}_{L,j}$ вклад дает только слабое

$$\left(-\frac{\partial F_0}{\partial \xi} \right) \tau(\vec{v}) \left(\frac{\partial \vec{v}}{\partial v_j}, \vec{A} \right) = \left(-\frac{\partial F_0}{\partial \xi} \right) \tau(\vec{v}) A_j. \quad (7.12)$$

После этого уравнение (7.10) принимает вид

$$(\vec{v}, \vec{E}) = (\vec{v}, \vec{A}) + \frac{q\tau}{m^*} ([\vec{v}, \vec{B}], \vec{A}), \quad (7.13)$$

или, окончательно, после циклической перестановки в смешанном произведении

$$\vec{E} = \vec{A} + \frac{q\tau}{m^*} [\vec{B}, \vec{A}]. \quad (7.14)$$

Поскольку τ не зависит от направления \vec{v} , то в уравнении (7.14) нет величин, зависящих от направления \vec{v} . Следовательно, корень этого уравнения – вектор \vec{A} также не зависит от направления \vec{v} . Сделанное нами предположение подтвердилось.

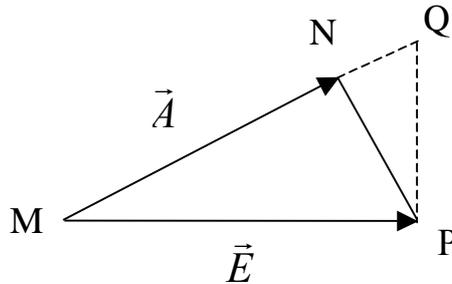


Рис.26.

Решать уравнение (7.14) лучше всего геометрически (рис.26). Из подобия прямоугольных треугольников MNP и MPQ находим

$$\vec{A} = \frac{\vec{E} + \beta[\vec{E}, \vec{B}]}{1 + \beta^2 B^2}, \quad (7.15)$$

где введено обозначение

$$\beta = \frac{q\tau}{m^*}. \quad (7.16)$$

Найдем теперь силу тока в образце. Поскольку формула (7.9) отличается (5.8) только заменой \vec{E} на \vec{A} , то очевидно, что

$$\vec{A} = \rho_0 \vec{j}. \quad (7.17)$$

Подставляя (7.17) в (7.14) находим

$$\vec{E} = \rho_0 \vec{j} + \beta \rho_0 [\vec{B}, \vec{j}]. \quad (7.18)$$

Спроектируем это векторное равенство на направление \vec{j} . Получим

$$E_0 = \rho_0 j. \quad (7.19)$$

Таким образом, в нашей модели магнетосопротивление отсутствует. Для перпендикулярной \vec{j} холловской составляющей \vec{E} получаем

$$E_H = \beta \rho_0 B j. \quad (7.20)$$

Постоянная Холла равна $R_H = \beta \rho_0$, а величина β называется холловской подвижностью НЗ.

7.2. Двухзонная модель. Магнетосопротивление

Для того, чтобы исследовать явление магнетосопротивления, необходимо усложнить рассмотренную выше простую модель. Правильнее всего было бы рассмотреть анизотропный случай, так как ни в одном реальном кристалле не существует полностью изотропного закона дисперсии. При этом мы получили бы ненулевое магнетосопротивление, но сложность выкладки многократно возросла бы. Поэтому выберем другой путь. Рассмотрим вещество, в котором имеются два сорта носителей заряда, различающихся величиной холловской подвижности ($\beta_1 \neq \beta_2$). Обозначим через $\sigma_1 = \rho_1^{-1}$ и $\sigma_2 = \rho_2^{-1}$ вклад каждого сорта НЗ в электропро-

водность в отсутствие магнитного поля ($\sigma = \sigma_1 + \sigma_2$). Для каждого сорта НЗ должно выполняться уравнение (7.18):

$$\vec{E} = \rho_1 \vec{j}_1 + \beta_1 \rho_1 [\vec{B}, \vec{j}_1], \quad (7.21)$$

$$\vec{E} = \rho_2 \vec{j}_2 + \beta_2 \rho_2 [\vec{B}, \vec{j}_2],$$

где \vec{j}_1 и \vec{j}_2 - плотности тока, созданные соответствующим сортом НЗ, а полная плотность тока

$$\vec{j} = \vec{j}_1 + \vec{j}_2. \quad (7.22)$$

Используя формулы (7.15) и (7.17), можно найти значения \vec{j}_1 и \vec{j}_2 . Подставляя их в (7.22), получаем

$$\vec{j} = \left(\frac{\sigma_1}{1 + \beta_1^2 B^2} + \frac{\sigma_2}{1 + \beta_2^2 B^2} \right) \vec{E} + \left(\frac{\sigma_1 \beta_1}{1 + \beta_1^2 B^2} + \frac{\sigma_2 \beta_2}{1 + \beta_2^2 B^2} \right) [\vec{E}, \vec{B}]. \quad (7.23)$$

В слабом магнитном поле, когда $\beta_i B \ll 1$, можно пренебречь величинами $\beta_i^2 B^2$ в знаменателях формулы (7.23) по сравнению с единицей. Из подобия треугольников (рис.26) находим, что

$$\frac{E_H}{E} \approx \frac{\sigma_1 \beta_1 + \sigma_2 \beta_2}{\sigma_1 + \sigma_2} B. \quad (7.24)$$

Поскольку в нулевом по $\beta_i B$ приближении $E \approx j / (\sigma_1 + \sigma_2)$, то в первом приближении по параметру $\beta_i B$

$$E_H \approx \frac{\sigma_1 \beta_1 + \sigma_2 \beta_2}{(\sigma_1 + \sigma_2)^2} j B, \quad (7.25)$$

откуда постоянная Холла

$$R_H \approx \frac{\sigma_1^2 R_1 + \sigma_2^2 R_2}{(\sigma_1 + \sigma_2)^2}, \quad (7.26)$$

где R_1 и R_2 - постоянные Холла для соответствующего сорта НЗ.

Найдем теперь величину магнетосопротивления, не ограничивая величину магнитного поля. По определению

$$\rho_{||} = \frac{(\vec{j}, \vec{E})}{j^2} = \left[\frac{\sigma_1}{1 + \beta_1^2 B^2} + \frac{\sigma_2}{1 + \beta_2^2 B^2} \right] \times \quad (7.27)$$

$$\times \left[\left(\frac{\sigma_1}{1 + \beta_1^2 B^2} + \frac{\sigma_2}{1 + \beta_2^2 B^2} \right)^2 + B^2 \left(\frac{\sigma_1 \beta_1}{1 + \beta_1^2 B^2} + \frac{\sigma_2 \beta_2}{1 + \beta_2^2 B^2} \right)^2 \right]^{-1}$$

Величина $\Delta\rho$, согласно (7.5), равна

$$\Delta\rho = \rho(B) - (\sigma_1 + \sigma_2)^{-1}. \quad (7.28)$$

Рассмотрим получившееся громоздкое выражение в двух предельных случаях. В области слабых магнитных полей ($\beta_i B \ll 1$) можно разложить выражение (7.27) в ряд по B^2 . Удерживая первые не исчезающие слагаемые, пропорциональные B^2 , получаем (выкладку, как упражнение по мат. анализу, предоставляем читателю):

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = \frac{\sigma_1 \sigma_2 (\beta_1 - \beta_2)^2 B^2}{(\sigma_1 + \sigma_2)^2} \propto B^2. \quad (7.29)$$

Таким образом, в области слабых магнитных полей величина магнетосопротивления пропорциональна B^2 .

В области сильных полей ($\beta_i B \gg 1$) необходимо в (7.27), (7.28) наоборот, пренебречь слагаемыми, содержащими меньшую степень B . В результате, имеем

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = \frac{\sigma_1 \sigma_2 (\beta_1 - \beta_2)^2}{(\sigma_1 \beta_2 + \sigma_2 \beta_1)^2}. \quad (7.30)$$

Следовательно, в области больших магнитных полей величина магнетосопротивления выходит на постоянное значение. Общий вид зависимости $\frac{\Delta\rho}{\rho_0}(B)$ приведен на рис.27.

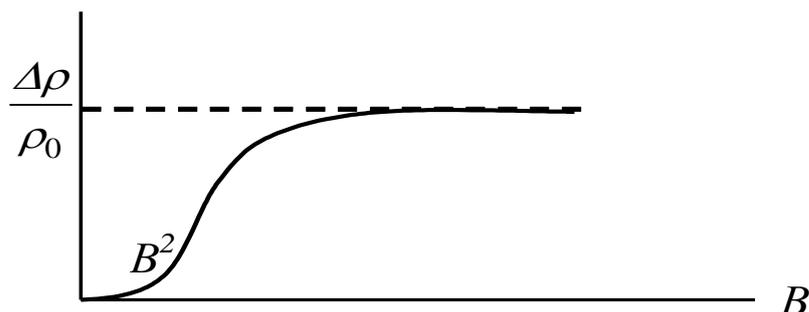


Рис.27. Зависимость магнетосопротивления от индукции приложенного магнитного поля.

Глава 8. Оптика полупроводников

8.1. Механизмы поглощения

Рассмотрим сначала возможность двухчастичного процесса, в котором квант света - фотон поглощается электроном. Такой процесс невозможен в случае свободных электронов (или любых других свободных заряженных частиц), так как он противоречит законам сохранения энергии и импульса. Действительно, пусть в процессе выполняется закон сохранения энергии, и энергия электрона возросла в результате поглощения на энергию фотона. При этом его импульс должен возрасти на величину $\hbar\omega/v$, где v -характерная скорость электрона. Но фотон обладает импульсом $\hbar\omega/c$, где c - скорость света. Поскольку $v \ll c$ (для энергии атомного масштаба скорость электрона $v \sim 10^{-2}c$), то закон сохранения импульса удовлетворить невозможно.

Основываясь на таком простом рассмотрении, можно сформулировать условие, при котором возможен двухчастичный процесс поглощения (и обратный ему процесс испускания): начальное заполненное и конечное пустое состояния электрона должны соответствовать практически одному и тому же значению волнового вектора (импульса), то есть принадлежать разным электронным зонам. Такие переходы называют прямыми или вертикальными.

Рассмотрим, что же будет происходить при облучении бездефектного полупроводника с температурой $T \ll E_g$ электромагнитной волной с частотой ω (поток фотонов). Если энергия кванта $\hbar\omega < E_g$, то поглощение отсутствует. Значение $\omega_c = E_g/\hbar$ является в случае полупроводника

с прямой щелью красной границей внутреннего фотоэффекта и называется краем собственного поглощения. При $\omega = \omega_c$ электрон может перейти из состояния, лежащего вблизи максимума валентной зоны, в состояние, расположенное вблизи минимума зоны проводимости. Если же $\omega > \omega_c$, то переходы происходят между состояниями, лежащими в этих двух зонах, отвечающими практически одному и тому же значению волнового вектора \vec{k}_0 и удовлетворяющими закону сохранения энергии

$$\varepsilon_c(\vec{k}_0) - \varepsilon_v(\vec{k}_0) = \hbar\omega, \quad (8.1)$$

где $\varepsilon_c(\vec{k})$ и $\varepsilon_v(\vec{k})$ - законы дисперсии электрона в зоне проводимости и валентной зоне, соответственно. Эти переходы изображены на рис.28а пунктирной линией. Зависимость коэффициента поглощения электромагнитной волны от частоты изображена на рис.29а.

Если же щель непрямая, то двухчастичный процесс становится возможным при $\omega \geq \omega_1 = \min_{\vec{k}} \{ [\varepsilon_c(\vec{k}) - \varepsilon_v(\vec{k})] / \hbar \} > \omega_c$, где минимум по \vec{k} берется по первой зоне Бриллюэна. Этот процесс изображен на рисунке 28б.

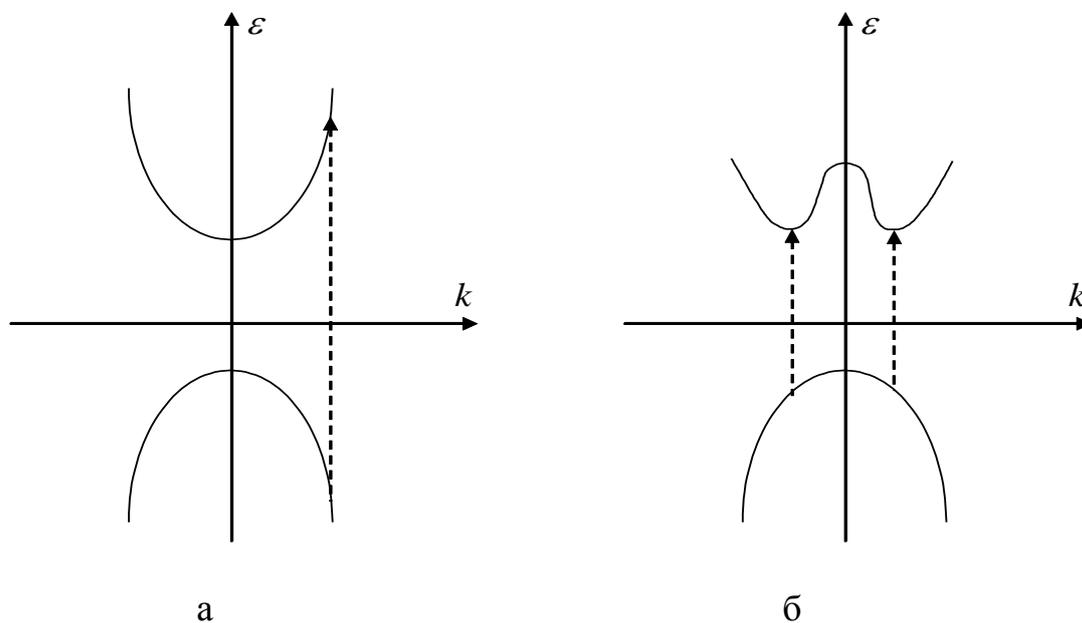


Рис.28.

Если двухчастичные процессы запрещены, то основной вклад в поглощение дают трехчастичные процессы, при которых поглощение электроном фотона сопровождается испусканием или поглощением третьей частицы, что позволяет удовлетворить обоим законам сохранения. Роль

этой третьей частицы играет фотон - квант колебаний решетки. Вероятность таких процессов, называемых также непрямыми и невертикальными, намного ниже, чем двухчастичных.

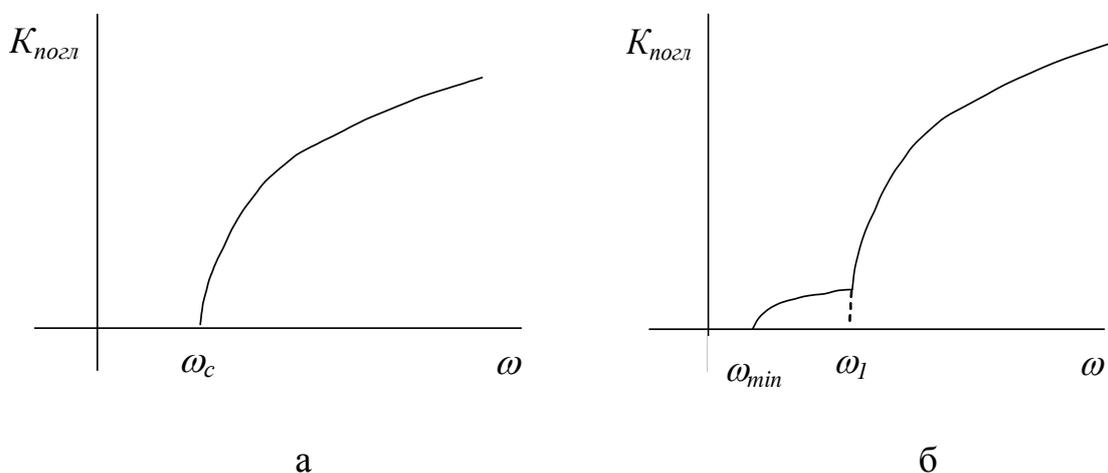


Рис.29.

Именно такими трехчастичными процессами обусловлено поглощение при переходах электрона между состояниями одной зоны. Непрозрачность металлов обусловлена именно трехчастичными процессами. Поскольку в металлах заполненные и пустые состояния не разделены энергетической щелью, то поглощение начинается со сколь угодно низких частот. Вклад свободных носителей заряда в оптическое поглощение полупроводников мал из-за их низкой концентрации.

В полупроводниках с непрямой щелью трехчастичный процесс поглощения электроном фотона и фонона начинается с частоты

$$\omega_{\text{min}} = \omega_c - \omega_{ph}(\vec{q}) < \omega_c, \quad (8.2)$$

где $\omega_{ph}(\vec{q})$ - закон дисперсии фононов, а \vec{q} - волновой вектор, равный разности векторов, соответствующих минимуму зоны проводимости и максимуму валентной зоны. Зависимость коэффициента поглощения от частоты в случае полупроводника с непрямой щелью изображена на рис.29б.

В германии и кремнии ω_c лежит в инфракрасном диапазоне, поэтому они выглядят непрозрачными. В диэлектрике ω_c лежит в ультрафиолетовом диапазоне, поэтому диэлектрик без примесей будет прозрачным и неокрашенным (как алмаз).

Окраска прозрачных драгоценных камней обусловлена примесями. Если в полупроводнике или диэлектрике имеются донорные или акцеп-

торные примеси, то возможны переходы электронов из валентной зоны на акцепторный уровень или с донорного уровня в зону проводимости при поглощении ими фотонов с частотой $\omega < \omega_c$. При этом закон сохранения импульса выполняется, так как при взаимодействии с дефектом недостающий импульс получается (передается) от кристалла в целом.

Коэффициент поглощения зависит от концентрации примесей, а окраска кристалла - от положения примесных уровней в запрещенной зоне. Так рубин и сапфир - это разновидности корунда (Al_2O_3), содержащие примеси Cr^{3+} в первом случае и Fe^{3+} и Ti^{4+} - во втором.

Кроме того, примесь может играть роль той третьей частицы, взаимодействие с которой делает возможным непрямым переход.

Наряду с рассмотренными процессами существует механизм поглощения, обусловленный взаимодействием фотона с фононом (фононами), так называемое решеточное поглощение. Оно было рассмотрено в I §10.3.

8.2. Рекомбинация НЗ

Что же происходит в дальнейшем с возникшей парой НЗ (электроном в зоне проводимости и дыркой в валентной зоне)? За счет взаимодействия с фононами они теряют свою избыточную энергию (если их кинетическая энергия при рождении превышает T), и их распределение становится квазиравновесным, то есть распределение электронов в зоне проводимости (или распределение дырок в валентной зоне) описывается распределением Ферми-Дирака с неравновесным, вообще говоря, значением химического потенциала μ . Таким образом, за характерные времена электрон-фононного взаимодействия $\sim 10^{-13}$ с электроны сосредотачиваются в пояске шириной порядка T вблизи дна зоны проводимости, а дырки - в таком же пояске вблизи потолка валентной зоны.

За столь малое время количество электронов и дырок практически не изменяется. Это происходит за существенно большее время, называемое временем рекомбинации.

В чем же состоит процесс рекомбинации? Рекомбинация является процессом, обратным процессу генерации НЗ. При рекомбинации электрон и дырка исчезают, передавая свою энергию какой-либо частице. Этой частицей может быть фотон, такую рекомбинацию называют излучательной. Поскольку все электроны сосредоточены вблизи дна зоны проводимости, а дырки - вблизи потолка валентной зоны, то излучательная рекомбинация без участия каких-либо других частиц возможна только в прямозонных полупроводниках, где возможно удовлетворить в таком процессе

законам сохранения. При этом излучение будет происходить на частоте, близкой к ω_c .

Следовательно, если мы будем генерировать НЗ в прямозонном полупроводнике излучением на частоте $\omega > \omega_c$, то он будет излучать на другой частоте $\omega' \approx \omega_c$. Это явление называется фотолюминесценцией.

Если же полупроводник непрямозонный, то излучательная рекомбинация невозможна без участия третьей частицы. Такой частицей может быть примесь (рекомбинация Холла – Шокли - Рида). Сначала примесь захватывает один из пары рекомбинирующих НЗ, а затем второй. В результате энергия электрон-дырочной пары уносится фотоном, а импульс передается кристаллу в целом.

Возможна безизлучательная рекомбинация, при которой энергия и импульс электрон-дырочной пары передаются другому НЗ (рекомбинация Оже).

В прямозонном полупроводнике *InSb* время излучательной рекомбинации при комнатной температуре составляет $6 \cdot 10^{-7}$ с, а в непрямозонных полупроводниках кремнии и германии 3 часа и 0,43 с, соответственно. Введение в *Ge* примесей золота с концентрацией 10^{-7} уменьшает время излучательной рекомбинации до $10^{-8} \div 10^{-9}$ с за счет процессов Холла-Шокли-Рида.

8.3. Неравновесные НЗ

Как следует из предыдущего параграфа, облучение полупроводника электромагнитной волной с частотой $\omega > \omega_c$ приводит к появлению неравновесных НЗ. Их вклад в электропроводность получил название фотопроводимости. После прекращения внешнего воздействия за характерное время рекомбинации τ_r концентрация НЗ релаксирует к равновесному значению. Таким образом, время рекомбинации можно определить, изучая временной ход фотопроводимости при быстром (за времена, много меньшие τ_r) прекращении облучения.

Найдем концентрацию неравновесных НЗ в собственном полупроводнике в стационарном случае, когда интенсивность облучения I остается неизменной. Благодаря облучению в полупроводнике генерируется в единицу времени αI НЗ, где α - постоянный коэффициент, характеризующий эффективность поглощения.

Для рекомбинации носителя заряда необходимо, чтобы он встретил носитель заряда противоположного знака. Вероятность такого события пропорциональна концентрации НЗ n . Поэтому число НЗ, рекомбинирующих в единицу времени, пропорционально n^2 . Кроме того, следует учесть, что какое-то количество ζ НЗ в единицу времени генерируется за счет теплового возбуждения. В итоге

$$\frac{dn}{dt} = \alpha I - \frac{n^2}{2n_0\tau_r} + \zeta, \quad (8.3)$$

где n_0 - равновесная концентрация носителей заряда, а τ_r - некая постоянная. Ниже будет показано, что τ_r - характерное время релаксации в случае слабой неравновесности. Величина ζ может быть найдена из условий равновесия в отсутствие внешних воздействий. Тогда $\frac{dn}{dt} = 0$, $I = 0$, $n = n_0$. Следовательно, $\zeta = n_0/2\tau_r$, и уравнение (8.3) принимает вид

$$\frac{dn}{dt} = \alpha I - \frac{n^2 - n_0^2}{2n_0\tau_r}. \quad (8.4)$$

В случае слабой неравновесности ($|n - n_0| \ll n_0$) величина $n^2 - n_0^2 \approx 2n_0(n - n_0)$, и при $I = 0$ из уравнения (8.4) получаем

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{n - n_0}{\tau_r}. \quad (8.5)$$

Таким образом, τ_r действительно представляет собой характерное время релаксации в случае слабой неравновесности.

В стационарном случае $\frac{dn}{dt} = 0$, тогда из (8.4) следует, что

$$n = \sqrt{n_0^2 + 2n_0\tau_r\alpha I}. \quad (8.6)$$

Легко видеть, что неравновесная добавка к концентрации НЗ $\Delta n = n - n_0 \approx \tau_r\alpha I \propto I$, когда $\Delta n \ll n_0$, и $\Delta n \approx (2n_0\tau_r\alpha I)^{1/2} \propto I^{1/2}$, когда $\Delta n \gg n_0$.

8.4. Экситоны

До сих пор мы рассматривали процессы поглощения в собственном полупроводнике, при которых возникали электрон и дырка, не связанные между собой. Однако возможны процессы поглощения, при которых электрон и дырка возникают в связанном друг с другом состоянии, образуя водородоподобный атом. Такое образование получило название “экситон”. Экситоны были экспериментально обнаружены советским ученым Е.Ф. Гроссом и его сотрудниками.

В рамках теории Бора можно представить экситон, как электрон и дырку, вращающиеся вокруг общего центра масс. Для описания экситона на языке квантовой механики необходимо решить уравнение Шредингера для задачи двух тел. Минимальная энергия свободных электрона и дырки равна E_g . Энергия экситона меньше этой энергии на величину энергии связи ε_b , которую можно получить аналогично случаю атома водорода, подставляя в формулы вместо массы электрона приведенную эффективную массу экситона

$$m^* = \frac{m_e^* m_h^*}{m_e^* + m_h^*} \quad (8.7)$$

и учитывая экранирование электрического поля кристаллической решеткой (ослабление его в ε раз, где ε - диэлектрическая проницаемость полупроводника при $T=0$):

$$\varepsilon_b^{(j)} = \frac{m^* e^4}{2\hbar^2 (4\pi\varepsilon\varepsilon_0)^2} \cdot \frac{1}{j^2} = \frac{13,6\text{эВ}}{\varepsilon^2} \left(\frac{m^*}{m_e} \right) \cdot \frac{1}{j^2}, \quad (8.8)$$

где j - номер уровня водородоподобного атома.

Таким образом, экситонное поглощение света должно наблюдаться на дискретных (водородоподобных) частотах

$$\omega_j = [E_g - \varepsilon_b^{(j)}] \hbar^{-1}. \quad (8.9)$$

Линии с большими номерами j сливаются с краем собственного поглощения.

За характерное время τ_r^{ex} происходит рекомбинация, в результате которой экситон исчезает, а его энергия и импульс передаются третьей частице (фотону, НЗ и т. д.).

С появлением мощных источников излучения стало возможным генерировать большое количество экситонов (их концентрация достигла 10^{24} м^{-3} и более). При этом возникают связанные состояния экситонов (биэкситоны), а при низких температурах экситоны конденсируются, образуя экситонные капли макроскопического размера (0,1 мм и более), обладающие металлической проводимостью.

Глава 9. Прыжковая проводимость

9.1. Переход металл-диэлектрик

Рассмотрим полупроводник *n*-типа при низкой температуре, когда концентрация примесных НЗ (не говоря уже о концентрации собственных НЗ) пренебрежимо мала. Возможен ли еще какой-нибудь механизм переноса заряда в полупроводнике? В принципе, да.

Рассмотрим случай, когда на уровне нейтрального донора находится один электрон. Тогда существует вероятность того, что второй электрон с противоположным направлением спина перейдет с соседнего донора на данный. При этом один донор зарядится положительно, а второй — отрицательно. Схема такого процесса изображена на рис.30

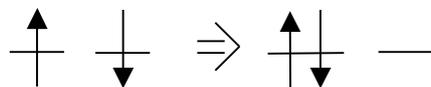


Рис.30.

Потом электрон с отрицательно заряженного донора может перепрыгнуть на другой нейтральный донор и так далее, то есть пропутешествовать по всему кристаллу и создать, таким образом, электрический ток.

Вклад указанных процессов в электропроводность называется прыжковой проводимостью. Вероятность прыжка электрона с донора на донор определяется туннельным матричным элементом $t_{1,2}$ (формула (2.35))

$$t_{1,2} = \int \psi_2^*(\vec{r}) \hat{H}_0 \psi_1(\vec{r}) d^3\vec{r}, \quad (9.1)$$

где \hat{H}_0 - гамильтониан системы невзаимодействующих друг с другом электронов, а $\psi_1(\vec{r})$ и $\psi_2(\vec{r})$ - пси-функции электрона, локализованного на первом и втором доноре, соответственно. Величина $t_{1,2}$

пропорциональна интегралу перекрытия этих волновых функций и экспоненциально убывает с расстоянием между донорами.

Если пренебречь взаимодействием между двумя электронами, находящимися на одном донорном уровне, то перескок электрона с донора на донор не требует затрат энергии. Поэтому, как это было показано в § 2.4, должна возникнуть примесная электронная зона, ширина которой мала в меру малости $|t|$. При одном электроне на донор она была бы наполовину заполненной, и в полупроводнике в области самых низких температур, когда прыжковая проводимость преобладает, наблюдался бы металлический тип зависимости сопротивления от температуры.

Насколько существенно изменится описанная картина, если учесть взаимодействие электронов друг с другом? Тут мы сталкиваемся с проблемой перехода металл-диэлектрик, которая была сформулирована английским физиком Н. Моттом. Вкратце познакомимся с ней.

Хорошо известно, что в жидком и кристаллическом состоянии натрий, атомы которого содержат один электрон на внешней оболочке, является металлом. В то же время разреженный газ атомов натрия не проводит ток и является диэлектриком. Таким образом, если мы будем сжимать газ и сближать его атомы друг с другом, то при некотором критическом расстоянии между ними (Мотт оценил его как три боровских радиуса) произойдет переход из диэлектрического состояния в металлическое, то есть переход диэлектрик-металл (или металл-диэлектрик), называемый также переходом Мотта.

9.2. Модель Хаббарда

Для описания этого перехода используем модель, предложенную Хаббардом. Гамильтониан системы невзаимодействующих друг с другом электронов имеет вид:

$$\hat{H}_0 = \sum_{i,\sigma} \varepsilon_0 \hat{c}_{i,\sigma}^+ \hat{c}_{i,\sigma} + \sum_{i,\sigma,\delta} t_{\delta} \hat{c}_{i+\delta,\sigma}^+ \hat{c}_{i,\sigma}, \quad (9.2)$$

где ε_0 – энергия атомного уровня. Для простоты рассматривается один атом в элементарной ячейке и один уровень энергии в атоме (который и порождает зону проводимости). На этом уровне, согласно принципу Паули, могут находиться два электрона с противоположными проекциями спина ($\sigma = 1, 2$ соответствуют направлению спина вверх и вниз).

Операторы $\hat{c}_{i,\sigma}^+$ и $\hat{c}_{i,\sigma}$ – это операторы рождения и уничтожения электрона с соответствующей проекцией спина на i -м атоме. Индекс δ

пробегают ближайших к i -му атому соседей, а t_δ - туннельный матричный элемент перехода электрона с i -го атома на соседний.

Гамильтониан (9.2) не учитывает кулоновского взаимодействия между электронами.

Хаббард предложил учесть это взаимодействие, но не полностью, а только в том случае, когда два электрона находятся на уровне, принадлежащем одному и тому же атому. В остальных случаях, когда электроны расположены дальше друг от друга (даже на соседних атомах), их кулоновское взаимодействие не учитывают.

Пусть U – матричный элемент кулоновского взаимодействия двух электронов на одном и том же атоме. Тогда гамильтониан системы взаимодействующих электронов имеет вид

$$\hat{H}_X = \hat{H}_0 + U \sum_i \hat{n}_{i,1} \hat{n}_{i,2}, \quad (9.3)$$

где оператор

$$\hat{n}_{i,\sigma} = \hat{c}_{i,\sigma}^\dagger \hat{c}_{i,\sigma} \quad (9.4)$$

представляет собой оператор числа частиц в данном состоянии. Такое, казалось бы, небольшое усложнение гамильтониана \hat{H}_0 приводит к принципиально новым физическим результатам.

Рассмотрим основное состояние гамильтониана \hat{H}_0 . Туннелирование электронов с атома на атом приводит к их делокализации. При этом уровень с энергией ε_0 расплывается в зону шириной

$$\varepsilon_1 = 2 \left| \sum_\delta t_\delta \right|, \quad (9.5)$$

(смотри рис.31), причем половина электронных состояний, лежащая в нижней части зоны, понижает свою энергию по сравнению с ε_0 , а вторая половина, соответствующая верхней части зоны, повышает. Общее число состояний в зоне равно $2N$, где N – число элементарных ячеек в кристалле, а двойка возникает из-за того, что в состоянии с одним и тем же значением волнового вектора могут находиться два электрона с противоположными проекциями спина.

Рассмотрим случай, когда на каждый атом приходится в среднем по одному электрону, то есть

$$n = \langle n_{i,1} \rangle + \langle n_{i,2} \rangle = 1$$

(скобки означают среднее по кристаллу значение величины). В этом случае зона наполовину заполнена, и вещество является металлом.

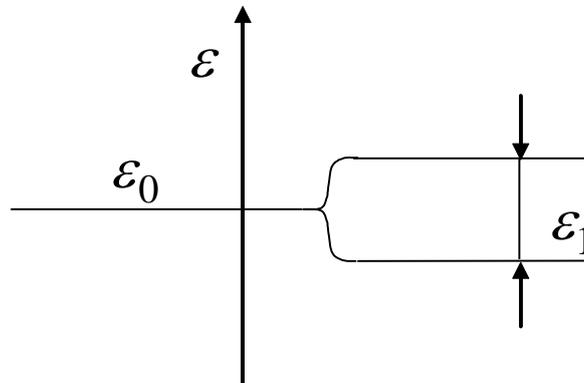


Рис.31.

Теперь рассмотрим гамильтониан Хаббарда (9.3). Если $U \ll \varepsilon_1$, то слабое кулоновское взаимодействие качественно ничего не изменяет. Электроны делокализованы, и их пси-функции отличны от нуля во всем кристалле.

Пусть в начальный момент на каждом атоме было по одному электрону. Совершая скачок на соседний атом, электрон образует так называемую «двойку» (два электрона на атоме). Это приводит к увеличению энергии системы на величину U , то есть возникает «проигрыш» в энергии. Но сама делокализация, как уже отмечалось, понижает энергию занятых состояний в нижней половине зоны на величину порядка ε_1 , то есть приводит к «выигрышу» в энергии. Поскольку система в основном состоянии обладает минимально возможной энергией, то в случае $U \ll \varepsilon_1$ вещество будет металлом.

Рассмотрим теперь случай $U \gg \varepsilon_1$. В этом случае повышение энергии за счет образования «двоек» не компенсируется выигрышем энергии за счет делокализации электронов. Электронам выгоднее оставаться на своих первоначальных местах, то есть локализоваться. Основное состояние в этом случае будет диэлектрическим.

Обращаем внимание, что вещество является диэлектриком при нечетном числе электронов, приходящихся на одну элементарную ячейку, что принципиально невозможно в случае невзаимодействующих электронов.

Меняя соотношение между U и ε_1 , можно при $U \sim \varepsilon_1$ перейти из диэлектрического состояния в металлическое или наоборот. Такой

переход называется фазовым переходом металл-диэлектрик. Реально такой переход можно осуществить, прикладывая к образцу внешнее давление. Поскольку U описывает кулоновское отталкивание на одном и том же атоме, то его величина слабо зависит от расстояния между атомами, которое уменьшается с ростом давления. Параметры же t_δ и ε_1 пропорциональны интегралу перекрытия волновых функций на соседних атомах и экспоненциально растут по мере уменьшения расстояния между ними. Поэтому под давлением вещество может перейти из диэлектрической фазы в металлическую.

Если число электронов n на элементарную ячейку меньше единицы (это возможно в случае введения в кристалл примесей или в случае твердых растворов), то наряду с «единичками» (один электрон на атом) в кристалле имеются «нули» – атомы, точнее ионы, рассматриваемый энергетический уровень которых пуст. Скачок электрона на такое пустое место не сопровождается ростом кулоновской энергии (рис.32а). Поэтому появление таких «нулей»-дырок способствует электропроводности, и переход металл-диэлектрик происходит при большем значении отношения U/ε_1 , чем в случае половинного заполнения.

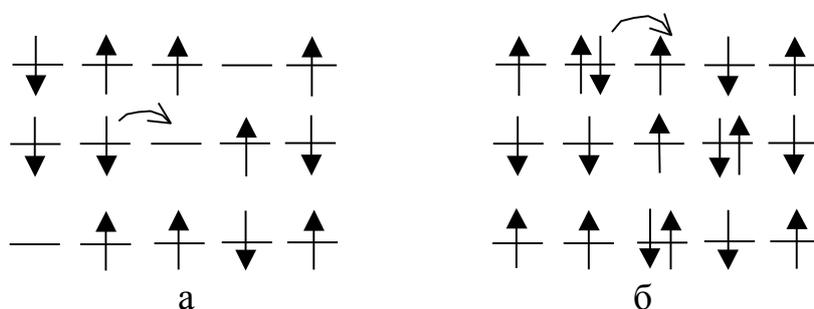


Рис.32.

Если же $n > 1$, то в кристалле уже есть «двойки». Но один из электронов такой «двойки» может перескочить на соседний уровень, занятый одним электроном («единичку») (рис.32б). Этот процесс также не приводит к росту кулоновской энергии, так как в результате такого процесса «единичка» и «двойка» поменялись местами, но новых «двоек» не возникло. Такой процесс также способствует электропроводности и повышает значение U/ε_1 , при котором происходит переход металл-диэлектрик. Фазовая диаграмма модели Хаббарда при $T=0$, когда реализуется основное состояние системы, приведена на рис.33.

Вернемся теперь к рассмотрению прыжковой проводимости.

При $n=1$, когда на донор приходится по одному электрону и $|t| \ll U$ система доноров находится в диэлектрической фазе и никакой металлической проводимости мы не увидим.

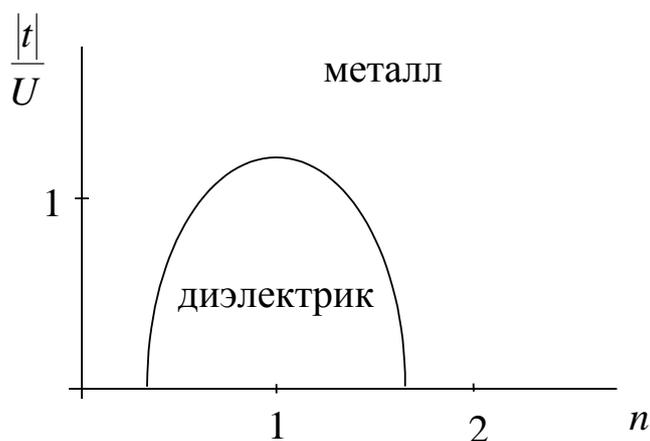


Рис.33. Фазовая диаграмма модели Хаббарда.

Однако существует возможность уменьшить n , вводя в полупроводник акцепторы (компенсация). В результате появятся ионизованные доноры. Прыжок электрона с нейтрального донора на положительно ионизованный не сопровождается ростом кулоновской энергии.

Значит ли это, что в сильно компенсированном полупроводнике ($n \ll 1$) в области низких температур мы будем наблюдать металлический ход сопротивления? В рамках рассмотренной модели – да, но в реальной ситуации – не всегда.

Дело в том, что производя компенсацию, мы создаем в полупроводнике большое количество заряженных примесей. Электроны на донорах взаимодействуют с электрическим полем этих примесей, возникает добавка к потенциальной энергии электрона.

В силу того, что примеси разбросаны по полупроводнику случайным образом, эта добавка будет разной для разных доноров. Этого не учитывает модель Хаббарда, в которой энергия электрона ε_0 одинакова на всех донорах.

9.3. Андерсоновская локализация

В сильно компенсированном полупроводнике вероятность возникновения «двойки» мала, поэтому мы будем пренебрегать этой возможностью и опустим хаббардовское кулоновское слагаемое в

гамильтониане. Вместо этого учтем разброс энергетических уровней доноров вследствие взаимодействия со случайным окружением заряженных примесей. В результате гамильтониан модели, предложенной американским физиком П.В. Андерсоном, примет вид:

$$\hat{H}_A = \sum_i \varepsilon_i \hat{c}_i^+ \hat{c}_i + \sum_{i,\delta} t_{i,\delta} \hat{c}_{i+\delta}^+ \hat{c}_i, \quad (9.6)$$

где i пробегает все донорные атомы, а δ - ближайшие к данному атому соседи-доноры.

Если все ε_i совпадают, то мы переходим к известному гамильтониану сильной связи.

Будем ли мы при низкой температуре наблюдать металлический или диэлектрический тип электропроводности зависит от соотношения между $|t|$ и величиной $\Delta\varepsilon$, характеризующей разброс энергетических уровней (рис.34), а также от размерности пространства d .

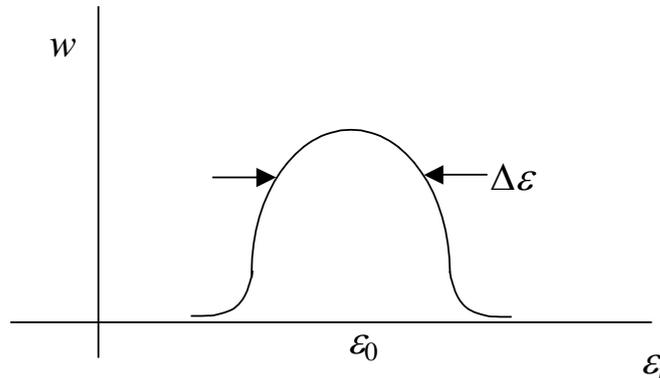


Рис.34. Плотность вероятности распределения энергий донорных уровней.

Разъясним подробнее последнее утверждение. Мы живем в трехмерном пространстве и свойства обычного кристалла соответствуют $d=3$. Рассмотрим теперь тонкую пленку, толщина которой b намного меньше двух других ее размеров. Для носителей заряда пленка представляет собой одномерную потенциальную яму (в направлении перпендикулярном плоскости пленки). Если характерная разность энергий $\hbar^2 / m^* b^2$ между уровнями в такой яме (m^* – эффективная масса НЗ) превосходит температуру T , то степень свободы, соответствующая движению поперек пленки, «вымерзает» и НЗ в пленке обладают двумя

степенями свободы (отвечающими движению вдоль пленки). Такие НЗ называют двумерными.

Оценим характерную температуру T , при которой НЗ в пленке толщиной $b=10 \text{ \AA}=1 \text{ нм}$ являются эффективно двумерными, предполагая, что $m^* \sim m_e$, где m_e - масса свободно электрона:

$$T \ll T^* = \frac{\hbar^2}{m_e b^2} \sim \frac{10^{-68}}{10^{-30} \cdot 10^{-18}} \sim 10^{-20} \text{ Дж} \sim 10^3 \text{ К}.$$

Соответственно для пленки толщиной $b=100 \text{ \AA}$ $T^*=10 \text{ К}$.

Теперь легко понять, что такое одномерный газ НЗ. Для этого необходимо взять тонкую проволоку (нанопроволоку) с диаметром

$D \sim 1 \text{ нм}$. При $T \ll T^* = \frac{\hbar^2}{m_e D^2}$ НЗ в такой проволоке являются

существенно одномерными. Две степени свободы поперечного движения выморожены, остается только движение вдоль проволоки.

Вернемся теперь к модели Андерсона. В металлической фазе состояния НЗ на уровне Ферми делокализованы, то есть их волновая функция существенно отлична от нуля во всем кристалле. В диэлектрической фазе НЗ на уровне Ферми локализованы, то есть их ψ -функция существенно отлична от нуля в ограниченной области кристалла (смотри рис.35). Характерный размер такой области ξ назовем длиной локализации.

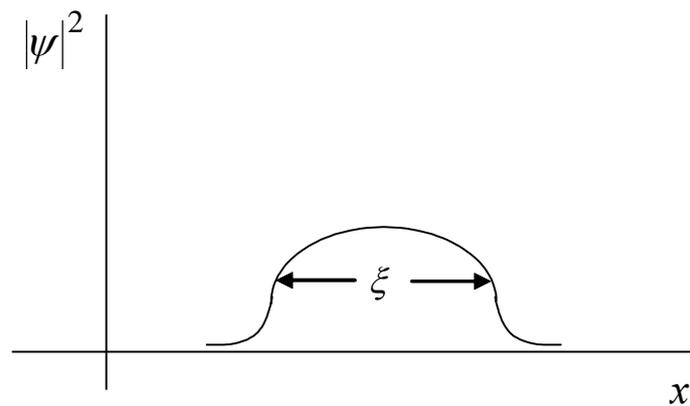


Рис.35.

В одномерном случае ($d=1$) НЗ локализованы при любой, сколь угодно малой степени беспорядка (величине $\Delta\varepsilon$). С уменьшением $\Delta\varepsilon$ растет длина локализации, при $\Delta\varepsilon \ll |t|$ она равна

$$\xi = a \frac{|t|}{\Delta\varepsilon}, \quad (9.7)$$

где a – межатомное расстояние.

В двумерном случае ($d=2$) ситуация аналогична, только зависимость $\xi(\Delta\varepsilon)$ существенно более резкая:

$$\xi = a \exp\left[\frac{|t|}{\Delta\varepsilon}\right]. \quad (9.8)$$

Легко видеть, что при $\Delta\varepsilon \ll |t|$ длина локализации НЗ растет очень быстро и может превзойти размеры образца. При этом в эксперименте будет наблюдаться металлический характер электропроводности.

Наиболее интересна ситуация в трехмерном случае ($d=3$). Рассмотрим упрощенную плотность состояний НЗ (для определенности электронов) в одной из зон в отсутствие беспорядка (рис.36а). Имеют место минимальное ε_{\min} и максимальное ε_{\max} значения энергии, плотность состояний вблизи которых пропорциональна $\sqrt{\varepsilon - \varepsilon_{\min}}$ и $\sqrt{\varepsilon_{\max} - \varepsilon}$, соответственно, как это показано в I, §9.1.

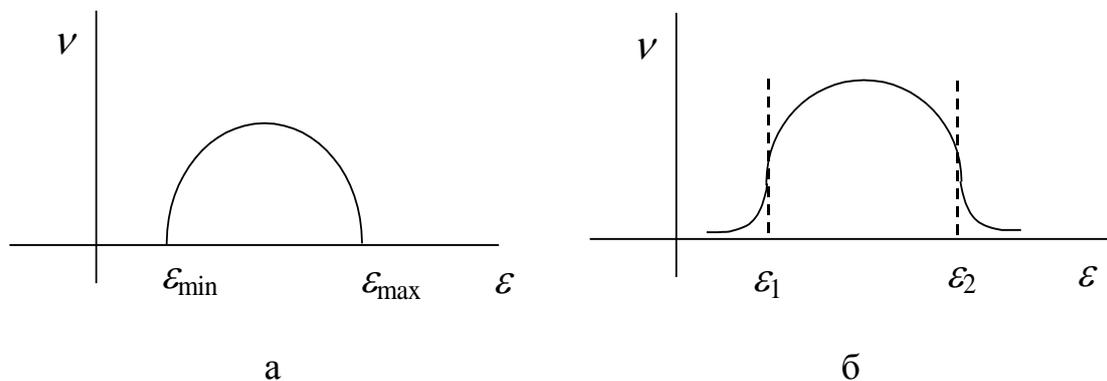


Рис.36.

С появлением беспорядка границы зоны размываются. Вблизи ее дна (ε_{\min}) и потолка (ε_{\max}) возникают так называемые «хвосты» плотности состояний, которые спадают в области запрещенных в отсутствие беспорядка значений энергии по экспоненциальному закону. Кроме того, вблизи дна и потолка зоны возникают пороги подвижности ε_1 и ε_2 (рис.36б). Электронные состояния, лежащие в областях $\varepsilon < \varepsilon_1$ и $\varepsilon > \varepsilon_2$, то

есть вблизи дна и вблизи потолка зоны являются локализованными. В то же время состояния в интервале энергий $\varepsilon_1 < \varepsilon < \varepsilon_2$ делокализованы.

Таким образом, становится ясным физический смысл порога подвижности. Он отделяет локализованные состояния от делокализованных. Длина локализации обращается в бесконечность на пороге подвижности.

С ростом беспорядка пороги подвижности сдвигаются навстречу друг другу к центру зоны, доля делокализованных состояний убывает. При критическом значении беспорядка $\Delta\varepsilon_{кр} \sim |t|$ пороги подвижности схлопываются в центре зоны, и при $\Delta\varepsilon > \Delta\varepsilon_{кр}$ все состояния в зоне локализованы. Причем длина локализации для состояния в центре зоны равна

$$\xi = a \left(\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta\varepsilon_{кр}} - 1 \right)^{-1}. \quad (9.9)$$

Легко видеть, что при $\Delta\varepsilon \rightarrow \Delta\varepsilon_{кр}$ значение $\xi \rightarrow \infty$. Исследуем теперь характер электропроводности в трехмерном случае. Если рассматриваемая зона заполнена частично и электрический ток обусловлен электронами данной зоны, то все зависит от энергии Ферми ε_F и положения порога подвижности. Если значение ε_F попадает в область локализованных состояний, то при низких температурах мы будем наблюдать диэлектрический ход электропроводности, в противном случае – металлический.

Следовательно, увеличивая степень беспорядка (например, путем введения примесей) при неизменной концентрации НЗ, можно перейти из металлической фазы в диэлектрическую. При этом порог подвижности пересечет уровень Ферми. Такой переход называют андерсоновской локализацией.

9.4. Прыжковая проводимость

При малой концентрации доноров значение $|t|$ убывает экспоненциально с ростом расстояния между донорами, в то время как разброс уровней $\Delta\varepsilon$, обусловленный кулоновским взаимодействием с заряженными дефектами, спадает степенным образом. Поэтому все

состояния на донорах будут локализованными. При приложении электрического поля перенос заряда по донорам возможен за счет процессов, при которых НЗ с энергией, лежащей вблизи уровня Ферми μ , перескакивает на свободный донорный уровень.

Однако уровень энергии ближайшего свободного донора, как правило, лежит выше на шкале энергий, чем исходный уровень, причем разность энергий может существенно превосходить характерную тепловую энергию.

В этом случае вероятность перехода на такой донор мала. Свободный донор с близким значением энергии (разность энергий порядка T) может находиться достаточно далеко. Вероятность перехода НЗ на него мала в силу малости туннельного матричного элемента t . Оптимальным выходом является переход на не очень далекий донор, энергетический уровень которого лежит выше исходного и разность энергий превосходит T , но не так сильно, как в случае ближайшего донора.

Другими словами, максимальна вероятность перехода на донор, для которого величина $|t|^2 \exp[(\varepsilon_i - \varepsilon_f)/T]$ максимальна (ε_f и ε_i - конечная и начальная энергии НЗ). В результате таких оптимальных прыжков будет наблюдаться следующая нетривиальная температурная зависимость электропроводности:

$$\sigma = \sigma_0 \exp[-A/T^{1/4}], \quad (9.10)$$

где σ_0 и A - постоянные. Она получила название закона Мотта для прыжковой проводимости.

Таким образом, в случае почти компенсированного полупроводника с понижением температуры будет сначала наблюдаться переход от собственной проводимости к примесной, а затем от последней к прыжковой.

9.5. Диффузионный и дрейфовый токи. p - n переход

До сих пор при рассмотрении явления электропроводности мы ограничивали себя случаем однородного вещества. Для создания тока в нем требовалось наличие внешней силы, действующей на НЗ. Ток, вызванный такой причиной, называется дрейфовым. Например, в случае наличия электрического поля плотность дрейфового тока в изотропном веществе равна

$$\vec{j}_{dp} = \sigma \vec{E} = |q| \gamma m \vec{E}, \quad (9.11)$$

где q – заряд носителя, n и γ – их концентрация и подвижность, соответственно, \vec{E} – напряженность электрического поля, а σ – электропроводность вещества. Эта формула нам хорошо знакома, только плотность тока мы не называли дрейфовой.

Дело в том, что в однородном веществе другой, диффузионной составляющей тока не было и плотность тока, равная сумме этих составляющих:

$$\vec{j} = \vec{j}_{др} + \vec{j}_{диф}, \quad (9.12)$$

совпадала с $\vec{j}_{др}$.

В неоднородном веществе концентрация НЗ в разных точках пространства может различаться. В этом случае диффузия НЗ, вызванная их хаотическим движением, приводит к возникновению потока НЗ. Плотность потока частиц (смотри I, §6.1) $\vec{\eta}$ равна, согласно закону Фика

$$\vec{\eta} = -D\nabla n, \quad (9.13)$$

где D – коэффициент диффузии частиц. Знак минус означает, что поток направлен навстречу градиенту концентрации, то есть из области, где концентрация частиц велика, в область, где она мала. Действительно, в результате хаотического теплового движения из области с высокой концентрацией к области низкой концентрации идет поток частиц. Встречный поток частиц из области низкой концентрации не так велик, так как плотность потока пропорциональна концентрации. В результате суммарный поток имеет указанное направление.

Так как НЗ обладают электрическим зарядом, их поток сопровождается переносом заряда, то есть возникает диффузионный электрический ток. Его плотность равна (смотри I, §6.1)

$$\vec{j}_{диф} = q\vec{\eta} = -qD\nabla n. \quad (9.14)$$

Согласно соотношению, предложенному Эйнштейном, коэффициент диффузии классических частиц выражается через их подвижность

$$D = T\gamma/|q|. \quad (9.15)$$

Тот факт, что $D \propto T$ очевиден, так как диффузия вызвана хаотическим тепловым движением, мерой энергии которого и является температура.

Учитывая соотношение (9.15) и выражая \vec{E} через потенциальную энергию НЗ w в электрическом поле ($\vec{E} = -\frac{1}{q}\nabla w$), получаем для полной

плотности тока:

$$\begin{aligned}\vec{j} &= \vec{j}_{\partial p} + \vec{j}_{\partial u\phi} = -\mathcal{m}(\nabla w) \operatorname{sign} q - T\gamma(\nabla n) \operatorname{sign} q = \\ &= -\gamma \operatorname{sign} q (n\nabla w + T\nabla n),\end{aligned}\quad (9.16)$$

где

$$\operatorname{sign} q = q/|q| = \begin{cases} 1, & q > 0 \\ -1, & q < 0 \end{cases}.\quad (9.17)$$

В условиях равновесия концентрация носителей описывается распределением Больцмана:

$$n = n_0 \exp(-w/T),\quad (9.18)$$

где $n_0 = \text{const}$. Поэтому в равновесии

$$\nabla n = -\frac{n}{T} \nabla w,\quad (9.19)$$

и после подстановки (9.19) в (9.16) получаем $\vec{j} = 0$. В то же время диффузионный и дрейфовый токи по отдельности в неоднородной среде отличны от нуля и в равновесии.

Рассмотрим такую ситуацию на примере p - n перехода, то есть контакта между областями полупроводника, первая из которых легирована акцепторами, а вторая донорами.

Представим себе мысленно, что до момента времени $t=0$ эти области были разобщены, а затем приведены в соприкосновение (в реальной жизни такая процедура невозможна). Поскольку концентрация дырок в p -области, где они являются основными носителями, существенно выше, чем в n -области, где они являются неосновными носителями, то возникнет поток дырок из p -области в n -область. С электронами ситуация противоположна, и поток электронов потечет из n -области в p -область. На границе областей будет происходить рекомбинация НЗ.

Суммарный диффузионный ток, складывающийся из диффузных токов дырок и электронов, пойдет из p -области в n -область.

В результате в изначально нейтральном полупроводнике начнется перераспределение зарядов: n -область будет заряжаться положительно, а p -область – отрицательно. Возникшая разность потенциалов вызовет дрейфовый ток, который будет направлен навстречу диффузионному. Перераспределение зарядов будет происходить до тех пор, пока диффузионный ток не будет точно скомпенсирован дрейфовым. На переходной процесс уйдут ничтожные доли секунды.

В установившемся равновесии (в отсутствие внешнего напряжения на p - n переходе) суммарный ток через p - n переход равен нулю, а

диффузионный и дрейфовый токи противоположны и отличны от нуля. В результате на p - n переходе установилась контактная разность потенциалов, такая, что химический потенциал μ в обеих областях одинаков. Возникшая картина электронных зон изображена на рис.37.

Если теперь приложить к внешним границам полупроводника постоянное напряжение так, что «плюс» придется на p -область, а «минус» – на n -область, то возникшее электрическое поле будет направлено навстречу равновесному. В результате дрейфовый ток уменьшится и станет по модулю меньше диффузионного. Через p - n переход потечет ток, созданный в каждой из областей основными НЗ и достигающий значительной величины («пропускное» направление тока).

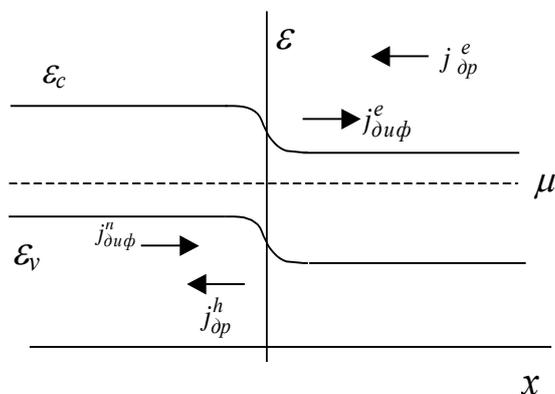


Рис.37.

Если же теперь изменить полярность приложенного напряжения («+» - к n -области, «-» - к p), то созданное электрическое поле сложится с равновесным и «отгонит» основные носители от границы между областями (дырки – в глубь p -области, электроны – в глубь n -области). В результате ток основных носителей прекратится. Весь перенос заряда будет происходить за счет неосновных носителей. Дрейфовый ток в n -области будет обусловлен дырками, а в p -области – электронами. Поэтому величина тока будет намного меньше, чем в предшествующем случае («непропускное» направление тока).

Глава 10. Диэлектрики

Как уже говорилось, диэлектрики отличаются от полупроводников большей шириной запрещенной зоны, и, следовательно, существенно меньшей концентрацией НЗ. Поэтому в данной главе мы вообще будем пренебрегать их наличием и рассмотрим процессы, связанные с

поляризацией кристаллической решетки. В случае же необходимости поведение НЗ в диэлектриках следует описывать на основе закономерностей, изложенных в предыдущих главах.

10.1. Локальное поле

Рассмотрим диэлектрик ограниченных размеров, расположенный во внешнем электрическом поле напряженностью \vec{E}_0 (рис.38). Найдем напряженность электрического поля $\vec{E}_{лок}$ в некоторой точке внутри диэлектрика, то есть напряженность так называемого локального поля. Она отличается от макроскопической напряженности поля внутри диэлектрика, которая входит в уравнения Максвелла. Последняя получается путем усреднения напряженности локального поля по физически бесконечно малому объему, то есть объему, размеры которого малы по сравнению с макроскопическими размерами тела, но велики по сравнению с межатомным расстоянием. Действительно, локальное поле вблизи, скажем, атомного ядра отнюдь не равно нулю даже в отсутствие внешних макроскопических полей и зарядов, а макроскопическое поле, получаемое путем усреднения, оказывается равным нулю.

Для нахождения $\vec{E}_{лок}$ в точке A сделаем следующее мысленное построение. Опишем вокруг этой точки сферу, радиус которой намного больше межатомного расстояния, но много меньше характерных макроскопических расстояний (рис.38). Все атомы твердого тела, не попавшие внутрь данной сферы, лежат достаточно далеко от точки A , поэтому эту область кристалла можно рассматривать в приближении сплошной среды, как в макроскопической электродинамике.

В то же время для области кристалла, попавшей внутрь сферы, мы будем принимать во внимание ее кристаллическое строение. В результате для напряженности локального поля справедливо следующее соотношение:

$$\vec{E}_{лок} = \vec{E}_0 + \vec{E}_{ден} + \vec{E}_{полости} + \vec{E}_{микр}, \quad (10.1)$$

где $\vec{E}_{ден}$ - напряженность деполаризующего электрического поля, создаваемая связанными зарядами, которые возникают на поверхности диэлектрика в результате его поляризации под действием внешнего электрического поля (механизмы поляризации будут описаны ниже).

Поверхностная плотность связанных зарядов, как известно из общей физики, связана с вектором поляризации диэлектрика \vec{P} соотношением

$$\sigma_{св} = (\vec{P}, \vec{n}), \quad (10.2)$$

где \vec{n} - единичный вектор внешней нормали к поверхности диэлектрика. Создаваемое этими зарядами электрическое поле приводит к ослаблению внешнего поля, вызывающего поляризацию диэлектрика, и поэтому получило название деполяризующего. Его величина существенно зависит от формы диэлектрика.

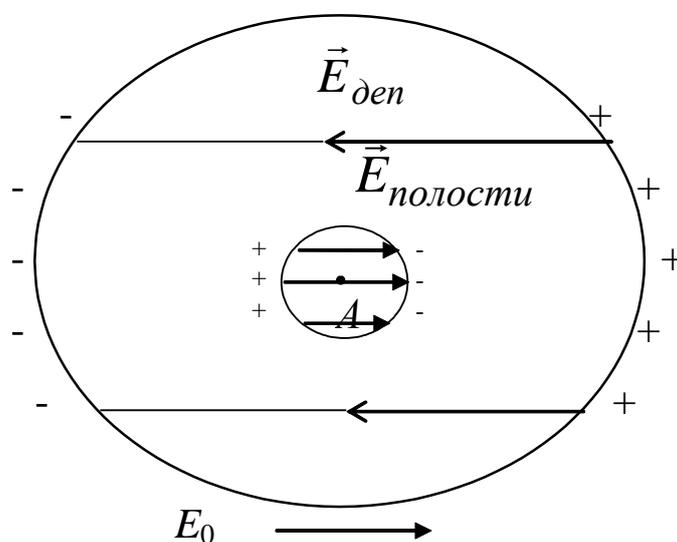


Рис.38.

Макроскопическая напряженность электрического поля в диэлектрике \vec{E} есть сумма \vec{E}_0 и $\vec{E}_{деп}$, а диэлектрическая восприимчивость χ связывает значения \vec{P} и \vec{E} :

$$\vec{P} = \chi \epsilon_0 \vec{E}. \quad (10.3)$$

Третье слагаемое в (10.1) есть вклад в напряженность связанных зарядов, возникших на границе сферической полости, вырезанной нами мысленно в диэлектрике. Поскольку вектор поляризации \vec{P} изменяется на масштабах, намного превосходящих размер полости, его можно считать практически однородным при нахождении $\sigma_{св}$ по формуле (10.2).

Элементарный расчет по принципу суперпозиции дает значение $\vec{E}_{\text{полости}}$ в точке A :

$$\vec{E}_{\text{полости}} = \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0}. \quad (10.4)$$

Последнее слагаемое в (10.1) представляет вклад в $\vec{E}_{\text{лок}}$ всех атомов (ионов), находящихся внутри полости (за исключением атома, расположенного в точке A). В простейшем случае, когда базис состоит только из одного атома, который при расчете $\vec{E}_{\text{микрос}}$ можно считать точечным диполем, а решетка Браве простая кубическая, причем точка A совпадает с центром одного из атомов, значение $\vec{E}_{\text{микрос}}$ равно нулю.

В более сложном случае $\vec{E}_{\text{микрос}} \neq 0$, но в этом случае, без ограничения общности, можно считать, что

$$E_{\text{микрос}}^i = \frac{\gamma_{ij} P_j}{\epsilon_0}, \quad (10.5)$$

где γ_{ij} - постоянная порядка единицы.

Для простоты рассмотрим ситуацию, когда базис состоит из одного атома и $\gamma_{ij} = \gamma \delta_{ij}$. Под действием локального поля атом поляризуется и приобретает дипольный момент \vec{p} , который равен

$$\vec{p} = \alpha \epsilon_0 \vec{E}_{\text{лок}}, \quad (10.6)$$

где α - поляризуемость атома, которая в слабом поле не зависит от окружения. Еще раз подчеркнем, что атом поляризуется под действием локального, а не макроскопического поля. Как известно, вектор поляризации

$$\vec{P} = N \vec{p}, \quad (10.7)$$

где N – концентрация атомов в кристалле.

Подставляя (10.6) в (10.7) и выражая $\vec{E}_{\text{лок}}$ с помощью (10.1), (10.4) и (10.5), получаем:

$$\vec{P} = N \alpha \epsilon_0 \left(\vec{E} + \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0} + \gamma \frac{\vec{P}}{\epsilon_0} \right). \quad (10.8)$$

Вводя обозначение $\gamma + 1/3 = \tilde{\gamma}$, находим \vec{P} из формулы (10.8)

$$\vec{P} = \frac{N\alpha\epsilon_0\vec{E}}{1 - \tilde{\gamma}N\alpha}. \quad (10.9)$$

Сравнивая (10.9) и (10.3), находим выражение для диэлектрической восприимчивости и диэлектрической проницаемости диэлектрика $\epsilon = 1 + \chi$:

$$\chi = \frac{N\alpha}{1 - \tilde{\gamma}N\alpha}. \quad (10.10)$$

Обобщая проведенное рассмотрение на случай более сложных базисов, можно прийти к формуле (10.10), где N будет представлять собой число элементарных ячеек в единице объема, а α - некую усредненную поляризуемость элементарной ячейки. Рассмотрим возможные механизмы поляризуемости.

10.2. Механизмы поляризуемости

а) Электронная деформационная поляризуемость

Она связана со смещением электронных оболочек атомов относительно их ядер под действием электрического поля. Возникающий при этом дипольный момент атома практически не зависит от температуры в интересующем нас диапазоне $T \ll E_{am}$. Частотную зависимость поляризуемости можно определить в рамках классического рассмотрения, считая, что на сместившейся по оси x электрон со стороны ядра действует квазиупругая сила $F_x = -kx$

$$m_e \ddot{x} = -kx + qE_x, \quad (10.11)$$

где $E_x(t) = E_{0x} e^{i\omega t}$, диссипативными членами в (10.11) мы пренебрегаем.

Из уравнения (10.11), получаем частное решение

$$x = \frac{qE_x(t)}{m_e(\omega_0^2 - \omega^2)}, \quad (10.12)$$

где $\omega_0^2 = k/m_e$ - собственная частота колебаний электрона в атоме ($\omega_0 \sim 10^{16} \text{ c}^{-1}$).

Поскольку $p_x = qx$, то электронная поляризуемость $\alpha_e(\omega)$ равна

$$\alpha_e(\omega) = \frac{e^2}{m_e \varepsilon_0 (\omega_0^2 - \omega^2)}, \quad (10.13)$$

и на всех частотах, много меньших атомных, равна своему статическому значению $\alpha_e(0) = \frac{e^2}{m_e \varepsilon_0 \omega_0^2}$. Формула (10.13) легко обобщается на случай нескольких электронов и нескольких резонансных частот.

б) Ионная деформационная поляризуемость

В ионных диэлектриках под действием электрического поля происходит смещение ионов одного знака (как целое) относительно ионов другого знака. В гармоническом кристалле, то есть в кристалле, где эффекты ангармонизма не играют существенной роли, силовые постоянные практически не зависят от T , а, следовательно, не зависит от температуры и соответствующий ионный вклад в поляризуемость α_i .
Случай ангармонического кристалла будет рассмотрен нами позднее.

Частотную зависимость α_i находят абсолютно аналогично α_e , только вместо m_e фигурирует масса иона M , а ω_0 равно характерной фононной частоте ω_{ph} . По порядку величины

$$\alpha_i(\omega) \approx \frac{Z_i^2 e^2}{M_i \varepsilon_0 (\omega_{ph}^2 - \omega^2)}, \quad (10.14)$$

где Z_i – заряд иона в единицах элементарного заряда.

в) Ориентационная поляризуемость

Она имеет место, когда в отсутствие внешнего электрического поля у элементарной ячейки кристалла существует электрический дипольный момент. Примером таких кристаллов являются диэлектрики, содержащие нецентральный ион. Простейший случай элементарной ячейки с нецентральным ионом изображен на рис.39.

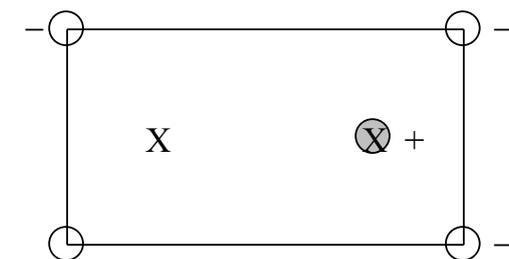


Рис.39.

Положительно заряженный ион имеет в ячейке два положения равновесия (изображены крестиками). Характер его движения таков: он колеблется вблизи одного положения равновесия, потом перескакивает во второе положение равновесия и колеблется вблизи него. Затем снова следует скачок обратно в первую потенциальную яму и так далее.

Для того, чтобы атом вел себя подобным образом необходимо, чтобы высота потенциального барьера между ямами была намного больше, чем характерная энергия колебаний в яме $\hbar\omega$ (рис.40).

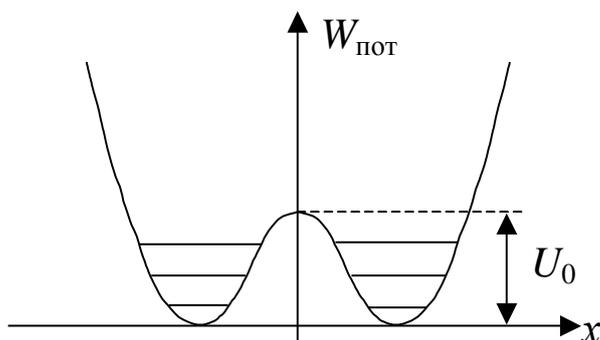


Рис.40.

При высокой температуре в каждый момент времени число ячеек, в которых нецентральный ион занимает соответственно правое и левое положения одинаково, а в данной ячейке ион находится в правой и левой яме, в среднем, половину времени.

Ниже некоторой температуры T_c ситуация изменяется, симметрия между правым и левым минимумом нарушается в отсутствие внешних воздействий (спонтанное нарушение симметрии). Теперь в одном из положений равновесия (например, правом) ион проводит больше времени, и в каждый момент времени доля ячеек с ионом в правом минимуме C_n больше, чем доля ячеек с ионом в левом минимуме C_l ($C_n + C_l = 1$). При

$T \rightarrow 0$ величина C_n достигает единицы. Температура T_c называется температурой фазового перехода «порядок-беспорядок». При $T > T_c$ параметр порядка $\eta = C_n - C_l = 0$ (неупорядоченная фаза), а при $T < T_c$ $\eta \neq 0$ и соответствующая фаза называется упорядоченной.

Выбор системой знака параметра порядка при $T = T_c$ ($C_n > C_l$ или наоборот) происходит случайным образом или вследствие слабого внешнего воздействия.

Для более конкретного описания фазового перехода рассчитаем ориентационный вклад в поляризуемость в высокотемпературной фазе. Начнем со статического случая.

Поскольку центр тяжести отрицательного заряда находится в центре ячейки (рис.39), то при нахождении положительного иона в правом минимуме дипольный момент ячейки p_x равен $p_x = qx_0$, где q - заряд иона, а x_0 - смещение иона из центральной позиции. В случае, когда ион находится в левой потенциальной яме, $p_x = -qx_0$. При наличии электрического поля напряженностью $E_x = E$ потенциальные ямы перестают быть эквивалентными. Поскольку потенциальная энергия диполя во внешнем поле $W = -\vec{p}\vec{E}$, то правая яма становится более глубокой. Вероятность пребывания в ямах можно найти, используя распределение Больцмана

$$w = c \exp[-W/T], \quad (10.15)$$

где c находится из условия нормировки.

Среднее значение единственной отличной от нуля компоненты дипольного момента ячейки $\langle p_x \rangle$ находится по формуле

$$\langle p_x \rangle = \frac{p_l w_l + p_n w_n}{w_l + w_n}, \quad (10.16)$$

где $p_{l(n)}$ и $w_{l(n)}$ - значение проекции дипольного момента и вероятность нахождения в левой и правой ямах соответственно. После подстановки (10.15) в (10.16) и разложения экспонент в ряд Тейлора по малому параметру W/T вплоть до первых неисчезающих членов получаем закон Кюри для статической поляризуемости.

$$\langle p_x \rangle = \frac{(qx_0)^2 E_{\text{лок}}}{T}, \quad (10.17)$$

или

$$\alpha_{\text{ориент}}^{(0)} = \frac{(qx_0)^2}{\varepsilon_0 T}. \quad (10.18)$$

Здесь мы впервые получили существенную температурную зависимость поляризуемости. При понижении температуры $\alpha_{\text{ориент}}$ неограниченно возрастает, что, как будет показано ниже, ведет к фазовому переходу.

Найдем теперь частотную зависимость $\alpha_{\text{ориент}}(\omega)$. Учтем при этом, что динамика $\langle p_x \rangle$ в данном случае носит релаксационный характер. Поясним это на примере. Пусть внешним воздействием в образце была создана поляризация. При резком снятии этого воздействия величина \vec{P} , созданная за счет деформационных процессов, будет совершать собственные колебания, затухающие за счет нерассмотренных нами диссипативных сил. В то же время ориентационная поляризация будет релаксировать к своему равновесному нулевому значению по экспоненциальному закону с характерным временем τ перехода из ямы в яму. Уравнение, описывающее этот процесс, можно записать в виде

$$\frac{d\langle p_x \rangle}{dt} = -\frac{\langle p_x \rangle - p_x^{(0)}}{\tau}, \quad (10.19)$$

где $p_x^{(0)}$ - равновесное значение $\langle p_x \rangle$. Для описания поведения $\langle p_x \rangle$ в переменном электрическом поле заменим $p_x^{(0)}$ на $\alpha(0)\varepsilon_0 E_x$, где

$$E_x = E_0 e^{i\omega t}$$

$$\frac{d\langle p_x \rangle}{dt} = -\frac{\langle p_x \rangle - \alpha(0)\varepsilon_0 E_0 e^{i\omega t}}{\tau}. \quad (10.20)$$

Решение этого уравнения имеет вид

$$\langle p_x \rangle = \frac{\alpha(0)\varepsilon_0 E_x}{1 + i\omega\tau},$$

откуда

$$\alpha(\omega) = \frac{\alpha(0)}{1 + i\omega\tau}. \quad (10.21)$$

Общий вид частотной зависимости диэлектрической проницаемости $\varepsilon(\omega)$ ионного кристалла с нецентральными ионами изображен на рис.41.

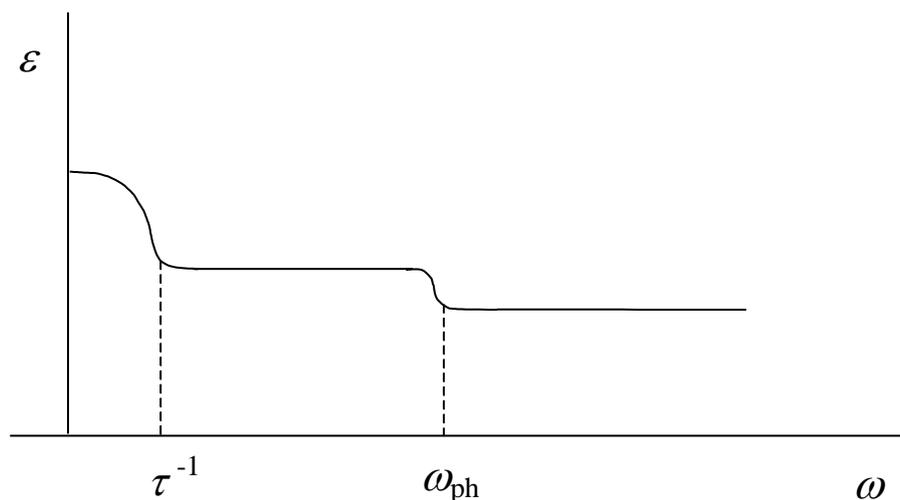


Рис.41. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости.

В области низких частот в $\varepsilon(\omega)$ дают вклад все три вклада в поляризуемость. С ростом частоты ориентационный вклад в поляризуемость становится несущественным. Это происходит при частотах $\omega \sim \tau^{-1} \ll \omega_{ph}$. В области частот $\tau^{-1} \ll \omega \ll \omega_{ph}$ поведение $\varepsilon(\omega)$ определяется двумя деформационными вкладами в поляризуемость. При $\omega_{ph} \ll \omega \ll \omega_0$ основной вклад в $\varepsilon(\omega)$ связан только с электронной поляризуемостью. Соответствующее значение ε часто обозначают как ε_∞ . Отметим, что в кристаллах, не содержащих нецентральные ионы, отсутствует ориентационный вклад в поляризуемость, а в чисто ковалентных кристаллах диэлектриков – и ионный деформационный вклад. В металлах основную роль вплоть до частот $\sim 10^{14} \text{с}^{-1}$ играет экранирование электрического поля НЗ (§4.4), поэтому низкочастотную поляризуемость ионной решетки не удастся выделить на фоне вклада в $\varepsilon(\omega)$ НЗ.

10.3. Поляризационная катастрофа

Рассмотрим статическую диэлектрическую восприимчивость, которая выражается через поляризуемость элементарной ячейки с помощью выражения (10.10). В слабых полях различные вклады в поляризуемость аддитивны, то есть $\alpha = \alpha_{\text{ориент}} + \alpha_i + \alpha_e$.

Если в результате подстановки $\alpha(0)$ в (10.10) получится отрицательное значение χ , что не наблюдается в действительности, то это значит, что мы исходили из неправильного равновесного состояния кристаллической решетки. Оно неустойчиво, и система должна находиться в другой кристаллической фазе.

Поскольку нас интересует эволюция системы при понижении температуры, то рассмотрим, для простоты, только ориентационный вклад в поляризуемость. Пусть при высокой температуре $\alpha_{\text{ориент}}(0)$ мало, поэтому $\chi > 0$. С понижением T $\alpha_{\text{ориент}}(0)$ растет, и при некоторой температуре T_c знаменатель (10.10) обращается в ноль, а значение $\chi(0)$ стремится к бесконечности. Это явление получило название поляризационной катастрофы: сколь угодно малое поле вызывает бесконечно большую (в линейном приближении) поляризацию образца. Конечно, в жизни бесконечно большой поляризации не бывает, просто надо выйти за рамки линейного приближения и учитывать нелинейные по P слагаемые. Вблизи T_c значение $\chi(T)$ представимо в виде закона Кюри-Вейса

$$\chi(T) = \frac{C}{T - T_c}, \quad (10.22)$$

где константа Кюри C равна $C = N(qx_0)^2 / \varepsilon_0$, а температура Кюри $T_c = \gamma N(qx_0)^2 / \varepsilon_0$.

В точке $T = T_c$ система становится неустойчивой, происходит структурный фазовый переход второго рода типа «порядок-беспорядок», о котором уже говорилось в предыдущем параграфе. Ниже T_c в отсутствие внешнего электрического поля и других внешних воздействий в кристалле существует отличная от нуля поляризация, называемая спонтанной $P_s = N\eta qx_0$. Зависимость параметра порядка от температуры $\eta(T)$ изображена на рис.42. Вблизи, но ниже T_c значение $P_s \propto \eta \propto \sqrt{T_c - T}$.

Фаза, в которой существует спонтанный вектор поляризации P_s , называется сегнетоэлектрической, а структурный фазовый переход в эту фазу – сегнетоэлектрическим. Сегнетоэлектрическая фаза должна быть нецентросимметричной.

Есть вещества, в которых T_c лежит выше температуры кристаллизации, то есть они кристаллизуются в фазе, уже обладающей спонтанной поляризацией. А высокотемпературную фазу наблюдать не удается. В отличие от сегнетоэлектриков их называют пироэлектриками.

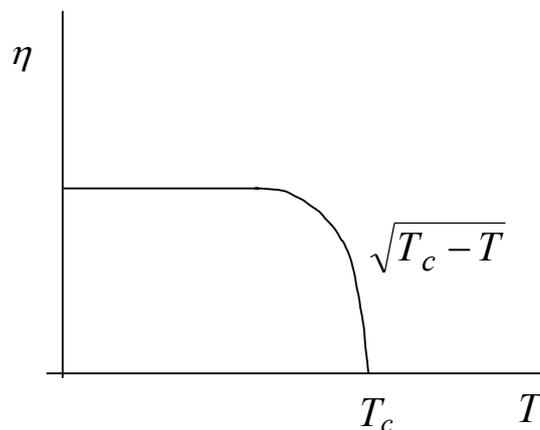


Рис.42.

Наличие спонтанной поляризации ведет к возникновению на границах образца связанных зарядов и возникновению электрического поля в и вокруг образца. Поскольку электрическое поле обладает энергией, то может оказаться, что состояние с однородным распределением спонтанной поляризации станет энергетически невыгодным. Кристалл разобьется на области – домены, внутри которых $\vec{P}_s = \text{const}$, но в соседних доменах направления \vec{P}_s отличаются существенно. Картина разбиения на домены, не приводящая к возникновению электрических полей, приведена на рис.43. Домены разделены доменными стенками, внутри которых происходит разворот вектора \vec{P}_s . С ними связана дополнительная энергия. В случае сегнетоэлектриков доменные стенки имеют атомный масштаб толщин.

Останется ли образец в монодоменном состоянии или разобьется на домены – зависит от соотношения между энергией электрического поля и энергией доменных стенок. Размеры доменов составляют, обычно, единицы – десятки микрон, так что каждый домен содержит огромное число элементарных ячеек.

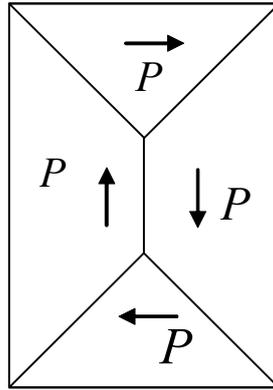


Рис.43.

При приложении внешнего электрического поля \vec{E}_0 домены, в которых \vec{P}_s образует острый угол с \vec{E}_0 будут расти, а домены, в которых \vec{P}_s образует тупой угол с \vec{E}_0 - уменьшаться, чтобы уменьшить суммарную энергию системы. Это достигается путем движения разделяющих их доменных стенок. Однако доменная стенка может закрепляться на дефектах кристаллической решетки, что приводит к возникновению множества метастабильных состояний сегнетоэлектрика во внешнем электрическом поле.

Наличие таких состояний проявляется в возникновении петли гистерезиса при исследовании зависимости электрического дипольного момента образца от \vec{E}_0 (рис.44).

В области больших по модулю значений E_0 образец находится в монокластическом состоянии с $\vec{P}_s \parallel \vec{E}_0$, а его дипольный момент достигает насыщения $p_{нас} = P_s V$, где V – объем образца. В области малых значений E_0 значение p зависит от предыстории (увеличивалось ли значение E_0 или уменьшалось). Равновесное значение p изображено пунктирной линией. Однако система попадает не в равновесное состояние, а в одно из множества долгоживущих метастабильных состояний.

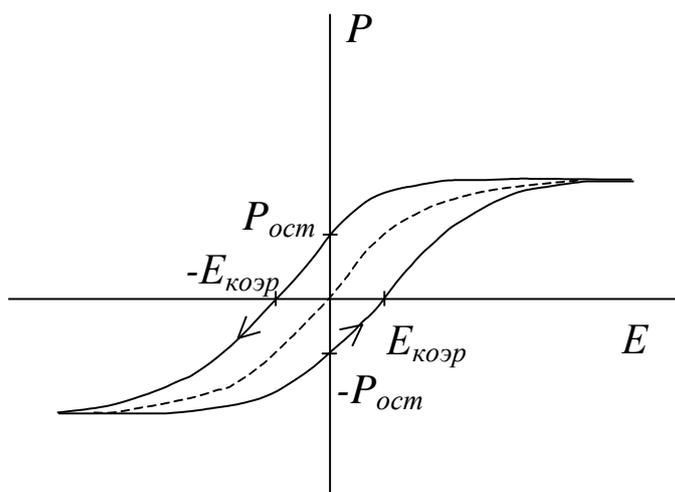


Рис.44. Сегнетоэлектрическая петля гистерезиса, $P_{ост}$ - остаточная поляризация, $E_{коэр}$ - коэрцитивное поле, в котором происходит полная деполяризация образца.

10.4. Фазовый переход типа смещения

Мы познакомились только с одним типом структурного фазового перехода – фазовым переходом типа «порядок-беспорядок». Существует другой тип фазового перехода – фазовый переход типа смещения. Он имеет место в кристаллах, обладающих сильным ангармонизмом кристаллической решетки.

Рассмотрим характерные черты такой решетки на примере простой модели: исследуем колебания на одной оптической фононной моде с $\vec{k} = 0$, причем будем предполагать, что в колебаниях на этой моде участвует только один атом в ячейке, а остальные атомы создают потенциал, в котором он движется. Движущиеся атомы в соседних ячейках связаны квазиупругими силами $F_x = k(x_{i+\delta} - x_i)$ (x – координата, характеризующая смещение атома).

Сильный ангармонизм кристаллической решетки проявляется в том, что потенциал, в котором движется атом в ячейке имеет вид

$$V(x) = \frac{\alpha x^2}{2} + \frac{\beta x^4}{4}, \quad (10.23)$$

где $\alpha < 0$ и $\beta > 0$ – постоянные. В гармонических решетках $\alpha > 0$ и составляет величину порядка $E_{ат} / a^2$ (a – межатомное расстояние).

По виду потенциал $V(x)$ совпадает с потенциалом, в котором движется нецентральный ион. Но если, как отмечалось выше, в случае нецентрального иона высота потенциального барьера между минимумами намного превосходит энергию кванта колебаний в яме, то здесь ситуация противоположна: разность энергий атома в максимуме потенциала при $x=0$ ($V(0)=0$) и в его минимумах при $x = \pm\sqrt{-\frac{\alpha}{\beta}}$, равных $V\left(\sqrt{-\frac{\alpha}{\beta}}\right) = -\frac{\alpha^2}{4\beta}$, намного меньше энергии кванта колебаний в одной общей яме (рис.45).

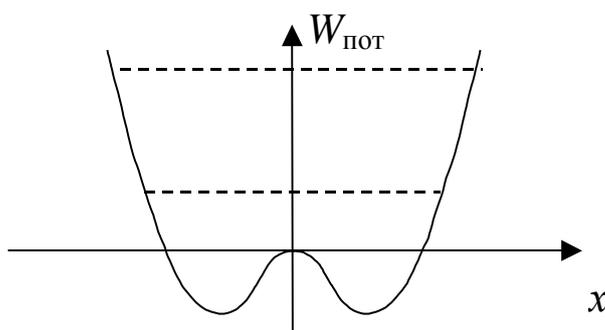


Рис.45.

Пусть $x(t)$ – мгновенное положение колеблющегося атома. Выделим среднее по времени значение $x_0 = \langle x(t) \rangle$. Тогда

$$x(t) = x_0 + u(t), \quad (10.24)$$

где $u(t)$ – смещение атома из своего среднего положения ($\langle u(t) \rangle = 0$ по определению).

Подставим (10.24) в выражение (10.23) и произведем усреднение по времени. Получим

$$\langle V(x_0) \rangle = \frac{\alpha x_0^2}{2} + \frac{\alpha \langle u^2(t) \rangle}{2} + \frac{\beta x_0^4}{4} + \frac{\beta \langle u^4(t) \rangle}{4} + \frac{3}{2} \beta x_0^2 \langle u^2(t) \rangle. \quad (10.25)$$

Здесь мы использовали предположение, что $\langle u^3(t) \rangle = 0$, которое справедливо при $x_0 = 0$ в силу симметрии смещений атома вправо и влево.

Если

$$\alpha + 3\beta \langle u^2(t) \rangle > 0, \quad (10.26)$$

то существует только одно значение x_0 , удовлетворяющее условию равновесия $\frac{\partial V}{\partial x_0} = 0$. Это значение $x_0=0$. Как известно из I, §10.4 при

$$T \gg \theta_D$$

$$\langle u^2(t) \rangle \sim a^2 \sqrt{\frac{m_e}{M}} \frac{T}{\theta_D} \propto T, \quad (10.27)$$

где m_e - масса электрона, M - масса иона, θ_D - температура Дебая.

С понижением температуры при $T=T_c$ знак неравенства (10.26) меняется на противоположный. При этом равновесие в точке $x_0=0$ из устойчивого становится неустойчивым, а устойчивому положению равновесия теперь отвечают значения $x_0 = \pm \sqrt{-\left(\alpha + 3\beta \langle u^2(t) \rangle\right) / \beta}$. При дальнейшем понижении температуры величина x_0 ведет себя как изображено на рис.42. Ниже T_c положения равновесия атомов во всех ячейках оказываются смещенными в одну сторону и симметрия кристаллической решетки понижается.

Такой структурный фазовый переход называется фазовым переходом типа смещения, а величина смещения x_0 играет роль параметра порядка для этого фазового перехода второго рода.

Все это справедливо, если $T_c > \theta_D$. В противном случае оценка (10.27) уже не применима, $\langle u^2(t) \rangle \sim a^2 \sqrt{m_e / M}$, то есть выходит на значение, определяемое нулевыми колебаниями кристаллической решетки. В результате неравенство (10.26) остается справедливым вплоть до $T=0$, никакого фазового перехода не происходит. В этом случае говорят, что фазовый переход типа смещения подавлен квантовыми эффектами (наличием нулевых колебаний).

Экспериментальным свидетельством фазового перехода типа смещения является наличие в кристалле мягкой фононной моды. Величина $\alpha + 3\beta \langle u^2(t) \rangle$ играет роль силовой постоянной для данного оптического колебания, а частота этого колебания $\omega_0 \propto \sqrt{\alpha + 3\beta \langle u^2(t) \rangle}$.

Таким образом, по мере приближения к точке фазового перехода ($T=T_c$) величина $\omega_0(T)$ убывает и обращается в ноль, то есть закон

дисперсии оптических фононов $\omega_0(\vec{k})$ обращается в ноль в одной из точек первой зоны Бриллюэна (не обязательно при $k=0$). Как правило, это происходит в одной из симметричных точек зоны Бриллюэна: в центре или в вершине соответствующего ей многогранника, либо в центре грани. Такая мода колебаний называется «мягкой».

Ниже T_c , в новой фазе величина ω_0 снова начинает возрастать. Это поведение оптической моды кардинально отличается от изученного нами ранее случая гармонического кристалла, в котором законы дисперсии фононов практически не изменялись с температурой.

А могут ли смягчаться акустические моды колебаний? Оказывается могут. Но при этом в точке фазового перехода обращается в ноль не частота колебаний (она и так равна нулю в центре зоны Бриллюэна), а скорость звука для одного из направлений его распространения в кристалле. При этом ниже точки перехода возникает спонтанная деформация кристаллической решетки, то есть возникают самопроизвольные смещения атомов по сравнению с высокотемпературной фазой. В результате элементарная ячейка оказывается деформированной, симметрия кристаллической решетки понижается. Например, в ряде высокотемпературных сверхпроводников имеет место переход от тетрагональной решетки Браве к ромбической. Выше T_c два характерных размера элементарной ячейки равны между собой $a=b \neq c$, а ниже T_c $a \neq b \neq c$, причем величина деформации $(a-b)$ является параметром порядка для такого перехода второго рода и ведет себя, как изображено на рис.42.

Вещества, в которых происходит описанный переход, называются сегнетоэластиками, а сам переход – сегнетоэластическим (по аналогии с сегнетоэлектриками).

Осталось упомянуть еще об одном «активном» свойстве диэлектриков (пассивное свойство – это свойство не проводить электрический ток). Это пьезоэффект. Диэлектрики, обладающие этим свойством, называют пьезоэлектриками. Прямой пьезоэффект состоит в появлении поляризации диэлектрика вследствие возникновения упругих напряжений:

$$P_i = d_{ijk} \sigma_{jk}, \quad (10.28)$$

где P_i – вектор поляризации, σ_{jk} – тензор упругих напряжений, а d_{ijk} – тензор пьезоэлектрических коэффициентов. Компоненты тензора d_{ijk}

отличны от нуля только в нецентросимметричных кристаллах, то есть в кристаллах без центра симметрии (инверсии).

Обратный пьезоэффект проявляется в деформации образца под действием электрического поля. Причем в отличие от электрострикции этот эффект линеен по напряженности электрического поля E_i :

$$u_{jk} = \tilde{d}_{ijk} E_i, \quad (10.29)$$

где u_{jk} - тензор деформации, а \tilde{d}_{ijk} - соответствующие пьезокоэффициенты.

Пьезоэффекты используются для преобразования механического сигнала в электрический и наоборот (пьезодатчики упругих напряжений, пьезодвигатели и т.д.).

Глава 11. Магнитные свойства веществ

11.1. Магнитные взаимодействия

Как известно из курса квантовой механики, с орбитальными и спиновыми моментами импульса заряженной частицы связаны, соответственно, орбитальный и спиновый магнитные моменты. Причем гиромагнитное отношение (отношение магнитного момента к соответствующему моменту импульса) для спинового момента оказывается вдвое большим ($q/2m$ и q/m соответственно, q – заряд, а m – масса частицы).

Возникающие в твердом теле магнитные моменты обусловлены магнитными моментами электронов незаполненных оболочек атомов или ионов, составляющих кристалл, или магнитными моментами электронов проводимости. Спин и орбитальный момент заполненной оболочки равны нулю, а, следовательно, равны нулю и соответствующие магнитные моменты.

Конечно, ядра атомов (ионов) тоже могут обладать магнитными моментами. Но, во-первых, их величина на три порядка ниже, чем у электронов из-за того, что $\gamma \sim m^{-1}$, а, во-вторых, взаимодействия между ними во много раз слабее, чем в случае электронов.

В данной главе мы рассмотрим магнитоупорядоченные состояния кристаллического твердого тела, то есть состояния, в которых в отсутствие внешнего магнитного поля магнитные моменты упорядочены (существует дальний порядок). Парамагнитные и диамагнитные свойства твердых тел рассмотрены как в предшествующих курсах, так и, в частности, диамагне-

тизм Ландау и парамагнетизм Паули, в предшествующих главах данного курса.

Для возникновения магнитного упорядочения магнитные моменты должны взаимодействовать друг с другом. Рассмотрим различные виды таких взаимодействий.

а) Обменное взаимодействие

Это взаимодействие возникает между тождественными частицами (в нашем случае – электронами). Волновая функция двух тождественных фермионов антисимметрична по отношению к их перестановке. Поскольку она представляет собой произведение координатной и спиновой частей, то при перестановке электронов с параллельными спинами спиновая часть волновой функции остается неизменной, а координатная часть изменяет свой знак:

$$\varphi_{-}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\varphi_1(\vec{r}_1) \varphi_2(\vec{r}_2) - \varphi_1(\vec{r}_2) \varphi_2(\vec{r}_1) \right], \quad (11.1)$$

где $\varphi_1(\vec{r})$ и $\varphi_2(\vec{r}_2)$ - координатные части одноэлектронных волновых функций первого и второго электронов, соответственно.

Если же спины электронов антипараллельны, то спиновая часть волновой функции изменяет свой знак, в то время как координатная часть остается неизменной:

$$\varphi_{+}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\varphi_1(\vec{r}_1) \varphi_2(\vec{r}_2) + \varphi_1(\vec{r}_2) \varphi_2(\vec{r}_1) \right], \quad (11.2)$$

Поскольку координатные части волновых функций пары электронов в состояниях с суммарным спином $S=1$ и $S=0$ отличаются, то отличаются и значения кулоновской энергии их взаимодействия в этих состояниях:

$$E_1 = A - J \quad \text{для состояния с } S=1 \text{ и} \quad (11.3)$$

$$E_2 = A + J \quad \text{для состояния с } S=0,$$

где

$$A = \iint \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} |\varphi_1(\vec{r}_1)|^2 |\varphi_2(\vec{r}_2)|^2 d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2, \quad (11.4)$$

$$J = \iint \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \varphi_1^*(\vec{r}_1) \varphi_2^*(\vec{r}_2) \varphi_1(\vec{r}_2) \varphi_2(\vec{r}_1) d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2. \quad (11.5)$$

Таким образом, хотя сам оператор кулоновского взаимодействия зависит только от зарядов взаимодействующих частиц, величина кулоновской энергии зависит от суммарного спина частиц. В случае $S=1$, когда антисимметрична координатная часть волновой функции пары электронов, согласно формуле (11.1) $\varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ убывает по мере сближения \vec{r}_1 и \vec{r}_2 и обращается в ноль при $\vec{r}_1 = \vec{r}_2$. Тем самым вероятность нахождения электронов вблизи друг друга мала, поэтому и кулоновская энергия ниже, чем в случае $S=0$, когда такого запрета нет. Величину $\Delta E = E - A$ можно представить как диагональный матричный элемент оператора

$$\hat{V}_{обм} = -\frac{1}{2} J[1 + 4(\hat{s}_1, \hat{s}_2)], \quad (11.6)$$

зависящего от операторов спинов электронов \hat{s}_1 и \hat{s}_2 . Поскольку диагональный матричный элемент оператора $\hat{s}_1 \hat{s}_2$ в состоянии с заданным S равен

$$\langle S | \hat{s}_1 \hat{s}_2 | S \rangle = \frac{1}{2} \{ S(S+1) - s_1(s_1+1) - s_2(s_2+1) \}, \quad (11.7)$$

где $s_1 = s_2 = 1/2$, то

$$\langle S | \hat{s}_1 \hat{s}_2 | S \rangle = \begin{cases} -3/4, & \text{при } S=0 \\ 1/4, & \text{при } S=1 \end{cases}. \quad (11.8)$$

Можно включить не зависящее от спинов слагаемое в A : $\tilde{A} = A - J/2$ и переписать оператор обменного взаимодействия в виде

$$\hat{V}_{обм} = -\tilde{J}(\hat{s}_1, \hat{s}_2), \quad (11.9)$$

где $\tilde{J} = 2J$. Следует отметить, что обменный интеграл \tilde{J} пропорционален квадрату интеграла перекрытия волновых функций двух взаимодействующих электронов.

В случае трех или более тождественных частиц ситуация не столь проста. Если речь идет об обменном взаимодействии двух электронов проводимости, то оно может быть описано в виде (11.9), причем для вычисления обменного интеграла надо использовать блоховские функции электронов.

Однако в твердом теле наряду с делокализованными магнитными моментами электронов проводимости могут существовать локализованные моменты атомов или ионов, обусловленные электронами незаполненной оболочки. Причем интеграл перекрытия волновых функций электронов, принадлежащих соседним атомам, должен быть мал, в противном случае

эти электроны делокализуются и должны описываться блоховскими функциями.

Такому условию удовлетворяют только электроны f -оболочки. Элементы с незаполненной f -оболочкой образуют подгруппы лантаноидов ($4f$) и актиноидов ($5f$), которые вынесены в таблице Менделеева в отдельные строки.

При заданном числе электронов в незаполненной оболочке (при заданной электронной конфигурации) состояния атома (иона) различаются суммарным значением спина S и орбитального момента L . Состояние с заданным S и L называется термом. Основные состояния системы с заданной электронной конфигурацией можно найти с помощью эмпирического правила Хунда.

Наименьшей энергией обладает терм с наибольшим возможным при данной электронной конфигурации значением S и наибольшим из возможных при этом S значением L .

Причина, по которой энергия электростатического взаимодействия электронов минимальна при максимальном S , аналогична причине, по которой энергия пары электронов минимальна при $S=1$.

Поскольку разность энергий термов составляет несколько электронвольт и намного превосходит температуру кристалла, будем считать, что каждый атом (ион) находится в состоянии с наименьшей энергией, определяемом правилом Хунда.

Взаимная ориентация спинов соседних атомов (ионов) определяется обменным взаимодействием между электронами их незаполненных оболочек. Гайзенберг предположил, что гамильтониан такого взаимодействия \hat{H}_H (гамильтониан Гайзенберга) имеет вид, аналогичный (11.9):

$$\hat{H}_H = - \sum_{i,j>i} J_{ij} (\hat{S}_i, \hat{S}_j), \quad (11.10)$$

где \hat{S}_i - оператор суммарного спина i -го атома (иона). В случае так называемого прямого обмена величина обменного интеграла J_{ij} пропорциональна квадрату интеграла перекрытия электронных оболочек i -го и j -го атомов и отлична от нуля только для близко расположенных атомов. Очень часто используют приближение, в котором J_{ij} отлично от нуля только для ближайших соседей – приближение взаимодействия ближайших соседей.

Пример косвенного обмена между спинами атомов (ионов) изображен на рис.46. Промежуточный атом имеет полностью заполненную оболочку и нулевой суммарный спин. Два электрона этой заполненной оболочки имеют противоположные спины. Каждый из них участвует в обра-

зовании ковалентной связи с ближайшим магнитным атомом, обладающим спином. Ковалентная связь возникает, когда в ней участвуют электроны с противоположными спинами, тогда координатная часть их общей волновой функции симметрична и между ядрами атомов возникает максимум электронной плотности. Поскольку спины магнитных атомов антипараллельны спинам электронов промежуточного атома, образующих связи, то они антипараллельны друг другу.

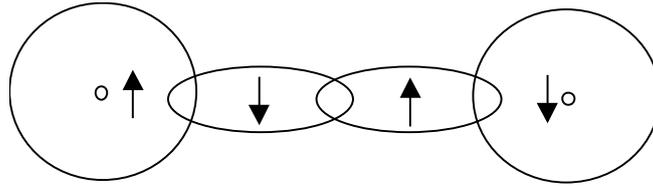


Рис.46.

Таким образом, энергию косвенного взаимодействия между спинами магнитных атомов можно представить в виде (11.10) с величиной $J < 0$.

Еще одним примером косвенного обмена является взаимодействие локализованных магнитных моментов через электроны проводимости – так называемое взаимодействие Рудермана-Киттеля-Касуя-Йосиды (РККИ). Локализованный спин атома (иона) \hat{S}_i , обусловленный спинами электронов незаполненной f -оболочки, взаимодействует со спином электрона проводимости \hat{s} . Гамильтониан этого s - f взаимодействия имеет вид

$$\hat{H}_{s-f} = -\frac{J_{s-f}}{N} (\hat{S}_i, \hat{s}), \quad (11.11)$$

где N – число ячеек в кристалле.

Во втором порядке теории возмущений по \hat{H}_{s-f} возникает эффективное взаимодействие между i -м и j -м локализованными моментами:

$$\hat{H}_{PKKI} = -J_{PKKI} (\hat{S}_i, \hat{S}_j), \quad (11.12)$$

где

$$J_{PKKI}(\vec{R}_{ij}) = A \frac{\sin 2k_F R_{ij} - 2k_F R_{ij} \cos 2k_F R_{ij}}{(2k_F R_{ij})^4}, \quad (11.13)$$

R_{ij} – расстояние между ионами, $A \sim \frac{J_{s-f}^2}{\varepsilon_F}$, а k_F и ε_F – фермиевские волновой вектор и энергия электронов проводимости.

Формула (11.13) написана в случае, когда электроны проводимости описываются волновыми функциями свободных частиц – волнами де-Бройля. В кристалле вследствие дифракции электронов проводимости на ионной решетке блоховские функции электронов имеют более сложный вид, однако $J_{PKKI}(\vec{R}_{ij})$ сохраняет осциллирующий характер и спадает как R_{ij}^{-3} на больших расстояниях (намного превосходящих межатомное расстояние).

б) Спин-орбитальное взаимодействие

Это взаимодействие, также как и магнитное диполь-дипольное взаимодействие, имеет релятивистскую природу, то есть его величина обладает по сравнению с кулоновским взаимодействием дополнительной малостью порядка $(v/c)^2$, где v – характерная скорость электрона в атоме, а c – скорость света в вакууме. Феноменологический гамильтониан спин-орбитального взаимодействия имеет вид:

$$\hat{H}_{SL} = B(\hat{L}, \hat{S}). \quad (11.14)$$

В случае отдельного атома (иона) спин-орбитальное взаимодействие приводит к зависимости энергии атома от взаимной ориентации спинового \vec{S} и орбитального \vec{L} моментов, то есть от величины суммарного момента $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ и к возникновению тонкой структуры атомных уровней, отвечающих данному терму.

В кристалле спин-орбитальное взаимодействие порождает во втором порядке теории возмущений одноионную анизотропию: энергия данного атома (иона) начинает зависеть от направления его спина относительно кристаллографических осей. Природу этого явления легко понять, если учесть, что ориентация атомных орбиталей в кристалле уже не произвольна, как это было в уединенном атоме. Например, в ковалентном кристалле они направлены к соседним атомам и образуют ковалентные связи. А поскольку спин-орбитальное взаимодействие фиксирует направление спина относительно орбитального момента, то в результате возникает вышеуказанная зависимость энергии.

В кристаллах с одной выделенной осью (z), например, обладающих тетрагональной и гексагональной решеткой Браве, феноменологический гамильтониан одноионной анизотропии имеет вид

$$\hat{H}_{ан} = a(\hat{S}_i^{(z)})^2, \quad (11.15)$$

где знак феноменологической константы a определяет характер анизотропии. Если $a < 0$, то энергетически выгодными являются состояния, в которых спин ориентирован параллельно выделенной оси. Такая анизотропия носит название анизотропии типа «легкая ось». Если же $a > 0$, то энергетически выгодным являются состояния, в которых спин ориентирован перпендикулярно оси z , то есть лежит в плоскости $xу$. Такая анизотропия называется анизотропией типа «легкая плоскость».

В кубическом кристалле в силу эквивалентности осей x , y и z невозможно выразить энергию анизотропии, используя квадратичную по операторам проекции спина комбинацию. Наинизшее по степеням операторов проекций спина выражение имеет вид

$$\hat{H}_{ан} = b\{(\hat{S}_i^{(x)})^4 + (\hat{S}_i^{(y)})^4 + (\hat{S}_i^{(z)})^4\}, \quad (11.16)$$

где $b = \text{const}$. В этом случае при $b < 0$ спином выгодно ориентироваться вдоль ребер кубической решетки, а при $b > 0$ – вдоль главных диагоналей куба, то есть в обоих случаях имеет место анизотропия типа «легкая ось».

В силу релятивистского характера взаимодействий, обуславливающих анизотропию, энергия анизотропии, как правило, меньше энергии обменного взаимодействия. Однако для тяжелых элементов, расположенных во второй половине таблицы Менделеева, эти энергии могут стать сравнимыми.

В гипотетическом случае, когда энергия анизотропии типа «легкая ось» намного превосходит энергию обменного взаимодействия, из всех состояний спина атома можно оставить только те, для которых $S_z = \pm S$ и энергия анизотропии минимальна. В этом случае гамильтониан обменного взаимодействия принимает вид

$$\hat{H}_I = -S^2 \sum_{i, j > i} J_{ij} \hat{\sigma}_i \hat{\sigma}_j, \quad (11.17)$$

где собственные значения оператора $\hat{\sigma}_i$ равны ± 1 для состояний с $S_i^{(z)} = \pm S$, соответственно. Гамильтониан (11.17) носит название гамильтониана Изинга.

в) Диполь-дипольное взаимодействие

Это взаимодействие обусловлено действием магнитного поля, созданного одним магнитным моментом, на другой и также носит релятивистский характер. Его гамильтониан имеет вид

$$\hat{H}_{d-d} = \mu_0(2\mu_B)^2 \sum_{i,j>i} \frac{(\hat{S}_i, \hat{S}_j)r_{ij}^2 - 3(\hat{S}_i, \vec{r}_{ij})(\hat{S}_j, \vec{r}_{ij})}{r_{ij}^5}, \quad (11.18)$$

где \vec{r}_{ij} - вектор соединяющий i -ый и j -ый локализованные спины.

Характерная энергия взаимодействия соседних спинов мала по сравнению с обменным взаимодействием и составляет $10^{-24} \div 10^{-23}$ Дж. Диполь-дипольное взаимодействие становится существенным фактором, определяющим температуру магнитного упорядочения T_c только при $T_c < 1K$. В то же время оно создает анизотропию (неодноионную), поскольку энергия диполь-дипольного взаимодействия зависит от ориентации спинов относительно кристаллографических осей.

11.2. Магнитное упорядочение локализованных магнитных моментов

а) Типы упорядочения

Рассмотрим явление магнитного упорядочения в рамках теории среднего поля, учитывая только обменное взаимодействие между спинами, как самое сильное.

Выделим в гамильтониане Гайзенберга (11.10) слагаемые, относящиеся к выделенному i -му спину

$$\hat{H}_H^i = - \sum_{j \neq i} J_{ij} (\hat{S}_i, \hat{S}_j). \quad (11.19)$$

Приближение молекулярного (среднего) поля состоит в том, что оператор спина \hat{S}_j заменяется своим средним по времени значением

$\langle \vec{S}_j \rangle$. В результате получившийся гамильтониан $\hat{H}_{\text{МОЛ}}^i$ зависит только от

оператора \hat{S}_i^z , то есть может рассматриваться как гамильтониан i -го спина в некоем эффективном (молекулярном) поле:

$$\hat{H}_{\text{мол}}^i = -\hat{S}_i^z \vec{h}_i^{\text{мол}}, \quad (11.20)$$

где

$$\vec{h}_i^{\text{мол}} = \sum_j J_{ij} \langle \vec{S}_j \rangle. \quad (11.21)$$

Найдем среднее значение $\langle \vec{S}_i^z \rangle$, считая, что действующее на него молекулярное поле направлено вдоль оси z .

$$\langle S_i^{(z)} \rangle = \frac{\sum_{-S}^S S_i^{(z)} \exp \frac{S_i^{(z)} h_i^{\text{мол}}}{T}}{\sum_{-S}^S \exp \frac{S_i^{(z)} h_i^{\text{мол}}}{T}}. \quad (11.22)$$

Если $h_i^{\text{мол}}$ исчезающе мало ($\langle \vec{S}_j \rangle \Rightarrow 0$), то мы получаем закон Кюри:

$$\langle S_i^{(z)} \rangle = \frac{\sum_{-S}^S [S_i^{(z)}]^2}{(2S+1)T} h_i^{\text{мол}} = \frac{S(S+1)}{3T} h_i^{\text{мол}}. \quad (11.23)$$

Нас интересует критическая температура T_c , при которой у уравнения (11.23) возникает нетривиальное решение, то есть в отсутствие внешнего магнитного поля появляется отличное от нуля среднее значение спина атома - возникает магнитный порядок.

Для нахождения T_c необходимо задаться характером магнитного упорядочения, то есть соотношением между $\langle \vec{S}_i \rangle$ и $\langle \vec{S}_j \rangle$.

Рассмотрим сначала случай, когда все локализованные спины принадлежат атомам одного сорта. Тогда все их модули одинаковы. Предположим, что $\langle \vec{S}_j \rangle = \langle \vec{S}_i \rangle \exp(-i\vec{q}_0 \vec{r}_{ij})$. Случай $\vec{q}_0 = 0$ соответствует ферромагнитному упорядочению, при котором все $\langle \vec{S}_i \rangle$ одинаковы (рис.47а). Если

в простой кубической решетке спинов с ребром a $\vec{q}_0 = \left(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a} \right)$, то мы имеем дело с коллинеарным двухподрешеточным антиферромагнетиком, в котором спины соседних, эквивалентных при $T > T_c$ атомов при $T < T_c$ ориентируются антипараллельно (рис.47б). При этом эти атомы перестают быть эквивалентными, и происходит удвоение элементарной ячейки.

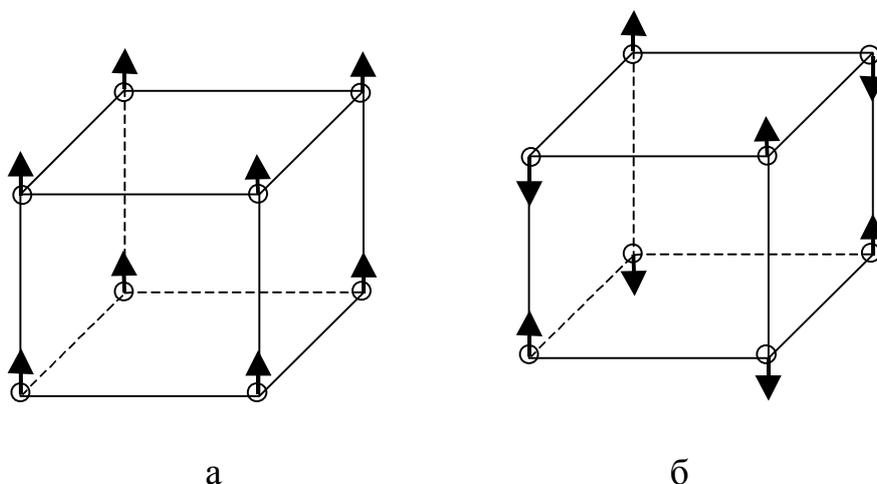


Рис.47.

Условие существования нетривиального решения имеет вид

$$1 = \frac{S(S+1)}{3T_c} \sum_j J_{ij} \exp(-i\vec{q}_0 \vec{r}_{ij}). \quad (11.24)$$

Сумма в выражении (11.24) представляет собой Фурье-компоненту обменного интеграла $J(\vec{q}_0)$. Окончательно получаем

$$T_c = \frac{S(S+1)J(\vec{q}_0)}{3}. \quad (11.25)$$

Вид упорядочения, то есть величина \vec{q}_0 нами заранее не определялась. Теперь мы можем сформулировать правило нахождения \vec{q}_0 и T_c : реализуется магнитное упорядочение с волновым вектором \vec{q}_0 , отвечающим максимальному значению $J(\vec{q}_0)$.

В приближении взаимодействия ближайших соседей реализуется либо ферромагнитное упорядочение ($J > 0$), либо коллинеарное двухподрешеточное антиферромагнитное упорядочение ($J < 0$).

За рамками этого приближения, например, в случае взаимодействия РККИ, отношение величины \vec{q}_0 к вектору обратной решетки может оказаться иррациональным числом. При этом возникает несоизмерное магнитное упорядочение, и при $T < T_c$ кристалл перестает быть периодическим. Примером такого упорядочения является геликоидальное (спиральное) упорядочение, имеющее место в металлах III группы с гексагональной структурой: спины атомов в плоскостях, перпендикулярных оси 6-го порядка, лежат в этих плоскостях и упорядочены ферромагнитно (параллельны друг другу), а направления спинов в соседних плоскостях образуют некоторый угол α . Это не единственный вид несоизмерного магнитного упорядочения.

Эквивалентные атомы с одинаковыми спинами образуют магнитную подрешетку. В ферромагнетике такая подрешетка единственная, в коллинеарном двухподрешеточном антиферромагнетике их две (с противоположными спинами).

Поскольку с каждым спином связан магнитный момент, в ферромагнетике при $T < T_c$ возникает спонтанная намагниченность. При стремлении T к T_c со стороны высоких температур имеет место поляризационная катастрофа (аналогично диэлектрику), но по отношению к магнитному полю: при приложении слабого однородного магнитного поля вещество приобретает бесконечную (в линейном приближении) намагниченность. При $T = T_c$, называемой температурой Кюри, происходит фазовый переход второго рода в ферромагнитную фазу, а намагниченность является параметром порядка при этом фазовом переходе.

В случае антиферромагнетика при температуре $T = T_c$, называемой температурой Нееля, происходит фазовый переход второго рода в антиферромагнитную фазу, параметром порядка является разность намагниченностей двух подрешеток. Поляризационная катастрофа по отношению к однородному магнитному полю при антиферромагнитном фазовом переходе отсутствует.

Может оказаться, что атомы, образующие разные магнитные подрешетки, имеют разную химическую природу и, следовательно, разные спины. В этом случае при антипараллельной ориентации спинов подрешеток суммарный магнитный момент образца не равен нулю. Такие вещества называют ферримагнетиками.

Значение T_c , полученное в рамках теории среднего поля (формула (11.25)), отличается от своего экспериментального значения, так как флук-

туации спинов, то есть отклонения их мгновенных значений от среднего изменяют температуру магнитного упорядочения. В ряде случаев (при низкой размерности системы) они вообще устраняют фазовый переход. Невозможно магнитное упорядочение при $T \neq 0$ в одномерных моделях Изинга и Гайзенберга и в двумерной модели Гайзенберга.

Двумерная модель Изинга (случай квадратной решетки спинов в приближении взаимодействия ближайших соседей) оказалась тем уникальным случаем, для которого удалось получить точное решение: Онзагером была рассчитана статистическая сумма и найдены все термодинамические характеристики системы. В частности, для T_c получено выражение

$$T_c = \frac{2JS^2}{\ln(1 + \sqrt{2})}. \quad (11.26)$$

Наличие точного решения в рамках хотя бы одной модели очень важно: на нем можно проверять эффективность разработанных для других моделей приближенных методов. Что касается трехмерной модели Изинга (кубической решетки спинов), то для нее точное решение до сих пор не найдено даже в случае приближения взаимодействия ближайших соседей, и она является таким же вызовом для физиков, каким долгое время являлась для математиков великая теорема Ферма.

11.3. Спиновые волны в ферромагнетике

В основном состоянии спины атомов ферромагнетика параллельны, а их средние значения равны максимальному значению $\langle S_i^{(z)} \rangle = S$ (для антиферромагнетика точные значения $\langle S_i^{(z)} \rangle$ в основном состоянии известны только приближенно).

Как и в случаях колебаний кристаллической решетки и электронной системы, можно описать слабо возбужденные состояния спиновой системы на языке квазичастиц. В спиновой системе они носят название «магноны».

Условие слабого возбуждения спиновой системы имеет вид $T \ll T_c$.

В этом случае значения $\langle S_i^{(z)} \rangle$ слабо отличаются от своих максимальных

значений. При $T \rightarrow T_c$ магнитный порядок полностью разрушается (сильное возбуждение).

Спиновая волна представляет собой бегущую волну отклонений спинов от своих равновесных положений при $T=0$ (рис.48). Квант такой волны и получил имя «магнон», аналогично тому, как квант колебаний кристаллической решетки был назван фононом.

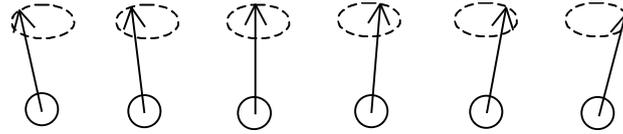


Рис.48.

Найдем закон дисперсии магнонов, используя процедуру Холстейна-Примакова, справедливую в случае $S \gg 1$. Гамильтониан системы выберем в виде суммы гамильтонианов Гайзенберга и гамильтониана взаимодействия с внешним магнитным полем:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{\vec{l}, \vec{l}'} J_{\vec{l}, \vec{l}'} \left[\hat{S}_{\vec{l}}^{(z)} \hat{S}_{\vec{l}'}^{(z)} + \frac{1}{2} (\hat{S}_{\vec{l}}^+ \hat{S}_{\vec{l}'}^- + \hat{S}_{\vec{l}}^- \hat{S}_{\vec{l}'}^+) \right] - \sum_{\vec{l}} 2\mu_B B_0 \hat{S}_{\vec{l}}^{(z)}, \quad (11.27)$$

где \vec{l} - вектор трансляции, задающий ячейку, в которой находится локализованный спин $\hat{S}_{\vec{l}}$, $J_{\vec{l}, \vec{l}'}$ - обменный интеграл между спинами $\hat{S}_{\vec{l}}$ и $\hat{S}_{\vec{l}'}$, B_0 - индукция внешнего магнитного поля, антипараллельного оси z нашей системы координат, а $\hat{S}^{\pm} \equiv \hat{S}_x \pm i\hat{S}_y$. Операторы \hat{S}^{\pm} действуют на собственную функцию оператора $\hat{S}_i^{(z)}$, отвечающую собственному значению M_S по следующему правилу:

$$\begin{aligned} \hat{S}^+ |M_S\rangle &= \sqrt{(S + M_S + 1)(S - M_S)} |M_S + 1\rangle, \\ \hat{S}^- |M_S\rangle &= \sqrt{(S + M_S)(S - M_S + 1)} |M_S - 1\rangle. \end{aligned} \quad (11.28)$$

Коммутатор

$$[\hat{S}_{\vec{l}}^+, \hat{S}_{\vec{l}'}^-] = 2\delta_{\vec{l}, \vec{l}'} \hat{S}_{\vec{l}}^{(z)}, \quad (11.29)$$

где $\delta_{\vec{l}, \vec{l}'}$ - дельта символ Кронекера, равный единице при $\vec{l} = \vec{l}'$ и нулю в противном случае.

Холстейн и Примаков предложили процедуру, позволяющую выразить операторы спина через операторы вторичного квантования для гармонического осциллятора \hat{a}^+ и \hat{a} . Мы приведем приближенное выражение для спиновых операторов через операторы $\hat{a}_{\vec{l}}^+$ и $\hat{a}_{\vec{l}}$, в котором опущены слагаемые, содержащие отрицательные степени параметра S :

$$\hat{S}_{\vec{l}}^+ = \sqrt{2S} \hat{a}_{\vec{l}}; \quad \hat{S}_{\vec{l}}^- = \sqrt{2S} \hat{a}_{\vec{l}}^+, \quad \hat{S}_{\vec{l}}^z = S - \hat{a}_{\vec{l}}^+ \hat{a}_{\vec{l}}. \quad (11.30)$$

Подставляя выражения (11.30) в (11.27) и пренебрегая слагаемыми, содержащими произведение четырех операторов \hat{a}^+ и \hat{a} , получаем:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{1}{2} \sum_{\vec{l}, \vec{l}'} J_{\vec{l}, \vec{l}'} [S^2 + S(\hat{a}_{\vec{l}} \hat{a}_{\vec{l}}^+ + \hat{a}_{\vec{l}}^+ \hat{a}_{\vec{l}} - \hat{a}_{\vec{l}}^+ \hat{a}_{\vec{l}} - \hat{a}_{\vec{l}} \hat{a}_{\vec{l}}^+)] - \\ & - 2\mu_B B_0 \sum_{\vec{l}} (S - \hat{a}_{\vec{l}}^+ \hat{a}_{\vec{l}}). \end{aligned} \quad (11.31)$$

Для приведения гамильтониана (11.31) к диагональному виду сделаем Фурье-преобразование:

$$\hat{a}_{\vec{l}} = N^{-1/2} \sum_{\vec{q}} e^{i\vec{q}\vec{l}} \hat{a}_{\vec{q}}, \quad \hat{a}_{\vec{l}}^+ = N^{-1/2} \sum_{\vec{q}} e^{-i\vec{q}\vec{l}} \hat{a}_{\vec{q}}^+, \quad (11.32)$$

где N – число элементарных ячеек в кристалле, а суммирование происходит по первой зоне Бриллюэна. В результате подстановки (11.32) в (11.31) получаем

$$\begin{aligned} \hat{H} = & E_0 - \frac{S}{2N} \sum_{\vec{l}, \vec{h}, \vec{q}, \vec{q}'} J(\vec{h}) [\hat{a}_{\vec{q}} \hat{a}_{\vec{q}}^+ e^{-i\vec{q}'\vec{h}} e^{i(\vec{q}-\vec{q}')\vec{l}} + \hat{a}_{\vec{q}}^+ \hat{a}_{\vec{q}} e^{i\vec{q}'\vec{h}} e^{i(\vec{q}'-\vec{q})\vec{l}} - \\ & - 2\hat{a}_{\vec{q}}^+ \hat{a}_{\vec{q}} e^{i(\vec{q}'-\vec{q})\vec{l}}] + \frac{2\mu_B B_0}{N} \sum_{\vec{l}, \vec{q}, \vec{q}'} \hat{a}_{\vec{q}}^+ \hat{a}_{\vec{q}} e^{i(\vec{q}'-\vec{q})\vec{l}}, \end{aligned} \quad (11.33)$$

где $\vec{h} = \vec{l}' - \vec{l}$, $E_0 = -\frac{1}{2} NS^2 J(0) - 2\mu_B SB_0 N$, $J(0)$ – нулевая Фурье-компонента $J(\vec{h})$ ($J(0) = J(\vec{q} = 0)$), где $J(\vec{q}) = \sum_{\vec{h}} J(\vec{h}) e^{-i\vec{q}\vec{h}}$. При этом мы

воспользовались тем фактом, что $J_{\vec{l}, \vec{l}'}$ в силу трансляционной симметрии кристалла зависит только от разности $\vec{l}' - \vec{l}$. Сумма $\sum_{\vec{l}} e^{i(\vec{q} - \vec{q}')\vec{l}}$ равна нулю при $\vec{q} \neq \vec{q}'$ и N , если $\vec{q} = \vec{q}'$. В итоге имеем

$$\hat{H} = E_0 - \frac{S}{2} J(\vec{q}) + S \sum_{\vec{q}, \vec{h}} J(\vec{h})(1 - \cos \vec{q}\vec{h}) \hat{a}_{\vec{q}}^+ \hat{a}_{\vec{q}} + 2\mu_B B_0 \sum_{\vec{q}} \hat{a}_{\vec{q}}^+ \hat{a}_{\vec{q}}, \quad (11.34)$$

где мы воспользовались правилом коммутации операторов $\hat{a}_{\vec{q}}^+$ и $\hat{a}_{\vec{q}}$: $[\hat{a}_{\vec{q}}^+, \hat{a}_{\vec{q}}] = 1$.

Объединяя первые два слагаемые в E'_0 и учитывая четность функции $J(\vec{q})$ и то, что $\sum_{\vec{h}} J(\vec{h})(1 - \cos \vec{q}\vec{h}) \equiv J(0) - J(\vec{q})$, получаем

$$\hat{H} = E'_0 + \sum_{\vec{q}} \varepsilon(\vec{q}) \hat{a}_{\vec{q}}^+ \hat{a}_{\vec{q}}, \quad (11.35)$$

где

$$\varepsilon(\vec{q}) = S[J(0) - J(\vec{q})] + 2\mu_B B_0 \quad (11.36)$$

- закон дисперсии магнонов, изображенный на рис.49. В области малых волновых векторов $qa \ll 1$ (a - межатомное расстояние) $J(0) - J(\vec{q}) \propto q^2 a^2$.

На границе зоны Бриллюэна $\varepsilon(q_B) \sim J(0)S$, и для $S \sim 1$ $\varepsilon(q_B) \sim T_c$.

В отсутствие внешнего магнитного поля и в пренебрежении энергией анизотропии $\varepsilon(\vec{q}) = \alpha q^2$ при малых q ($q \ll q_B$).

Поскольку намагниченность ферромагнетика

$$\begin{aligned} I(T) &= \frac{2\mu_B \sum_{\vec{l}} \langle S^{(z)} \rangle}{V} = \frac{2\mu_B}{V} \left(NS - \sum_{\vec{q}} \langle \hat{a}_{\vec{q}}^+ \hat{a}_{\vec{q}} \rangle \right) = \\ &= I(0) - 2\mu_B \int \frac{d^3 \vec{q}}{(2\pi)^3} \langle n_{\vec{q}} \rangle, \end{aligned} \quad (11.37)$$

где $I(0)$ – равновесная намагниченность ферромагнетика при $T=0$, а равновесное число магнонов на данной моде $\langle n_{\vec{q}} \rangle$ определяется формулой

$$\text{Бозе-Эйнштейна } \langle n_{\vec{q}} \rangle = \frac{1}{\exp(\varepsilon(\vec{q})/T) - 1}.$$

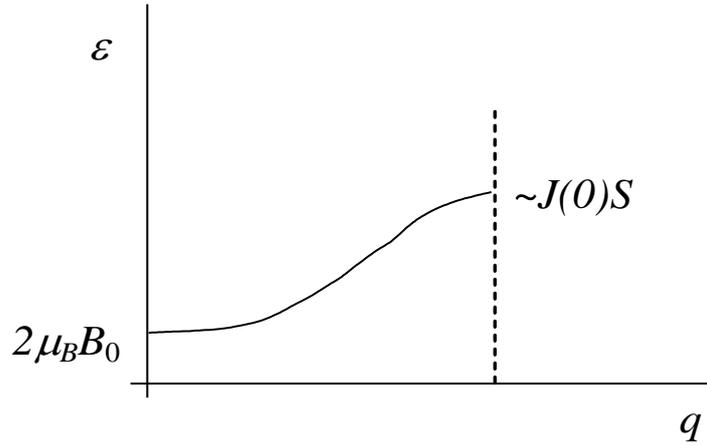


Рис.49. Закон дисперсии магнонов.

При $T \ll T_c$ основной вклад в интеграл, стоящий в правой части (11.37), который берется по первой зоне Бриллюэна, дают $q \leq q_T$, где q_T находится из условия $\varepsilon(q_T) = T$:

$$q_T \sim \frac{1}{a} \sqrt{\frac{T}{JS}} \ll q_B.$$

Поэтому интегрирование по q можно распространить до бесконечности:

$$\begin{aligned} I(T) &= I(0) - \frac{\mu_B}{\pi^2} \int_0^\infty \frac{q^2 dq}{\exp(\alpha q^2 / T) - 1} = \\ &= I(0) - \frac{\mu_B}{2\pi^2} \left(\frac{T}{\alpha} \right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{z^{1/2} dz}{e^z - 1}. \end{aligned} \quad (11.38)$$

Таким образом, при $T \ll T_c$ величина $I(0) - I(T) \propto T^{3/2}$ – закон Блоха.

11.4. Магнитное упорядочение делокализованных моментов

До сих пор мы рассматривали упорядочение локализованных магнитных моментов. Однако в металлах группы железа (Fe, Co, Ni) магнит-

ный момент обусловлен d -электронами, которые делокализованы и описываются блоховскими функциями. Магнетизм таких делокализованных электронов носит название «itinerant» магнетизма.

Для получения критерия магнитного упорядочения в «itinerant» магнетиках воспользуемся моделью Хаббарда (§9.2).

В приближении молекулярного поля слагаемое $U \sum_i \hat{n}_{i,1} \hat{n}_{i,2}$ в (9.3)

принимает вид

$$U \sum_i \hat{n}_{i,1} \hat{n}_{i,2} = U \sum_i (\hat{n}_{i,1} \langle n_{i,2} \rangle + \hat{n}_{i,2} \langle n_{i,1} \rangle - \langle n_{i,1} \rangle \langle n_{i,2} \rangle), \quad (11.39)$$

где индекс $\sigma=1$ отвечает проекции спина $+1/2$, а $\sigma=2$ – проекции спина $-1/2$. Поправка к энергии электронов соответствующей подзоны равна $\delta\varepsilon_{1(2)} = U \langle n_{i,2(1)} \rangle$.

Раздвижка Δ подзон с различной ориентацией спина равна

$$\Delta = \delta\varepsilon_1 - \delta\varepsilon_2 = U (\langle n_{i,2} \rangle - \langle n_{i,1} \rangle) = \frac{UV_{яч}}{\mu_B}, \quad (11.40)$$

где $V_{яч}$ – объем элементарной ячейки,

С другой стороны, из §1.3 следует, что при $\Delta \rightarrow 0$ намагниченность равна

$$I = \frac{1}{2} v(\varepsilon_F) \mu_B \Delta, \quad (11.41)$$

где $v(\varepsilon_F)$ – плотность электронных состояний на поверхности Ферми.

Отсюда возникает условие существования нетривиального решения:

$$\frac{v(\varepsilon_F)}{2} UV_{яч} = 1, \quad (11.42)$$

называемое критерием Стонера. При $\frac{v(\varepsilon_F)}{2} UV_{яч} > 1$ имеет место ферромагнитное упорядочение в области низких температур, в противном случае электронная система остается парамагнитной. Рассматриваемые металлы группы железа имеют высокую плотность состояний на поверхности Ферми.

Температура магнитного перехода должна иметь атомный масштаб $T_c \sim U$, то есть «itinerant» магнетики не могут иметь низкую температуру Кюри ($T_c^{(Fe)} = 1044K$, $T_c^{(Ni)} = 627K$, $T_c^{(Co)} = 1388K$).

Глава 12. Сверхпроводники

12.1. Явление сверхпроводимости

Явление сверхпроводимости состоит в исчезновении сопротивления у ряда веществ, в первую очередь металлов, при охлаждении их ниже критической температуры T_c . Оно было открыто в 1911 году голландским ученым Камерлинг-Оннесом, исследовавшим ртуть ($T_c=4\text{ K}$). Из простых металлов наибольшим значением $T_c=9,2\text{ K}$ обладает ниобий. Для достижения столь низких температур образцы охлаждают жидким гелием, получение которого связано с большими затратами. Именно это ограничивало возможности применения сверхпроводников в технике: исчезновение сопротивления избавляет нас от джоулевских потерь в электрической цепи, но затраты на охлаждение должны окупаться этим выигрышем. Охлаждение жидким азотом (температура кипения при атмосферном давлении равна 77 K) обходиться значительно дешевле, поэтому долгие годы исследователи стремились найти вещества с $T_c>77\text{ K}$, а еще лучше с $T_c>300\text{ K}$, чтобы вещество оставалось сверхпроводником при комнатной температуре.

Сверхпроводящий переход является фазовым переходом между двумя фазами: высокотемпературной – нормальной и низкотемпературной – сверхпроводящей. В отсутствие магнитного поля он является фазовым переходом второго рода (без теплоты перехода, но со скачком теплоемкости).

Вплоть до 1986 года рекорд $T_c=23\text{ K}$ принадлежал соединению Nb_3Ge . Открытие в 1986 году Беднорцем и Мюллером (Нобелевская премия 1987 года) металлооксидов с $T_c\sim 40\text{ K}$ вызвало бум в этой области физики, то есть привлекло к ней большое число исследователей и существенное финансирование. В 1987 году было получено соединение $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ с $T_c\approx 90\text{ K}$.

В настоящий момент рекордное значение $T_c=133\text{ K}$ (под давлением в десятки ГПа $T_c\sim 160\text{ K}$) имеет соединение $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$. Соединения с наибольшими значениями T_c представляют собой слоистые перовскитоподобные металлооксиды.

Наряду с этим, в процессе поисков новых сверхпроводников выяснилось, что высокотемпературные сверхпроводники можно получать даже из сажи – это соединения типа A_3C_{60} на основе фуллерена (А – щелочной металл). В частности, соединение $\text{RbCs}_2\text{C}_{60}$ обладает $T_c=33\text{ K}$.

В начале XXI века был открыт новый сверхпроводник MgB_2 с $T_c=39\text{ K}$, а в 2008 году - новый класс высокотемпературных слоистых

сверхпроводников на основе железа и мышьяка (пниктидов) либо селена (селенидов). В них, в отличие от медь-кислородных соединений, за высокотемпературную сверхпроводимость ответственны не атомные плоскости CuO_2 , а плоскости FeAs или FeSe . На данный момент из соединений данной группы рекордным значением $T_c=55$ К обладает соединение $\text{SmO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$.

Конечно, до комнатной температуры еще далеко, но сверхпроводники с рекордными T_c уже можно охлаждать жидким азотом, что существенно расширяет возможности их применения.

Микроскопическая теория низкотемпературных сверхпроводников (теория БКШ) была создана Бардиным, Купером и Шриффером спустя 46 лет после открытия сверхпроводимости - в 1957 году. Оказалось, что сверхпроводимость – это макроскопическое квантовое явление, в основе которого лежит образование так называемых «куперовских пар» квазичастиц электронной подсистемы – пар электронов (или пар дырок) с противоположными спинами и импульсами. Основой этого спаривания является электрон-фононное взаимодействие.

Природа высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) до сих пор окончательно не выяснена. Преобладающей является точка зрения, что в основе ВТСП лежит не электрон-фононное, а кулоновское взаимодействие между электронами. Делаются попытки теоретического описания ВТСП на основе моделей типа модели Хаббарда (§9.2).

12.2. Сверхпроводники первого и второго рода

В 1933 году Мейсснер и Оксенфельд открыли явление выталкивания магнитного поля из сверхпроводника (эффект Мейсснера). В слабых магнитных полях магнитная индукция внутри сверхпроводящего эллипсоида равна нулю. Вид силовых линий в нормальной и сверхпроводящей фазах изображен на рис.50. В сверхпроводящей фазе вещество является идеальным диамагнетиком ($\mu=0$) и выталкивается из магнитного поля, с чем связаны и возможные применения сверхпроводимости.

С ростом поля магнитные силовые линии начинают проникать в сверхпроводник, а в еще более сильном поле сверхпроводимость разрушается и образец переходит в нормальную фазу. Поскольку величина этих критических полей зависит от формы образца, рассмотрим бесконечный сверхпроводящий цилиндр, ось которого параллельна силовым линиям.

В сверхпроводниках первого рода сверхпроводимость скачком исчезает в критическом магнитном поле напряженностью H_c . В полях $H < H_c$ имеет место эффект Мейсснера (рис.51а).

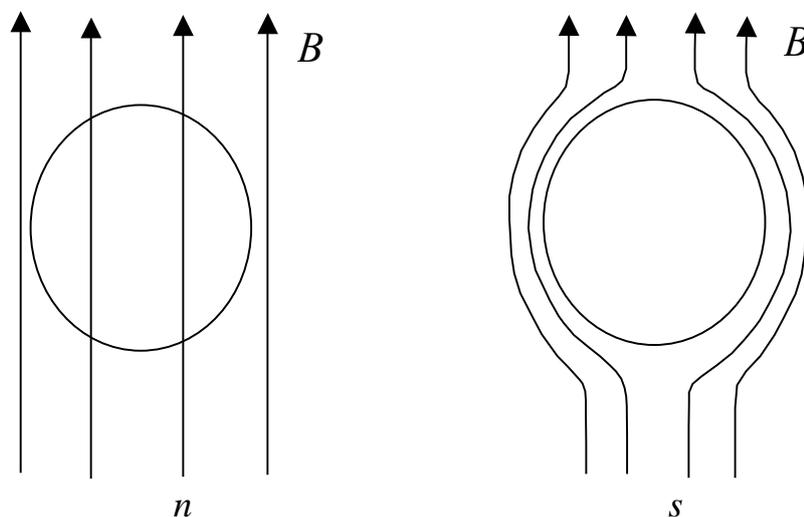


Рис.50.

В сверхпроводниках второго рода в поле $H_{c1} < H < H_{c2}$, магнитные силовые линии начинают проникать в сверхпроводник, и в поле $H > H_{c2}$ происходит переход сверхпроводника в нормальную фазу. Зависимость магнитного момента образца от напряженности магнитного поля изображено на рис.51б. В области полей $H_{c1} < H < H_{c2}$ имеет место смешанное состояние. В этом состоянии магнитное поле проникает в сверхпроводник в виде абрикосовских нитей (названных по имени предсказавшего их советского физика А.А. Абрикосова, впоследствии нобелевского лауреата).

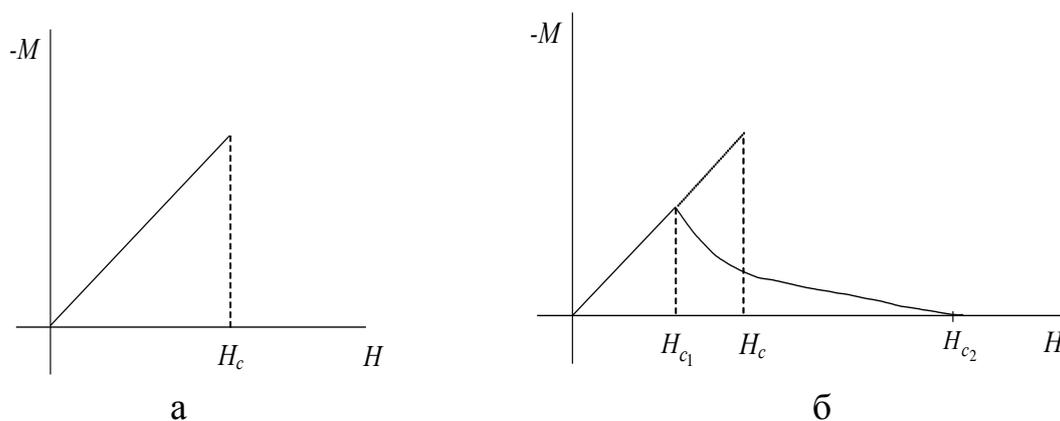


Рис.51.

Это цилиндрические области, в которых сверхпроводимость разрушена (остальные характеристики: кристаллическая решетка, плотность электронов и т.д., - такие же, как и вне нитей). Магнитные силовые линии сосредоточены вокруг этих областей (рис.52). Причем магнитный поток, связанный с каждой нитью равен одному кванту магнитного потока $\Phi_0 = \pi\hbar/e = 2 \cdot 10^{-15} \text{ Вб}$. Дело в том, что магнитный поток через область, окруженную сверхпроводником (например, отверстие в сверхпроводнике), квантуется, он равен целому числу квантов Φ_0 .

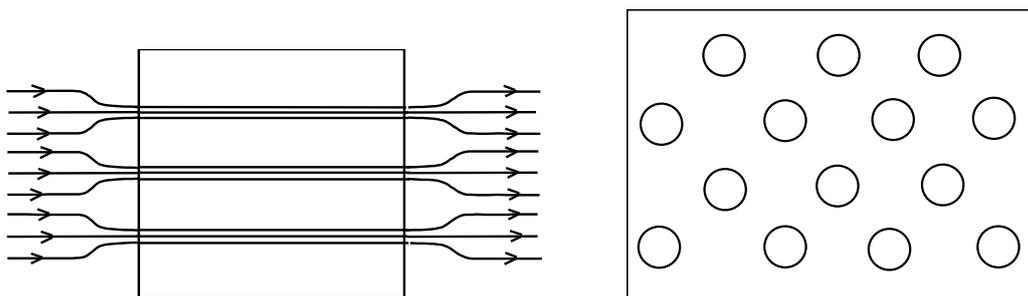


Рис.52. Абрикосовские нити в сверхпроводнике.

12.3. Критический ток. Жесткие сверхпроводники

Поскольку электрический ток создает вокруг себя магнитное поле, то он тоже разрушает сверхпроводимость. Критический ток в сверхпроводящем проводе может быть найден из условия, что напряженность создаваемого им магнитного поля на поверхности провода равна H_c . При токе $J < J_c$ провод будет в сверхпроводящем состоянии, а при $J > J_c$ будет иметь конечное сопротивление.

Для сильноточных применений нам необходимы сверхпроводники с большим значением J_c . Но все сверхпроводники первого рода имеют невысокие значения J_c . В сверхпроводниках второго рода ситуация, казалось бы, еще хуже. В поле $H_{c1} < H_c$ в сверхпроводнике возникают абрикосовские нити. Со стороны тока на нити действует сила Лоренца, под действием которой нити начинают двигаться. При этом возникает конечное сопротивление образцов. Но раз $H_{c1} < H_c$, то $J_{c1} < J_c$.

Однако если сверхпроводник содержит крупномасштабные неоднородности (с характерным размером много больше атомного), например, включения несверхпроводящих фаз, то имеет место явление пиннинга (от английского слова pin – булавка) – абрикосовские нити закрепляются на таких неоднородностях. Движение нитей начинается только тогда, когда сила Лоренца превзойдет силу пиннинга. В таких сверхпроводниках, называемых «жесткими», значения критического тока

оказываются существенно более высокими, чем в сверхпроводниках первого рода.

12.4. Применения сверхпроводников

а) Сильноточные применения – в качестве проводников электрического тока, не имеющих джоулевских потерь.

Высокотемпературные проводники с $T_c > 77\text{ K}$, которые могут охлаждаться жидким азотом, оказались низко технологичными в силу своего слоистого кристаллического строения. Дело в том, что критический ток в плоскости слоев намного выше, чем в перпендикулярном к ним направлении. И очень трудно изготовить текстурированный провод, в котором вдоль всего проводника слои ориентированы нужным образом. Кроме того, ВТСП деградируют, то есть теряют свои сверхпроводящие свойства под действием влаги.

Использовать низкотемпературные сверхпроводники, скажем, в линиях электропередач экономически не выгодно. Однако они нашли свое применение в сверхпроводящих магнитах, то есть магнитах со сверхпроводящей обмоткой. Для поддержания магнитного поля в такой обмотке не требуется затрат энергии, она идет только на его создание. В случае же соленоида с нормальной обмоткой необходимо компенсировать джоулевские потери и охлаждать сильно греющуюся обмотку.

Постоянные магнитные поля с $B \leq 9\text{ Тл}$ создаются сверхпроводящими магнитами, а поля с $B \leq 20 \div 30\text{ Тл}$ – гибридными системами, содержащими в своем составе сверхпроводящие магниты.

Такие магниты применяются как в исследовательских лабораториях, так и для создания магнитного поля в ускорителях элементарных частиц и в токамаках - плазменных ловушках для создания управляемой термоядерной реакции. Обмотки этих магнитов делаются из низкотемпературных сверхпроводников Nb_3Sn , NbTi , NbN , появились и первые обмотки на основе ВТСП.

б) Магнитная подвеска использует свойство проводников выталкиваться из магнитного поля. В Японии был создан пробный поездной состав на магнитной подушке, который мог двигаться со скоростью 500 км/час.

в) На основе явления квантования магнитного потока и уникальных свойств так называемого джозефсоновского контакта – контакта, который образован двумя сверхпроводниками, разделенными тонким слоем диэлектрика ($\sim 1\text{ нм}$) или нормального металла, созданы высокочувствительные магнетометры, которые могут фиксировать

изменение потока $\sim 10^{-4} \Phi_0 \sim 10^{-19} \text{ Вб}$. С помощью таких магнетометров можно измерять магнитные поля $\sim 10^{-14} \text{ Тл}$ и сверхслабый электрический ток, их создающий. Они используются в медицине и геологии (для изучения магнитных аномалий).

Резкое изменение сопротивления сверхпроводника при $T=T_c$ используется в сверхпроводящих болометрах – приборах для регистрации инфракрасного излучения, например, приборах ночного видения. На этом же принципе построены переключающие приборы – криотроны.

Сверхпроводящая разводка может быть применена в суперЭВМ для уменьшения тепловыделения в СБИС и увеличения плотности размещения ее элементов.

Заключение

Это учебное пособие является завершающим пособием по курсу «Физика твердого тела». Следует напомнить читателю, что этот курс включает только начальные сведения по этой замечательной науке, которой занимаются 60% физиков. Полный курс физики твердого тела должен занимать 5-6 фолиантов. Поэтому человеку, специализирующемуся в области физики твердого тела или твердотельной электроники, предстоит еще огромная работа по изучению этой дисциплины, необходимая для его становления в качестве профессионала. Я желаю ему в этом энтузиазма, терпения и больших успехов.

А.Морозов.

Рекомендованная литература

1. Абрикосов А.А. Основы теории металлов. - М.: Наука, 1987.
2. Ансельм А.И. Введение в теорию полупроводников. - М.: Наука, 1978.
3. Ашкрофт Н., Мермин П. Физика твердого тела. - М.: Мир, 1979.
4. Блейкмор Дж. Физика твердого тела. - М.: Мир, 1988.
5. Бонч-Бруевич В.Л., Калашников С.Г. Физика полупроводников. - М.: Наука, 1977.
6. Займан Дж. Принципы теории твердого тела. - М.: Мир, 1974.
7. Займан Дж. Вычисление блоховских функций. - М.: Мир, 1973.
8. Зеегер К. Физика полупроводников. - М.: Мир, 1977.
9. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. - М.: Мир, 1978.
10. Лифшиц Н.М., Азбель М.Я., Каганов М.И. Электронная теория металлов. - М.: Наука, 1971.
11. Павлов П.В., Хохлов А.Ф. Физика твердого тела. - М.: Высш. шк., 1985.
12. Уайт Р.М. Квантовая теория магнетизма. - М.: Мир, 1972.
13. Харрисон У. Теория твердого тела. - М.: Мир, 1972.

Содержание

	Стр.
Введение.....	2
1. Электронный газ.....	3
1.1. Модель желе.....	3
1.2. Теплоемкость электронного газа.....	6
1.3. Парамагнитная восприимчивость электронного газа.....	11
2. Электроны в кристаллической решетке.....	13
2.1. Теорема Блоха.....	13
2.2. Приближение почти свободных электронов.....	15
2.3. Металлы, диэлектрики, полупроводники.....	20
2.4. Приближение сильной связи.....	21
2.5. Численные методы.....	26
2.6. Кулоновское взаимодействие между электронами.....	28
2.7. Поверхность Ферми.....	29
2.8. Квазичастицы в ферми-жидкости.....	30
3. Металлы в магнитном поле.....	32
3.1. Квазиклассическое приближение.....	32
3.2. Квантовое описание.....	34
3.3. Диамагнетизм Ландау.....	36
3.4. Квантовые осцилляции.....	37
4. Экранирование в металлах.....	39
4.1. Статическое экранирование.....	39
4.2. Фриделевские осцилляции электронной плотности.....	43
4.3. Плазменные колебания.....	44
4.4. Диэлектрическая проницаемость металла.....	45
4.5. Скин-эффект.....	47
4.6. Циклотронный резонанс.....	49
5. Кинетические коэффициенты металла.....	50
5.1. Электро- и теплопроводность.....	50
5.2. Закон Видемана-Франца.....	54
5.3. Рассеяние на примесях.....	55
5.4. Электрон-фононное взаимодействие.....	59
5.5. Вклад фононов в электросопротивление. Высокие ... температуры.....	64
5.6. Вклад фононов в электросопротивление. Низкие ... температуры.....	65
5.7. Электрон-электронное рассеяние.....	70
5.8. Термоэлектрические явления.....	75

6. Полупроводники.....	77
6.1. Общие представления.....	77
6.2. Концентрация собственных носителей заряда.....	78
6.3. Примесные носители заряда.....	81
6.4. Подвижность носителей.....	85
6.5. Рассеяние носителей заряда на фононах.....	86
6.6. Рассеяние носителей заряда на заряженных дефектах.....	88
7. Гальваномагнитные явления.....	91
7.1. Эффект Холла.....	91
7.2. Двухзонная модель. Магнетосопротивление.....	96
8. Оптика полупроводников.....	99
8.1. Механизмы поглощения.....	99
8.2. Рекомбинация НЗ.....	102
8.3. Неравновесные НЗ.....	103
8.4. Экситоны.....	105
9. Прыжковая проводимость.....	106
9.1. Переход металл-диэлектрик.....	106
9.2. Модель Хаббарда.....	107
9.3. Андерсоновская локализация.....	111
9.4. Прыжковая проводимость.....	115
9.5. Диффузионный и дрейфовый токи. <i>p-n</i> переход.....	116
10. Диэлектрики.....	119
10.1. Локальное поле.....	120
10.2. Механизмы поляризуемости.....	123
10.3. Поляризационная катастрофа.....	129
10.4. Фазовый переход типа смещения.....	132
11. Магнитные свойства веществ.....	136
11.1. Магнитные взаимодействия.....	136
11.2. Магнитное упорядочение локализованных магнитных моментов.....	143
11.3. Спиновые волны в ферромагнетике.....	147
11.4. Магнитное упорядочение делокализованных моментов.....	151
12. Сверхпроводники.....	153
12.1. Явление сверхпроводимости.....	153
12.2. Сверхпроводники первого и второго рода.....	154
12.3. Критический ток. Жесткие сверхпроводники.....	156
12.4. Применения сверхпроводников.....	157
Заключение.....	158
Рекомендованная литература.....	159