

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Сибирский федеральный университет

ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Учебное пособие

Красноярск
СФУ
2022

УДК 538.9(07)
ББК 22.3я73
Ф503

Рецензенты:

С. В. Комогорцев, доктор физико-математических наук (Институт физики им. Л. В. Киренского)

В. А. Гавричков, доктор физико-математических наук (Институт физики им. Л. В. Киренского)

Ф503 Физика твердого тела. Электронные свойства твердых тел :
учеб. пособие / Н. Г. Замкова, В. С. Жандун, О. Н. Драганюк,
С. Г. Овчинников. – Сиб. федер. ун-т. – Красноярск, 2022. – 256 с.

ISBN 978-5-7638-4653-9

Данное учебное пособие основано на курсе лекций, читаемых авторами в рамках дисциплины «Физика твердого тела» в Сибирском федеральном университете. В пособии изложены основные понятия зонной теории твердых тел и динамики блоховских электронов. На основе зонной теории рассмотрены электрические и оптические свойства металлов и полупроводников, а также основные магнитные свойства твердых тел.

Предназначено для бакалавров по направлению подготовки 03.03.02 «Физика», очной формы обучения.

Электронный вариант издания см.:
<http://catalog.sfu-kras.ru>

УДК 538.9(07)
ББК 22.3я73

Работа поддержана Правительством РФ (договор № 075-15-2019-1886) и Российским фондом фундаментальных исследований, Правительством Красноярского края, Красноярским краевым фондом науки (грант № 20-42-240004)

ISBN 978-5-7638-4653-9

© Сибирский федеральный университет, 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	5
1. Электронные свойства металлов	6
1.1. Характерные свойства металлов	6
1.2. Модель Друде	9
1.3. Статические свойства металлов в модели Друде	10
1.3.1. Закон Ома	10
1.3.2. Теплоемкость металлов	14
1.3.3. Теплопроводность металлов. Закон Видемана – Франца	16
1.3.4. Эффект Холла и магнетосопротивление.....	19
1.4. Оптические свойства металлов в модели Друде	26
2. Теория металлов Зоммерфельда	38
2.1. Свойства электронного газа Ферми	38
2.2. Распределение Ферми – Дирака	43
2.3. Температурное поведение функции Ферми – Дирака.....	45
2.3.1. Основное состояние ($T = 0$ К)	45
2.3.2. Конечные температуры.....	50
2.4. Температурная зависимость химического потенциала в металлах.....	53
2.5. Теплоемкость электронного газа.....	58
2.6. Электропроводность электронного газа в модели Зоммерфельда.....	60
2.7. Теплопроводность электронного газа и закон Видемана – Франца.....	63
3. Зонная теория	65
3.1. Образование энергетических зон в твердом теле	65
3.2. Теорема Блоха	70
3.3. Модель Кронига-Пенни	76
3.4. Приближение слабой связи.....	82
3.5. Поверхность Ферми	92
3.6. Приближение сильной связи	97
3.7. Зонная картина твердых тел	104
3.8. Роль сильных электронных корреляций в формировании электронной структуры	113
4. Динамика блоховских электронов	121
4.1. Движение электрона под действием электрического поля	122
4.2. Эффективная масса	127
4.3. Дырки.....	133
4.4. Движение электрона во внешнем магнитном поле	136

4.5. Квантование энергии электрона в магнитном поле. Уровни Ландау	139
4.6. Квантование орбит электронов в магнитном поле	141
4.7. Степень вырождения уровней Ландау	143
4.8. Плотность состояний электрона в магнитном поле	145
4.9. Осцилляционные эффекты в магнитном поле	148
4.10. Экстремальные орбиты	152
5. Электронные свойства полупроводников	155
5.1. Собственные полупроводники	156
5.2. Концентрация носителей в собственных полупроводниках	164
5.3. Положение уровня химического потенциала в собственных полупроводниках	169
5.4. Несобственные (примесные) полупроводники	171
5.5. Водородоподобная модель донорных и акцепторных центров в примесных полупроводниках	173
5.6. Концентрация носителей в несобственных полупроводниках	177
5.7. Температурная зависимость концентрация носителей и положение уровня химического потенциала в несобственных полупроводниках.....	179
5.8. Электропроводность полупроводников	184
5.9. Поглощение света в полупроводниках	189
6. Магнитные свойства твердых тел	197
6.1. Классификация магнетиков	197
6.2. Диамагнетизм	201
6.3. Парамагнетизм.....	203
6.4. Магнитный момент многоэлектронного атома	207
6.5. Гамильтониан атома во внешнем магнитном поле	211
6.6. Диамагнетизм и парамагнетизм системы слабовзаимодействующих атомов	214
6.7. Парамагнетизм и диамагнетизм электронов проводимости в металлах	220
6.8. Магнитное упорядочение.....	225
6.9. Обменное взаимодействие	228
6.10. Спиновый гамильтониан. Модель Гейзенберга.....	233
6.11. Модель Гейзенберга в приближении среднего поля	235
6.12. Температурная зависимость намагниченности ферромагнетика в приближении среднего поля. Закон Кюри – Вейсса	240
6.13. Антиферромагнетики	243
Заключение	253
Библиографический список	254

ПРЕДИСЛОВИЕ

Физика твердого тела – весьма обширная область, основанная на тысячах экспериментальных фактов и множестве теорий, стремящихся дать им объяснение. Вместе с тем это один из фундаментальных разделов физики, знание основ которого в той или иной степени необходимо любому специалисту, имеющему дело с твердыми телами. В то же время физика твердого тела находится в постоянном развитии как в фундаментальных, так и в прикладных областях. В годовом курсе охватить все это многообразие невозможно. Поэтому в настоящем пособии рассмотрены некоторые основные факты и сформулированы общие идеи и принципы физики твердого тела с тем, чтобы после освоения курса учащийся был в состоянии читать и понимать оригинальные работы и монографии, необходимые в дальнейшей самостоятельной работе по своей специальности.

Предлагаемое пособие основано на материале лекций, читаемых в курсе «Электронные свойства твердых тел», являющегося второй частью дисциплины «Физика твердого тела» и состоит из 6 глав. В первой главе рассмотрены свойства металлов в рамках классической модели Друде, обсуждаются ее недостатки и пути их устранения. Вторая глава посвящена описанию свойств металлов в модели свободного электронного газа Зоммерфельда. В третьей главе даны основы зонной теории твердых тел, рассмотрены приближения сильной и слабой связи. Обсуждаются пределы применимости стандартной зонной теории и роль сильных электронных корреляций. В рамках модели Хаббарда показаны особенности электронной структуры сильно коррелированных электронных систем. Четвертая глава посвящена особенностям поведения электронов в периодическом потенциале кристаллической решетки в присутствии внешних полей. В пятой главе рассматриваются свойства полупроводниковых кристаллов с точки зрения их электронной структуры. И, наконец, в шестой главе кратко описаны основные магнитные свойства твердых тел, такие как диамагнетизм и парамагнетизм, а также ферро- и антиферромагнетики в рамках модели Гейзенберга в приближении среднего поля.

Содержание пособия соответствует программе дисциплины «Физика твердого тела».

1. ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

Все твердые тела можно разделить на три большие группы относительно их электрических свойств: металлы, диэлектрики и полупроводники (табл. 1.1). Металлическое состояние – одно из наиболее важных состояний вещества. Более 3/4 всех элементов таблицы Менделеева предпочитают именно металлическое состояние.

1.1. Характерные свойства металлов

Наиболее яркими физическими свойствами металлов являются высокая электро- и теплопроводность. Металлы – прекрасные проводники, характерная величина удельной электропроводности в металле $10^6 \div 10^8$ (Ом·м)⁻¹. Диэлектрики, в отличие от металлов, не проводят ток и обладают высоким сопротивлением и низкой электропроводностью. Полупроводники же имеют промежуточные значения электропроводности и сопротивления (табл. 1.1).

Таблица 1.1

Значения удельной электропроводности σ для металлов, полупроводников и диэлектриков

Тип твердого тела	σ , (Ом·м) ⁻¹
Металл	$10^6 \div 10^8$
Полупроводник	$10^{-8} \div 10^6$
Диэлектрик	$< 10^{-8}$

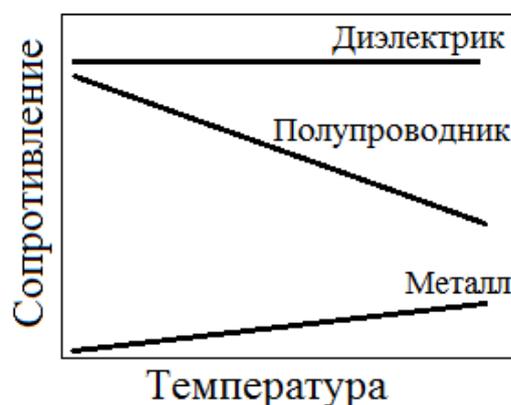


Рис. 1.1. Схема, показывающая зависимость электросопротивления от температуры для диэлектриков, полупроводников и металлов

У всех трех типов веществ наблюдается также разная температурная зависимость сопротивления (рис. 1.1). У металлов сопротивление возрастает с увеличением температуры, тогда как у полупроводников уменьшается. Сопротивление диэлектриков практически не зависит от температуры. Ответы на вопросы о том, почему проводимость твердых тел изменяется в таких широких пределах, почему одни вещества хорошие проводники (металлы), а другие совсем не проводят ток (диэлектрики), напрямую связаны с изучением электронной структуры твердых тел.

Диэлектрики – это в основном ионные и молекулярные кристаллы. В ионных кристаллах электроны локализованы вблизи аниона, и энергия связи электрона с анионом велика ($E_{св} \sim 3-8$ эВ). В металлах валентные электроны, наоборот, не связаны с ионами и могут свободно перемещаться по объему. В отличие от связанных электронов в диэлектриках, электроны в металлах называют *свободными электронами* или *электронами проводимости*, так как они легко реагируют на внешние поля и являются носителями заряда, т. е. создают электрический ток. Ионные остовы (то, что осталось от атома после отрыва внешних валентных электронов (рис. 1.2) сферически симметричны, и их объем составляет 10–20 % атомного объема. Поэтому для металлов характерны плотноупакованные решетки с большим числом ближайших соседей: ГПУ, ГЦК, ОЦК.

Классификация металлов:

1. Простые (нормальные, sp-металлы): щелочные (Li, Na, K, Cs, Rb), щелочно-земельные (Be, Mg, Ca, Sr, Ba), благородные (Cu, Ag, Au), sp^3 металлы (Al, Ga, In, Pb).
2. Переходные: 3d металлы (Mn, Fe, Co, Ni), 4d металлы (Nb, Mo), 5d металлы (Pt, Ta, W).
3. Редкоземельные: 4f металлы (Ce, Pr, Nd, Eu, Ho), 5f металлы (Ac, U, Th).

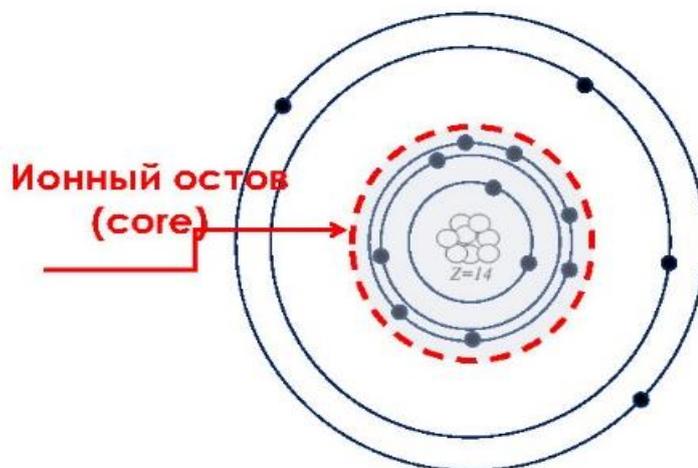


Рис. 1.2. Ионный остов

Металлы и диэлектрики – это два предельных класса. Микроскопически они различаются разной концентрацией свободных электронов. Концентрацию свободных электронов в металле можно определить как $n = \frac{NZ}{V}$, где N – число атомов, Z – число валентных электронов, V – объем.

Количество молей $\nu = \frac{N}{N_A} = \frac{m}{\mu}$. Выражая число атомов, как: $N = \frac{m}{\mu} N_A$, получаем выражение для концентрации электронов в металле:

$$n = \frac{mZ}{\mu V} N_A = \frac{\rho Z}{\mu} N_A, \quad (1.1)$$

где $\rho = m/V$ – удельная плотность вещества, μ – молярная масса.

Оценим значение концентрации свободных электронов для некоторых металлов.

Медь: $\rho = 9 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, $\mu = 63,5 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}$

$$n = \frac{9 \cdot 10^3 \cdot 6 \cdot 10^{23}}{63,5 \cdot 10^{-3}} \approx 8 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}.$$

Алюминий: $\rho = 2,7 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$; $\mu = 27 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}$

$$n = \frac{2,7 \cdot 10^3 \cdot 6 \cdot 10^{23}}{27 \cdot 10^{-3}} \approx 18 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}.$$

Таким образом, характерная концентрация свободных электронов в металле $n \sim 10^{28} - 10^{29} \text{ м}^{-3}$. В табл. 1.2 приведены величины концентрации электронов проводимости для ряда металлов. В диэлектриках концентрация электронов существенно меньше $n \sim 10^9 \text{ м}^{-3}$.

Таблица 1.2

Концентрация электронов проводимости (n)
для металлов различной валентности (Z)

Металл	Z	$n \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$	Металл	Z	$n \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$
Li	1	4,7	Be	2	24,7
Na	1	2,65	Mg	2	8,61
K	1	1,4	Ba	2	3,15
Rb	1	1,15	Fe	2	17
Cs	1	0,91	Al	3	18,1
Cu	1	8,47	Pb	4	13,2
Ag	1	5,86	Sb	5	16,5
Au	1	5,9	Bi	5	14,1

1.2. Модель Друде

Основываясь на идее, что электроны в металле могут свободно перемещаться в объеме твердого тела в 1900 г. была предложена простая классическая модель (модель Друде – Лоренца), в рамках которой было дано объяснение ряду физических свойств металлов. Прежде, чем обращаться к современным теориям электронной структуры твердого тела, рассмотрим свойства металлов в этой простой модели. Может показаться бесполезным тратить время на старую классическую модель, однако, это не так. Модель металлов Друде физически наглядна. В ее рамках было дано первое микроскопическое объяснение ряда физических явлений, таких как электро- и теплопроводность, эффект Холла, закон Видемана – Франца и т. д. Некоторые ее результаты поражают своей точностью. Модель Друде часто используется и сегодня благодаря своей физической прозрачности. Кроме того, модель Друде дает возможность увидеть, что именно надо пересмотреть, чтобы получить более адекватную физическую картину.

В теории Друде металл представляет собой трехмерную кристаллическую решетку, по объему которой могут свободно перемещаться большое число электронов (рис. 1.3). Электроны рассматриваются как своеобразный электронный газ, и к нему применяются законы классической кинетической теории газов, т. е. используется классическая статистика Максвелла – Больцмана.

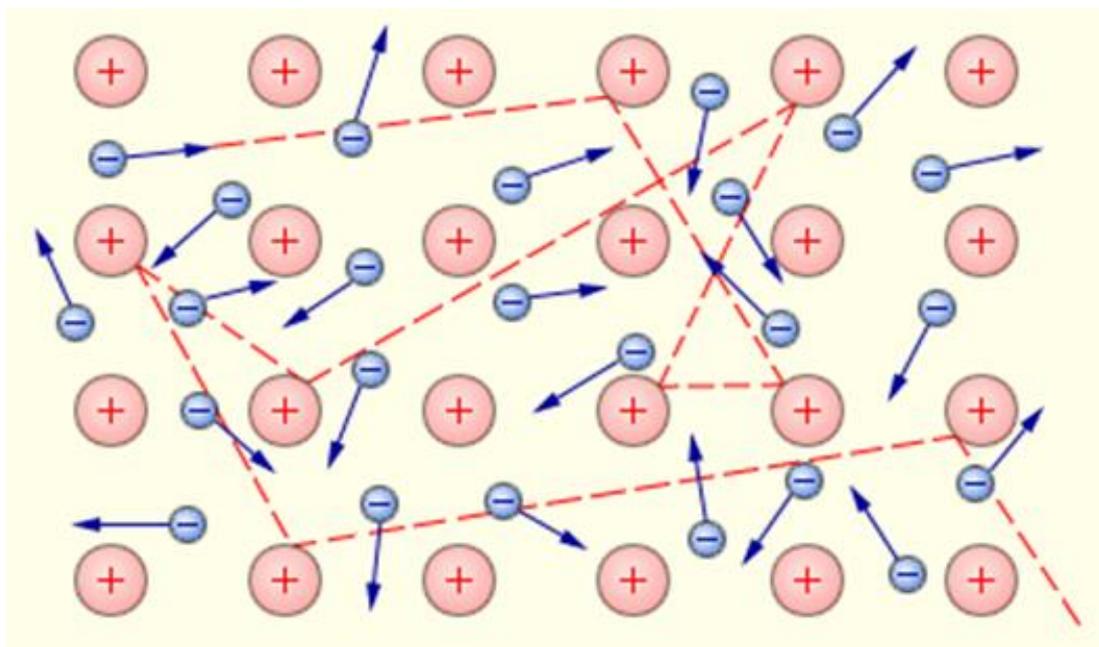


Рис. 1.3. Представление металла в классической модели Друде

Основные приближения модели Друде приведены ниже.

1. Приближение независимых электронов: в рамках этого приближения считается, что электроны не взаимодействуют между собой, т. е. пренебрегается электрон-электронным взаимодействием. Это приближение, как позднее выяснилось, оказалось наиболее удачным.
2. Свободные электроны: в рамках этого приближения пренебрегается взаимодействием электронов с ионами решетки (электронно-ионным взаимодействием). Приближение оказалось плохим, и от него пришлось отказаться.
3. Соударение электронов с ионами решетки считаются упругими, т. е. электроны отскакивают от ионов, как от твердых шаров. Такая картина, конечно, слишком упрощена, но во многих задачах не столь важны детали механизма рассеяния, сколько его наличие.
4. Движение электронов в интервале времени между соударениями считается прямолинейным. Время между двумя столкновениями τ – время свободного пробега (или время релаксации). Расстояние, который проходит электрон за это время – длина свободного пробега (λ).

1.3. Статические свойства металлов в модели Друде

Рассмотрим статические свойства металлов, возникающих под воздействием постоянного электрического поля ($E = \text{const}$).

1.3.1. Закон Ома

Закон Ома устанавливает связь между величиной плотности тока \vec{j} и приложенным электрическим полем \vec{E} . В дифференциальной форме закон Ома имеет вид:

$$\vec{j} = \sigma \vec{E} = \frac{1}{\rho} \vec{E}, \quad (1.2)$$

где σ – удельная электропроводность, ρ – удельное сопротивление.

Закон Ома описывает линейный отклик свободных электронов на внешнее поле. Скорость электронов складывается из двух компонент: тепловая скорость v_T и скорость дрейфа v_d . Тепловая скорость – это скорость хаотического движения электронов из-за столкновений с решеткой, в результате которых они получают от решетки тепловую энергию. Так как в теории Друде к электронному газу применяются классические законы кинетической теории, то исходя из распределения Максвелла по скоро-

стям, тепловую скорость можно определить, как среднеарифметическую скорость:

$$v_T = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}. \quad (1.3)$$

Тепловая скорость электронов велика. Принимая $m_{эл} = 9 \cdot 10^{-31}$ кг, постоянная Больцмана $k_B = 1.4 \cdot 10^{-23}$ Дж/К, $T = 300$ К (комнатная температура), получим, что:

$$v_T = \sqrt{\frac{8 \cdot 1,4 \cdot 10^{-23} \cdot 300}{3,14 \cdot 9 \cdot 10^{-31}}} \sim 10^5 \text{ м/с.}$$

Но, поскольку все направления движения электронов в отсутствие поля равновероятны, то их средняя скорость теплового движения $\langle v_T \rangle$ равна нулю.

Вторая составляющая – скорость дрейфа v_d – появляется при действии на электроны постоянного электрического поля \vec{E} . Теория Друде впервые позволила определить скорость дрейфа. На электроны действует кулоновская сила $\vec{F} = -e\vec{E}$ и под действием этой силы электроны приобретают добавочную скорость, направленную против поля. Это направленное движение электронов называется дрейфом, а приобретенная скорость, соответственно, дрейфовой скоростью, т. е. скоростью направленного движения электронов.

Дрейфовая скорость непосредственно связана с плотностью электрического тока \vec{j} . Пусть по проводнику сечением dS протекает ток I . Тогда плотность тока:

$$j = \frac{dQ}{dS \cdot dt} = \frac{dQ}{dS \cdot dt} \frac{v_d}{v_d} = \frac{dQ \cdot v_d}{dV}.$$

За время dt электрон проходит расстояние $dl = v_d dt$, $dQ = +edN$, где dN – число электронов. Тогда плотность электрического тока можно записать в следующем виде:

$$\vec{j} = \frac{dN}{dV} \vec{v}_d e = ne\vec{v}_d, \quad (1.4)$$

где $e = -1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл – заряд электрона. Дрейфовая скорость электрона много меньше, чем тепловая скорость. Так при токе $I = 1$ А и сечении проводника $dS = 2 \text{ мм}^2$ дрейфовая скорость будет равна:

$$v_d = \frac{j}{ne} = \frac{I}{dS \cdot ne} = \frac{1}{10^{28} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 2 \cdot 10^{-6}} \approx 3 \cdot 10^{-4} \text{ м/с} \sim 10^{-4} \text{ м/с.}$$

Отметим, что в модели Друде рассматривается поведение среднего электрона под действием внешних полей, т. е. считается, что все электроны движутся с одной скоростью.

Под действием электрического поля электроны движутся ускоренно. И если бы не наличие силы сопротивления, то ток нарастал бы неограниченно:

$$\begin{aligned} \vec{v}_d &= \vec{a}t, & m\vec{a} &= \vec{F} = e\vec{E}, & \vec{a} &= \frac{e\vec{E}}{m}, \\ \vec{v}_d &= \frac{e\vec{E}}{m}t, \end{aligned} \quad (1.5)$$

То есть при $t \rightarrow \infty$ дрейфовая скорость и плотность тока также стремились бы к бесконечности: $v_d \rightarrow \infty, j \rightarrow \infty$. Сопротивление в модели Друде возникает за счет столкновения электронов с ионами кристаллической решетки. Сталкиваясь с ионом, электрон теряет скорость, а так как столкновения случайны, то в среднем электроны не сохраняют предпочтительное направление движения. Таким образом, действие кристаллической решетки можно свести к действию силы сопротивления.

Пусть за время τ электрон испытывает одно столкновение с вероятностью $1/\tau$, тогда вероятность того, что он испытает столкновение за время dt равна dt/τ . В свою очередь, вероятность того, что столкновение не произойдет, равна $1 - dt/\tau$. Электроны, не испытавшие столкновения, движутся под действием силы Кулона: $\vec{F}_k = e\vec{E}$, и за время dt их импульс изменится на $d\vec{p} = \vec{F}_k dt$. Импульс не столкнувшихся электронов через время dt будет равен:

$$\begin{aligned} \vec{p}(t + dt) &= \left(1 - \frac{dt}{\tau}\right) [\vec{p}(t) + d\vec{p}]; \\ \vec{p}(t + dt) &= \left(1 - \frac{dt}{\tau}\right) [\vec{p}(t) + \vec{F}_k dt]; \\ \vec{p}(t + dt) &= \vec{p}(t) + \vec{F}_k dt - \vec{p}(t) \frac{dt}{\tau} + O(dt^2); \\ \frac{\vec{p}(t + dt) - \vec{p}(t)}{dt} &= \vec{F}_k - \frac{\vec{p}(t)}{\tau}. \end{aligned} \quad (1.6)$$

Поскольку $\lim_{dt \rightarrow 0} \lim_{dt \rightarrow 0} \frac{\vec{p}(t + dt) - \vec{p}(t)}{dt} = \frac{d\vec{p}}{dt}$, то уравнение движения электрона будет иметь вид

$$\frac{d\vec{p}}{dt} = \vec{F}_k - \frac{1}{\tau} \vec{p}(t). \quad (1.7)$$

Здесь второй член определяет силу сопротивления $\vec{F}_c = -\frac{1}{\tau} \vec{p}(t)$, учитывающую эффект столкновений. Поскольку среднее значение импульса $\langle p \rangle = mv_d$ определяется дрейфовой скоростью, то из (1.7) получим дифференциальное уравнение на дрейфовую скорость:

$$\frac{d\vec{v}_d}{dt} + \frac{\vec{v}_d}{\tau} = \frac{\vec{F}_k}{m}. \quad (1.8)$$

В стационарном случае (постоянный ток) $dv_d/dt = 0$ и, следовательно, $\vec{v}_d = \frac{e\vec{E}\tau}{m}$ или $\vec{v}_d = \mu_{эл} \vec{E}$, где $\mu_{эл} = v_d/E = e\tau/m$ – подвижность носителя заряда (в данном случае электрона). Тогда закон Ома приобретает вид

$$\vec{j} = \frac{ne^2\tau}{m} \vec{E} = \sigma \vec{E}, \quad (1.9)$$

Отсюда статическая электропроводность

$$\sigma_0 = \frac{ne^2}{m} \tau. \quad (1.10)$$

Вывод закона Ома и выражение электропроводности через микроскопические характеристики является важнейшим достижением теории Друде.

Так как величину σ_0 можно измерить экспериментально, то по (1.10) можно оценить время релаксации электрона:

$$\tau = \frac{m\sigma_0}{ne^2}. \quad (1.11)$$

Для примера оценим время релаксации в золоте Au. При условии, что для золота: $\sigma_0 = 5 \cdot 10^7 \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$, $T = 300 \text{ К}$, $n = 6 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$, то получим:

$$\tau = \frac{9 \cdot 10^{-30} \cdot 5 \cdot 10^7}{6 \cdot 10^{28} (1,6 \cdot 10^{-19})^2} \approx 3 \cdot 10^{-14} \text{ с.}$$

Характерное время релаксации электрона в металле имеет значения: $\tau \approx 10^{-14} \div 10^{-15} \text{ с}$. Тогда длина свободного пробега, учитывая, что $v_T \sim 10^5 \text{ м/с}$ и $v_d \ll v_T$:

$$\lambda = \langle v_T \rangle \tau \approx v_T \tau \approx 10^{-9} \div 10^{-10} \text{ м} = 1 \text{ \AA} \div 10 \text{ \AA}.$$

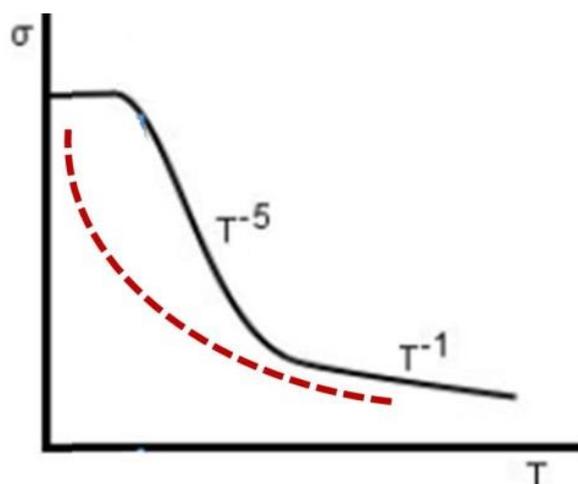


Рис. 1.4. Схема, показывающая зависимости электропроводности металла от температуры (черная линия – экспериментальная, красная линия - теоретическая)

Эта величина сравнима с характерными параметрами решетки металлов и хорошо согласуется с предположением теории Друде о столкновении электронов с решеткой.

Но, как известно экспериментально, электропроводность зависит от температуры. Так, при $T = 80$ К, электропроводность золота на порядок больше, чем при комнатной температуре: $\sigma = 2 \cdot 10^8$ (Ом·м) $^{-1}$, в этом случае $\tau \sim 10^{-13}$ с, а длина свободного пробега $\lambda \sim 10^{-8}$ м ~ 100 Å. При еще более низких температурах $\tau \sim 10^{-9}$ с и $\lambda \sim 0,01$ см. Такие большие длины свободного пробега не могут быть объяснены в рамках классической теории, т. е. соударениями с ионами кристаллической решетки. Неверна в теории Друде оказывается и температурная зависимость электропроводности $\sigma(T)$, которая входит только через время релаксации:

$$\sigma(T) = \frac{ne^2}{m} \tau(T). \quad (1.12)$$

И поскольку $\tau(T) = \lambda/v_d \approx \lambda/\sqrt{T}$ (см.(1.3)), то в модели Друде: $\rho(T) \sim \sqrt{T}$ и $\sigma(T) \sim 1/\sqrt{T}$. Однако экспериментально при комнатных температурах: $\sigma(T) \sim 1/T$, а при низких температурах: $\sigma(T) \sim 1/T^5$ (рис. 1.4).

1.3.2. Теплоемкость металлов

Теплоемкость металлов включает в себя много вкладов: теплоемкость, связанную с кристаллической решеткой (решеточная теплоемкость), теплоемкость, связанную со свободными электронами (электронная теплоемкость), а также магнитный и ядерный вклад. В этом параграфе мы более подробно рассмотрим электронный вклад в теплоемкость металлов.

Экспериментально известно, что при низких температурах температурная зависимость теплоемкости определяется как

$$C(T) = \gamma T + AT^3, \quad (1.13)$$

при высоких же температурах ($T > 300$ К) выполняется закон Дюлонга – Пти $C = 3R$. Вторым членом в (1.13) $C_{\text{реш}} = AT^3$ представляет собой решеточную теплоемкость в модели Дебая, тогда как первый член $C_{\text{эл}} = \gamma T$ – электронный вклад в теплоемкость. При высоких температурах электроны практически не вносят вклад в теплоемкость. Схематически зависимость теплоемкости металлов от температуры приведена на рис. 1.5.

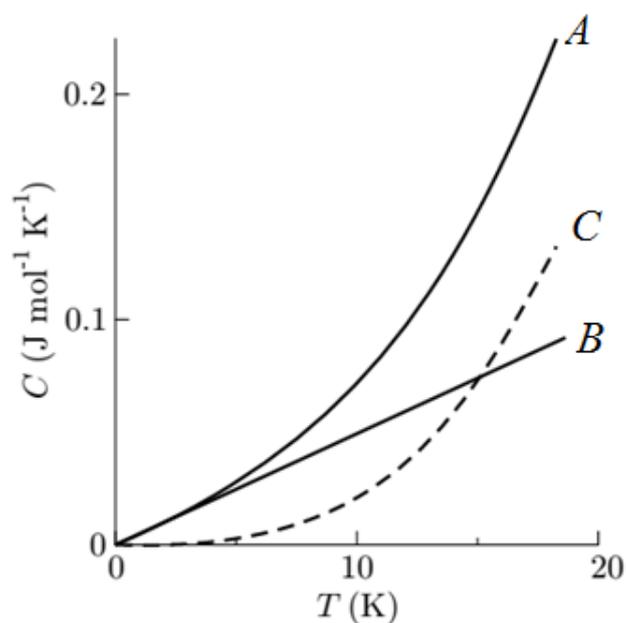


Рис. 1.5. Зависимость теплоемкости металлов от температуры (A), электронный вклад в теплоемкость (B), решеточный вклад в теплоемкость (C)

В модели Друде используются законы классической физики, и в частности, закон о равномерном распределении энергии по степеням свободы. Тогда энергия электронов $E_{\text{эл}} = N \frac{3}{2} k_B T$ или для одного моля $N = N_A \cdot Z_{\text{в.эл}}$ ($Z_{\text{в.эл}}$ – число валентных электронов):

$$E_{\text{эл}} = \frac{3}{2} RTZ_{\text{в.эл}}, \quad (1.14)$$

и, следовательно, электронная теплоемкость

$$C_{\text{эл}} = \frac{\partial E_{\text{эл}}}{\partial T} = \frac{3}{2} RTZ_{\text{в.эл}}. \quad (1.15)$$

Таким образом, во-первых, электронная теплоемкость в рамках классической теории Друде не зависит от температуры, и, во-вторых, при комнатных температурах полная теплоемкость

$$C_M = C_{\text{реш}} + C_{\text{эл}} = \frac{3}{2} RZ_{\text{в.эл}} + 3R$$

слишком велика по сравнению с экспериментальной. Действительно, даже при наличии одного валентного электрона, теплоемкость, полученная в теории Друде, в 1,5 раза превышает теплоемкость, согласно закону Дюлонга – Пти. Более того, ее значение растет при увеличении числа валентных электронов.

1.3.3. Теплопроводность металлов. Закон Видемана – Франца

Помимо высокой электропроводности металлы имеют и большую теплопроводность. Причем состоящий из легких электронов электронный газ должен играть основную роль в теплопроводности металлов.

Плотность потока тепла определяется законом Фурье:

$$\vec{j}_Q = \kappa \vec{\nabla} T, \quad (1.16)$$

где $\vec{\nabla} T$ – градиент температуры, κ – коэффициент теплопроводности.

Отношение коэффициента теплопроводности к удельной электропроводности пропорционально температуре и носит название закона Видемана – Франца:

$$\kappa / \sigma = LT, \quad (1.17)$$

где $L \approx 2 \cdot 10^{-8} \text{ Вт} \cdot \text{Ом} / \text{К}^2$ – число Лоренца, которое не зависит от температуры и имеет примерно одинаковую величину для многих металлов (табл. 1.3).

Таблица 1.3

Число Лоренца L ($10^{-8} \text{ Вт} \cdot \text{Ом} / \text{К}^2$) для некоторых металлов при разных температурах

Металл	$T = 273 \text{ К}$	$T = 373 \text{ К}$	Металл	$T = 273 \text{ К}$	$T = 373 \text{ К}$
Cu	2.23	2.323	Zn	2.31	2.33
Au	2.35	2.40	Mo	2.61	2.79
Pb	2.47	2.56	Sn	2.52	2.49

Для вычисления коэффициента теплопроводности κ рассмотрим металлический стержень, в котором электроны двигаются вдоль оси x (рис. 1.6).

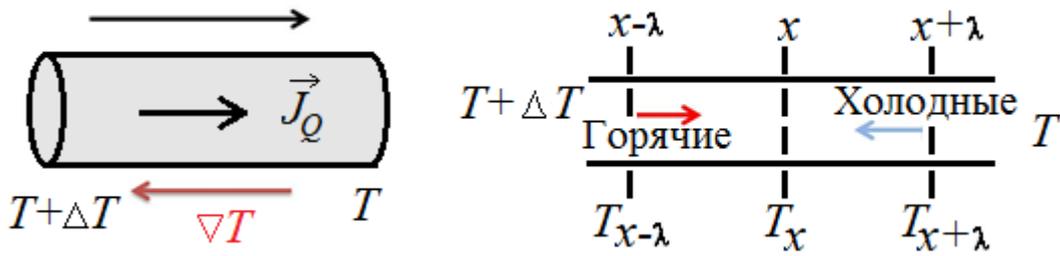


Рис. 1.6. Соотношение между градиентом температуры и потоком тепла

Возьмем сечения в некоторой точке x . Так как все направления движения равновероятны, в точке x половина электронов приходит из горячей области, половина – из холодной. Полное число электронов, проходящих через поверхность dS за время dt ,

$$N = n \cdot dV = n \cdot dS \cdot v_x dt.$$

За единицу времени через единицу поверхности проходит $N = n \cdot v_x$ электронов, причем $N = N_{\text{горяч}} + N_{\text{холод}} = \frac{n \cdot v_x}{2} + \frac{n \cdot v_x}{2}$. Точки $x \pm \lambda$ – это точки, где электроны испытали последнее столкновение; $\lambda = v_x \tau$ – длина свободного пробега; $T_x, T_{x \pm \lambda}$ – температура в соответствующих точках, причем $T_{x-\lambda} > T_x > T_{x+\lambda}$. Горячий электрон увеличивает энергию системы на $+\varepsilon(T_{x-\lambda})$, а холодный уменьшает на $-\varepsilon(T_{x+\lambda})$. Тогда поток тепла через сечение в точке x можно выразить следующим образом:

$$j_Q = \frac{nv_x}{2} [\varepsilon(T_{x-\lambda}) - \varepsilon(T_{x+\lambda})].$$

Температура на расстоянии свободного пробега меняется мало, поэтому энергию можно разложить вблизи точки x . Температура в точке $x \pm \lambda$

$$T_{x \pm \lambda} = T_x \pm \frac{dT}{dx} \lambda.$$

Соответственно, энергия

$$\varepsilon\left(T_x \pm \frac{dT}{dx} \lambda\right) = \varepsilon(T_x) \pm \frac{d\varepsilon}{dT} \frac{dT}{dx} \lambda$$

и поток тепла

$$\frac{nv_x}{2} \left[\varepsilon(T_x) - \frac{d\varepsilon}{dT} \frac{dT}{dx} \lambda - \varepsilon(T_x) - \frac{d\varepsilon}{dT} \frac{dT}{dx} \lambda \right] = -\frac{nv_x}{2} 2 \frac{d\varepsilon}{dT} \frac{dT}{dx} \lambda = -nv_x \frac{d\varepsilon}{dT} \frac{dT}{dx} \lambda.$$

Так как $\lambda = v_x \tau$, то окончательно имеем

$$j_Q = -nv_x^2 \tau \frac{d\varepsilon}{dT} \frac{dT}{dx}, \quad (1.18)$$

здесь v_x^2 – это средняя скорость электронов $\langle v_x^2 \rangle$. Чтобы теперь перейти к трехмерному случаю, нужно взять среднюю скорость по всем направлениям. Так как все направления равновероятны, то

$$\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle = 3 \langle v_x^2 \rangle.$$

Следовательно, $\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle$.

Таким образом, в трехмерном случае

$$\vec{j}_Q = -\frac{1}{3} n \langle v^2 \rangle \tau \frac{d\varepsilon}{dT} \vec{\nabla} T. \quad (1.19)$$

Теперь проанализируем величину $n \frac{d\varepsilon}{dT}$:

$$n \frac{d\varepsilon}{dT} = \frac{1}{V} \frac{d(N\varepsilon)}{dT} = \frac{1}{V} \frac{dE}{dT} = C_V, \quad (1.20)$$

где C_V – удельная теплоемкость электронного газа при $V = \text{const}$. Окончательно получим

$$\vec{j}_Q = -\frac{1}{3} v^2 \tau C_V \vec{\nabla} T. \quad (1.21)$$

Таким образом, коэффициент теплопроводности для металла имеет вид

$$\kappa = \frac{1}{3} C_V \tau v^2. \quad (1.22)$$

Учитывая, что электропроводность $\sigma = ne^2 \tau / m$ (1.10), закон Видемана–Франца можно записать как:

$$\frac{\kappa}{\sigma} = \frac{mv^2 C_V}{3ne^2} = LT. \quad (1.23)$$

Попробуем оценить значение числа Лоренца в рамках модели Друде. Для классического газа тепловая скорость $v^2 = \frac{8k_B T}{\pi m}$. Удельную теплоемкость C_V перепишем через молярную теплоемкость C_μ :

$$C_V = \frac{1}{V} \nu C_\mu = \frac{1}{V} \nu \frac{3}{2} R = \frac{1}{V} \frac{N}{N_A} \frac{3}{2} k_B N_A = \frac{3}{2} n k_B,$$

где ν – число молей. Тогда

$$\frac{\kappa}{\sigma} = \frac{m}{3ne^2} \frac{8k_B T}{\pi m} \frac{3}{2} n k_B = \frac{4}{\pi} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 T = LT.$$

Отсюда число Лоренца:

$$L = L = \frac{4}{\pi} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 \approx 10^{-8} \text{ Вт} \cdot \text{Ом} / \text{К}^2. \quad (1.24)$$

Это значение по порядку величины согласуется с экспериментальным значением, что является впечатляющим достижением в рамках такой простой классической модели.

1.3.4. Эффект Холла и магнетосопротивление

Рассмотрим теперь случай, когда на свободный электрон в металле действует одновременно постоянное электрическое и магнитное поля: $E = \text{const}$, $B = \text{const}$. Явления, возникающие при совместном действии электрических и магнитных полей, называются гальваномагнитными явлениями.

Наиболее известны и хорошо изучены следующие гальваномагнитные явления:

- 1) магнетосопротивление эффект Холла – возникновение поперечного электрического поля в образце с током, помещенного в магнитное поле;
- 2) магнетосопротивление – изменение электрического сопротивления в магнитном поле.

В магнитном поле на движущиеся заряженные частицы действует сила Лоренца $\vec{F}_л = e[\vec{v}_д, \vec{B}]$, где $\vec{v}_д$ – дрейфовая скорость, \vec{B} – постоянное магнитное поле (рис. 1.7). Под действием силы Лоренца электроны в магнитном поле двигаются по круговым орбитам. Если электрон влетает в магнитное поле под прямым углом, то сила Лоренца равна $F_л = ev_д B$. Частоту обращения электрона по орбите определим из второго закона Ньютона: $\frac{mv_д^2}{r} = e \cdot v_д \cdot B$. Отсюда радиус орбиты

$$r = \frac{mv_д}{eB}, \quad (1.25)$$

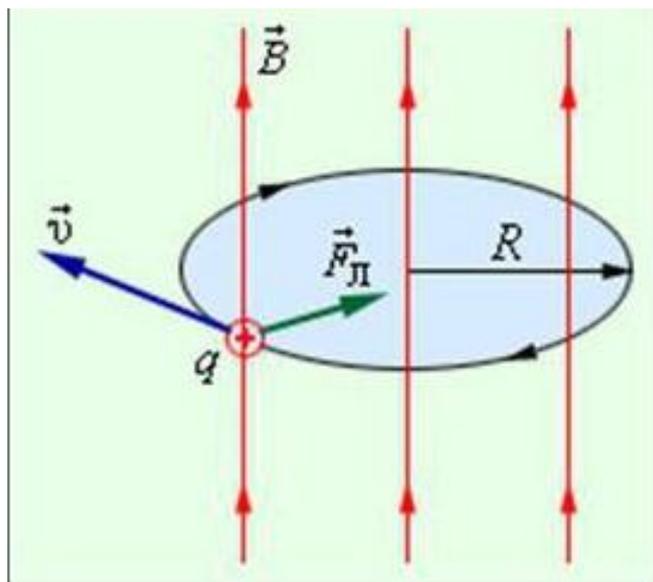


Рис. 1.7. Действие силы Лоренца на движущиеся в магнитном поле электроны

период и частота обращения электрона по орбите

$$T = \frac{2\pi r}{v_d} = \frac{m \cdot 2\pi}{eB}, \quad \nu = \frac{1}{T} = \frac{eB}{2\pi m} \quad (1.26)$$

и, соответственно, круговая (циклотронная) частота будет равна

$$\omega_c = 2\pi\nu = \frac{eB}{m}, \quad (1.27)$$

Для свободного электрона в поле с индукцией $B = 1$ Тл:

$$\omega_c = 2 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}; \quad \nu = \omega_c / 2\pi \approx 30 \text{ ГГц}; \quad \hbar\omega_c \approx 10^{-4} \text{ эВ}.$$

Эффект Холла возникает, если металлический образец поместить в скрещенные электрические и магнитные поля. В стандартной геометрии экспериментов по эффекту Холла тонкая пластина помещается в поперечное магнитное поле (вдоль оси Z) и по ней пропускается электрический ток в направлении ее длины (ось X), т. е. электрическое поле приложено вдоль X (рис. 1.8). Под действием силы Лоренца электроны отклоняются в направлении оси Y и скапливаются с одной стороны проводника. В результате возникает поперечное электрическое поле E_y , направленное против оси Y так, чтобы препятствовать движению электронов в этом направлении. В состоянии равновесия это поперечное поле, которое называется поле Холла ($E_y = E_H$), уравнивает силу Лоренца и ток идет лишь в направлении X .

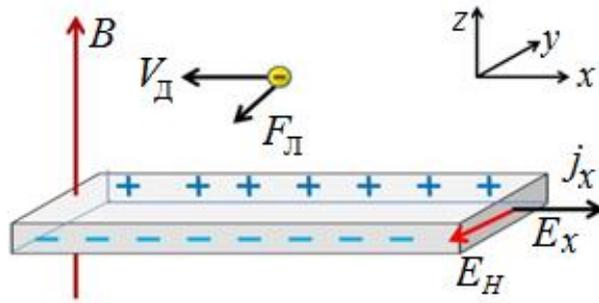


Рис. 1.8. Стандартная геометрия эффекта Холла

В эксперименте по эффекту Холла интерес представляют две величины:

Постоянная Холла

$$R_H = E_y / j_x B. \quad (1.28)$$

Поперечное магнетосопротивление:

$$\rho(B) = E_x / j_x. \quad (1.29)$$

Для определения этих характеристик надо найти плотность тока j_x в электрическом $\vec{E} = (E_x, E_y, 0)$ и магнитном $\vec{B} = (0, 0, B)$ полях. Уравнение движения электрона в скрещенных электрическом и магнитных полях имеет вид

$$\frac{d\vec{p}}{dt} = \vec{F}_л + \vec{F}_{\text{сопр}}; \quad (1.30)$$

$$\vec{F}_{\text{сопр}} = -\frac{1}{\tau} \vec{p}, \quad \vec{F}_л = e\vec{E} + e[\vec{v}_д, \vec{B}].$$

При равновесных условиях ток постоянен, следовательно, $\frac{d\vec{p}}{dt} = 0$.

Векторное произведение $[\vec{v}_д, \vec{B}]$ расписывается как

$$\vec{v}_д \times \vec{B} = \begin{vmatrix} i & j & k \\ v_x & v_y & 0 \\ 0 & 0 & B_z \end{vmatrix} = (v_y B_z - v_x B_z, 0).$$

Таким образом,

$$\begin{cases} 0 = e \cdot E_x + e \cdot v_y B - \frac{m}{\tau} v_x \\ 0 = e \cdot E_y - e \cdot v_x B - \frac{m}{\tau} v_y \end{cases}.$$

или для скоростей

$$\begin{cases} v_x = \frac{e \cdot \tau}{m} E_x + \frac{e \cdot \tau}{m} B v_y \\ v_y = \frac{e \cdot \tau}{m} E_y - \frac{e \cdot \tau}{m} B v_x \end{cases}.$$

Умножив на $n \cdot e$, получим уравнения для плотности тока $\vec{j} = n \cdot e \cdot \vec{v}_d$:

$$\begin{cases} j_x = \frac{n \cdot e^2 \cdot \tau}{m} E_x + \frac{e \cdot \tau}{m} B j_y \\ j_y = \frac{n \cdot e^2 \cdot \tau}{m} E_y - \frac{e \cdot \tau}{m} B j_x \end{cases},$$

а, вводя старые обозначения $\sigma_0 = \frac{n \cdot e^2 \tau}{m}$ и $\omega_c = eB/m$, получим окончательные уравнения для плотности тока:

$$\begin{cases} j_x = \sigma_0 E_x + \omega_c \tau \cdot j_y \\ j_y = \sigma_0 E_y - \omega_c \tau \cdot j_x \end{cases}. \quad (1.31)$$

Поперечное поле Холла $E_H = E_y$, определяется из условия $j_y = 0$, тогда

$$\begin{cases} j_x = \sigma_0 E_x \\ 0 = \sigma_0 E_H - \omega_c \tau \cdot j_x \end{cases}$$

и поле Холла:

$$E_H = \frac{\omega_c \tau}{\sigma_0} j_x. \quad (1.32)$$

Влияние магнитного поля оценивается через угол Холла φ_H (рис. 1.9):

$$\operatorname{tg} \varphi_H = E_H / E_x = \omega_c \tau, \quad (1.33)$$

где $\omega_c \tau \gg 1$ соответствует сильному магнитному полю, $\omega_c \tau \ll 1$ – слабому магнитному полю.

В общем случае ток j_x направлен под углом Холла к результирующему электрическому полю \vec{E} .

Постоянная Холла определяется так, как в (1.28):

$$R_H = \frac{E_H}{j_x B} = \frac{\omega_c \tau}{\sigma_0 B}. \quad (1.34)$$

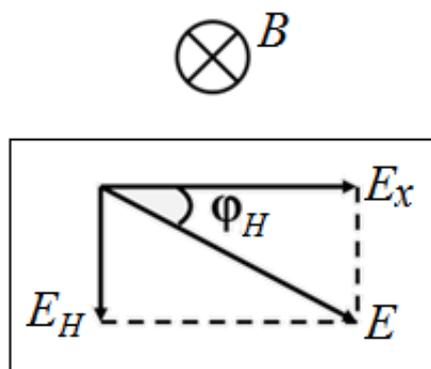


Рис. 1.9. Угол Холла

Чтобы получить явную зависимость постоянной Холла от концентрации носителей, подставим в (1.34) выражения для циклотронной частоты $\omega_c = eB/m$ и статической электропроводности $\sigma_0 = \frac{n \cdot e^2 \tau}{m}$:

$$R_H = \frac{eB \cdot \tau \cdot m}{B \cdot m \cdot ne^2 \tau} = \frac{1}{ne}. \quad (1.35)$$

Этот результат показывает, что постоянная Холла R_H зависит только от концентрации носителей и знака заряда. В модели Друде R_H – всегда отрицательна, так как считается, что носители заряда – исключительно электроны. На практике при измерении R_H оказывается, что ее значение зависит от магнитного поля, температуры и химической чистоты образца.

При низких температурах в очень чистых образцах R_H стремится к некоторому предельному значению. В простых металлах это значение близко к значению постоянной Холла в модели Друде. В табл. 1.4. отражено отношение экспериментально определенной постоянной Холла к ее величине, полученной в модели Друде (1.35) $R_H^{\text{эксп}} / R_H^{\text{Друде}}$. Следует обратить внимание на наличие положительных значений R_H , которых не может быть в модели Друде. Особенно хорошее согласие наблюдается для щелочных и благородных металлов. Расхождение для других (в первую очередь переходных металлов (Fe) и полуметаллов (As)) связано со сложной зонной структурой и формой поверхности Ферми и не может быть объяснено в рамках простой модели Друде.

Другой интересный эффект, возникающий при движении электрона в скрещённых электрическом и магнитном полях – магнетосопротивление. Эффект магнетосопротивления (эффект Гаусса) – изменение сопротивления вещества при помещении его во внешнее магнитное поле. Сопротивление разных веществ в магнитном поле может как увеличиваться (поло-

жительное магнетосопротивление), так и уменьшаться (отрицательное магнетосопротивление). Магнетосопротивление можно измерить при двух ориентациях электрического и магнитного полей: взаимно перпендикулярной (поперечное магнетосопротивление) и параллельной (продольное магнетосопротивление) Эффект магнетосопротивления обусловлен искривлением траекторий движения носителей заряда в магнитном поле. При движении электрона в магнитном поле, его траектория искривляется, и путь, проходимый за то же время, что и без магнитного поля, вдоль направления электрического поля, уменьшается. Это соответствует возникновению дополнительного сопротивления.

Таблица 1.4

Отношение экспериментально измеренной постоянной Холла к рассчитанной в рамках модели Друде для некоторых металлов

Металл	$R_H^{\text{экс}} / R_H^{\text{Друде}}$	Металл	$R_H^{\text{экс}} / R_H^{\text{Друде}}$
Li	1,3	Ag	0,8
Na	0,9	Fe	-14
K	0,9	Zn	-0,4
Rb	1,0	Be	-5,0
Cu	0,8	As	-35
Al	0,4		

Поперечное магнетосопротивление (1.29) определяется как $\rho(B) = E_x/j_x$. Из уравнений (1.31) следует, что в модели Друде $E_x = \frac{1}{\sigma_0} j_x$, где σ_0 – статистическая электропроводность в отсутствии магнитного поля. Таким образом, в модели Друде магнетосопротивление отсутствует. Это легко понять, если вспомнить, что в модели Друде электронный газ описывается одним средним электроном со скоростью v_d , т. е. считается, что все электроны движутся с одной и той же скоростью. В этом случае поле Холла полностью компенсирует действие магнитного поля. Электроны движутся так, как будто магнитного поля нет. Однако использование одной дрейфовой скорости для всех электронов – очень сильное упрощение. Скорости электронов имеют статистический разброс, поэтому на электроны, движущиеся со скоростями выше средней, сильнее действует магнитное поле, а на более медленные – поле Холла. Эти быстрые и медленные электроны отклоняются от прямолинейного движения, поэтому их вклад в проводимость уменьшается, что приводит к увеличению сопротивления. Если в модели Друде учесть, что скорости электронов различны, то полной компенсации силы Лоренца полем Холла не наступит и возникнет эффект магнетосопротивления.

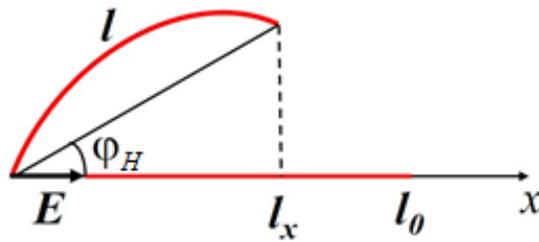


Рис. 1.10. К оценке величины эффекта магнетосопротивления

Можно качественно оценить величину эффекта магнетосопротивления в модели Друде, предполагая, что имеется некоторый разброс скоростей электронов. В магнитном поле за время свободного пробега τ электрон пройдет по участку циклоиды путь длиной l (рис. 1.10).

В то же время вдоль поля частица пройдет путь l_x , меньший, чем тот путь l_0 , который электрон прошел бы в отсутствии магнитного поля. Уменьшение пути $l_x < l_0$ и означает увеличение сопротивления. В слабых полях ($\omega_c \tau \ll 1$) угол Холла $\varphi_H = \omega_c \tau$ можно рассматривать как угол, на который отклоняется движущийся заряд за время τ . Тогда

$$l_x \approx l_0 \cos \varphi_H \approx l_0 \left(1 - \frac{\varphi_H^2}{2} \right).$$

и

$$\frac{l_0 - l_x}{l_0} \approx -\frac{\varphi_H^2}{2} = -\frac{(\omega_c \tau)^2}{2} = -\frac{1}{2} \left(\frac{e\tau}{m} B \right)^2 \sim -B^2.$$

Поскольку $\rho \sim 1/l$, то:

$$\frac{\rho(B) - \rho_0}{\rho_0} = \frac{\Delta\rho}{\rho_0} \sim B^2. \quad (1.36)$$

Таким образом, поперечное магнетосопротивление – это квадратичный по полю эффект. Величина эффекта $\Delta\rho/\rho_0$ составляет примерно 1 %, в случае гигантского магнетосопротивления $\Delta\rho/\rho_0 \sim 10\text{--}100\%$.

Поперечное магнетосопротивление можно получить и, если ввести два типа носителей, например, s и d -электроны (которые имеют разные эффективные массы) или электроны и дырки (что реализуется в полупроводниках). Тогда поле Холла не сможет одновременно выпрямить орбиты и тех и других частиц.

Кроме рассмотренного поперечного магнетосопротивления, существует и продольное магнетосопротивление, т. е. изменение сопротивления ρ вдоль магнитного поля B . Но ни в классическом, ни в квантовом вариан-

те свободного электронного газа этот эффект не может существовать, так как магнитное поле B не меняет параллельную ему составляющую скорости электрона. Чтобы объяснить продольное магнетосопротивление, надо отказываться от приближения свободных электронов.

1.4. Оптические свойства металлов в модели Друде

Оптические свойства вещества – это отклик вещества на электромагнитную волну, т. е. они определяют, как распространяются электромагнитные волны в веществе. К оптическим свойствам вещества относятся такие характеристики, как отражение, поглощение, абсорбция света. Такие свойства металлов, как металлический блеск и скин-эффект, являются результатом взаимодействия металла с электромагнитными волнами. Из всего диапазона электромагнитных волн в экспериментах по измерению оптических свойств используются волны оптического диапазона: ИК (10^{12} Гц), видимый свет (10^{14} Гц), УФ (10^{16} Гц).

Распространение электромагнитных волн описывается уравнениями Максвелла. В системе СГС уравнения имеют вид

$$\begin{aligned}\vec{\nabla} \cdot \vec{E} &= 0; & \vec{\nabla} \times \vec{E} &= -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t}; & \vec{\nabla} \cdot \vec{H} &= 0; \\ \vec{\nabla} \times \vec{H} &= \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \frac{4\pi}{c} \vec{j}.\end{aligned}\quad (1.37)$$

Здесь $\vec{B} = \vec{H} + 4\pi\vec{M} = \mu\vec{H}$ – магнитная индукция, причем, если среда немагнитная, то $\mu = 1$ и $\vec{B} = \vec{H}$; $\vec{D} = \vec{E} + 4\pi\vec{P} = \epsilon_b\vec{E}$ – электрическая индукция. Диэлектрическая проницаемость ϵ_b возникает от связанных электронов; $\vec{j} = \sigma\vec{E}$ – ток свободных электронов.

Вся разница между распространением электромагнитных волн в среде и в вакууме заложена в четвертом уравнении (1.37), которое можно переписать как

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \frac{\epsilon_b}{c} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \frac{4\pi\sigma}{c} \vec{E}.\quad (1.38)$$

В вакууме $\epsilon_b = 1$ и $\sigma = 0$ и это уравнение будет иметь вид: $\vec{\nabla} \times \vec{H} = \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$.

Решение уравнения (1.38) ищем в виде плоских волн:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega t)};$$

$$\vec{H} = \vec{H}_0 e^{i(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega t)}. \quad (1.39)$$

Подставим выражения (1.39) в (1.38):

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = i\vec{q} \times \vec{H} = -\frac{\varepsilon_b}{c} i\omega \vec{E} + \frac{4\pi\sigma}{c} \vec{E};$$

$$\vec{q} \times \vec{H} = \left(-\frac{\omega\varepsilon_b}{c} - \frac{4\pi i\sigma}{c} \right) \vec{E};$$

$$\vec{q} \times \vec{H} = -\frac{\omega}{c} \left(\varepsilon_b + \frac{4\pi i\sigma}{\omega} \right) \vec{E};$$

$$\vec{q} \times \vec{H} = -\frac{\omega}{c} \varepsilon(\omega) \vec{E}, \quad (1.40)$$

где

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_b + \frac{4\pi i\sigma}{\omega}. \quad (1.41)$$

– диэлектрическая функция.

Различие между распространением электромагнитных волн в вакууме и в среде заложено в двух коэффициентах: диэлектрической функции $\varepsilon(\omega)$ и оптической проводимости $\sigma(\omega)$. Обе эти величины комплексные и зависят от частоты электромагнитной волны:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon' + i\varepsilon'';$$

$$\sigma(\omega) = \sigma' + i\sigma''. \quad (1.42)$$

В переменном электрическом поле электромагнитной волны движение электронов ограничивается не только процессами рассеяния, но и их инерцией: они не могут мгновенно изменить направление движения. Это и приводит к частотной зависимости комплексной электропроводности и диэлектрической функции. Реальные и мнимые компоненты электропроводности и диэлектрической функции связаны между собой:

$$\varepsilon' + i\varepsilon'' = \varepsilon_b + \frac{4\pi i}{\omega} (\sigma' + i\sigma'') = \varepsilon_b - \frac{4\pi}{\omega} \sigma'' + \frac{4\pi}{\omega} i\sigma'$$

и

$$\begin{aligned} \varepsilon' &= \varepsilon_b - \frac{4\pi}{\omega} \sigma''; & \sigma' &= \frac{\omega}{4\pi} \varepsilon''; \\ \varepsilon'' &= \frac{4\pi}{\omega} \sigma'; & \sigma'' &= \frac{\omega}{4\pi} (\varepsilon_b - \varepsilon'). \end{aligned} \quad (1.43)$$

С диэлектрической функцией связан показатель преломления (индекс рефракции), который тоже является комплексной величиной:

$$N(\omega) = \sqrt{\varepsilon(\omega)} = n + ik, \quad (1.44)$$

где n – показатель преломления, k – коэффициент экстинкции.

Волновое число $q = \frac{\omega}{c}N$ в среде также оказывается комплексной величиной: $q = \frac{\omega}{c}(n + ik)$. Показатель преломления n отвечает за уменьшение скорости света в среде, коэффициент экстинкции k за затухание волны.

Пусть электромагнитная волна распространяется в направлении X (рис. 1.11):

$$E = E_0 e^{i(qx - \omega t)} = E_0 e^{i\left(\frac{\omega}{c}(n+ik)x - \omega t\right)} = E_0 e^{-\frac{\omega k}{c}x} \cdot e^{i\left(\frac{\omega n}{c}x - \omega t\right)}. \quad (1.45)$$

Первый множитель отвечает за затухание электромагнитной волны.

Затухание волны связано с поглощением энергии электромагнитного поля:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon' + i\varepsilon'' = \varepsilon_b + \frac{4\pi i}{\omega}(\sigma' + i\sigma'') = (n + ik)^2 = n^2 - k^2 + 2ink.$$

Отсюда: $2ink = \frac{4\pi i}{\omega} \sigma' = \varepsilon''$ и коэффициент экстинкции: $k = \frac{2\pi}{\omega n} \sigma'$. Затуха-

ние волны связано с реальной частью оптической проводимости, характеризующей процессы рассеяния, при которых электроны отдают свою энергию кристаллической решетке в виде джоулевого тепла.

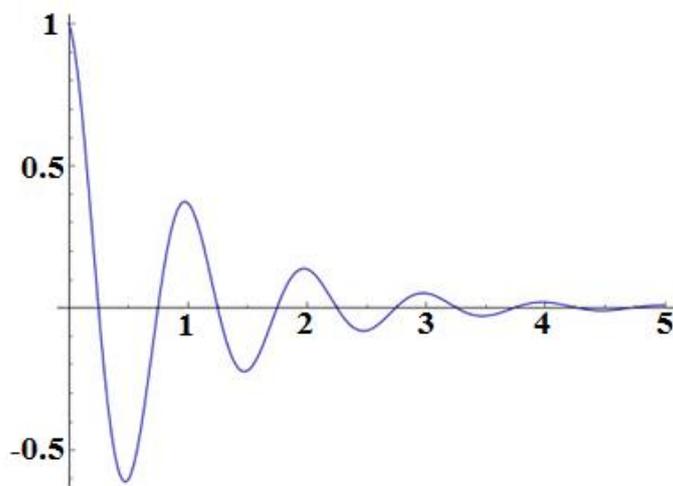


Рис. 1.11. Затухание электромагнитной волны в среде

При поглощении и отражении света металлами основную роль играет взаимодействие электрического поля электромагнитной волны со свободными электронами. Такое взаимодействие может быть описано в рамках классической модели Друде свободных электронов. Запишем уравнение движения электрона:

$$\frac{dp}{dt} = eE(t) - \frac{1}{\tau} p. \quad (1.46)$$

Импульс электрона $p = mv_d$ и для скорости:

$$\frac{dv_d}{dt} + \frac{v_d}{\tau} = \frac{e}{m} E_0 e^{-i\omega t}.$$

Решение возьмем в виде $v_d = v_0 e^{-i\omega t}$. Тогда

$$v_0(\omega) = \frac{eE_0\tau}{m(1 - i\omega\tau)}.$$

Соответственно, плотность тока

$$j(\omega) = ne \cdot v(\omega) = \frac{ne^2\tau}{m(1 - i\omega\tau)} E_0 = \sigma(\omega) E_0. \quad (1.47)$$

Отсюда оптическая электропроводность в модели Друде:

$$\sigma(\omega) = \frac{ne^2\tau}{m(1 - i\omega\tau)} = \frac{\sigma_0}{1 - i\omega\tau}. \quad (1.48)$$

Выделим реальную и мнимую части электропроводности

$$\sigma' = \sigma_1 = \frac{\sigma_0}{1 + \omega^2\tau^2}; \quad \sigma'' = \sigma_2 = \frac{\sigma_0\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}.$$

На рис. 1.12 показана частотная зависимость электропроводности в модели Друде. Реальная часть σ_1 при низких частотах пропорциональна статической электропроводности σ_0 , а при высоких частотах спадает обратно пропорционально квадрату частоты $\sigma_1 \sim 1/\omega^2$. При $\omega = 0$ реальная часть $\sigma_1(\omega)$ имеет пик, высота которого $\sigma_0 = \frac{ne^2}{m} \tau$. Так как этот пик предсказан в модели Друде, то он носит название пик Друде. Пик Друде при $\omega = 0$ наблюдается для всех металлов. Мнимая часть оптической электропроводности σ_2 при низких частотах пропорциональна σ_1 и имеет максимум при $\sigma_2 = \sigma_1$. При высоких частотах σ_2 спадает обратно пропорционально частоте $\sigma_2 \sim 1/\omega$.

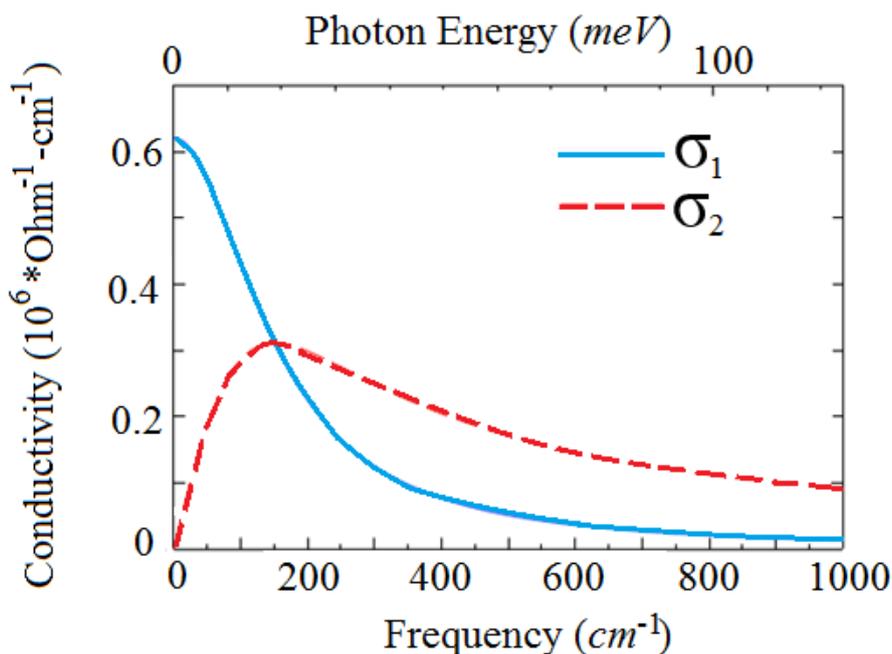


Рис. 1.12. Частотная зависимость электропроводности металла в рамках модели Друде

Однако, частотная структура $\varepsilon(\omega)$ и $\sigma(\omega)$ имеет больше особенностей, чем это предсказывается в модели Друде для свободных электронов. На рис. 1.13 показана экспериментальная частотная зависимость электропроводности для нескольких простых металлов. Как видно, частотная зависимость $\sigma(\omega)$ имеет пики и при $\omega \neq 0$. Согласно же теории Друде $\sigma_1 \sim 1/\omega^2$ и при $\omega \rightarrow \infty$ никаких пиков возникать не должно. Эти пики связаны с межзонными переходами электронов и обусловлены зонной структурой твердых тел. Пик Друде соответствует внутризонным переходам, что и соответствует модели свободных электронов.

Вернемся к рассмотрению диэлектрической функции (1.41). Теперь с учетом (1.48) диэлектрическая функция

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_b + \frac{4\pi i \sigma_0}{\omega(1 - i\omega\tau)}. \quad (1.49)$$

Отметим, что ε_b в металле отвечает диэлектрической проницаемости, связанной с откликом валентных электронов ионных остовов. Однако, в модели Друде рассматриваются только свободные электроны, и поэтому $\varepsilon_b = 1$. Поэтому (1.49) принимает следующий вид:

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{4\pi i \sigma_0}{\omega(1 - i\omega\tau)}. \quad (1.50)$$

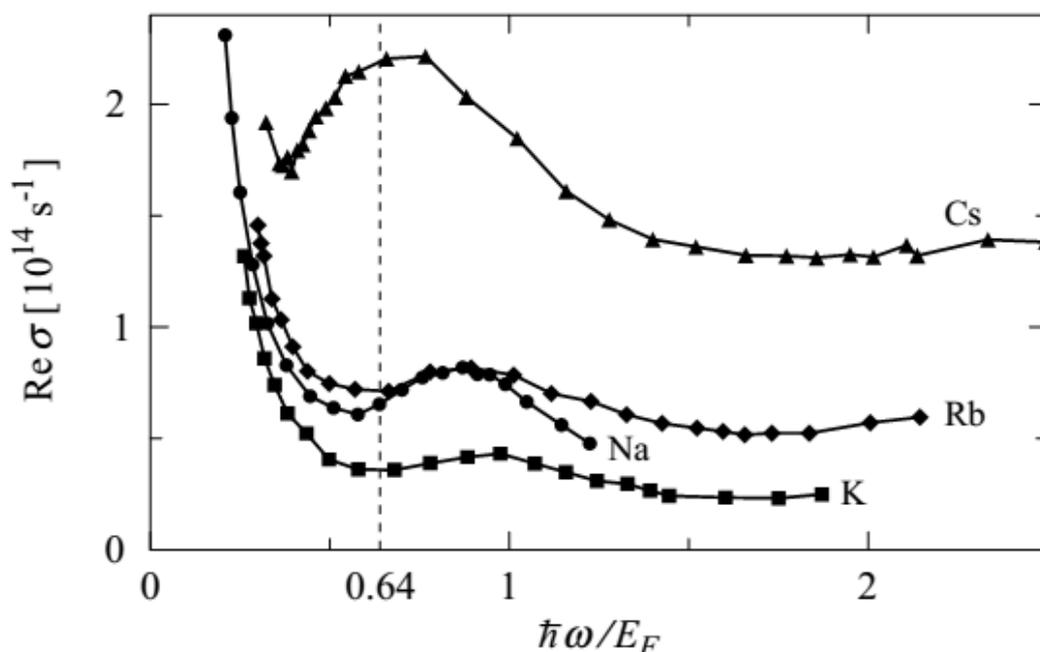


Рис. 1.13. Экспериментальная частотная зависимость электропроводности некоторых металлов.

Конечно, реальные металлы имеют как связанные, так и свободные электроны, но отклик свободных электронов в металле гораздо сильнее, чем отклик связанных электронов, и является преобладающим. В частности, для простых металлов $\epsilon_b = 1$ является хорошим приближением, так как поляризуемость ионных остовов в простых металлах мала ($\alpha \sim 0,3-1,5 \text{ см}^{-3}$), и из соотношения Клаузиуса – Моссотти следует, что ϵ_b близка к единице. Так, например для Na $\epsilon_b \approx 1,1$, а для K $\epsilon_b \approx 1,2$.

Чтобы найти оптические коэффициенты n и k (1.44), в эксперименте наиболее часто исследуют коэффициент отражения R и коэффициент абсорбции света α . При нормальном падении света коэффициент отражения

$$R = \left| \frac{E_{\text{отр}}}{E_{\text{пад}}} \right|^2 = \left| \frac{1 - N}{1 + N} \right|^2 = \frac{(1 - n)^2 + k^2}{(1 + n)^2 + k^2}. \quad (1.51)$$

и коэффициент абсорбции

$$\alpha = 2 \frac{\omega}{c} k. \quad (1.52)$$

Рассмотрим два предельных случая:

1. Высокочастотная область: $\omega\tau \gg 1$. Так как в металле время пробега свободного электрона $\tau \sim 10^{-13} - 10^{-14} \text{ с}$, то высокочастотная область соответствует частоте $\omega \sim 10^{15} \text{ с}$, т. е. видимой и ультра-

фиолетовой (УФ) области спектра. Диэлектрическая функция (1.50) в данном пределе является реальной величиной:

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{4\pi i \sigma_0}{-i\omega^2 \tau} = 1 - \frac{4\pi \sigma_0}{\omega^2 \tau}. \quad (1.53)$$

При частоте

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi \sigma_0}{\tau} = \frac{4\pi n e^2}{m}, \quad (1.54)$$

диэлектрическая функция обращается в ноль $\varepsilon(\omega) = 0$. Частота ω_p называется плазменной частотой. Значение плазменной частоты в металлах $\omega_p \sim 10^{15} - 10^{16}$ Гц (1–10 эВ) соответствует ультрафиолетовой области спектра. В табл. 1.5 приведены рассчитанные по (1.54) и экспериментально измеренные значения плазменной частоты для ряда простых металлов. Видно, что для простых металлов теория Друде дает значения плазменной частоты, близкие к экспериментальным.

Через плазменную частоту диэлектрическую функцию можно записать как

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}. \quad (1.55)$$

Таблица 1.5

Экспериментальные и теоретические значения плазменной частоты ω_p^2 для ряда металлов (эВ²)

Металл	Экспериментальное значение	Теоретическое значение
Na	5,61	5,95
K	3,72	4,29
Mg	10,6	10,9
Al	15,3	15,8

На рис. 1.14 приведены частотные зависимости реальной части диэлектрической функции $\varepsilon(\omega)$ и коэффициента отражения R для натрия.

При $\omega < \omega_p$ диэлектрическая функция (1.55) становится чисто мнимой величиной: $\varepsilon(\omega) < 0$. При этом и показатель преломления (1.44) становится чисто мнимой величиной $N = i\sqrt{\varepsilon} = ik$. Коэффициент отражения (1.51) при этом $R = 1$ (см. рис. 1.14), т. е. электромагнитные волны в металле не распространяются. В этом диапазоне частот металл полностью отражает элек-

тромагнитные волны. Так как $\omega < \omega_p$ попадает в видимый диапазон электромагнитных волн, то металл блестит (появляется металлический блеск).

При $\omega > \omega_p$ диэлектрическая функция $\varepsilon(\omega) > 0$ и показатель преломления (1.44) действителен: $N = n$, $k = 0$. Тогда коэффициент поглощения (1.52) $\alpha = 0$, т. е. поглощение отсутствует, металл становится абсолютно прозрачным в ультрафиолетовой области спектра. Предсказание модели Друде об ультрафиолетовой прозрачности металлов подтверждается экспериментально для простых металлов.

При $\omega = \omega_p$ диэлектрическая функция обращается в ноль: $\varepsilon(\omega) = 0$. Вблизи этой частоты коэффициент отражения R резко падает от почти единицы до почти нуля (см. рис. 1.14). Эта особенность в спектре $R(\omega)$ называется плазменный край. Плазменная частота является частотой плазменного резонанса. Это частота плазменных колебаний – собственная частота свободных колебаний электронного газа. Электронный газ колеблется как целое относительно положительно заряженных ионов решетки, т. е. плотность заряда осциллирует со временем $\rho(\omega) = \rho_0 e^{-i\omega_p t}$. Обращение $\varepsilon(\omega)$ в ноль соответствует продольным колебаниям плотности заряда свободного электронного газа.

Рассмотрим простую модель плазменных колебаний (рис. 1.15). На металлическую пластину падает электромагнитная волна с плазменной частотой $\omega = \omega_p$. Под действием электрического поля электронный газ смещается как целое на малое расстояние u . В результате на гранях пластины возникает поверхностный заряд с плотностью:

$$\sigma_{\pm} = \frac{Q}{S} = \frac{Ne u}{S u} = \frac{N}{V} eu = \pm neu.$$

По теореме Гаусса этот заряд создает поле (поле плоскости):

$$E = 2 \frac{4\pi\sigma}{2} = 4\pi neu,$$

и на электронный газ начинает действовать возвращающая сила Кулона:

$$F_k = -eE = -4\pi ne^2 u.$$

Уравнение движение газа как целого будет выглядеть следующим образом:

$$Nm \frac{d^2 u}{dt^2} + 4\pi ne^2 u N = 0.$$

или

$$\frac{d^2 u}{dt^2} + \frac{4\pi ne^2 u}{m} = 0; \quad \frac{d^2 u}{dt^2} + \omega_p^2 u = 0.$$

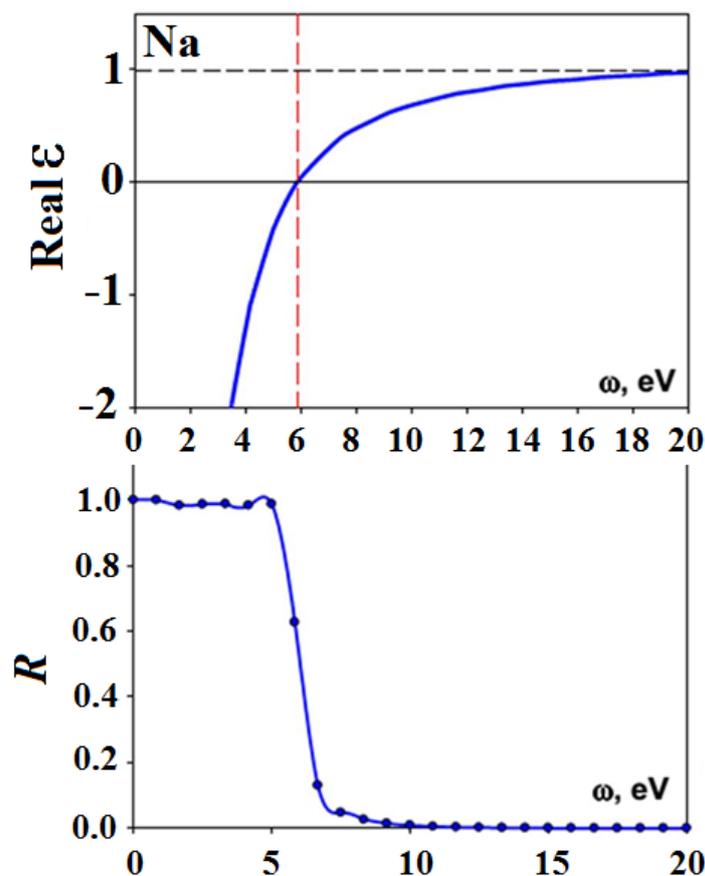


Рис. 1.14. Частотные зависимости реальной части диэлектрической функции $\epsilon(\omega)$ и коэффициента отражения R

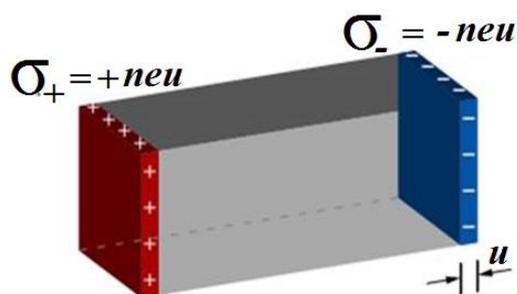


Рис. 1.15. Модель плазменных колебаний электронного газа

Это уравнение дает колебания с частотой ω_p , где ω_p – собственная частота колебаний электронной системы. Квант $\hbar\omega_p$ плазменных колебаний в металле называется плазмон.

2. Низкочастотная область: $\omega\tau \ll 1$. Низкочастотный предел соответствует частотам колебания $\omega \sim 10^{12}$ с, т. е. инфракрасной (ИК) области спектра. Диэлектрическая функция в этом случае

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{4\pi i \sigma_0}{-i\omega^2 \tau} \approx 1 + \frac{4\pi i \sigma_0}{\omega}. \quad (1.56)$$

Учитывая, что $4\pi\sigma_0 = 4\pi \frac{ne^2\tau}{m} = \omega_p^2 \tau \gg \omega$, диэлектрическая функция

$$\varepsilon(\omega) = 1 + i \frac{\omega_p^2 \tau}{\omega} \approx i \frac{\omega_p^2 \tau}{\omega}. \quad (1.57)$$

является чисто мнимой величиной. С другой стороны

$$\varepsilon(\omega) = N^2 = n^2 - k^2 + 2ikn. \quad (1.58)$$

Приравнявая (1.57) и (1.58), получаем что

$$n^2 = k^2 = \frac{\omega_p^2 \tau}{2\omega},$$

или

$$n = k = \sqrt{\frac{\omega_p^2 \tau}{2\omega}} = \sqrt{\frac{4\pi\sigma_0}{2\omega}}. \quad (1.59)$$

Этот низкочастотный предельный случай называется пределом Хагена – Рубенса. Оптические свойства металлов определяются только его статической электропроводностью. Так как мнимая часть показателя преломления (коэффициент экстинкции) $k \neq 0$, то электромагнитные волны будут затухать в металле:

$$E = E_0 e^{-\frac{\omega k}{c} x} \cdot e^{i\left(\frac{\omega n}{c} x - \omega t\right)} = E_0 e^{-\frac{x}{\delta}} \cdot e^{i\left(\frac{\omega n}{c} x - \omega t\right)}.$$

Глубина проникновения электромагнитной волны в металл или толщина скин-слоя определяется как

$$\delta = \frac{c}{\omega k} = \sqrt{\frac{c^2}{2\pi\sigma_0\omega}}. \quad (1.60)$$

С этим связан скин-эффект – эффект непроникновения электромагнитной волны в металл. Поле может существовать в металле только в тонком приповерхностном слое толщиной δ . Так как $\delta \approx \sqrt{\frac{1}{\sigma_0}}$, то чем лучше металл проводит ток, тем меньше глубина скин-слоя. Для хороших проводников, например Cu, она составляет порядка 10 мкм (рис. 1.16).

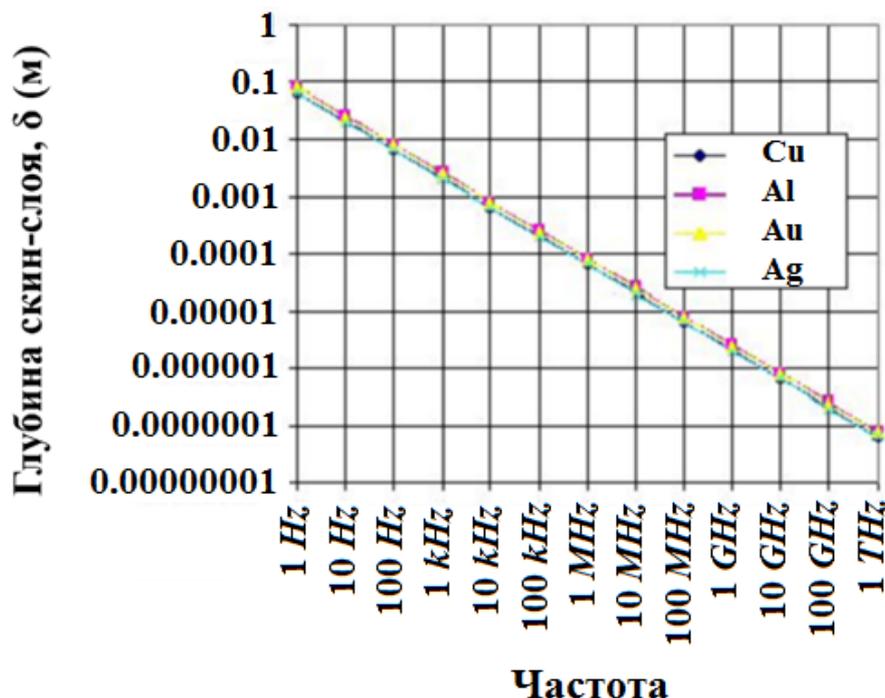


Рис. 1.16. Зависимость глубины скин-слоя от частоты падающей электромагнитной волны для некоторых металлов

Для коэффициента отражения в пределе Хагена – Руббенса (с учетом, что $n = k$) получаем

$$R = \frac{(1-n)^2 + k^2}{(1+n)^2 + k^2} = \frac{1-2n+2n^2}{1+2n+2n^2}.$$

Для хороших проводников $\sigma_0 \gg 1$, и из (1.59) следует, что и $n \gg 1$. Тогда для коэффициента отражения R имеем:

$$R \approx \frac{-2n+2n^2}{2n+2n^2} = \frac{n-1}{n+1} = \frac{1-\frac{1}{n}}{1+\frac{1}{n}} = \left(1-\frac{1}{n}\right)^2 \approx 1-\frac{2}{n}. \quad (1.61)$$

Подставляя в (1.61) выражения для показателя преломления (1.59), получаем соотношение Хагена – Руббенса:

$$R = 1 - 2\sqrt{\frac{\omega}{2\pi\sigma_0}}, \quad (1.62)$$

т. е. металлы отражают тем хуже, чем лучше их проводимость. Например, для меди $(1-R) \approx 0,14\%$, для германия: $(1-R) \approx 4,6\%$.

Несмотря на хорошее описание коэффициента отражения в модели Друде для простых металлов, в реальных металлах частотная зависимость $R(\omega)$ гораздо богаче. Различные металлы имеют разные цвета: золото – желтое, медь – красная, алюминий – серо-серебристый. То есть свет на некоторых частотах отражается сильнее, чем при других. Различные цвета металлов предполагают, что $R(\omega)$ меняется от металла к металлу. Но в модели свободных электронов нет структуры, которая могла бы за это отвечать.

2. ТЕОРИЯ МЕТАЛЛОВ ЗОММЕРФЕЛЬДА

Классическая теория электронного газа (модель Друде) была первой попыткой дать микроскопическое объяснение свойств металлов. В ее рамках удалось объяснить ряд свойств: закон Видемана – Франца, электросопротивление и электропроводность при не очень низких температурах, постоянная Холла для щелочных металлов. Но ряд других явлений, таких как знак постоянной Холла, температурная зависимость электропроводности, электронная теплоемкость, длина свободного пробега при низких температурах, в рамках классической модели объяснены быть не могут. Попытки Лоренца поправить модель Друде путем более точного статического вывода формул не смогли исправить дело. Провалы классической теории связаны не с какими-то модельными упрощениями, а являются следствием принципиальных положений классической статистики Максвелла – Больцмана.

Электроны проводимости в металле имеют ярко выраженные квантовые свойства, и классическая статистика для их описания неприменима. Приближение свободных электронов, т. е. пренебрежение взаимодействием электронов с решеткой, тоже оказалось не очень удачным. В рамках этого приближения нельзя понять, почему есть проводники, полупроводники и диэлектрики.

Следующий шаг – отказ от классической статистики был сделан в теории металлов Зоммерфельда. Модель Зоммерфельда – модель свободного электронного газа, к которой (в отличие от модели Друде) применяется квантовая статистика – статистика Ферми – Дирака. В основе этой статистики лежит принцип Паули. Газ свободных электронов, подчиняющийся статистике Ферми – Дирака и принципу Паули, называется свободный Ферми-газ (электронный газ Ферми).

2.1. Свойства электронного газа Ферми

В квантовой механике состояние электрона задается волновой функцией $\Psi(\vec{r})$, которая является решением уравнения Шредингера:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi(\vec{r}) + U\Psi(\vec{r}) = \varepsilon\Psi(\vec{r}). \quad (2.1)$$

Для свободных электронов $U = 0$. Тогда уравнение Шредингера для свободных электронов будет иметь вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi(\vec{r}) = \varepsilon\Psi(\vec{r}). \quad (2.2)$$

Решением уравнения Шредингера для свободного электрона является плоская волна:

$$\Psi(\vec{r}) = Ce^{i\vec{k}\vec{r}}, \quad (2.3)$$

где \vec{k} – волновой вектор.

Движение электронов в металле ограничено объемом V , поэтому на волновую функцию электрона следует наложить граничные условия. При решении задачи об электроне в потенциальном ящике, как правило, требуют обращения волновой функции в ноль на границах ящика. Однако такие граничные условия не очень удобны при рассмотрении задач о переносе заряда или тепла. При таких граничных условиях решением уравнения Шредингера будут стоячие волны. Для описания же электрона в металле более удобны бегущие волны. Решение в виде бегущих волн можно получить, если избавиться от поверхностей, т. е. наложить периодические граничные условия или условия Борна – Кармана. Без потери общности будем считать объем, в котором двигаются электроны, кубом со стороной L , объем куба: $V = L^3$ (рис. 2.1). Тогда периодические граничные условия означают, что:

$$\begin{aligned} \Psi(r_x + L, r_y, r_z) &= \Psi(r_x, r_y, r_z); \\ \Psi(r_x, r_y + L, r_z) &= \Psi(r_x, r_y, r_z); \\ \Psi(r_x, r_y, r_z + L) &= \Psi(r_x, r_y, r_z). \end{aligned} \quad (2.4)$$

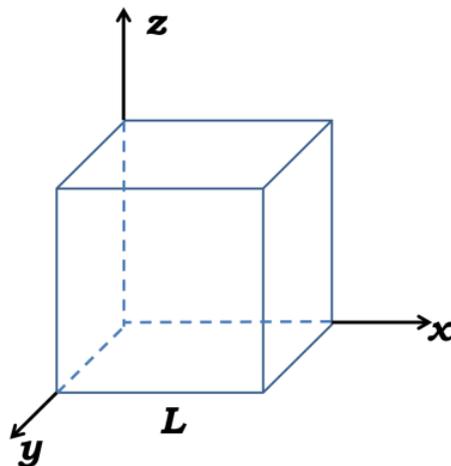


Рис. 2.1. Периодические граничные условия

Таким образом, решение уравнения Шредингера есть плоская волна, удовлетворяющая периодическим граничным условиям (2.4). Подставляя волновую функцию (2.3) в уравнение Шредингера, получаем

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m}(-k^2\Psi(\vec{r})) = \varepsilon\Psi(\vec{r}).$$

Отсюда

$$\varepsilon(k) = \frac{\hbar^2}{2m}k^2 = \frac{p^2}{2m}, \quad (2.5)$$

где $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ – импульс электрона. Свободные электроны имеют квадратичный закон дисперсии, т. е. параболическую зависимость $\varepsilon(k)$ (рис. 2.2).

Однако периодическим граничным условиям удовлетворяют не все волновые вектора \vec{k} . Наложение граничных условий приводит к дискретному набору \vec{k} . Допустимые значения волновых векторов определяются условием (2.4) или

$$\begin{aligned} e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)} e^{k_x L} &= e^{ik_x x}, \\ e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)} e^{k_y L} &= e^{ik_y y}, \\ e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)} e^{k_z L} &= e^{ik_z z}. \end{aligned} \quad (2.6)$$

Отсюда

$$e^{k_x L} = 1, e^{k_y L} = 1, e^{k_z L} = 1. \quad (2.7)$$

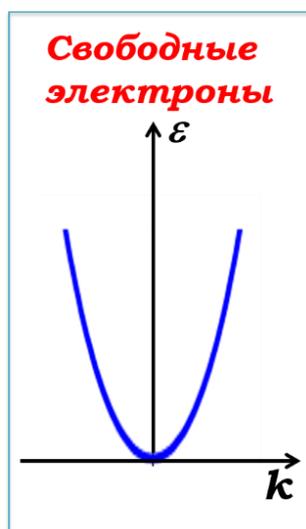


Рис. 2.2. Дисперсионная зависимость энергии свободного электрона

И тогда для допустимых значений волнового вектора имеем условия:

$$k_x = \frac{2\pi}{L} n_x, \quad k_y = \frac{2\pi}{L} n_y, \quad k_z = \frac{2\pi}{L} n_z, \quad (2.8)$$

где n_x, n_y, n_z – целые числа. Таким образом, допустимы только волновые векторы, компоненты которых кратны $\frac{2\pi}{L}$. Разрешенные волновые векторы и определяемая ими энергия $\varepsilon(k)$ (2.5) задают состояние электрона. В k -пространстве (пространстве волновых векторов или импульсном пространстве) каждому состоянию электрона соответствует ячейка (рис. 2.3) объемом

$$V_0 = \left(\frac{2\pi}{L}\right)^3 = \frac{8\pi^3}{V}. \quad (2.9)$$

С учетом спина электрона в каждой такой ячейке может находиться два электрона.

Для того, чтобы определить число состояний, в которых может находиться электрон в определённом интервале изменения энергии $\varepsilon(k)$, используется понятие *плотности электронных состояний*: $g(\varepsilon) = \frac{dN}{d\varepsilon}$ – это функция, показывающая, сколько энергетических состояний (dN) находится в единичном интервале энергий в окрестности заданного значения энергии ε . В общем случае вид функции плотности состояний неизвестен, и функция плотности состояний может быть вычислена только численно. Однако для свободных электронов с квадратичным законом дисперсии (2.5) можно найти аналитическое выражение для функции плотности электронных состояний.

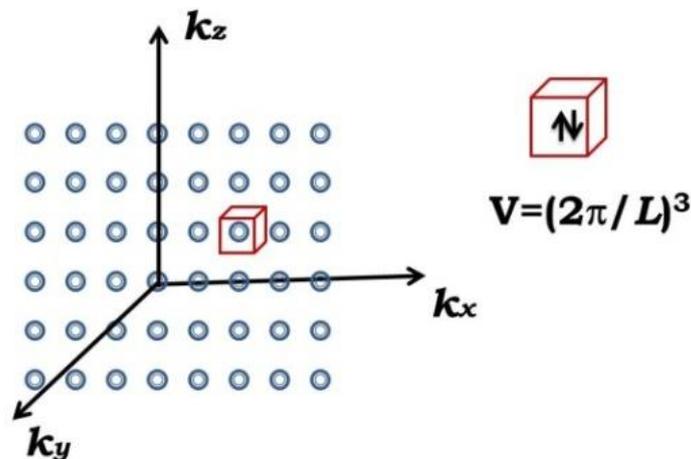
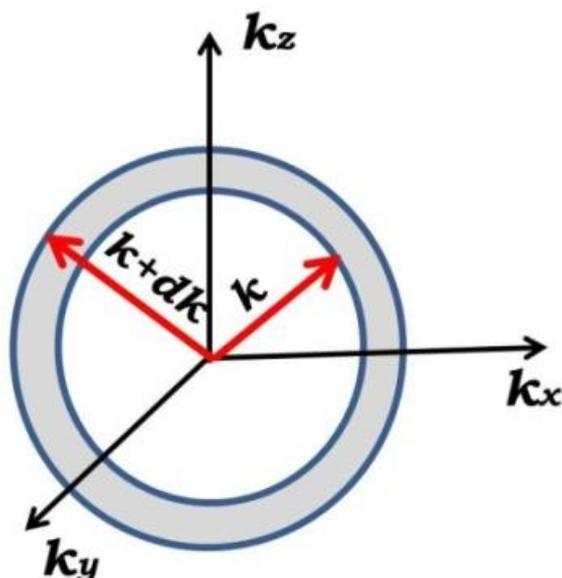


Рис. 2.3. Разрешенные значения волнового вектора


 Рис. 2.4. Сферический слой в k -пространстве

В случае свободных электронов изоэнергетические поверхности представляют собой сферы. Возьмем две изоэнергетические поверхности с радиусами k и $k + dk$ (рис. 2.4). Объем сферического слоя толщиной dk

$$V_{\text{сф.сл}} = 4\pi k^2 dk, \quad (2.10)$$

где $4\pi k^2$ - площадь сферы.

На одно состояние приходится объем $V_0 = \frac{8\pi^3}{V}$. Тогда число разрешенных состояний в сферическом слое $dN_{\text{сост}} = 2 \frac{V_{\text{сф.сл}}}{V_0} = 2 \frac{4\pi k^2 dk}{8\pi^3} V$, где множитель 2 учитывает спин электрона.

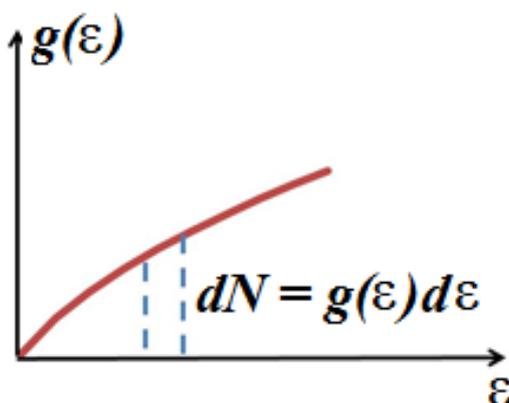


Рис. 2.5. Функция плотности состояний свободных электронов

Для свободных электронов (2.5) $k = \sqrt{\frac{2m\varepsilon}{\hbar^2}}$ и $dk = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2\varepsilon}} d\varepsilon$, поэтому

$$dN = V \frac{2m\varepsilon}{\hbar^2 \pi^2} \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2\varepsilon}} d\varepsilon = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon. \quad (2.11)$$

Тогда функция плотности состояний для свободных электронов запишется как

$$g(\varepsilon) = \frac{dN}{d\varepsilon} = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon}, \quad (2.12)$$

где $g(\varepsilon)$ – число состояний в единичном энергетическом интервале (рис. 2.5).

2.2. Распределение Ферми – Дирака

Функция плотности состояний определяет число электронов в некотором интервале энергий от ε до $\varepsilon + d\varepsilon$. Но теперь нужно найти, как распределяются электроны по этим состояниям. Имея дело с огромным количеством частиц, мы используем законы статистики. Для того, чтобы определить вероятность того, что электрон имеет заданную энергию (электрон занимает данное состояние), нужна функция распределения частиц по энергиям $f(\varepsilon)$. Тогда число частиц в интервале от ε до $\varepsilon + d\varepsilon$ будет определяться как

$$dN(\varepsilon) = g(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (2.13)$$

В модели Друде использовалась классическая функция распределения Максвелла – Больцмана:

$$f(\varepsilon) = C e^{-\varepsilon/k_B T}. \quad (2.14)$$

К квантовым частицам классическая статистика не применима из-за двух причин: тождественности квантовых частиц и принципа Паули.

1. *Принцип тождественности*: в системе одинаковых частиц реализуются только такие состояния, которые не меняются при перестановке частиц местами. Частицы, имеющие одинаковую массу, заряд, спин и т. д. в одинаковых условиях будут вести себя одинаково. При перестановке двух одинаковых частиц состояние системы не изменится.

Принцип тождественности приводит к тому, что состояние системы одинаковых частиц описывается либо симметричными волновыми функциями (которые не меняются при перестановке частиц местами $\Psi' = \Psi$), либо антисимметричными ($\Psi' = -\Psi$). Частицы, состояния которых описы-

ваются симметричными волновыми функциями, называются бозонами (частицы с целым или нулевым спином). Примером бозона является фотон. Частицы, состояния которых описываются антисимметричными волновыми функциями, называются фермионами (частицы с полуцелым спином), например электроны.

2. *Принцип Паули* постулирует, что в системе тождественных фермионов не может быть двух частиц, находящихся в одном и том же квантовом состоянии. Фермионы описываются антисимметричной волновой функцией. В случае двух невзаимодействующих фермионов $\Psi_A = \varphi_1(k_1)\varphi_2(k_2) - \varphi_1(k_2)\varphi_2(k_1)$. Если два фермиона находятся в одинаковых состояниях, то $\varphi_1 \equiv \varphi_2$ и $\Psi_A \equiv 0$, т. е. такое состояние не реализуется.

Таким образом, функции распределения для классических частиц, бозонов и фермионов имеют существенные различия. На рис. 2.6 приведен пример распределения двух частиц по трем состояниям для классических частиц, бозонов и фермионов.

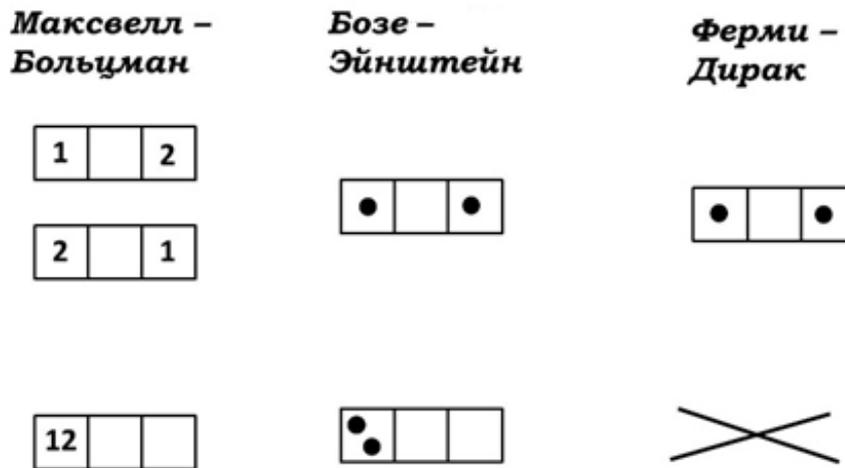


Рис. 2.6. Особенности заполнения состояний фермионами, бозонами и классическими частицами

Для бозонов и фермионов вводятся новые функции распределения: Бозе – Эйнштейна для бозонов и Ферми – Дирака для фермионов. Поскольку электроны являются фермионами, то они подчиняются статистике Ферми-Дирака.

Функция распределения Ферми – Дирака для фермионов имеет вид:

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{\exp\left(\frac{(\varepsilon - \mu)}{k_B T}\right) + 1}, \quad (2.15)$$

где μ – химический потенциал, k_B – постоянная Больцмана. Из (2.15) следует, что функция Ферми – Дирака $f(\varepsilon)$ не может быть больше единицы, так $\exp\left(\frac{(\varepsilon - \mu)}{k_B T}\right) \geq 0$, т. е. в одном состоянии не может быть более одной ферми-частицы (принцип Паули). Функция распределения Ферми – Дирака (2.15) определяет вероятность заполнения данного энергетического состояния (с энергией ε) при температуре T , т. е. среднее число частиц на данном уровне $f(\varepsilon) = \langle n(\varepsilon) \rangle$, $\langle n(\varepsilon) \rangle$ – число заполнения данного энергетического уровня.

Если вероятность занять уровень мала, то $f(\varepsilon) \ll 1$, т. е.

$$\exp\left(\frac{(\varepsilon - \mu)}{k_B T}\right) \geq 1,$$

или $\varepsilon - \mu \gg k_B T$. Тогда единицей в знаменателе (2.15) можно пренебречь и распределение Ферми – Дирака переходит в классическое распределение Максвелла – Больцмана:

$$f(\varepsilon) \approx \exp\left(-\frac{(\varepsilon - \mu)}{k_B T}\right) \approx \exp\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) = C \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right).$$

Такой разреженный ферми-газ подчиняется классической статистике Максвелла – Больцмана, сохраняя квантовые свойства частиц. Но такая ситуация в металлах может возникнуть только при очень высоких температурах.

2.3. Температурное поведение функции Ферми – Дирака

Рассмотрим теперь температурное поведение электронного ферми-газа с функцией распределения Ферми – Дирака.

2.3.1. Основное состояние ($T = 0$ К)

В основном состоянии электроны будут последовательно заполнять энергетические уровни, начиная с уровня, обладающего самой низкой энергией (по два электрона на уровень с учетом спина) (рис. 2.7).

Последний занятый уровень называется *уровень Ферми*. Энергия, соответствующая этому уровню, носит название *энергия Ферми* ε_f . Поверхность Ферми, которая отделяет заполненные состояния от пустых, называется *поверхность Ферми*. Это изоэнергетическая поверхность с $\varepsilon = \varepsilon_f$.

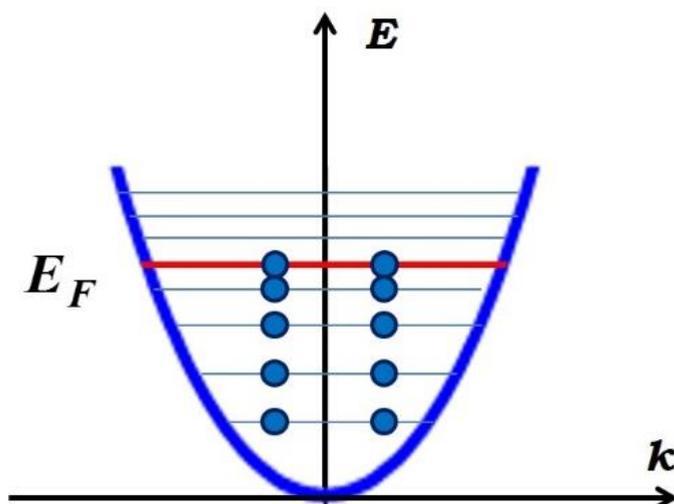


Рис. 2.7. Заполнение электронами энергетических уровней при $T = 0$ К (E_F – энергия Ферми)

В общем случае форма поверхности Ферми произвольна. В случае свободных электронов поверхность Ферми представляет собой сферу (сфера Ферми). Объем сферы Ферми: $V_f = \frac{4\pi}{3} k_f^3$. Учитывая, что объем, приходящийся на одно состояние $V_0 = \frac{8\pi^3}{V}$, то число электронов внутри сферы Ферми

$$N = 2 \cdot \frac{V_f}{V_0} = 2 \cdot \frac{4\pi}{3} k_f^3 \cdot \frac{V}{8\pi^3} = \frac{k_f^3}{3\pi^2} V. \quad (2.16)$$

Множитель 2 в (2.16) появляется из-за того, что одно энергетическое состояние может быть занято двумя электронами с противоположными спинами. Тогда концентрация электронов будет определяться как

$$n = \frac{N}{V} = \frac{k_f^3}{3\pi^2}, \quad (2.17)$$

и радиус сферы Ферми

$$k_f = \sqrt[3]{3\pi^2 n}, \quad (2.18)$$

т. е. радиус сферы Ферми k_f определяется концентрацией электронов или плотностью электронного газа.

Энергия Ферми – самая высокая энергия, которой могут обладать электроны при $T = 0$ К. Для свободных электронов это максимальная кинетическая энергия:

$$\varepsilon_f = \frac{\hbar^2}{2m} k_f^2 = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3}. \quad (2.19)$$

Энергия Ферми зависит только от концентрации электронов. Радиус сферы Ферми можно оценить через энергию Ферми:

$$k_f = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m\varepsilon_f}.$$

Еще одной характеристикой электронного Ферми-газа является скорость электронов на поверхности Ферми – *скорость Ферми* v_f :

$$v_f = \frac{\hbar}{m} k_f = \frac{\hbar}{m} (3\pi^2 n)^{1/3}. \quad (2.20)$$

Энергия Ферми и скорость Ферми определяются только концентрацией электронов. Для оценки радиуса, скорости и энергии Ферми примем, что концентрация электронов: $n \approx 10^{28} \text{ м}^{-3}$. Тогда

$$\begin{aligned} k_f &\approx 7 \cdot 10^9 \text{ м}^{-1} \approx 1 \text{ \AA}, \\ v_f &= 10^6 \text{ м/с}, \\ \varepsilon_f &\approx 10^{-19} \div 10^{-18} \text{ Дж} \approx 1 \div 10 \text{ эВ}. \end{aligned}$$

Отметим, что скорость Ферми оказывается на порядок больше, чем тепловая скорость.

Тепловой аналог энергии $E = k_B T$; соответственно для энергии Ферми можно записать $\varepsilon_f = k_B T_f$. $T_f = \varepsilon_f / k_B$ – *температура Ферми*. Температура Ферми – это температура, соответствующая энергии Ферми. Температура Ферми очень высока. Так, при $T = 0 \text{ К}$:

$$T_f = \frac{\varepsilon_f}{k_B} \approx \frac{10^{-19}}{10^{-23}} \approx 10^4 \text{ К}. \quad (2.21)$$

Характерные значения концентрации свободных электронов, энергии Ферми, скорости Ферми, волнового вектора Ферми и температуры Ферми приведены в табл. 1.6. Такие высокие значения энергии Ферми и температуры Ферми – следствие высокой концентрации электронов в металле.

Проанализируем функцию Ферми – Дирака при $T = 0 \text{ К}$:

$$f(\varepsilon \leq \varepsilon_f) = 1 \quad (\varepsilon \leq \mu) \Rightarrow \lim_{T \rightarrow 0} \exp\left(\frac{(\varepsilon - \mu)}{k_B T}\right) = e^{-\infty} = 0;$$

$$f(\varepsilon > \varepsilon_f) = 0 \quad (\varepsilon > \mu) \Rightarrow \lim_{T \rightarrow 0} \exp\left(\frac{(\varepsilon - \mu)}{k_B T}\right) = e^\infty = \infty,$$

т. е. $\lim_{T \rightarrow 0} \mu = \varepsilon_f$.

Таким образом, при $T = 0$ К химический потенциал в металле равен энергии Ферми: $\mu = \varepsilon_f$. Тогда функция распределения Ферми – Дирака для свободных электронов в металле имеет вид

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon - \varepsilon_f)/k_B T} + 1}. \quad (2.22)$$

При $T = 0$ К все состояния, энергия которых меньше энергии Ферми, заняты: $f(\varepsilon \leq \varepsilon_f) = 1$, а состояния, энергия которых больше энергии Ферми, пустые: $f(\varepsilon > \varepsilon_f) = 0$. График функции Ферми – Дирака (рис. 2.8) при $T = 0$ К имеет вид ступеньки, называемой ступенька Ферми. Ниже ε_f все электронные состояния заняты, выше энергии ε_f все состояния свободны. Это же отражает и функция плотности состояний (см. рис. 2.8). Ее значение резко падает от конечной величины (занятые состояния) до нуля (пустые состояния) при энергии Ферми.

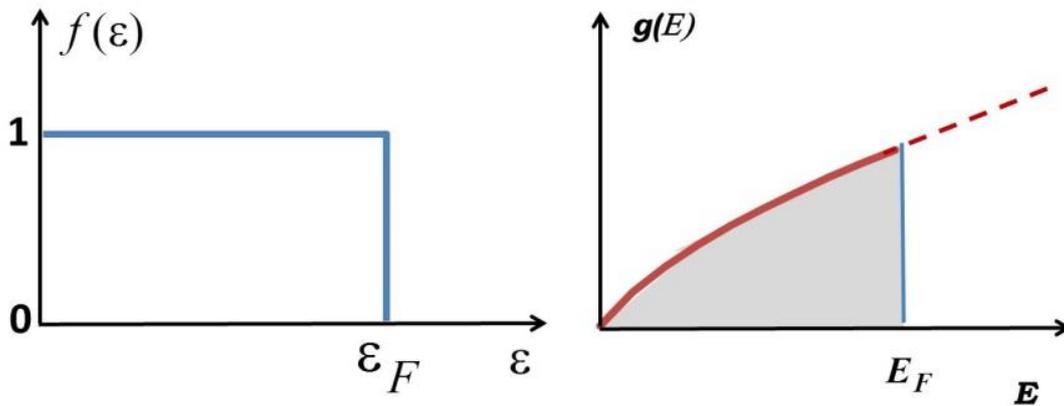


Рис. 2.8. Функция распределения Ферми – Дирака $f(\varepsilon)$ и плотность электронных состояний $g(E)$ при $T = 0$ К (серая область соответствует занятым состояниям)

Электронный газ, подчиняющийся статистике Ферми – Дирака, является **вырожденным**. Специфика коллективов квантовых частиц – бозонов или фермионов – проявляется в случае конечного числа состояний. Фермионы и бозоны по-разному ведут себя, когда требуется поместить две частицы в одно состояние: для фермионов это невозможно вследствие принципа Паули, для бозонов же наоборот: вероятность попадания бозона в данное состояние прямо пропорционально числу бозонов в этом состоя-

нии. Поэтому специфика квантовой статистики бозонов и фермионов будет видна, когда велика вероятность попадания двух частиц в одно состояние. В случае бесконечного числа состояний и конечного числа частиц вероятность попадания двух частиц в одно квантовое состояние стремится к нулю, фермионы и бозоны будут вести себя одинаково, как и коллектив классических частиц. Такие коллективы называются невырожденными и подчиняются классической статистике. Электронный газ становится невырожденным при малой плотности электронного газа.

Таблица 1.6

Экспериментальные значения концентрации свободных электронов (n , м^{-3}), энергии Ферми (ϵ_f , эВ), скорости Ферми (v_f , м), волнового вектора Ферми (k_f , Å^{-1}) и температуры Ферми (T_f , К)

Металл	$n \cdot 10^{28}$	ϵ_f	v_f	k_f	T_f
Na	2,6	3,2	1,1	0,92	38000
Rb	1,2	1,8	0,8	0,7	21500
Ag	5,9	5,5	1,4	1,2	63800
Be	24,7	14,3	2,2	1,9	166000
Zn	13,2	9,5	1,8	1,6	110000

Если же число частиц сравнимо с числом возможных состояний (плотность электронного газа велика), то проявляется принцип Паули, что приводит к разному поведению бозонов и фермионов и, соответственно, к разным статистикам. Такие коллективы называются вырожденными. Вырожденные коллективы могут образовывать только квантовые частицы. Электронный газ Ферми в металле всегда является вырожденным. Полное число электронов определяется как

$$N_{\text{эл}} = \int_0^{\infty} f(\epsilon)g(\epsilon)d\epsilon. \quad (2.23)$$

При $T = 0$ К число электронов $N_{\text{эл}} = \int_0^{\epsilon_f} g(\epsilon)d\epsilon$, т. е. число электронов

равно числу состояний внутри сферы Ферми: $N_{\text{эл}} = N_{\text{сост}}$ и электронный газ вырожден. Для того, чтобы электронный газ стал невырожденным, необходимо, чтобы электроны, получив энергию $\approx k_B T_f$, смогли выбраться со дна потенциальной ямы (см. рис. 2.7) и распределиться по большому числу состояний $N_{\text{сост}} \gg N_{\text{эл}}$, т. е. металл нужно нагреть до температуры Ферми: $T_f \approx 10^4$ К. Однако такие температуры недостижимы в реальности, и при

всех разумных температурах электронный газ в реальных металлах вырожден. *Температура Ферми* – это температура вырождения электронного газа, которая показывает, при какой температуре обычный невырожденный газ имел бы энергию Ферми.

В заключение приведем несколько полезных формул. Плотность состояний (2.15) можно выразить через энергию Ферми:

$$\frac{1}{V} g(\varepsilon) = \frac{3}{2} \frac{n}{\varepsilon_f} \sqrt{\frac{\varepsilon}{\varepsilon_f}}. \quad (2.24)$$

Плотность электронных состояний на поверхности Ферми

$$\frac{1}{V} g(\varepsilon_f) = \frac{3}{2} \frac{n}{\varepsilon_f}. \quad (2.25)$$

Средняя энергия электронов при $T = 0$ К

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{1}{N} \int_0^{\varepsilon_f} \varepsilon g(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{V}{N} \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^{\varepsilon_f} \varepsilon^{3/2} d\varepsilon = \frac{3}{5} \varepsilon_f. \quad (2.26)$$

2.3.2. Конечные температуры

Электронный газ в металлах вырожден не только при $T = 0$ К, но и вплоть до температур плавления $T \sim 1000$ К. Это следствие высокой концентрации электронов в металле. Характерное значение энергии Ферми в металле (см. табл. 1.6.) $\varepsilon_f \sim 5\text{--}10$ эВ. Тепловая энергия, приобретаемая электронным газом при конечных температурах мала по сравнению с энергией Ферми. Так, даже при $T = 5000$ К:

$$\varepsilon = k_B T = 1,4 \cdot 10^{-23} \cdot 5 \cdot 10^3 = 7 \cdot 10^{-20} \text{ Дж} \approx 0,5 \text{ эВ} \sim 10 \% \varepsilon_f.$$

При комнатной температуре $T = 300$ К:

$$\varepsilon = k_B T = 1,4 \cdot 10^{-23} \cdot 3 \cdot 10^2 = 4 \cdot 10^{-21} \text{ Дж} \approx 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ эВ} \sim 1 \% \varepsilon_f.$$

Так как получаемая тепловая энергия крайне мала по сравнению с ε_f , то возбуждаться в результате могут только электроны в области $\sim k_B T$ вблизи поверхности Ферми (рис. 2.9).

При этом электроны более глубоких уровней остаются незатронутыми. Следовательно, только электроны, лежащие вблизи поверхности Ферми, могут принимать участие в различных физических процессах и только их энергия может меняться в ходе этих процессов. Для того, чтобы возбудить низколежащие электроны потребуется энергия $\sim \varepsilon_f$, т. е. надо нагреть

металл до температур, сравнимых с температурой Ферми. При таких температурах металл уже не только расплавится, но и испарится. При реальных температурах много меньших, чем температура Ферми, поведение электронов не будет соответствовать классической статистике, к ним по-прежнему следует применять статистику Ферми – Дирака.

Ступенька Ферми в функции распределения Ферми – Дирака при конечных температурах размывается (рис. 2.10). Переход от нуля до единицы происходит более плавно в области $\sim k_B T$. Чем выше температура, тем больше область размывания, тем более плавно происходит переход от занятых состояний к свободным.

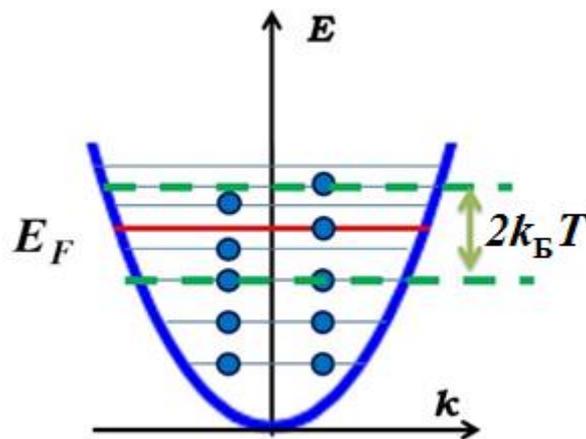


Рис. 2.9. Заполнение энергетических уровней электронами при $T \neq 0$ К (E_F – энергия Ферми)

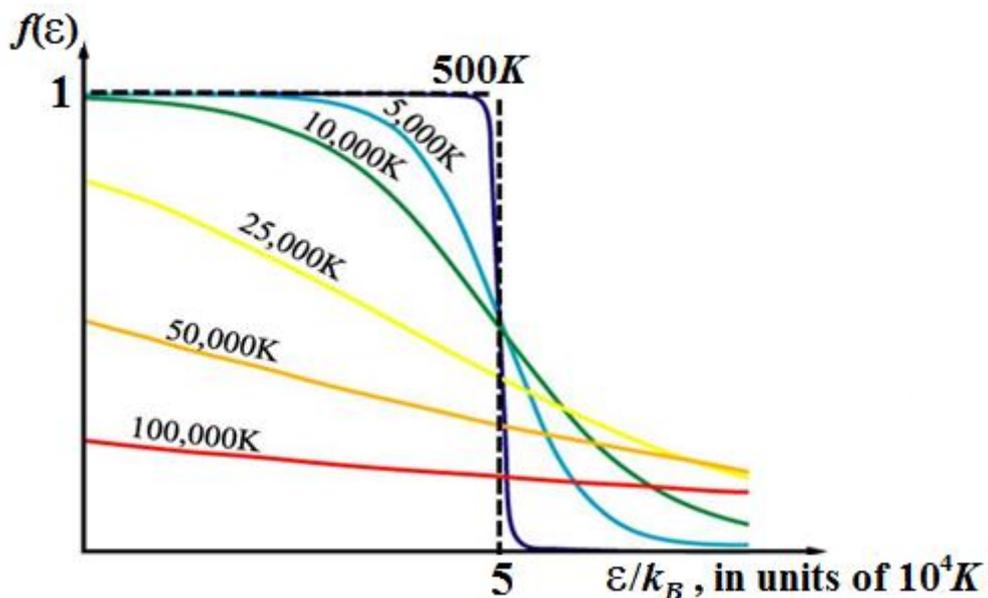


Рис. 2.10. Функция Ферми – Дирака при конечных температурах

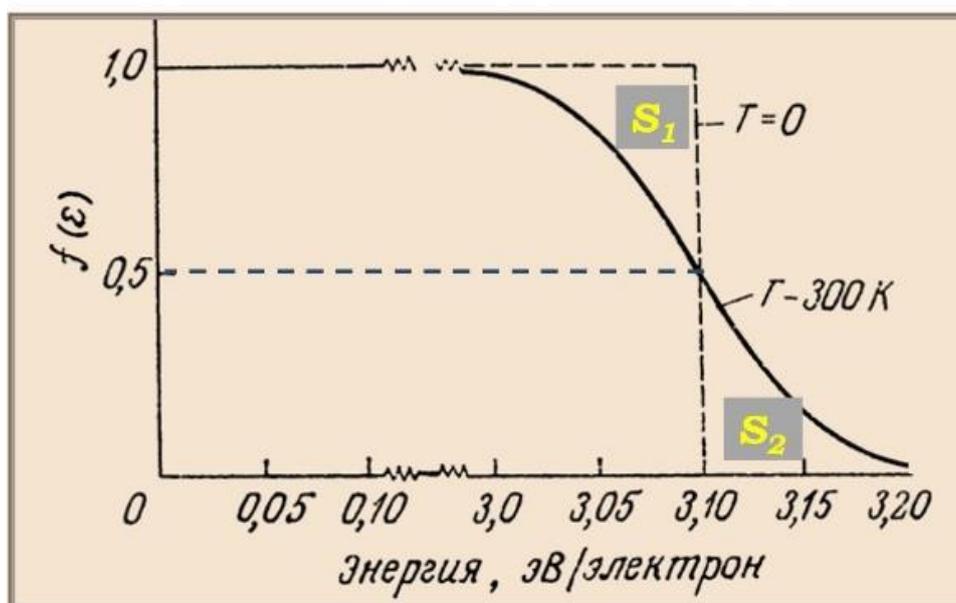


Рис. 2.11. Функция Ферми – Дирака для металлического натрия

На рис. 2.11 показана функция Ферми – Дирака при комнатной температуре для металлического натрия.

Вероятность заполнения уровней с $\varepsilon \approx \varepsilon_f + 0,05\varepsilon_f$ не равна нулю. Площади S_1 и S_2 представляют собой число электронов, ушедших с уровней $\varepsilon < \varepsilon_f$ и число электронов, перешедших на уровни $\varepsilon > \varepsilon_f$, соответственно. Поскольку число электронов постоянно, то эти площади равны между собой. Точкой перегиба является $f(\varepsilon_f) = 0,5$. Это следует из того, что при $\varepsilon = \varepsilon_f$,

$$\exp\left(-\frac{(\varepsilon - \varepsilon_f)}{k_B T}\right) = 1,$$

а

$$f(\varepsilon_f) = \frac{1}{\exp\left(\frac{(\varepsilon - \varepsilon_f)}{k_B T}\right) + 1} = \frac{1}{2}.$$

Таким образом, при конечных температурах самая высокая энергия, которой могут обладать электроны – есть энергия уровня, вероятность заполнения которого равна $\frac{1}{2}$. Энергия Ферми в металлах совпадает с химическим потенциалом при нулевой температуре, но при ненулевых температурах, строго говоря, уровень химпотенциала уже не совпадает с уровнем Ферми. Однако электронный газ в металлах вырожден при всех разумных температурах, и его концентрация фактически не зависит от температуры.

Поэтому в металле энергия Ферми и химический потенциал практически равны и при конечных температурах. Тем не менее в отличие от энергии Ферми химический потенциал в металле зависит от температуры и, хотя эта зависимость слабая, она играет принципиальную роль при определении термодинамических свойств металлов.

2.4. Температурная зависимость химического потенциала в металлах

Заполнение уровней с $\varepsilon > \varepsilon_f$ при конечных ненулевых температурах приводит к тому, что резкое падение функции плотности состояний от конечного значения до нуля при $\varepsilon = \varepsilon_f$ тоже размывается (рис. 2.12). Часть уровней с $\varepsilon > \varepsilon_f$ оказывается заполненными, часть уровней с $\varepsilon < \varepsilon_f$ – свободными. Поэтому энергия уровня, соответствующая 50% заполнению, уменьшается, т. е. с увеличением температуры смещается влево (в сторону меньших энергий). Температурная зависимость $\mu(T)$ при $T \ll T_f$ слабая, но для ряда явлений, как например для электронной теплоемкости, имеет принципиальное значение.

Чтобы определить уровень химпотенциала при конечной температуре, нужно вычислить число электронов при конечной температуре T :

$$N_{\text{эл}} = \int_0^{\infty} f(\varepsilon)g(\varepsilon)d\varepsilon. \quad (2.27)$$

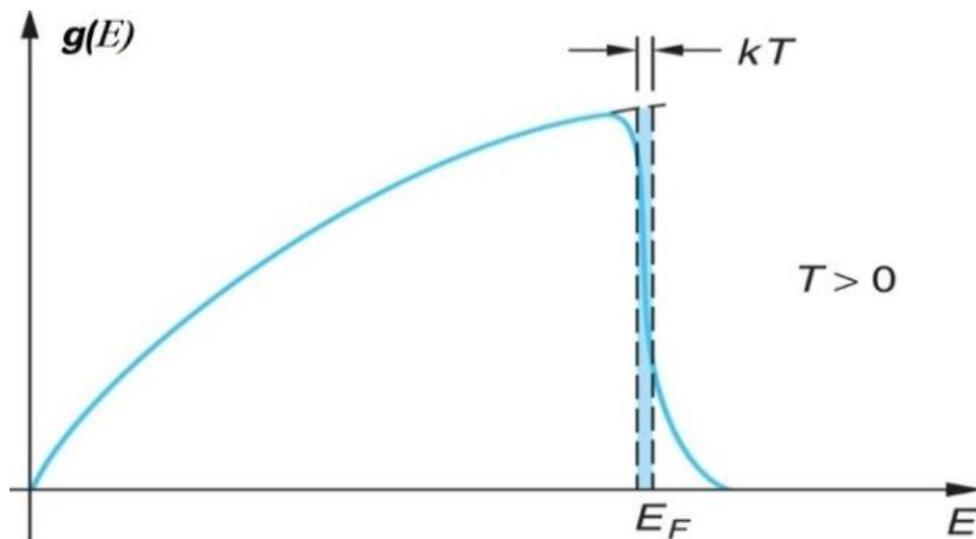


Рис. 2.12. Функция плотности электронных состояний при конечных температурах

Средняя энергия электронного газа при конечной температуре

$$\langle \varepsilon \rangle = \int_0^{\infty} \varepsilon f(\varepsilon) g(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (2.28)$$

и т. д.

Таким образом, нужно взять интеграл вида

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} F(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (2.29)$$

где $F(\varepsilon)$ – функция энергии, которая в качестве множителя содержит функцию плотности состояний. Нижний предел в интегралах ((2.27, 2.28)) можно взять $-\infty$, поскольку $g(\varepsilon < 0) = 0$.

Такие интегралы не берутся точно. Для их вычисления используется разложение в ряд вблизи ε_f (разложение Зоммерфельда). Разложение Зоммерфельда основывается на том факте, что функция Ферми – Дирака $f(\varepsilon)$ при конечных температурах $T \ll T_f$ мало отличается от $f(\varepsilon)$ при $T = 0$ К в узкой области $\sim k_B T$. Тогда значение этих интегралов будет определяться видом функции $F(\varepsilon)$ вблизи $\varepsilon = \varepsilon_f$, и если функция меняется плавно, ее можно разложить в ряд вблизи ε_f и взять только первые члены разложения.

Рассмотрим пошагово разложение Зоммерфельда. Для начала возьмем интеграл (2.29) по частям:

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} F(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon = G(\varepsilon) f(\varepsilon) \Big|_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} G(\varepsilon) \frac{df}{d\varepsilon} d\varepsilon. \quad (2.30)$$

Здесь

$$G(\varepsilon) = \int_{-\infty}^{\varepsilon} F(\varepsilon') d\varepsilon', \quad (2.31)$$

и $dG(\varepsilon) = F(\varepsilon) d\varepsilon$. Первое слагаемое дает

$$G(\varepsilon) f(\varepsilon) \Big|_{-\infty}^{\infty} = G(\infty) f(\infty) - G(-\infty) f(-\infty) = 0.$$

Оставшийся интеграл в (2.30)

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} G(\varepsilon) \frac{df}{d\varepsilon} d\varepsilon \quad (2.32)$$

носит название интеграла Зоммерфельда.

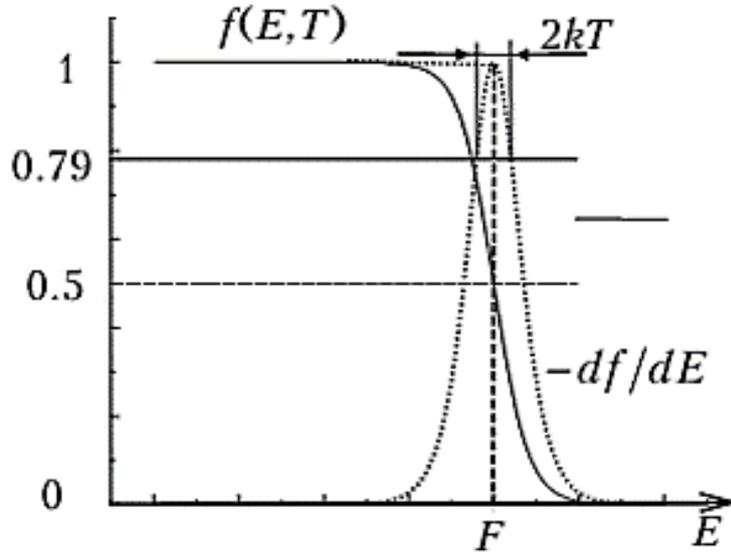


Рис. 2.13. Поведение функции Ферми - Дирака и ее производной вблизи энергии Ферми F

Так как при $T \ll T_f$, функция $f(\epsilon)$ меняется в узкой области $\sim k_B T$, то в области $k_B T$ производная функции Ферми-Дирака $\frac{df}{d\epsilon}$ близка к δ -функции: $\frac{df}{d\epsilon} \approx \delta(\epsilon - \mu)$ (рис. 2.13), где μ – химический потенциал.

Разложим $G(\epsilon)$ в ряд вблизи μ по параметру малости $(\mu - \epsilon)$:

$$G(\epsilon) = G(\mu) + (\epsilon - \mu) \left. \frac{dG}{d\epsilon} \right|_{\epsilon=\mu} + \frac{1}{2} (\epsilon - \mu)^2 \left. \frac{d^2G}{d\epsilon^2} \right|_{\epsilon=\mu} + \dots \quad (2.33)$$

Тогда

$$\begin{aligned} I &= G(\mu) \int_{-\infty}^{\infty} \left(-\frac{df}{d\epsilon}\right) d\epsilon + \left. \frac{dG}{d\epsilon} \right|_{\epsilon=\mu} \int_{-\infty}^{\infty} (\epsilon - \mu) \left(-\frac{df}{d\epsilon}\right) d\epsilon + \\ &+ \left. \frac{1}{2} \frac{d^2G}{d\epsilon^2} \right|_{\epsilon=\mu} \int_{-\infty}^{\infty} (\epsilon - \mu)^2 \left(-\frac{df}{d\epsilon}\right) d\epsilon + \dots = \\ &= G(\mu) I_0 + \left. \frac{dG}{d\epsilon} \right|_{\epsilon=\mu} I_1 + \left. \frac{1}{2} \frac{d^2G}{d\epsilon^2} \right|_{\epsilon=\mu} I_2 + \dots \end{aligned} \quad (2.34)$$

Быстрота сходимости ряда определяется близостью $\frac{df}{d\epsilon}$ к δ -функции. Если $\epsilon = \mu$, то остается только интеграл I_0 ; интегралы I_1, I_2 и др. дают поправку

на конечную ширину δ -функции. Чем меньше ширина, тем меньше членов необходимо учитывать. В случае сильно вырожденного электронного газа в металлах достаточно первого после I_0 ненулевого члена разложения. Вычислим первые три интеграла I_0, I_1, I_2 :

$$I_0 = - \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{df}{d\varepsilon} \right) d\varepsilon = f(\varepsilon) \Big|_{-\infty}^{-\infty} = 1. \quad (2.35)$$

Чтобы взять следующие два интеграла I_1 и I_2 , нужна производная от функции Ферми по энергии

$$\frac{df}{d\varepsilon} = - \frac{1}{kT} \frac{1}{2 + e^{-x} + e^x}, \quad (2.36)$$

где $x = \frac{(\varepsilon - \mu)}{kT}$. Тогда

$$I_1 = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\varepsilon - \mu}{kT} \frac{1}{2 + e^{-x} + e^x} d\varepsilon = kT \int_{-\infty}^{\infty} \frac{x}{2 + e^{-x} + e^x} dx;$$

$$I_2 = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{(\varepsilon - \mu)^2}{kT} \frac{1}{2 + e^{-x} + e^x} d\varepsilon = (kT)^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{x^2}{2 + e^{-x} + e^x} dx.$$

В интеграле I_1 подынтегральная функция нечетная и $I_1 = 0$. Второй интеграл I_2 – табличный: $I_2 = (kT)^2 \frac{\pi^2}{3}$. Подставляя значения интегралов I_0, I_1 и I_2 в (2.34), получим для интеграла Зоммерфельда (2.32):

$$I = G(\mu) + \left. \frac{d^2 G}{d\varepsilon^2} \right|_{\varepsilon=\mu} \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \quad (2.37)$$

Вторая производная от функции $G(\mu)$ (2.33) имеет вид

$$\frac{d^2 G}{d\varepsilon^2} = \frac{d^2}{d\varepsilon^2} \int_{-\infty}^{\varepsilon} F(\varepsilon') d\varepsilon' = \frac{d}{d\varepsilon} \left(\frac{d}{d\varepsilon} \int_{-\infty}^{\varepsilon} F(\varepsilon') d\varepsilon' \right) = \frac{d}{d\varepsilon} F(\varepsilon), \quad (2.38)$$

и окончательно интеграл Зоммерфельда (2.32)

$$I \approx \int_{-\infty}^{\mu} F(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \left. \frac{dF(\varepsilon)}{d\varepsilon} \right|_{\varepsilon=\mu}. \quad (2.39)$$

В предположении, что температурная зависимость химпотенциала $\mu(T)$ очень слабая, разность $(\mu - \varepsilon_F)$, где ε_F – энергия Ферми, является малым параметром. Поэтому первый интеграл в (2.39) можно разложить вблизи ε_F по малому параметру $(\mu - \varepsilon_F)$:

$$\int_{-\infty}^{\mu} F(\varepsilon) d\varepsilon = \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} F(\varepsilon) d\varepsilon + (\mu - \varepsilon_F) \frac{d}{d\varepsilon} \int_{-\infty}^{\mu} F(\varepsilon) d\varepsilon = \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} F(\varepsilon) d\varepsilon + (\mu - \varepsilon_F) F(\varepsilon_F),$$

а производную взять при $\varepsilon = \varepsilon_F$:

$$I = \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} F(\varepsilon) d\varepsilon + (\mu - \varepsilon_F) F(\varepsilon_F) + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \left. \frac{dF(\varepsilon)}{d\varepsilon} \right|_{\varepsilon=\varepsilon_F}$$

или

$$I = \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} F(\varepsilon) d\varepsilon + (\mu - \varepsilon_F) F(\varepsilon_F) + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 F'(\varepsilon_F). \quad (2.40)$$

Чтобы убедиться, что предположение о малости параметра $(\mu - \varepsilon_F)$ верно, т. е., что температурная зависимость $\mu(T)$ действительно слаба, вычислим число электронов при конечной температуре T :

$$N_{\text{эл}} = \int_{-\infty}^{\infty} g(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon,$$

т. е. в этом случае $F(\varepsilon) = g(\varepsilon)$.

$$\begin{aligned} N_{\text{эл}}(T) &= \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} g(\varepsilon) d\varepsilon + (\mu - \varepsilon_F) g(\varepsilon_F) + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 g'(\varepsilon_F) = \\ &= N_{\text{эл}}(T=0) + (\mu - \varepsilon_F) g(\varepsilon_F) + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 g'(\varepsilon_F). \end{aligned} \quad (2.41)$$

Поскольку число электронов не меняется, то $N_{\text{эл}}(T) = N_{\text{эл}}(T=0)$ и

$$(\mu - \varepsilon_F) g(\varepsilon_F) + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 g'(\varepsilon_F) = 0. \quad (2.42)$$

Отсюда

$$\mu = \varepsilon_F - \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \frac{g'(\varepsilon_F)}{g(\varepsilon_F)}.$$

Плотность состояний свободных электронов $g(\varepsilon) \sim \sqrt{\varepsilon}$ (см. 2.12), следовательно,

$$g'(\varepsilon) \sim \frac{1}{2\sqrt{\varepsilon}} \text{ и } \frac{g'(\varepsilon)}{g(\varepsilon)} = \frac{1}{2\varepsilon}.$$

Тогда $\mu(T) = \varepsilon_F - \frac{\pi^2}{6}(kT)^2 \frac{1}{2\varepsilon_F}$ или

$$\mu(T) = \varepsilon_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right]. \quad (2.43)$$

Таким образом,

$$\mu(T) \sim \left(\frac{T}{T_F} \right)^2$$

и, поскольку температура Ферми велика ($T_F \sim 10^4$ К), то температурная зависимость химпотенциала действительно слабая. При комнатных температурах $T \sim 10^2$ К, соотношение

$$\left(\frac{T}{T_F} \right) \sim 10^{-2} = 0,01 \%,$$

а при $T \sim 10^3$ К, соотношение

$$\left(\frac{T}{T_F} \right) \sim 10^{-1} = 1 \%.$$

2.5. Теплоемкость электронного газа

Теперь можно понять, почему электронная теплоемкость в теории Друде была так велика. В теории Друде при использовании классической статистики все электроны имеют возможность получить энергию $\sim k_B T$ и давать вклад в теплоемкость. На самом же деле только малая часть электронов $\Delta N \approx N \frac{k_B T}{\varepsilon_f}$ вблизи поверхности Ферми может быть активна. Так,

при комнатных температурах $\Delta N \approx 1 \%$. Именно эта небольшая часть электронов и определяет свойства металлов, в том числе электронную теплоемкость, электропроводность и теплопроводность.

Для того, чтобы определить теплоемкость, найдем среднюю энергию электронного газа:

$$E = \int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon_f(\varepsilon) g(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (2.44)$$

Здесь в качестве $F(\varepsilon)$ выступает $\varepsilon g(\varepsilon)$: $F(\varepsilon) = \varepsilon g(\varepsilon)$. Тогда:

$$E = \int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon f(\varepsilon) g(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \frac{d}{d\varepsilon} [\varepsilon g(\varepsilon)] \approx$$

$$\approx \int_{-\infty}^{\varepsilon_f} \varepsilon g(\varepsilon) d\varepsilon + (\mu - \varepsilon_f) \varepsilon_f g(\varepsilon_f) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 [\varepsilon_f g'(\varepsilon_f) + g(\varepsilon_f)]. \quad (2.45)$$

Интеграл $\int_{-\infty}^{\varepsilon_f} \varepsilon g(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{3}{5} \varepsilon_F = E_0$, где E_0 – средняя энергия при $T = 0$.

$$E = E_0 + \varepsilon_F \left[(\mu - \varepsilon_f) g(\varepsilon_f) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 g'(\varepsilon_f) \right] + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 g(\varepsilon_f), \quad (2.46)$$

где выражение, стоящее в квадратных скобках, равно нулю (см. (2.42)). Следовательно,

$$E = E_0 + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 g(\varepsilon_f). \quad (2.47)$$

Учитывая выражения (2.29) для плотности состояний на уровне Ферми, получим, что электронная теплоемкость будет определяться, как

$$C_{\text{эл}} = \frac{dE}{dT} = \frac{\pi^2 k^2}{3} T \frac{3}{2} \frac{N}{\varepsilon_f} = \frac{\pi^2 k}{2} \frac{N}{T_F}. \quad (2.48)$$

Соответственно, удельная теплоемкость,

$$C_V = \frac{1}{V} C_{\text{эл}} = \frac{\pi^2 k n}{2} \frac{T}{T_F}.$$

причем множитель T/T_f приводит к существенному уменьшению электронной теплоемкости.

Молярная теплоемкость имеет вид

$$C_{\mu}^{\text{эл}} = \frac{1}{\nu} C_{\text{эл}} = \frac{N_A}{N} \frac{\pi^2 k_B N}{2} \frac{T}{T_F} = \frac{\pi^2 R}{2} \frac{T}{T_F} \sim 10 \frac{T}{T_F}, \quad (2.49)$$

при комнатных температурах

$$C_{\mu}^{\text{эл}} \sim 10^{-1} \div 10^{-2} \ll 3R. \quad (2.50)$$

При комнатной температуре и ниже основной вклад в теплоемкость дает кристаллическая решетка, а электронная теплоемкость начинает преобладать лишь при очень низких температурах.

2.6. Электропроводность электронного газа в модели Зоммерфельда

Рассмотрим теперь электропроводность в рамках модели Зоммерфельда. Схематически процесс возникновения постоянного тока в рамках модели Зоммерфельда показан на рис. 2.14. В отсутствие электрического поля тока нет, так как электроны движутся хаотично во всех направлениях и $\langle v_x \rangle = 0$. Импульс электрона $\vec{p} = m\vec{v} = \hbar\vec{k}$, то есть это означает, что число электронов с $\pm\vec{k}$ одинаково и центр сферы Ферми находится в начале координат k -пространства (рис. 2.14, а).

Включим теперь поле E_x . Тогда на электроны будет действовать со стороны поля сила Кулона eE_x . Согласно второму закону Ньютона изменение импульса равно:

$$\begin{aligned} \frac{dp_x}{dt} &= \hbar \frac{dk_x}{dt} = eE_x, \\ dk_x &= \frac{1}{\hbar} eE_x dt. \end{aligned} \quad (2.51)$$

За время τ волновой вектор изменится на величину $dk_x = \frac{1}{\hbar} eE_x \tau$. Создается впечатление, как будто вся сфера Ферми сместилась на величину $\Delta k = \frac{e\tau}{\hbar} E$ (рис. 2.14, б). Однако это не так, поскольку на внешнее поле могут реагировать только электроны вблизи поверхности Ферми. На электроны же в глубине сферы Ферми поле действовать не может, поскольку для них все близко лежащие состояния заняты. Изменять свою энергию, т. е. переходить в незанятые состояния, может только небольшое число электронов вблизи поверхности Ферми. И только эти электроны могут испытывать рассеяние. Процессы рассеяния стабилизируют такое «смещенное» положение сферы Ферми, но теперь электронов с $+k_x$ больше, чем с $-k_x$ что и приводит к постоянному току (рис. 2.14, в). В результате рассеяния электроны могут занимать только пустые состояния. Если рассеяние упругое, то энергия не меняется, т. е. электроны переходят в пустые состояния позади «смещенной» сферы Ферми. Когда эти два процесса (ускорение по-

лем и рассеяние электронов) уравновесят друг друга, то установится постоянный ток (рис. 2.14, з). Величина тока, таким образом, определяется числом нескомпенсированных электронов. Все эти электроны находятся вблизи поверхности Ферми.

Плотность постоянного тока в таком случае будет определяться числом электронов вблизи энергии Ферми ($dN = g(\epsilon_f) d\epsilon$) и их скоростью v_f :

$$j_x = e dN v_{f,x} = eg(\epsilon_f) d\epsilon v_{f,x} = eg(\epsilon_f) d\epsilon \frac{dk_x}{dk_x} v_{f,x}. \quad (2.52)$$

Так как

$$\frac{d\epsilon}{dk_x} = \frac{\hbar^2 k_x}{m} = \hbar v_{f,x}, \quad dk_x = \frac{1}{\hbar} e E_x \tau,$$

то плотность тока

$$j_x = e^2 g(\epsilon_f) v_{f,x}^2 \tau E_x. \quad (2.53)$$

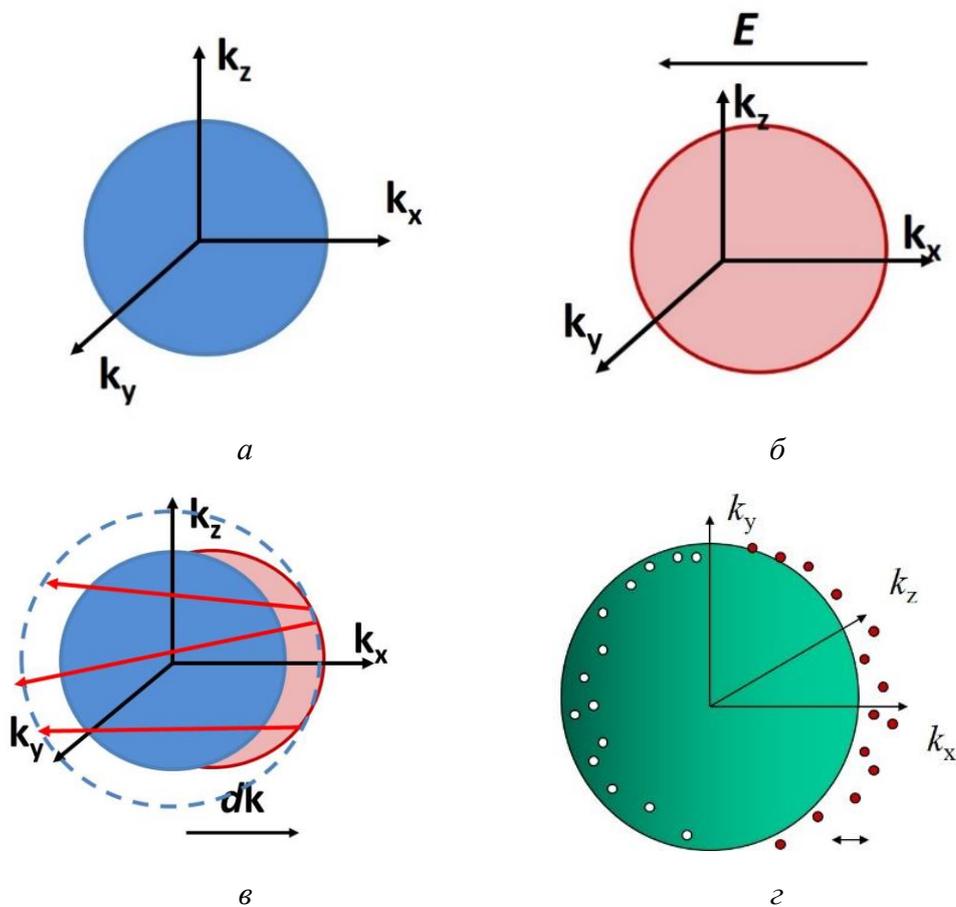


Рис. 2.14. Схематический процесс возникновения электрического тока в рамках модели Зоммерфельда

Для свободных электронов поверхность Ферми представляет собой сферу, поэтому $v_{f,x}^2 = \frac{1}{3}v_f^2$. Выразив плотность состояний на поверхности Ферми через энергию Ферми (2.19), а энергию Ферми через скорость Ферми ($\varepsilon_f = \frac{mv_f^2}{2}$) и учитывая, что среднее время свободного пробега τ это время свободного пробега электронов с энергией Ферми τ_f , получим для плотности тока:

$$j_x = \frac{ne^2\tau_f}{m} E_x = \sigma E_x. \quad (2.54)$$

Следовательно, электропроводность

$$\sigma = \frac{ne^2\tau_f}{m}. \quad (2.55)$$

Таким образом, электропроводность в модели Зоммерфельда имеет такой же вид, как и в модели Друде. Однако ее физическая природа другая. Из модели Зоммерфельда следует, что электропроводность определяется только небольшой частью электронов вблизи поверхности Ферми. Большая электропроводность металлов объясняется наличием небольшого количества очень быстрых электронов, обладающих скоростью Ферми; их большая скорость обусловлена высокой концентрацией электронов.

Длина свободного пробега будет определяться как $\lambda_f = v_f \tau_f$. Если $v_f \sim 10^6$ м/с, $\tau_f \sim 10^{-14}$ с, то $\lambda_f \sim 10^{-8}$ м ~ 100 Å. В чистых металлах при низких температурах действительно наблюдаются такие длины свободного пробега. Таким образом, в теории Зоммерфельда дается объяснение большим длинам свободного пробега, но не объясняется, как это возможно. Если оставить в силе допущение Друде, что рассеивание происходит на ионах решетки, то каким образом им удастся проходить такие большие расстояния, несмотря на большую тесноту в кристалле. Ответ на этот вопрос дает зонная теория, из которой следует, что в идеальной периодической решетке электроны вообще не испытывают рассеяния. Рассеяние электронов проводимости происходит на любых нарушениях периодичности кристаллической решетки, главным образом на фононах (тепловых колебаниях решетки) и дефектах решетки. При этом известно эмпирическое правило Маттисена:

$$\rho = \rho_{\text{фон}} + \rho_{\text{деф}} \left(\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_{\text{фон}}} + \frac{1}{\lambda_{\text{деф}}} \right).$$

Вклады от этих двух механизмов рассеяния различны на разных температурных участках, это и дает разную температурную зависимость $\rho(T)$ при различных температурах (см. рис. 1.4). При $T \sim 100$ К основной вклад в сопротивление будет давать рассеяние на фононах. Концентрация фононов описывается распределением Планка:

$$n_{\text{фон}} = \frac{1}{V} \sum_q \sum_j \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_j(q)}{k_B T}} - 1}, \quad (2.56)$$

где q – волновой вектор фонона; $\omega_j(q)$ – частота колебания в j -й ветви спектра. При возрастании температуры увеличивается концентрация фононов и, следовательно, повышается вероятность столкновения $\lambda \sim \frac{1}{n_{\text{фон}}}$.

При комнатных температурах $k_B T > \hbar\omega$, и экспоненту в знаменателе (2.56) можно разложить в ряд $\exp\left(\frac{\hbar\omega_i(q)}{k_B T}\right) \approx 1 + \frac{\hbar\omega}{k_B T}$. Тогда $n_{\text{фон}} \sim T$ и $\lambda \sim 1/T$. Соответственно, электропроводность

$$\sigma \sim 1/\rho \sim T^{-1}. \quad (2.57)$$

При уменьшении температуры концентрация фононов уменьшается и существенным оказывается механизм рассеяния электронов на примесях и дефектах решетки.

2.7. Теплопроводность электронного газа и закон Видемана – Франца

Как было показано в выше (см. гл. 1), в рамках модели Друде удастся достаточно точно оценить значение числа Лоренца (1.17), которое по порядку величины согласуется с экспериментальным значением. В теории Зоммерфельда выражение для коэффициента теплопроводности остается таким же, как и в модели Друде (1.22). Однако теперь в процессе теплопроводности могут участвовать только электроны вблизи поверхности Ферми (рис. 2.15), поэтому коэффициент теплопроводности будет равен $\kappa = \frac{1}{3} C_V \tau_f v_f^2$, где теплоемкость теперь определяется (2.48). Оценим число Лоренца в теории Зоммерфельда. Для этого выразим скорость Ферми через энергию Ферми: $v_f^2 = \frac{2\varepsilon_f}{m}$, а время свободного пробега электронов вблизи

поверхности Ферми через коэффициент электропроводности (2.55):

$\tau_f = \frac{m\sigma}{ne^2}$. Тогда число Лоренца

$$L = \frac{\kappa}{\sigma T} = \frac{1}{3} \left(\frac{\pi k_B}{e} \right)^2 \approx 2 \cdot 10^{-8} \frac{\text{Вт} \cdot \text{Ом}}{\text{К}^2}. \quad (2.58)$$

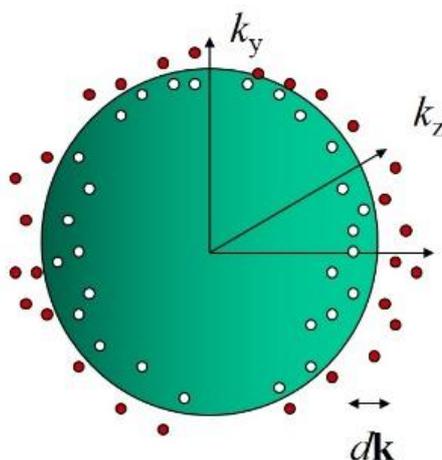


Рис. 2.15. К определению теплопроводности в модели Зоммерфельда

Этот результат очень близок к полученному в модели Друде. На самом деле, в модели Друде скорость $v^2 \sim \frac{k_B T}{m}$ оценивалась классическим распределением Максвелла-Больцмана, в теории же Зоммерфельда это скорость свободных электронов на поверхности Ферми $v_f^2 \sim \frac{2\varepsilon_f}{m}$, которая превышает классическую скорость на фактор T_f/T . Теплоемкость (2.48), наоборот, меньше теплоемкости модели Друде на тот же фактор. В результате компенсации этих двух факторов в (2.58) значение числа Лоренца практически не меняется.

3. ЗОННАЯ ТЕОРИЯ

Модели свободных электронов, предложенные Друде и Зоммерфельдом – это первые успешные попытки объяснить свойства металлов на микроскопическом уровне. В теории Зоммерфельда, где для свободных электронов использовалась квантовая статистика Ферми – Дирака, была объяснена температурная зависимость и величина теплоемкости, получено значение числа Лоренца, хорошо согласующееся с экспериментом, объяснено появление больших длин свободного пробега электронов. Однако механизма рассеяния электронов, приводящих к таким большим длинам свободного пробега, в модели свободных электронов не заложено. Кроме того, отсутствует объяснение знака постоянной Холла, а также широкого диапазона изменения электропроводности в твердых телах, т. е., из модели Зоммерфельда не ясно, почему в природе существуют металлы, полупроводники и диэлектрики. Основным источником этих затруднений – приближение свободных электронов. На самом деле, электроны в твердом теле и, в частности, в металле, далеко не свободны: они движутся в потенциале, создаваемом кристаллической решеткой, и взаимодействуют друг с другом. Учет взаимодействия электронов с кристаллической решеткой привел к созданию общепринятой на сегодня зонной теории твердых тел.

3.1. Образование энергетических зон в твердом теле

Основными понятиями зонной теории являются энергетическая зона и степень ее заполнения. Энергетическая зона – это область разрешенных значений энергии, которую может иметь электрон в твердом теле. Помимо разрешенных энергетических зон в твердом теле образуются запрещенные зоны – области энергий, которые электрон иметь не может. Пример энергетических зон кремния приведен на рис. 3.1.

Качественно понять, как образуются зоны можно, представив себе, что твердое тело образуется в результате сближения отдельных атомов (рис. 3.2). В каждом атоме электрон находится под действием атомного потенциала и занимает дискретные уровни энергии. Каждый уровень вырожден $2l + 1$ раз и на нем может разместиться $2(2l + 1)$ электронов (l – орбитальное квантовое число). При сближении атомов их потенциалы начинают перекрываться. Результирующий потенциал вблизи атомов меняется мало, а в междоузлиях – выравнивается. При сближении атомов, периодически расположенных в пространстве с симметрией кристаллической решетки, волновые функции электронов тоже перекрываются, что приводит к возникновению взаимодействия между атомами. За счет этого

взаимодействия вырождение атомных уровней снимается, и уровни расщепляются в зону. Можно сказать, что в атоме разрешенные энергии электронов представляют собой дискретные уровни, в модели свободных электронов электроны могут иметь любую энергию (непрерывный спектр), в твердом теле образуется совокупность разрешенных и запрещенных энергетических зон (зонная структура) (рис. 3.3).



Рис. 3.1. Зонная структура кремния

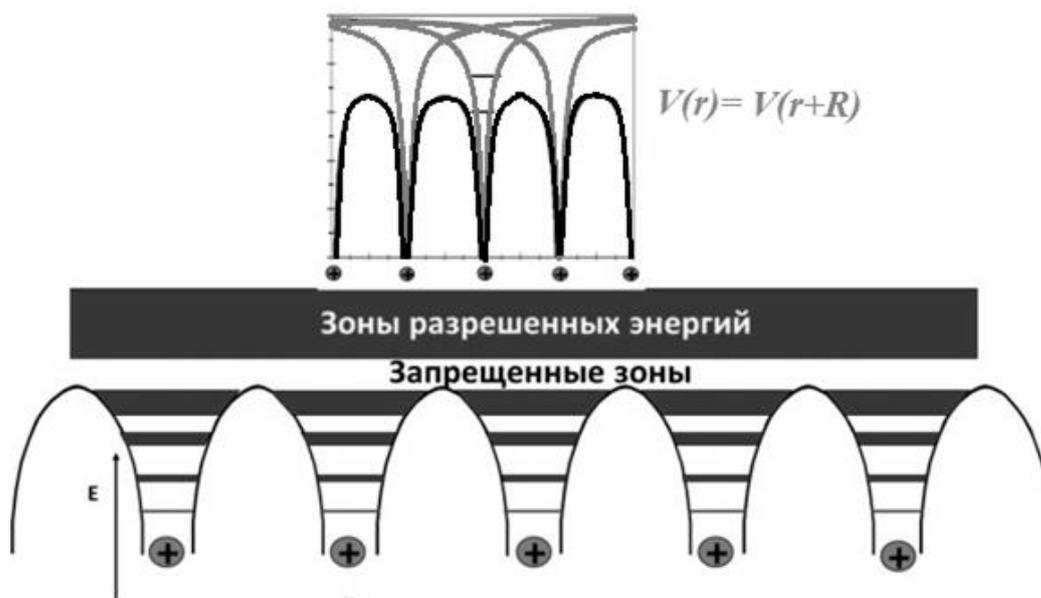


Рис. 3.2. Схема образования энергетических зон в твердом теле. Серые линии – атомные потенциалы, черные – периодический потенциал кристаллической решетки

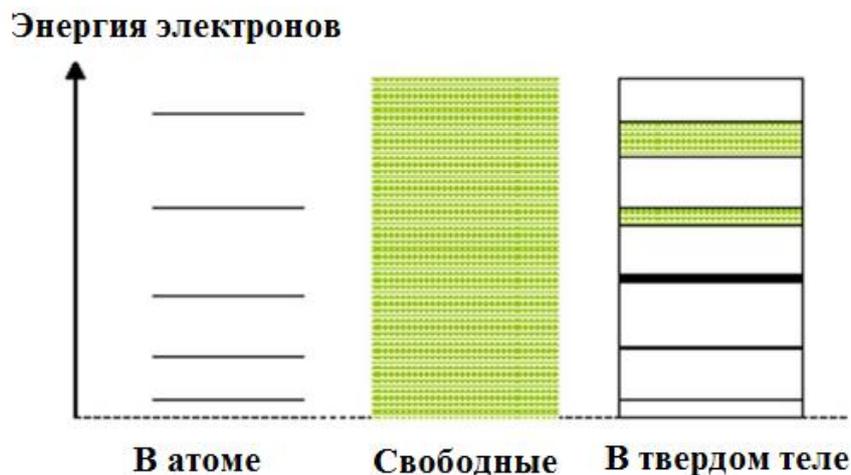


Рис. 3.3. Схематичное изображение энергетических уровней

Наибольшее влияние кристаллический потенциал решетки оказывает на слабосвязанные валентные электроны. Зоны, образованные из их уровней – широкие. Внутренние – сильно связанные электроны – ощущают действие решетки слабее, их зоны узкие. Полностью заполненные уровни дают полностью заполненные зоны, наполовину заполненные уровни дают наполовину заполненную зону. Ширина энергетической зоны составляет 1–5 эВ. Число энергетических уровней в зоне конечно, но очень велико и примерно соответствует числу атомов в кристалле ($\sim 10^{28} \text{ м}^3$), поэтому они образуют практически непрерывный (квазинепрерывный) спектр. Таким образом, энергетическая зона в твердом теле – это совокупность большого числа близко расположенных дискретных уровней энергии. Так же, как и в атоме, где энергетические уровни разделяются между собой, в кристалле энергетические зоны также разделены запрещенными зонами. Вся совокупность разрешенных и запрещенных зон образует зонную структуру твердого тела. На ее основе объясняется различие между проводниками (металлами) и диэлектриками.

Атомы в идеальном кристалле образуют регулярную периодическую структуру – кристаллическую решетку. Следовательно, и потенциал кристаллической решетки также будет обладать периодичностью решетки, т. е. он должен удовлетворять трансляционной симметрии:

$$V(\vec{r} + \vec{R}) = V(\vec{r}), \quad (3.1)$$

где \vec{R} – вектор трансляции (вектор решетки).

Определение (или расчет) зонной структуры твердого тела имеет очень большое значение. Все свойства твердого тела определяются его электронным строением, то есть его зонной структурой. Для того, чтобы получить зонную структуру, нужно определить энергетический спектр

электрона, движущегося в периодическом потенциале, создаваемым решеткой (3.1). Это означает, что нужно решить уравнение Шредингера:

$$H\Psi\left(\{\vec{r}, \vec{R}\}\right) = \varepsilon\Psi\left(\{\vec{r}, \vec{R}\}\right), \quad (3.2)$$

где гамильтониан имеет вид:

$$H = H_e + H_n + H_{en}. \quad (3.3)$$

Гамильтониан включает в себя кинетическую и потенциальную энергию всех ядер:

$$H_e = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|}, \quad (3.4)$$

и электронов твердого тела,

$$H_n = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|}, \quad (3.5)$$

а также учитывает взаимодействие электронов и ядер

$$H_{en} = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \sum_{iI} \frac{Z_I e^2}{|r_i - R_I|}. \quad (3.6)$$

Соответственно, и волновая функция $\Psi\left(\{\vec{r}, \vec{R}\}\right)$ является функцией координат всех ядер \vec{R} и электронов \vec{r} . Совокупность всех собственных значений $\{\varepsilon\}$ этого гамильтониана дает зонную структуру твердого тела. Однако это многоэлектронная задача, которая точно в настоящее время не решается. Для решения такой задачи используется ряд приближений:

1. Периодичность кристаллической решетки считается идеальной, и используются периодические граничные условия (идеальный кристалл).
2. Адиабатическое приближение. Из-за большого различия в массах ядер и электронов и, как следствие, в их скоростях, считается, что электроны практически мгновенно подстраиваются под расположение ядер в данный момент. В любой момент времени электроны находятся в основном состоянии, отвечающему данному расположению ядер. В адиабатическом приближении электронная и ядерная подсистема рассматриваются отдельно. Гамильтониан электронной подсистемы включает в себя взаимодействие между электронами твердого тела и между электронами и ядрами:

$$H = H_{ee} + H_{en} = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq I} \frac{Z_I e^2}{|r_i - R_I|} = \sum_i V(r_i). \quad (3.7)$$

Первое слагаемое представляет собой кинетическую энергию электронов, второе слагаемое – потенциальную энергию взаимодействия электронов, третье слагаемое – это взаимодействие электронов с фиксированными ядрами. Следовательно, теперь волновая функция зависит только от координат всех электронов, взаимодействующих между собой $\Psi = \Psi(r_1, r_2, \dots, r_i, \dots)$.

3. Одноэлектронное приближение. В этом приближении гамильтониан системы взаимодействующих электронов (3.7) аппроксимируется суммой одноэлектронных гамильтонианов $H \rightarrow \sum_i H_i$:

$$H_i = \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{eff}(r_i), \quad (3.8)$$

где H_i – одноэлектронный гамильтониан, действующий только на i -й электрон. Взаимодействие электрона со всеми остальными электронами аппроксимируется эффективным потенциалом, который создают все остальные электроны:

$$V_{eff}(r_i) = V_{яд}(r_i) + V_{eff}^e(r_i).$$

Эффективный потенциал находится самосогласованно, поскольку потенциал, действующий на данный электрон со стороны всех остальных, определяется их средним распределением:

$$V_{eff}^e(r_i) = \sum_{j \neq i} e^2 \int \frac{\Psi_j^*(\vec{r}) \Psi_j(\vec{r})}{|r - r_i|} d^3r. \quad (3.9)$$

В этом приближении электроны взаимодействуют не друг с другом, а с неким эффективным полем, поэтому полная волновая функция может быть представлена как произведение одноэлектронных волновых функций (приближение Хартри):

$$\Psi = \Psi(r_1, r_2, \dots, r_i, \dots, r_N) = \Psi_1(r_1) \Psi_2(r_2) \dots \Psi_i(r_i) \dots \Psi_N(r_N). \quad (3.10)$$

Тогда для каждого электрона решается уравнение Шредингера $H_i \Psi_i = \epsilon_i \Psi_i$ с неким затравочным эффективным потенциалом. Найдя набор волновых функций $\{\Psi_i\}$, определяют новый эффективный потенциал $V_{eff}^e(r_i)$, используя найденный потенциал, находят новый набор волновых функций, потом

снова определяется новый $V_{eff}^e(r_i)$ и т. д. Это процедура называется самосогласованием или приближением самосогласованного поля. Приближение Хартри – это самая простая аппроксимация многоэлектронной волновой функции, однако произведение волновых функций не удовлетворяет принципу Паули. Чаще используется приближение Хартри – Фока, в котором учтена антисимметричность электронных волновых функций, а именно: полная волновая функция представляется в виде детерминанта Слэтера, а не просто как произведение одноэлектронных волновых функций.

3.2. Теорема Блоха

Периодический потенциал $V(\vec{r})$, в котором движется электрон, в общем случае неизвестен. Но независимо от его конкретного вида его период всегда равен периоду решетки (3.1). Следовательно, и гамильтониан системы также должен быть периодическим:

$$H(\vec{r} + \vec{R}) = H(\vec{r}). \quad (3.11)$$

Тогда и волновая функция в периодическом потенциале тоже должна быть периодической с периодом, равным периоду решетки. Плоские волны, описывающие свободный электрон, этому условию не удовлетворяют, так как они не периодичны и поэтому не подходят для описания электронов в периодическом потенциале кристаллической решетки.

В 1928 г. Блох показал:

Собственные функции гамильтониана с периодическим потенциалом могут быть представлены как плоские волны, модулированные (умноженные) на периодическую функцию с периодом решетки:

$$\begin{aligned} \Psi_k(\vec{r}) &= u_k(\vec{r})e^{i\vec{k}\vec{r}}; \\ u_k(\vec{r} + \vec{R}) &= u_k(\vec{r}), \end{aligned} \quad (3.12)$$

где \vec{k} – волновой вектор, характеризующий состояние электрона в кристалле; $u_k(\vec{r})$ – периодическая функция с периодом решетки. Это утверждение называется теоремой Блоха и лежит в основе зонной теории. Из (3.12) следует, что

$$\begin{aligned} u_k(\vec{r}) &= \Psi_k(\vec{r})e^{-i\vec{k}\vec{r}}; \\ u_k(\vec{r} + \vec{R}) &= \Psi_k(\vec{r} + \vec{R})e^{-i\vec{k}(\vec{r} + \vec{R})}; \\ u_k(\vec{r} + \vec{R}) &= u_k(\vec{r}), \end{aligned} \quad (3.13)$$

$$\begin{aligned}
 \Psi_k(\vec{r})e^{-i\vec{k}\vec{r}} &= \Psi_k(\vec{r} + \vec{R})e^{-i\vec{k}(\vec{r} + \vec{R})}; \\
 \Psi_k(\vec{r}) &= \Psi_k(\vec{r} + \vec{R})e^{-i\vec{k}\vec{R}}, \\
 \Psi_k(\vec{r} + \vec{R}) &= \Psi_k(\vec{r}) \cdot e^{i\vec{k}\vec{R}},
 \end{aligned} \tag{3.14}$$

Уравнение (3.14) – это еще одна формулировка теоремы Блоха: волновые функции электрона в периодическом потенциале должны удовлетворять равенству (3.14) для всех векторов \vec{R} .

Для доказательства теоремы Блоха рассмотрим гамильтониан

$$H(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r})$$

с периодическим потенциалом (3.1). Так как $V(\vec{r} + \vec{R}) = V(\vec{r})$, то гамильтониан инвариантен относительно трансляции $H(\vec{r} + \vec{R}) = H(\vec{r})$. Поэтому имеем

$$H(\vec{r} + \vec{R})\Psi_k(\vec{r} + \vec{R}) = \varepsilon \cdot \Psi_k(\vec{r} + \vec{R});$$

$$H(\vec{r})\Psi_k(\vec{r} + \vec{R}) = \varepsilon \cdot \Psi_k(\vec{r} + \vec{R}).$$

и

$$H(\vec{r})\Psi_k(\vec{r}) = \varepsilon \cdot \Psi_k(\vec{r}),$$

где ε – одно и то же собственное значение, а значит, собственные функции гамильтонианов $H(\vec{r})$ и $H(\vec{r} + \vec{R})$ отличаются только фазовым множителем: $\Psi_k(\vec{r} + \vec{R}) = C(\vec{R}) \cdot \Psi_k(\vec{r})$.

Из условия нормировки $\int |\Psi|^2 dr = 1$ следует, что фазовый множитель $|C(\vec{R})|^2 = 1$. Тогда фазовый множитель можно записать, как: $C(\vec{R}) = e^{i\varphi(\vec{R})}$. Следовательно,

$$\Psi_k(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\varphi(\vec{R})} \cdot \Psi_k(\vec{r}). \tag{3.15}$$

Определим вид функции $\varphi(\vec{R})$. Для этого подействуем на волновую функцию дважды оператором трансляции T_R :

$$T_{R_2} T_{R_1} \Psi_k(\vec{r}) = T_{R_2} \Psi_k(\vec{r} + \vec{R}_1) = \Psi_k(\vec{r} + \vec{R}_1 + \vec{R}_2). \tag{3.16}$$

В свою очередь, согласно (3.15)

$$\Psi_k(\vec{r} + \vec{R}_1 + \vec{R}_2) = e^{i\varphi(\vec{R}_1)} \Psi_k(\vec{r} + \vec{R}_2) = e^{i[\varphi(\vec{R}_1) + \varphi(\vec{R}_2)]} \Psi_k(\vec{r}). \tag{3.17}$$

Однако $\vec{R} = \vec{R}_1 + \vec{R}_2$ тоже вектор трансляции:

$$T_{\vec{R}} \Psi_k(\vec{r}) = \Psi_k(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\varphi(\vec{R})} \Psi_k(\vec{r}). \quad (3.18)$$

Сравнивая (3.17) и (3.18), получим

$$\begin{aligned} \varphi(\vec{R}) &= \varphi(\vec{R}_1) + \varphi(\vec{R}_2); \\ \varphi(\vec{R}_1 + \vec{R}_2) &= \varphi(\vec{R}_1) + \varphi(\vec{R}_2). \end{aligned} \quad (3.19)$$

Если при перемножении экспонент аргументы $\varphi(\vec{R})$ складываются, то $\varphi(\vec{R})$ – линейная функция. Значит можно записать $\varphi(\vec{R}) = \vec{k} \cdot \vec{R}$. Вектор \vec{k} – волновой вектор. Следовательно,

$$\Psi_k(\vec{r} + \vec{R}) = \Psi_k(\vec{r}) \cdot e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}. \quad (3.20)$$

Теорема Блоха доказана.

Волновая функция, удовлетворяющая этому условию, задает состояние электрона в периодическом потенциале решетки и называется блоховской волновой функцией, а электроны, описываемые такой волновой функцией – блоховскими электронами. Теорема Блоха отражает тот факт, что вероятность обнаружить электрон в точках решетки, отличающихся на вектор трансляции одинакова (рис. 3.4):

$$|\Psi(\vec{r})|^2 = |\Psi(\vec{r} + \vec{R})|^2. \quad (3.21)$$

Это следствие трансляционной инвариантности кристаллической решетки.

Блоховские волновые функции являются собственными функциями гамильтониана с периодическим потенциалом:

$$H\Psi_k(\vec{r}) = \varepsilon_k \Psi_k(\vec{r}). \quad (3.22)$$

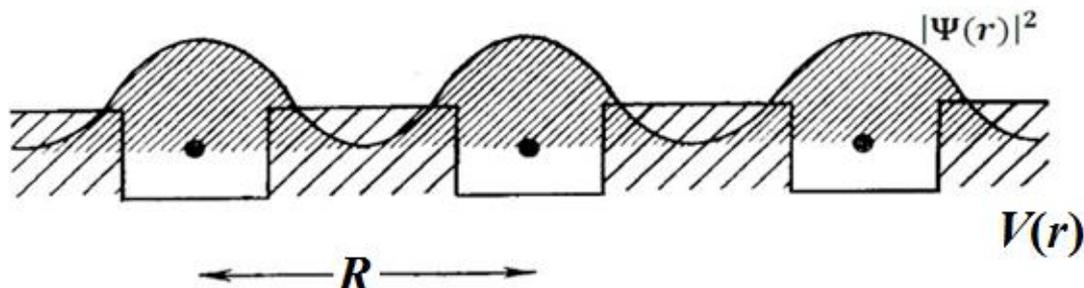


Рис. 3.4. Вероятность обнаружения электрона в точках решетки

Состояние электрона в кристалле задается волновым вектором \vec{k} , энергия электрона в данном состоянии – $\varepsilon_k = \varepsilon(\vec{k})$. Из трансляционной инвариантности кристаллической решетки и из теоремы Блоха следует, что энергия также будет периодической функцией в пространстве волновых векторов. В самом деле, возьмем две волновые функции: $\Psi_k(\vec{r})$ и $\Psi_{k+G}(\vec{r})$, где \vec{G} – вектор обратной решетки. Они задают состояние электрона, отличающиеся на вектор обратной решетки. При трансляции

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

и

$$\Psi_{k+G}(\vec{r} + \vec{R}) = \Psi_{k+G}(\vec{r}) \cdot e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{R}} = \Psi_{k+G}(\vec{r}) \cdot e^{i\vec{k}\vec{R}},$$

так как $e^{i\vec{G}\vec{R}} = 1$. Эти две волновые функции при трансляции приобретают один и тот же фазовый множитель, т. е. волновые функции $\Psi_k(\vec{r})$ и $\Psi_{k+G}(\vec{r})$ задают одно и то же состояние и являются собственными функциями одного и того же гамильтониана. Следовательно, собственные значения ε_k и ε_{k+G} одинаковые: $\varepsilon_k = \varepsilon_{k+G}$ или $\varepsilon(\vec{k}) = \varepsilon(\vec{k} + \vec{G})$. Отсюда следует, что энергия электрона в периодическом потенциале является периодической функцией волнового вектора, причем период равен вектору обратной решетки.

В случае свободных электронов ($V(\vec{r}) \rightarrow 0$) дисперсионная зависимость энергии электрона представляет собой параболу в пространстве волновых векторов (рис. 3.5, а). При наличии периодической кристаллической решетки обратная решетка также будет периодичной. Это значит, что все параболы, отображающие зависимость энергии электрона от волнового вектора, которые были сдвинуты на вектор G , оказываются эквивалентными (рис. 3.5, б).

Соответственно и энергии состояний, отличающихся на вектор обратной решетки одни и те же. Поэтому, как и в прямом пространстве, нет необходимости рассматривать весь кристалл, ограничившись его элементарной ячейкой, в обратном пространстве также достаточно ограничиться своей «элементарной ячейкой», т. е. первой зоной Бриллюэна. Так же, как и вся информация о кристаллической структуре, содержится в элементарной ячейке кристалла, так и вся информация о состояниях электрона в кристалле, то есть о зонной структуре, содержится в элементарной ячейке обратной решетки (первой зоне Бриллюэна). Все физически неэквивалентные волновые вектора лежат в первой зоне Бриллюэна (см. рис. 3.5, б). Число различных значений волнового вектора \vec{k} в 1-й зоне Бриллюэна велико, но конечно и равно числу элементарных ячеек кристалла, что является следствием периодических граничных условий.

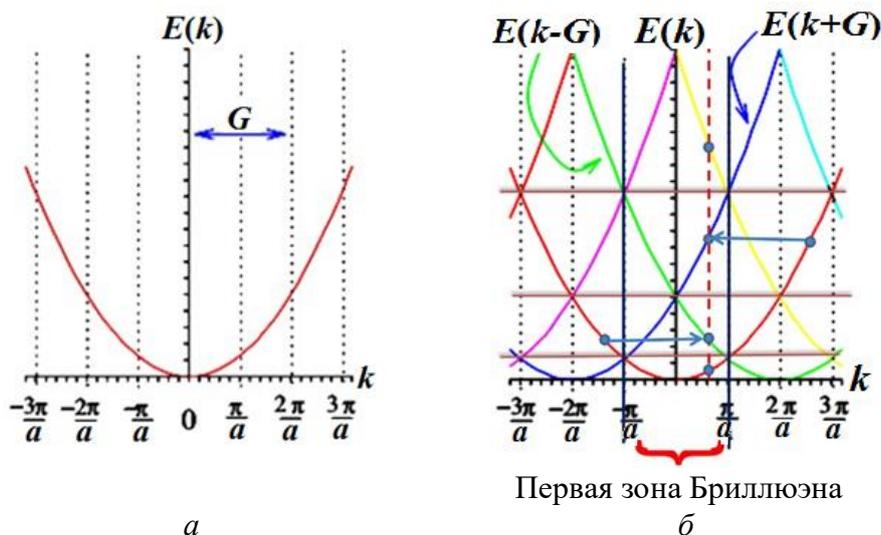


Рис. 3.5. Дисперсионные зависимости энергии свободного электрона (а) и электрона в периодическом потенциале (б) в одномерном случае

Любой волновой вектор, лежащий за пределами первой зоны Бриллюэна, можно привести к первой зоне, добавив соответствующий вектор обратной решетки. Соответственно и энергию этих состояний можно привести в первую зону Бриллюэна (см. рис. 3.5, б). Это приводит к тому, что теперь каждому волновому вектору k из 1-й зоны Бриллюэна будет соответствовать не одно значение энергии, а несколько значений, соответствующих волновым векторам, приведенным из других зон Бриллюэна, т. е. уравнение Шредингера (3.22) имеет много решений $\epsilon_k, \epsilon_{k+G}, \epsilon_{k+2G}, \dots, \epsilon_{k+nG}$. Чтобы различать эти собственные значения, необходимо ввести еще один индекс – номер энергетической зоны n :

$$H\Psi_k(\vec{r}) = \epsilon_{k,n}\Psi_k(\vec{r}).$$

Таким образом, в кристалле с периодическим потенциалом состояние электрона задается волновым вектором \vec{k} и номером энергетической зоны n . Состоянию с наименьшей энергией соответствует первая энергетическая зона $n = 1$, и по мере возрастания энергии номер зоны растет. Внутри каждой энергетической зоны энергия является периодической функцией вектора обратной решетки: $\epsilon_n(\vec{k}) = \epsilon_n(\vec{k} + \vec{G})$. Каждая энергетическая зона периодически повторяется во всех зонах Бриллюэна. Такое расположение энергетических зон называется периодической зонной схемой (см. рис. 3.6). Соответственно расположение всех энергетических зон в первой зоне Бриллюэна называется приведенной зонной схемой, которая является наиболее распространенной (см. рис. 3.6). Кроме того, полезна схема расширенных зон, где каждая энергетическая зона располагается в соответствующей ей зоне Бриллюэна (см. рис. 3.6).

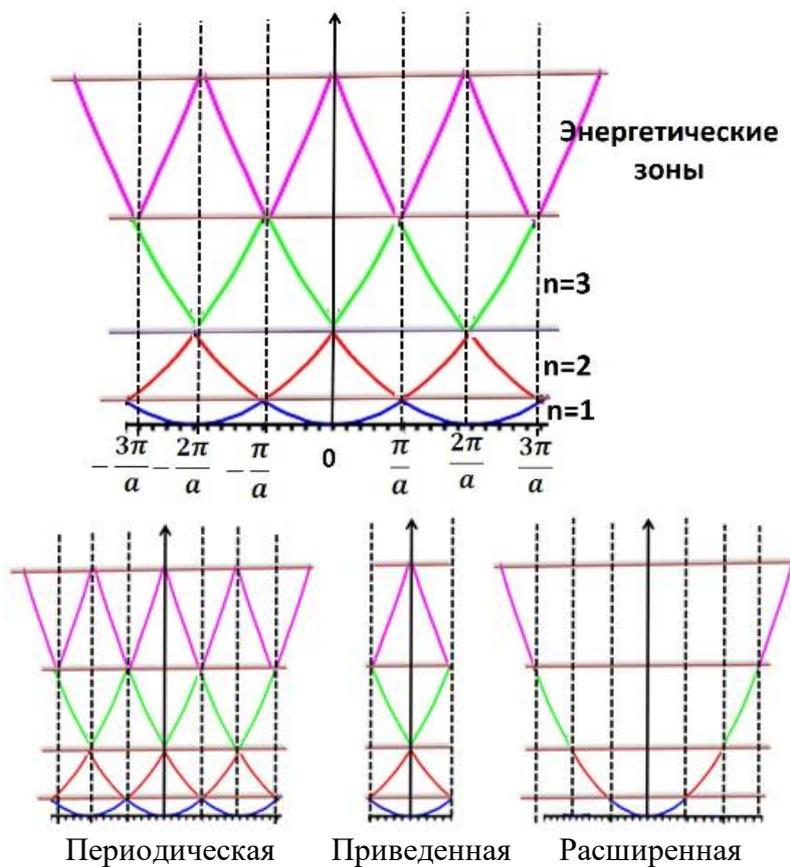


Рис. 3.6. Зонная структура в периодической, приведенной и расширенной зонной схеме

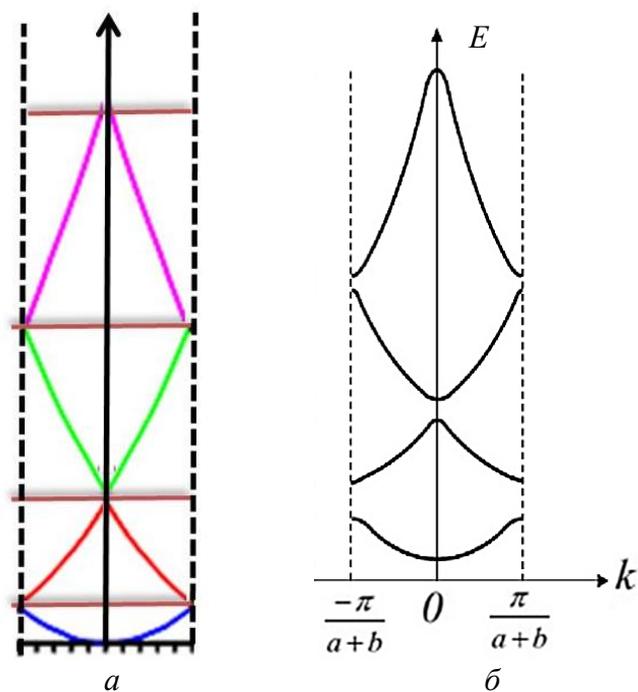


Рис. 3.7. Энергетический спектр электрона в пределе свободных электронов (а) и при наличии слабого периодического потенциала (б)

Эти зонные схемы в пределе свободных электронов ($V(\vec{r}) \rightarrow 0$) кажутся немного искусственными. Однако в реальных кристаллах $V(\vec{r}) \neq 0$, что приводит к появлению запрещенных энергетических зон. Так, на рис. 3.7 показан энергетический спектр электрона в пределе $V(\vec{r}) \rightarrow 0$ (см. рис.3.7, а) и при наличии слабого периодического потенциала (см. рис.3.7, б).

3.3. Модель Кронига-Пенни

Возникновение зонной структуры – это следствие того, что электроны в твердом теле движутся в периодическом потенциале. Определение вида конкретного потенциала является сложной задачей. Однако основные черты энергетического спектра электронов, находящихся в периодическом потенциале, можно качественно увидеть в рамках простых моделей. Достаточно, чтобы в модели имелся периодический потенциал. Одной из таких наглядных моделей является одномерная модель Кронига – Пенни. В модели Кронига – Пенни потенциал берется в виде прямоугольных барьеров (рис. 3.8). Несмотря на то, что модель Кронига – Пенни – это одномерная модель, периодичность потенциала приводит к появлению энергетических зон – зонной структуры.

Рассмотрим уравнение Шредингера:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} + V(\vec{r})\Psi(x) = E\Psi(x). \quad (3.23)$$

В потенциальной яме $-b < x \leq 0$, $V(x) = 0$ (область 1 на рис. 3.8)

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = E\Psi(x); \quad \frac{d^2\Psi_1(x)}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E\Psi_1(x) = 0. \quad (3.24)$$

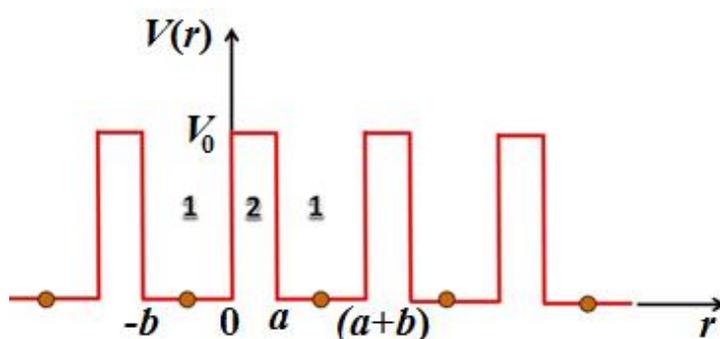


Рис. 3.8. Схема модели Кронига – Пенни: a – ширина барьера, b – ширина ямы, $d = a + b$ – период одномерной решетки

Барьер $0 < x \leq a$, $V(x) = V_0$ (область 2 на рис. 3.8)

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi_2(x)}{dx^2} + V_0(\vec{r}) \Psi_2(x) = E\Psi_2(x);$$

$$\frac{d^2\Psi_2(x)}{dx^2} - (V_0 - E) \frac{2m}{\hbar^2} \Psi_2(x) = 0. \quad (3.25)$$

Введем обозначения

$$\alpha^2 = \frac{2m}{\hbar^2} E, \beta^2 = \frac{2m}{\hbar^2} (V_0 - E).$$

Тогда уравнения (3.24) и (3.25) примут вид

$$\frac{d^2\Psi_2(x)}{dx^2} + \alpha^2 \Psi_1 = 0. \quad (3.26)$$

$$\frac{d^2\Psi_2(x)}{dx^2} - \beta^2 \Psi_2 = 0. \quad (3.27)$$

Решение внутри ямы будем искать в виде бегущей волны:

$$\Psi_1(x) = Ae^{i\alpha x} + Be^{-i\alpha x},$$

а в области барьера – затухающей волны:

$$\Psi_2(x) = Ce^{\beta x} + De^{-\beta x},$$

Периодический потенциал накладывает ограничения на волновые функции: вероятность обнаружить электрон в точках, отличающихся на период $a + b = d$, должна быть одинакова, т. е. волновые функции должны удовлетворять теореме Блоха:

$$|\Psi(x)|^2 = |\Psi(x + d)|^2 \Rightarrow \Psi(x + d) = e^{ikd} \Psi(x). \quad (3.28)$$

Для определения коэффициентов A, B, C, D сошьем волновые функции и их первые производные в местах скачка потенциала: в точках $x = 0$, $x = a$ и учтем, что $a = -b + d$

$$\begin{aligned} \Psi_1(0) &= \Psi_2(0), \\ \Psi'_1(0) &= \Psi'_2(0), \\ \Psi_1(a) &= \Psi_2(a) = \Psi_2(-b) e^{ikd}, \\ \Psi'_1(a) &= \Psi'_2(a) = \Psi'_2(-b) e^{ikd}. \end{aligned} \quad (3.29)$$

Подставим в (3.29) соответствующие выражения для волновых функций и их производных:

$$\begin{aligned}\Psi_1(0) &= A + B, \\ \Psi_2(0) &= C + D, \\ \Psi'_1(0) &= i\alpha A - i\beta B, \\ \Psi'_2(0) &= \beta C - \beta D.\end{aligned}\quad (3.30)$$

$$\begin{aligned}\Psi_1(a) &= Ae^{i\alpha a} + Be^{-i\alpha a}, \\ \Psi_2(-b) &= Ce^{-\beta b} + De^{\beta b}, \\ \Psi'_1(a) &= i\alpha Ae^{i\alpha a} - i\alpha Be^{-i\alpha a}, \\ \Psi'_2(a) &= \beta Ce^{-\beta b} - \beta De^{\beta b}.\end{aligned}\quad (3.31)$$

Получим систему уравнений на коэффициенты A , B , C и D :

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 & -1 & -1 \\ i\alpha & -i\alpha & -\beta & \beta \\ e^{i\alpha b} & e^{-i\alpha b} & -e^{-\beta a} e^{ik(a+b)} & -e^{\beta a} e^{ik(a+b)} \\ i\alpha e^{i\alpha b} & -i\alpha e^{-i\alpha b} & -\beta e^{-\beta a} e^{ik(a+b)} & \beta e^{\beta a} e^{ik(a+b)} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A \\ B \\ C \\ D \end{bmatrix} = 0.\quad (3.32)$$

Раскрывая определитель, получим уравнение, которое определяет энергию $\varepsilon = E/V_0$ как функцию волнового вектора:

$$F(\varepsilon) = \cos(ka(1+r)),\quad (3.33)$$

где $r = b/a$.

При $\varepsilon < 1$, $E < V_0$, $\beta^2 > 0$

$$F(\varepsilon) = \frac{\beta^2 - \alpha^2}{2\alpha\beta} \operatorname{sh}(\beta a) \sin(ab) + \operatorname{sh}(\beta a) \cos(ab),\quad (3.34)$$

при $\varepsilon > 1$, $E > V_0$, $\beta^2 < 0$

$$F(\varepsilon) = \frac{\beta^2 - \alpha^2}{2\alpha\beta} \sin(ab) \sin(\beta a) + \cos(ab) \cos(\beta a).\quad (3.35)$$

Так как $|\cos(x)| \leq 1$, уравнение имеет решение только для $|F(\varepsilon)| \leq 1$. В областях $|F(\varepsilon)| > 1$ решений нет. Уравнение решается численно.

На рис. 3.9 показана функция $F(\varepsilon)$ при $r = 0,2$ и $\frac{2m}{\hbar^2} \frac{V_0}{a^2} = 100$.

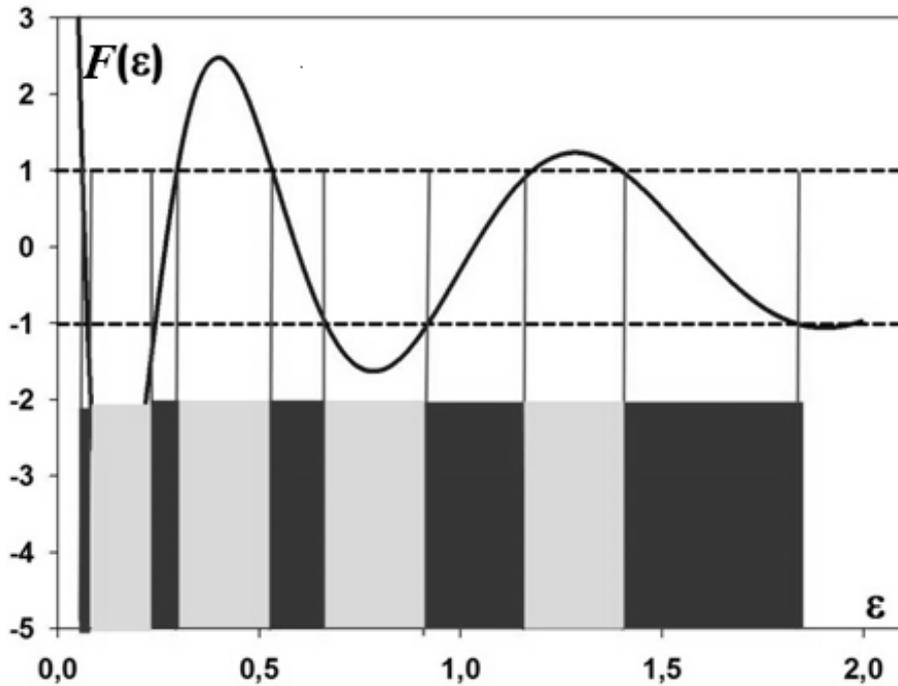


Рис. 3.9. Энергетическая зависимость функции $F(\epsilon)$ (области разрешенных энергий показаны черным цветом, запрещенных – серым)

Решение существует в области, где функция $F(\epsilon)$ лежит между горизонтальными линиями, соответствующим $\cos(x) = \pm 1$. Области разрешенных значений $\epsilon(\vec{k})$ разделены областями, где решений нет – это энергетические щели (запрещенные зоны). Появляется зонная картина, как в твердом теле.

Также численно можно найти зависимость $\epsilon(\vec{k})$, которая показана на рис. 3.10. В точках, где косинус равен ± 1 (при $k = \pi, 2\pi, \dots, n\pi$) функция $\epsilon(\vec{k})$ имеет разрыв. При малых значениях $\epsilon(\vec{k})$ зоны узкие, по мере возрастания $\epsilon(\vec{k})$ ширина зон увеличивается.

Если привести все энергетические зоны на рис. 3.10 в первую зону Бриллюэна, получим схему приведенных зон (рис. 3.11, а). Интересно сравнить ее с зонами свободных электронов (рис. 3.11, б). В точках, где энергия вырождена (в центре и на границе зоны Бриллюэна) открывается энергетическая щель. Таким образом, даже в рамках такой простой одномерной модели периодичность потенциала приводит к появлению энергетического спектра в виде разрешенных и запрещенных областей энергии, т. е. зонной структуры.

Рассмотрим предельные случаи модели Кронига – Пенни:

1. Слабый потенциал $V_0 \rightarrow 0$. При этом $\beta^2 = -\alpha^2$ и

$$F(\epsilon) = -\sin(ab) \sin(\beta a) + \cos(ab) \cos(\beta a) = \cos(\alpha a + ab).$$

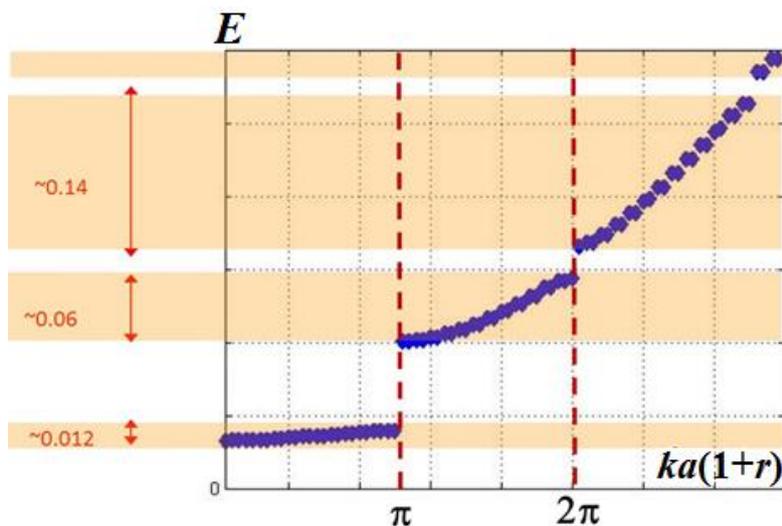


Рис. 3.10. Зависимость $\varepsilon(k)$ в модели Кронига – Пенни

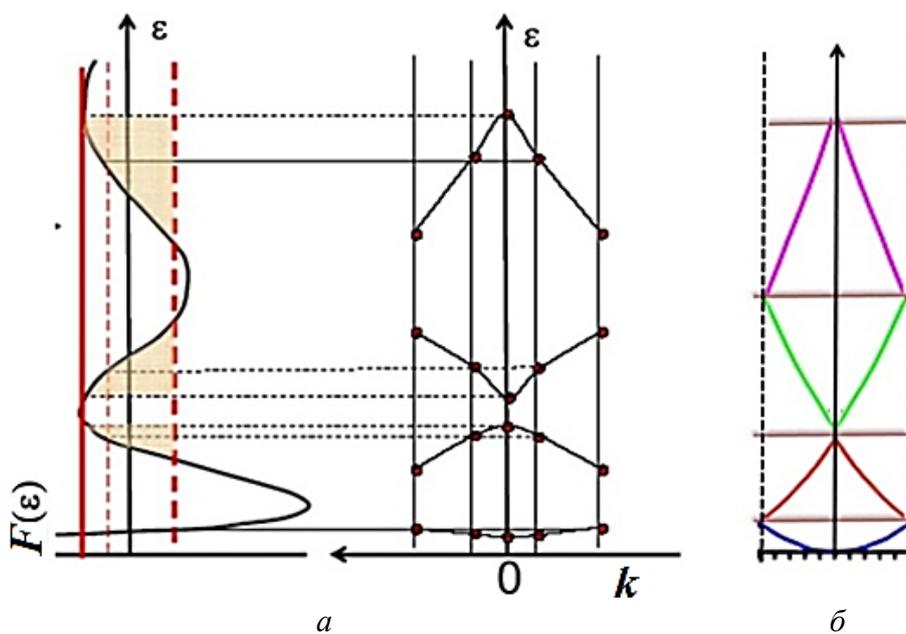


Рис. 3.11. Схема приведенных зон в модели Кронига – Пенни (а) и в случае свободных электронов (б).

Уравнение (3.33) принимает вид $\cos(\alpha a + \alpha b) = \cos kd$, где $d = a + b$. Отсюда следует, что $\alpha = k$ или $\frac{2m}{\hbar^2}E = k^2$ и $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$. В этом предельном случае мы получаем дисперсию энергии свободных электронов.

2. Сильный потенциал: $V_0 \rightarrow \infty$, $\beta \rightarrow \infty$, $\text{ch}\beta \approx \text{sh}\beta$ и

$$F(\varepsilon) = \frac{\beta}{2\alpha} \sin(ab) \text{sh}(\beta a) + \cos(ab) \text{ch}(\beta a).$$

Уравнение (3.33) принимает вид

$$\frac{\beta}{2\alpha} \sin(ab) \operatorname{sh}(\beta a) + \cos(ab) \operatorname{ch}(\beta a) = \cos(kd).$$

$$\sin(ab) = \frac{\cos(ab) \operatorname{ch}(\beta a) - \cos(kd)}{\operatorname{sh}(\beta a) \cdot \beta \rightarrow \infty} 2\alpha \rightarrow 0. \quad (3.36)$$

Следовательно, имеем

$$\sin ab = 0, \quad ab = \pm \pi n,$$

$$\frac{2m}{\hbar^2} E = \frac{\pi^2}{b^2} n^2. \quad (3.37)$$

Этот предельный случай соответствует электрону, локализованному на атоме. Энергия изолированных дискретных атомных уровней в этом случае определяется как

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} n^2, \quad (3.38)$$

где $n = 0, 1, 2, \dots$

Два предельных случая модели Кронига – Пенни соответствуют двум приближениям, с помощью которых можно рассчитать реальную зонную структуру твердого тела:

1. Приближение слабой связи – электрон слабо связан со своим атомом, т. е. почти свободен. Это соответствует слабому периодическому потенциалу V_0 , который можно рассматривать в качестве возмущения системы свободных электронов.
2. Приближение сильной связи – электрон привязан к атому и связан в нем сильным потенциалом $V_0 \rightarrow \infty$. В этом подходе предполагается, что волновые функции электрона в кристалле подобны волновым функциям электрона в атоме.

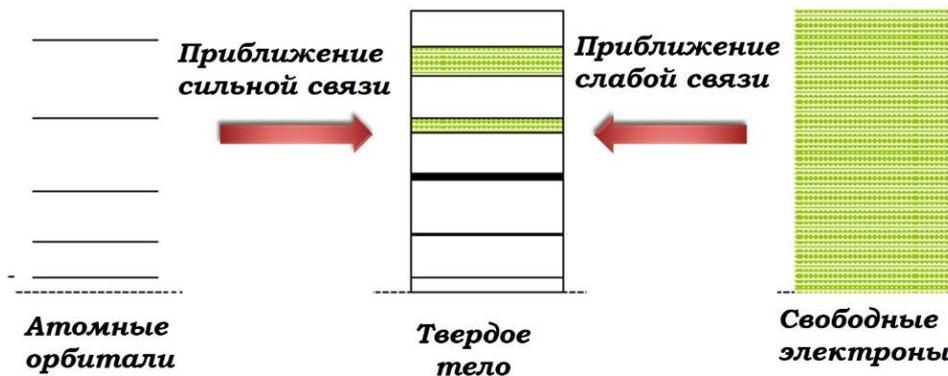


Рис. 3.12. Два подхода к расчету зонной структуры

Таким образом, зонную структуру можно попытаться рассчитать с двух «концов»: либо исходя из приближения свободных электронов, либо из приближения атомного предела (рис. 3.12).

3.4. Приближение слабой связи

В рамках приближения слабой связи (ПСС) или приближения почти свободных электронов (ПСЭ) кристаллический потенциал $V(\vec{r})$ рассматривается как малое возмущение системы свободных электронов. Слабость потенциала означает, что кристаллический потенциал $V(\vec{r})$ много меньше

кинетической энергии электрона: $\varepsilon_{\text{кин}}^{\text{эл}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$. Иными словами, в рамках

приближения слабой связи валентные электроны проводимости слабо связаны с ядром. Данное приближение полезно при рассмотрении, например щелочных металлов.

В приближении слабой связи одноэлектронный гамильтониан записывается как сумма гамильтониана свободного электрона $H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$ и возмущения $H' = V(\vec{r})$:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}) = \varepsilon \cdot \Psi(\vec{r});$$

$$[H_0 + H'] \Psi(\vec{r}) = \varepsilon \cdot \Psi(\vec{r}). \quad (3.39)$$

Состояние свободного электрона задается плоской волной:

$$\Psi_K^0 = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\vec{k}\vec{r}}, \quad (3.40)$$

поэтому решение возмущенного гамильтониана будем искать в виде разложения по плоским волнам:

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_K C_K e^{i\vec{k}\vec{r}}. \quad (3.41)$$

Учитывая, что потенциал $V(\vec{r} + \vec{R}) = V(\vec{r})$ периодичен, его также можно разложить в ряд Фурье:

$$V(\vec{r}) = \sum_G V_G e^{i\vec{G}\vec{r}},$$

где \vec{G} – вектор обратной решетки. Подставим оба разложения в гамильтониан (3.39):

$$\sum_K C_K \frac{\hbar^2 K^2}{2m} e^{i\vec{K}\vec{r}} + \sum_{K,G} V_G C_K e^{i(\vec{K}+\vec{G})\vec{r}} = \varepsilon \sum_K C_K e^{i\vec{K}\vec{r}}, \quad (3.42)$$

Кинетическая энергия свободного электрона $\varepsilon_k^0 = \frac{\hbar^2 K^2}{2m}$, следовательно, мы получаем следующий вид уравнения Шредингера:

$$\sum_K (\varepsilon_K^0 - \varepsilon) C_K e^{i\vec{K}\vec{r}} + \sum_{K,G} V_G C_K e^{i(\vec{K}+\vec{G})\vec{r}} = 0. \quad (3.43)$$

В последней сумме переобозначим $\vec{K} \rightarrow \vec{K} - \vec{G}$, тогда:

$$\sum_K e^{i\vec{K}\vec{r}} \left[(\varepsilon_K^0 - \varepsilon) C_K + \sum_G V_G C_{K-G} \right] = 0. \quad (3.44)$$

Поскольку плоские волны представляют собой ортогональный набор функций:

$$\langle K | K' \rangle = \frac{1}{V} \int \Psi_K(\vec{r}) \Psi_{K'}^*(\vec{r}) d^3 r = \delta_{KK'},$$

то каждый коэффициент в сумме (3.44) должен быть равен нулю:

$$(\varepsilon_K^0 - \varepsilon) C_K + \sum_G V_G C_{K-G} = 0. \quad (3.45)$$

В итоге получается система алгебраических уравнений на коэффициенты разложения C_K для каждого \vec{K} . В этой системе уравнений волновой вектор \vec{K} может принимать любые значения. Но так как все физически неэквивалентные значения волнового вектора лежат в первой зоне Бриллюэна, то достаточно ограничиться только волновыми векторами из первой зоны Бриллюэна $\vec{k} = \vec{K} - \vec{G}'$, где \vec{G}' – вектор обратной решетки, перебрасывающий произвольный вектор \vec{K} в первую зону Бриллюэна. Тогда система (3.45) запишется как

$$(\varepsilon_{k-G'}^0 - \varepsilon_{n,k}) C_{k-G'} + \sum_G V_G C_{k-G'-G} = 0, \quad (3.46)$$

где n – индекс энергетической зоны. Переобозначим в сумме по векторам обратной решетки $\vec{G}' + \vec{G} \rightarrow \vec{G}'$:

$$(\varepsilon_{k-G}^0 - \varepsilon_{n,k})C_{k-G} + \sum_{G'} V_{G'-G} C_{k-G'} = 0. \quad (3.47)$$

Это система алгебраических уравнений на коэффициенты разложения C_k для каждого \vec{k} из первой зоны Бриллюэна. Система (3.47) является основным уравнением зонной теории.

Если мы рассматриваем только волновые вектора \vec{k} из первой зоны Бриллюэна, то волновая функция (3.41) примет вид

$$\begin{aligned} \Psi_k(\vec{r}) &= \sum_{G'} C_{k-G'} e^{i(\vec{k}-\vec{G}')\vec{r}}, \\ \Psi_k(\vec{r}) &= e^{i\vec{k}\vec{r}} \sum_{G'} C_{k-G'} e^{-i\vec{G}'\vec{r}} \end{aligned} \quad (3.48)$$

или

$$\Psi_k(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} u_k(\vec{r}), \quad (3.49)$$

где $u_k(\vec{r}) = \sum_{G'} C_{k-G'} e^{-i\vec{G}'\vec{r}}$.

Таким образом, волновая функция (3.49) имеет вид функции Блоха.

Для того, чтобы убедиться, что это действительно функция Блоха, покажем, что $u_k(\vec{r})$ имеет периодичность решетки $u_k(\vec{r} + \vec{R}) = u_k(\vec{r})$:

$$\begin{aligned} u_k(\vec{r} + \vec{R}) &= \sum_{G'} C_{k-G'} e^{-i\vec{G}'(\vec{r}+\vec{R})} = \sum_{G'} C_{k-G'} e^{-i\vec{G}'\vec{r}} e^{-i\vec{G}'\vec{R}} = \\ &= \sum_{G'} C_{k-G'} e^{-i\vec{G}'\vec{r}} = u_k(\vec{r}). \end{aligned} \quad (3.50)$$

То есть условие периодичности действительно выполняется и состояние блоховского электрона в периодическом потенциале является суперпозицией состояний свободного электрона с волновыми векторами, отличающимися на вектор обратной решетки.

В приближении слабой связи потенциал решетки считается малым и для решения системы уравнений (3.47) используется теория возмущений до второго порядка. Для простоты возьмем только одну энергетическую зону, например $n = 1$. При этом $\vec{G}' = 0$ и (3.47) примет вид

$$(\varepsilon_k^0 - \varepsilon_k)C_k + \sum_G V_G C_{k-G} = 0. \quad (3.51)$$

Тогда по теории возмущений энергия ε_k будет определяться как

$$\varepsilon_k = \varepsilon_k^0 + \varepsilon_k^{(1)} + \varepsilon_k^{(2)}. \quad (3.52)$$

Нулевая поправка $\varepsilon_k^0 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ представляет собой энергию свободного электрона. Первая поправка к энергии $\varepsilon_k^{(1)}$:

$$\begin{aligned}\varepsilon_k^{(1)} &= \langle \Psi_k^0 | V | \Psi_k^0 \rangle = \frac{1}{\Omega} \int e^{-ikr} \sum_G V_G e^{iGr} e^{ikr} d^3r = \\ &= \frac{1}{\Omega} \sum_G V_G \int e^{iGr} d^3r = \frac{1}{\Omega} \sum_G V_G \Omega \delta_{G,0} = \sum_G V_G \delta_{G,0} = V_0 = \text{const.}\end{aligned}\quad (3.53)$$

т. е. в первом порядке теории возмущений слабый периодический потенциал не влияет на дисперсию $\varepsilon(\vec{k})$, а приводит лишь к сдвигу начала отсчета. Поправку к дисперсионной зависимости $\varepsilon(\vec{k})$ вносят только члены второго порядка малости $\varepsilon_k^{(2)}$. Рассмотрим ее подробнее.

Вторая поправка к энергии $\varepsilon_k^{(2)}$:

$$\varepsilon_k^{(2)} = \sum_{k' \neq k} \frac{|\langle \Psi_{k'}^0 | V | \Psi_k^0 \rangle|^2}{\varepsilon_{k'}^0 - \varepsilon_k^0}.\quad (3.54)$$

Здесь

$$\begin{aligned}\langle \Psi_{k'}^0 | V | \Psi_k^0 \rangle &= \frac{1}{\Omega} \int e^{-ik'r} \sum_G V_G e^{iGr} e^{ikr} d^3r = \\ &= \frac{1}{\Omega} \sum_G V_G \int e^{ir(G+k-k')} d^3r = \sum_G V_G \delta(\vec{G} + \vec{k} - \vec{k}').\end{aligned}\quad (3.55)$$

Аналогично:

$$\begin{aligned}\langle \Psi_{k'}^0 | V | \Psi_k^0 \rangle^* &= \frac{1}{\Omega} \int e^{-ik'r} \sum_{G'} V_{G'} e^{-iG'r} e^{-ikr} d^3r = \\ &= \frac{1}{\Omega} \sum_{G'} V_{G'} \int e^{-ir(G+k-k')} d^3r = \sum_{G'} V_{G'} \delta(\vec{k}' - \vec{k} - \vec{G}').\end{aligned}\quad (3.56)$$

Поэтому, подставляя (3.55) и (3.56) в (3.54), получим, что

$$\varepsilon_k^{(2)} = \sum_{G, G'} \frac{V_G V_{G'} \delta(\vec{G} + \vec{k} - \vec{k}') \delta(\vec{k}' - \vec{k} - \vec{G}')}{\varepsilon_{k'}^0 - \varepsilon_k^0}.\quad (3.57)$$

Так как

$$\delta(\vec{G} + \vec{k} - \vec{k}') \Rightarrow \vec{G} = \vec{k}' - \vec{k},$$

$$\delta(\vec{k}' - \vec{k} - \vec{G}') \Rightarrow \vec{G}' = \vec{k}' - \vec{k}.$$

то $\vec{G}' = \vec{G}$ и вторая поправка имеет следующий вид:

$$\varepsilon_k^{(2)} = \sum_G \frac{|V_G|^2}{\varepsilon_{k-G}^0 - \varepsilon_k^0}. \quad (3.58)$$

Таким образом, дисперсионная зависимость энергии блоховского электрона (3.52) в слабом кристаллическом потенциале представляется как

$$\varepsilon_k = \varepsilon_k^0 + \sum_G \frac{|V_G|^2}{\varepsilon_k^0 - \varepsilon_{k-G}^0}. \quad (3.59)$$

В слабом кристаллическом потенциале ($|V_G|^2 \ll \varepsilon_k^0 - \varepsilon_{k-G}^0$) и поправки к дисперсии энергии малы, поэтому дисперсия электронов мало отличается от дисперсии свободных электронов в моделях Друде и Зоммерфельда (рис. 3.13). Однако если $\varepsilon_k^0 \approx \varepsilon_{k-G}^0$, то обычная теория возмущений неприменима. В этом случае следует использовать теорию возмущений при наличии вырождения. Так как $\varepsilon_k^0 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$, а $\varepsilon_{k-G}^0 = \frac{\hbar^2 (\vec{k} - \vec{G})^2}{2m}$, то равенство $\varepsilon_k^0 \approx \varepsilon_{k-G}^0$ означает, что $\vec{k}^2 \approx (\vec{k} - \vec{G})^2$ или $|\vec{k}| \approx |\vec{k} - \vec{G}|$. Волновые вектора, отвечающие этому условию, лежат вблизи границ 1-ой зоны Бриллюэна.

Рассмотрим случай вырождения энергии более подробно для одномерной цепочки с периодом a . Тогда вектор обратной решетки $\vec{G} = 2\pi/a$, а волновой вектор $\vec{k} = \pi/a$ соответствует границе зоны Бриллюэна. Тогда

$$\vec{k} - \vec{G} = \frac{\pi}{a} - \frac{2\pi}{a} = -\frac{\pi}{a}$$

и, следовательно,

$$|\vec{k}| = |\vec{k} - \vec{G}|, \text{ а } \varepsilon_k^0 = \varepsilon_{k-G}^0 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m a^2}.$$

Условие $|\vec{k}| \approx |\vec{k} - \vec{G}|$ это – не что иное, как хорошо известное условие Вульфа – Брэгга существования дифракционных максимумов. Таким образом, оказывается, что на границе первой зоны Бриллюэна электроны испы-

тывают дифракцию на кристаллической решетке: электронные волны отражаются от брэгговских плоскостей (рис. 3.14). Эти две волны: падающая ($\Psi_k \approx e^{ikr}$) и отраженная ($\Psi_{k-G} \approx e^{i(k-G)r}$) должны рассматриваться в исходной невозмущенной волновой функции на равных правах, т. е. в нулевую волновую функцию нужно включить волновые функции всех вырожденных состояний:

$$\Psi_k^0 \approx C_k e^{ikr} + C_{k-G} e^{i(k-G)r}. \quad (3.60)$$

Если для невырожденных состояний (вблизи центра зоны) в основном уравнении зонной теории (3.47) существенен только один коэффициент C_k , то для случая вырожденных состояний (на границах зоны Бриллюэна) не малы два (или более) коэффициентов C_k и C_{k-g} .

Для определения нулевой поправки к энергии теперь надо решить систему уравнений, содержащую коэффициенты, входящие в нулевую волновую функцию:

$$(\varepsilon_{k-G}^0 - \varepsilon_{n,k})C_{k-G} + \sum_{G' \neq G} V_{G'-G} C_{k-G'} = 0. \quad (3.61)$$

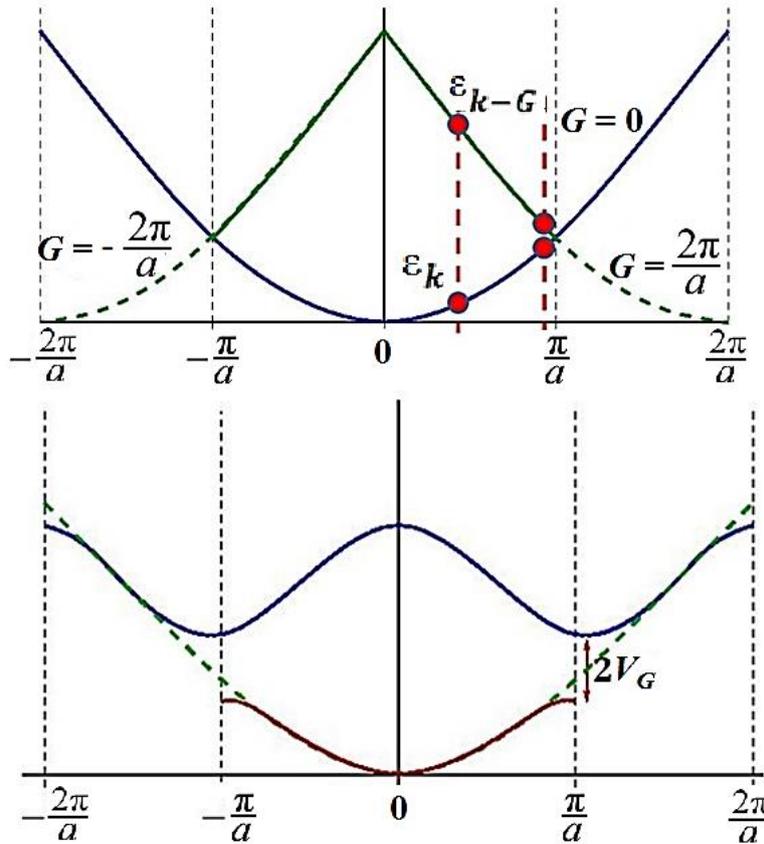


Рис. 3.13. Влияние слабого кристаллического потенциала на дисперсию электронов (одномерный случай)

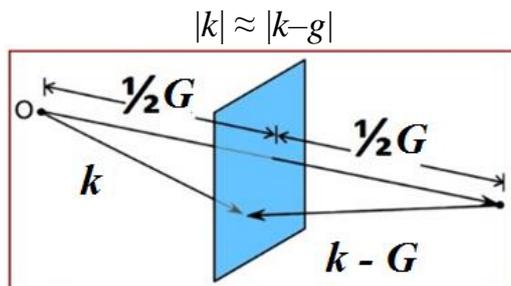


Рис. 3.14. Брэгговская плоскость

В рассматриваемом одномерном случае на границе первой зоны Бриллюэна вырождены состояния с волновыми векторами $\vec{G} = 0, 2\pi/a$. Запишем основное уравнение зонной теории (3.61) для случая двукратного вырождения энергии:

1. При $\vec{G} = 0, \vec{G}' = 2\pi/a = g$

$$(\varepsilon_k^0 - \varepsilon_{n,k}) C_k + V_g C_{k-g} = 0. \quad (3.62)$$

2. При $\vec{G} = 2\pi/a = g, G' = 0$

$$(\varepsilon_{k-g}^0 - \varepsilon_{n,k}) C_{k-g} + V_g C_k = 0. \quad (3.63)$$

Имеем систему уравнений на коэффициенты C_k :

$$\begin{cases} (\varepsilon_k^0 - \varepsilon_k) C_k + V_g C_{k-g} = 0 \\ V_g C_k + (\varepsilon_{k-g}^0 - \varepsilon_k) C_{k-g} = 0 \end{cases} \quad (3.64)$$

Система имеет решение, если ее определитель равен нулю:

$$\begin{vmatrix} (\varepsilon_k^0 - \varepsilon_k) & V_g \\ V_g & (\varepsilon_{k-g}^0 - \varepsilon_k) \end{vmatrix} = 0.$$

Раскрывая определитель, получаем квадратное уравнение:

$$\varepsilon_k^2 - (\varepsilon_k^0 + \varepsilon_{k-g}^0) \varepsilon_k + \varepsilon_k^0 \varepsilon_{k-g}^0 - V_g^2 = 0. \quad (3.65)$$

Корни этого уравнения:

$$\varepsilon_{1,2} = \frac{1}{2}(\varepsilon_k^0 + \varepsilon_{k-g}^0) \pm \frac{1}{2} \sqrt{(\varepsilon_k^0 + \varepsilon_{k-g}^0)^2 - 4\varepsilon_k^0 \varepsilon_{k-g}^0 + 4V_g^2}$$

или

$$\varepsilon_{1,2} = \frac{1}{2}(\varepsilon_k^0 + \varepsilon_{k-g}^0) \pm \frac{1}{2} \sqrt{(\varepsilon_k^0 - \varepsilon_{k-g}^0)^2 - 4\varepsilon_k^0 \varepsilon_{k-g}^0 + 4V_g^2}. \quad (3.66)$$

Таким образом, вырожденный уровень под действием слабого периодического потенциала расщепится на два уровня, т. е. периодический потенциал снимает вырождение по энергии на границе зоны Бриллюэна. Индексы 1 и 2 являются индексами двух энергетических зон. По мере приближения к границе зоны Бриллюэна один уровень понижается, а другой повышается. В случае точного равенства $\varepsilon_k^0 = \varepsilon_{k-g}^0$ (когда волновой вектор \vec{k} лежит точно на границе зоны Бриллюэна):

$$\varepsilon_{1,2} = \varepsilon_k^0 \pm V_g. \quad (3.67)$$

Это означает, что на границе зоны Бриллюэна возникают две энергетические зоны $\varepsilon_{k,1}$ и $\varepsilon_{k,2}$:

$$\begin{cases} \varepsilon_{k,1} = \varepsilon_k^0 - V_g \\ \varepsilon_{k,2} = \varepsilon_k^0 + V_g \end{cases}, \quad (3.68)$$

разделенные энергетической щелью (запрещенной зоной), равной

$$E_g = 2V_g.$$

На границе зоны Бриллюэна $\vec{k} = \frac{1}{2}\vec{g}$ и волновая функция (3.60) становится

$$\Psi_k(r) = C_k e^{\frac{i g r}{2}} + C_{k-g} e^{-\frac{i g r}{2}}.$$

Найдем C_k и C_{k-g} , например, из первого уравнения (3.64):

$$\frac{C_k}{C_{k-g}} = \frac{V_g}{\varepsilon_k - \varepsilon_k^0}. \quad (3.69)$$

На границе зоны Бриллюэна: $\varepsilon_k = \varepsilon_k^0 \pm V_g$, поэтому $C_k = \pm C_{k-g}$ и из условия нормировки $C_k = \pm C_{k-g} = \frac{1}{\sqrt{2}}$. Тогда на границе зоны Бриллюэна имеем две волновые функции:

$$\begin{aligned} \Psi_1^+(\vec{r}) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(e^{\frac{i g r}{2}} + e^{-\frac{i g r}{2}} \right) \approx \cos \left(\frac{1}{2} g r \right); \\ \Psi_2^-(\vec{r}) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(e^{\frac{i g r}{2}} - e^{-\frac{i g r}{2}} \right) \approx \sin \left(\frac{1}{2} g r \right). \end{aligned} \quad (3.70)$$

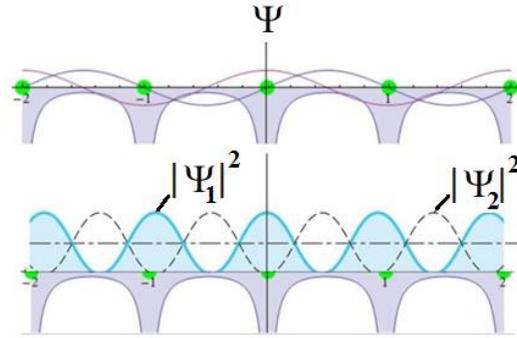


Рис. 3.15. Схематичное распределение электронной плотности для двух состояний $\Psi_1^+(\vec{r})$ и $\Psi_2^-(\vec{r})$

Схематичное распределение электронной плотности для двух состояний $\Psi_1^+(\vec{r})$ и $\Psi_2^-(\vec{r})$ показано на рис. 3.15. Для низшей первой энергетической зоны максимум электронной плотности находится возле атомов, что соответствует связанному состоянию и ведет к понижению энергии. Во второй энергетической зоне максимум электронной плотности находится между атомами, что соответствует антисвязывающему состоянию и приводит к повышению энергии.

При $\varepsilon_k^0 = \varepsilon_{k-G}^0$ (то есть когда \vec{k} лежит на границе зоны Бриллюэна) градиент энергии

$$\begin{aligned} \frac{d\varepsilon}{dk} &= \frac{d}{dk} \left(\frac{\varepsilon_k^0 + \varepsilon_{k-G}^0}{2} \right) = \frac{\hbar^2}{4m} \frac{d}{d\vec{k}} (k^2 + (\vec{k} - \vec{G})^2) = \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} + \vec{k} - \vec{G}) = \frac{\hbar^2}{m} \left(\vec{k} - \frac{1}{2} \vec{G} \right). \end{aligned} \quad (3.71)$$

На границе зоны Бриллюэна $\vec{k} = \frac{1}{2} \vec{G}$ и $\frac{d\varepsilon}{dk} = 0$, т. е. дисперсионная кривая $\varepsilon(\vec{k})$ подходит к границе зоны Бриллюэна по нормали.

Для реальных трехмерных кристаллов энергетические зоны даже в приближении свободных электронов сложны. В трехмерном случае вырождение на границе зоны Бриллюэна может быть не двукратным, а трех- и более кратным. Вид зонной структуры определяется, как типом кристаллической структуры, так и сортом атомов, образующих кристалл. Расчет зонной структуры делается обычно для точек и направлений высокой симметрии в первой зоне Бриллюэна. Например, на рис. 3.16 показана первая зона Бриллюэна для ГЦК решетки. Принято обозначать высокосимметричные точки латинскими буквами, а направления – греческими. Энергия в высокосимметричных точках и вдоль направлений может быть сильно вырождена.

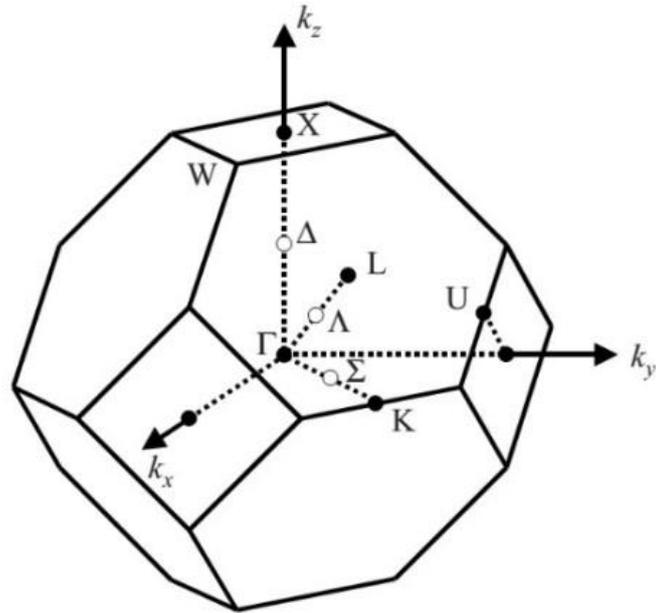


Рис. 3.16. Первая зона Бриллюэна для ГЦК решетки

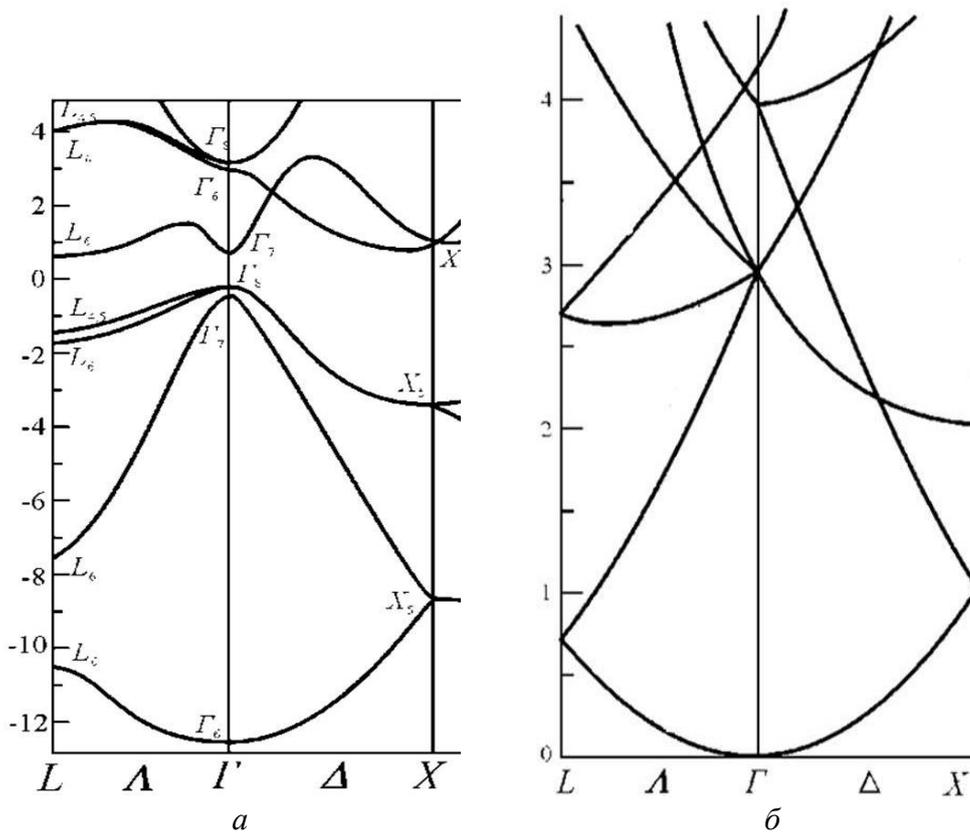


Рис. 3.17. Зонная структура Ge в ГЦК решетке (а); зонная структура ГЦК решетки в модели «пустой решетки» (б)

Для описания общего вида зонной структуры часто бывает полезно получить зонную структуру в модели «пустой решетки», для которой

$V = 0$, но сохраняется трансляционная симметрия. Например, на рис. 3.17, *a* приведена зонная структура Ge в ГЦК решетке, а на рис. 3.17, *б* – зонная структура ГЦК решетки, полученная в модели «пустой решетки». Даже в этом случае получается не простая зонная структура, которая незначительно меняется при учете слабого кристаллического потенциала. Видно сильное вырождение энергии в центре и на границах первой зоны Бриллюэна, которое снимается периодическим потенциалом.

3.5. Поверхность Ферми

Как показано в теории металлов Зоммерфельда, большинство свойств металлов определяется состояниями электронов вблизи поверхности Ферми. Поверхность Ферми – это изоэнергетическая поверхность с $\varepsilon = \varepsilon_f$ в \vec{k} -пространстве, которая отделяет заполненные состояния от пустых. Представим себе пустой кристалл, который постепенно заполняется электронами. Они будут заполнять одну изоэнергетическую поверхность за другой, пока не будут использованы все электроны. Последняя заполненная поверхность имеет энергию Ферми. В обратном пространстве возникают области, внутри которых все уровни заняты и поверхность Ферми будет служить границей между занятыми и пустыми состояниями в обратном \vec{k} -пространстве.

Поверхность Ферми можно определить только в металле. В неметаллах (диэлектриках и невырожденных полупроводниках) поверхности Ферми не существует. Топология поверхности Ферми определяет все физические свойства металлов: проводимость, теплопроводность, теплоемкость, магнетосопротивление, постоянную Холла. Все эти свойства определяются плотностью состояний электронов на поверхности Ферми, а также скоростью и массой электронов вблизи нее, которые в свою очередь зависят от формы поверхности Ферми, так как являются производными от энергии. В случае свободных электронов поверхность Ферми – это сфера с радиусом $k_f = \sqrt[3]{3\pi^2 n}$, где n – концентрация электронов. В реальных металлах форма поверхности Ферми зависит от силы периодического потенциала решетки: чем сильнее потенциал, тем больше искажена сфера. В кристалле поверхность Ферми сильно отличается от сферы и может быть очень сложной. Но, отталкиваясь от сферической поверхности Ферми свободных электронов, можно (в ряде случаев) попробовать получить ее для реальных веществ.

Концентрация свободных электронов

$$n = \frac{N}{V} = \frac{N_{э.я} z}{N_{э.я} \Omega_0} = \frac{z}{\Omega_0},$$

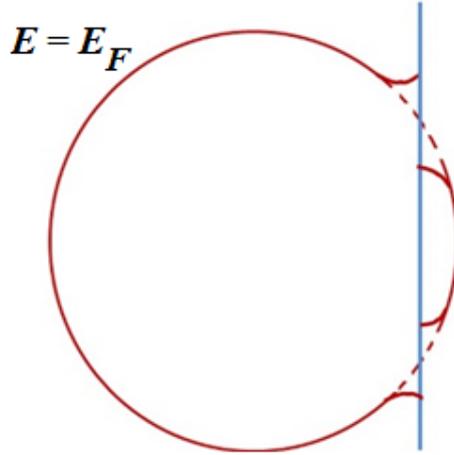


Рис. 3.18. Сфера Ферми. Синяя линия – брэгговская плоскость (граница зоны Бриллюэна)

где z – число валентных электронов в элементарной ячейке, Ω_0 – объем элементарной ячейки; $N_{э.я}$ – число элементарных ячеек. Тогда радиус сферы Ферми

$$k_f = \sqrt[3]{3\pi^2 \frac{z}{\Omega_0}},$$

т. е. радиус сферы Ферми определяется числом валентных электронов и объемом элементарной ячейки (а не размером всего кристалла).

В приближении слабой связи на границе зоны Бриллюэна энергия $\varepsilon(\vec{k})$ терпит разрыв. То же самое произойдет и с поверхностью Ферми: каждый раз, когда сфера Ферми пересекает границу зоны Бриллюэна, она деформируется (терпит разрыв) (рис. 3.18). Пересечение границы зоны Бриллюэна происходит перпендикулярно поверхности Ферми (так как $\frac{d\varepsilon}{dk} = 0$). Еще

больше поверхность Ферми искажается вблизи нескольких границ. С учетом всех искажений, можно получить представление о поверхности Ферми.

Так как трехмерный случай очень сложен, рассмотрим, как изменяется поверхность Ферми при наличии периодического потенциала на примере квадратной решетки с параметром элементарной ячейки a . В двухмерном случае сфера Ферми переходит в окружность. Рассчитаем радиус такой двумерной поверхности Ферми свободных электронов. Площадь окружности Ферми $S_f = \pi k_f^2$. На одно \vec{k} – состояние приходится площадь

$$S_0 = \frac{2\pi}{L} \cdot \frac{2\pi}{L} = \frac{4\pi^2}{S},$$

где L – размер кристалла.

Число электронов внутри окружности Ферми

$$N = 2 \frac{S_f}{S_0} = 2 \frac{\pi k_f^2}{4\pi^2} S = k_f^2 \frac{S}{2\pi}$$

(множитель 2 учитывает спин электрона). Отсюда радиус окружности Ферми: $k_f = \sqrt{2\pi n}$. Концентрация электронов

$$n = \frac{N}{S} = \frac{N_{\text{э.я}} z}{N_{\text{э.я}} a^2} = \frac{z}{a^2}.$$

Тогда радиус окружности Ферми:

$$k_f = \sqrt{2\pi \frac{z}{a^2}} = \frac{\pi}{a} \sqrt{2 \frac{z}{\pi}} \approx 0,8 \frac{\pi}{a} \sqrt{z}. \quad (3.72)$$

Для квадратной решетки кратчайшее расстояние от центра первой зоны Бриллюэна до ее границы $d_{\min} = \pi/a$. (рис. 3.19). Если наш воображаемый двумерный металл имеет один валентный электрон ($z = 1$), то $k_f = 0,8 \frac{\pi}{a} < d_{\min}$, т. е. окружность Ферми целиком лежит внутри первой зоны Бриллюэна (красная окружность на рис. 3.19, а). Искажения при этом минимальны (рис. 3.19, б), поверхность Ферми деформируется в точках, где она ближе всего подходит к границе зоны Бриллюэна.

Пусть теперь $z = 2$, тогда $k_f = 0,8 \sqrt{2} \frac{\pi}{a} = 1,13 \frac{\pi}{a} > d_{\min}$. В этом случае окружность Ферми пересекает границу первой зоны Бриллюэна и электроны начинают заполнять вторую зону Бриллюэна (зеленая окружность на рис. 3.19, а). В каждой точке пересечения окружности Ферми с границами зоны Бриллюэна, поверхность Ферми разрывается и деформируется (см. рис. 3.19, б). При этом в первой зоне Бриллюэна образуются, так называемые, дырочные «карманы» (пустые области), а во второй зоне Бриллюэна образуются электронные «карманы» (заполненные области). Если $z = 3$, то $k_f = 1,4 \frac{\pi}{a}$, то начинает заполняться третья зона Бриллюэна и поверхность Ферми деформируется еще больше. При каждом пересечении границы зоны Бриллюэна поверхность Ферми терпит разрыв.

В трехмерном случае самая простая поверхность Ферми у одновалентных щелочных металлов типа Na. Электронная конфигурация натрия имеет вид $[1s^2 2s^2 2p^6] 3s^1$, т. е. число валентных электронов $z = 1$. Натрий имеет ГЦК решетку, объем элементарной ячейки $\Omega_0 = a^3/2$.

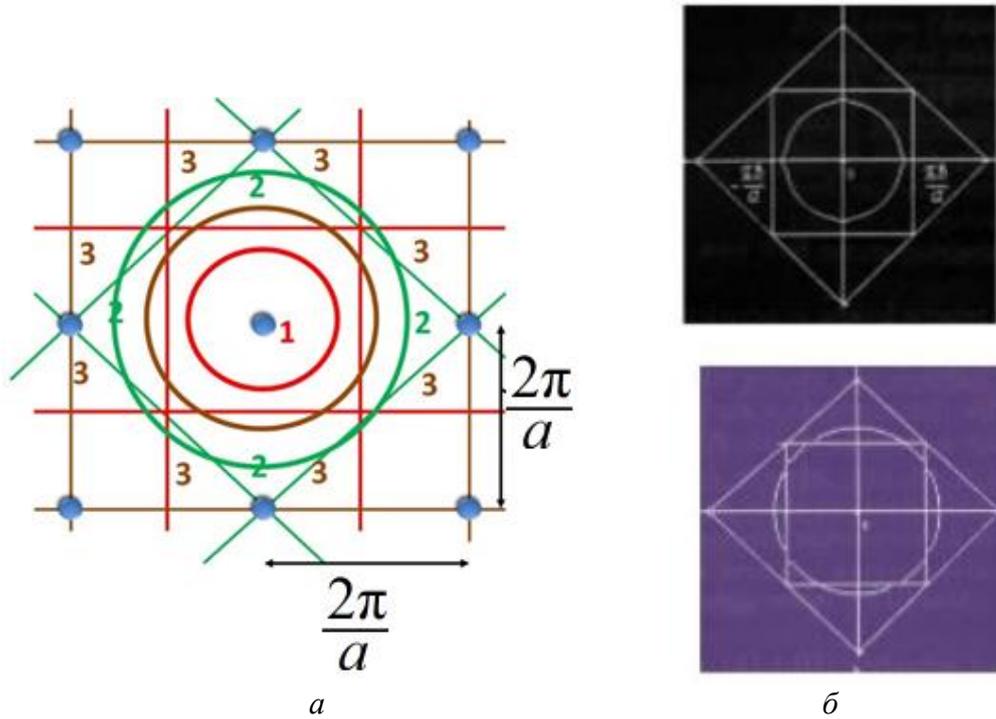


Рис. 3.19. Обратная решетка (а) (красным цветом показана первая зона Бриллюэна, зеленым – вторая, коричневым – третья, окружности – окружности Ферми различного радиуса); искажения поверхности Ферми (б) при наличии периодического потенциала решетки в случае одного валентного электрона (вверху) и двух валентных электронов (внизу)

Первая зона Бриллюэна ОЦК решетки показана на рис. 3.20. Радиус сферы Ферми при этом

$$k_f = \sqrt[3]{3\pi^2 \frac{z}{\Omega_0}} = \sqrt[3]{\frac{6\pi^2}{a^3}} = 1,24 \frac{\pi}{a} = 0,62 \frac{2\pi}{a}.$$

Кратчайшее расстояние от центра зоны Бриллюэна (точка Γ) до границы зоны – это расстояние до точки N $d_{\min} = 0,71 N \frac{2\pi}{a}$, т. е. сфера Ферми целиком лежит внутри первой зоны Бриллюэна (рис. 3.20). Поэтому поверхность Ферми для натрия почти не отличается от сферы, которая имеет место для свободных электронов. Именно поэтому свойства простых щелочных металлов хорошо описываются в рамках теории Зоммерфельда.

Если $z > 1$, то электроны начинают занимать следующие зоны Бриллюэна и поверхность Ферми может становиться более сложной. Алюминий имеет ГЦК ячейку и число валентных электронов $z = 3$, но поверхность Ферми алюминия мало отличается от сферы (рис. 3.21, а). Сфера Ферми целиком занимает первую зону Бриллюэна, часть второй и третьей зоны

и очень немного заходит в четвертую зону. При приведении к первой зоне от четвертой получаются небольшие электронные карманы в угловых точках (как в двумерном примере). Если учесть влияние потенциала, то эти карманы исчезают, а поверхность в третьей зоне превращается в совокупность колец.

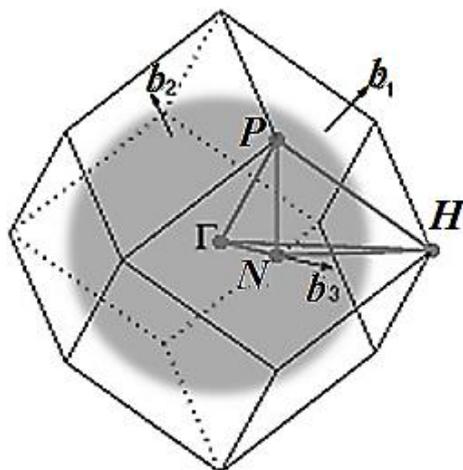


Рис. 3.20. Первая зона Бриллюэна ОЦК решетки (серым цветом показана поверхность Ферми для одновалентного металла)

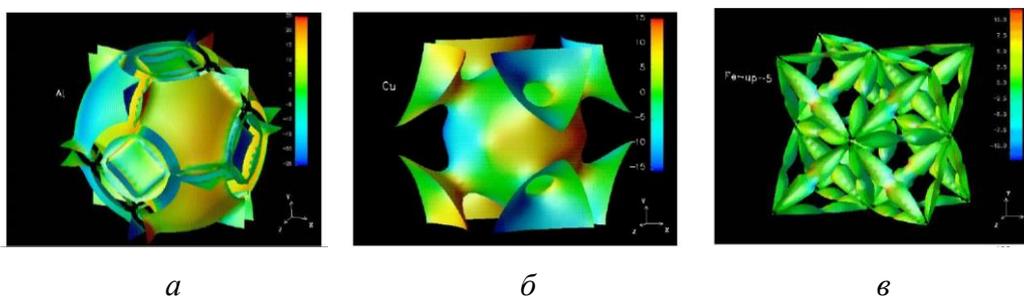


Рис. 3.21. Поверхность Ферми для (а) алюминия; (б) меди; (в) железа

На рис. 3.21, б показана поверхность Ферми для меди в ГЦК-ячейке. Электронная конфигурация меди имеет вид $[1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6] 3d^{10} 4s^1$, то есть число валентных электронов $z = 11$. Однако, d-электроны лежат достаточно глубоко под поверхностью Ферми и форма поверхности Ферми определяется распределением s-электронов. Она также мало отличается от сферы. В направлениях $[111]$ ближе всего подходит к границе зоны Бриллюэна, в этих местах сфера выпячивается, и образуются «шейки».

В переходных металлах (Fe, Co, Ni) валентными электронами являются сильно локализованные d-электроны. Поверхность Ферми для них несколько не напоминает искаженную сферу Ферми (рис. 3.21, в).

3.6. Приближение сильной связи

В другом подходе к определению зонной структуры предлагается начать не с предела свободных электронов, а с предела изолированных атомов. Такой подход получил название – приближение сильной связи или Tight-Binding Approximation. В этом подходе зонная структура возникает из сильно локализованных атомных орбиталей. Это приближение дает хорошие результаты для изоляторов и полупроводников, сильно коррелированных электронных систем с d -электронами. Однако этот подход, в общем, неприменим к металлам с высоко мобильными электронами, таким как щелочные и щелочноземельные металлы.

В рамках приближения сильной связи предполагается.

1. Перекрытие атомных потенциалов мало. Тогда периодический потенциал решетки можно представить как сумму атомных потенциалов на каждом узле, добавив малую поправку ΔV на их слабое перекрытие (рис. 3.22):

$$V_{\text{реш}}(\vec{r}) = \sum_{R_j} [V_{\text{ат}}(\vec{r} - \vec{R}_j) + \Delta V(\vec{r} - \vec{R}_j)], \quad (3.73)$$

где $\Delta V(\vec{r} - \vec{R}_j)$ – периодический потенциал с периодом решетки; \vec{R}_j – вектор трансляции решетки.

2. Волновые функции электронов от разных атомов за счет слабого перекрытия мало отличаются от атомных волновых функций, которые являются собственными функциями атомного гамильтониана:

$$H_{\text{ат}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{ат}}(\vec{r}). \quad (3.74)$$

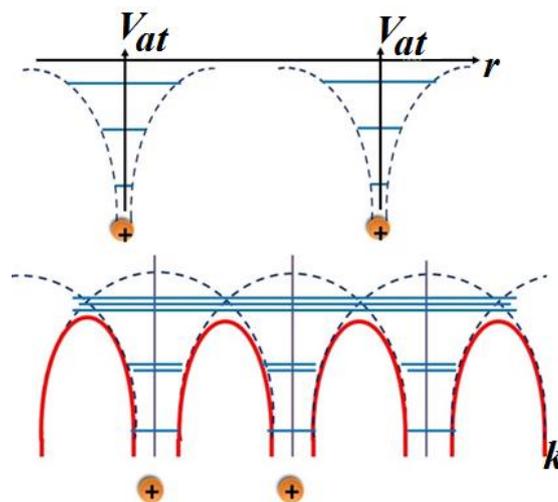


Рис. 3.22. Перекрытие атомных потенциалов в модели сильной связи

Обозначим атомные волновые функции $\varphi_\mu(\vec{r})$, и энергию соответствующего состояния $E_\mu^{\text{ат}}$ ($\mu = s, p, d, f$ – орбитали): $H_{\text{ат}} \varphi_\mu(\vec{r}) = E_\mu^{\text{ат}} \varphi_\mu(\vec{r})$.

Из-за трансляционной симметрии такой гамильтониан можно записать для каждого узла решетки \vec{R}_j , и поэтому полный набор базисных функций будет содержать атомные орбитали $\{\varphi_\mu(\vec{r} - \vec{R}_j)\}$, локализованные на каждом узле \vec{R}_j . В качестве дальнейшего шага следовало бы разложить искомую волновую функцию электрона в кристалле по этим базисным функциям: $\Psi(\vec{r}) = \sum_{j\mu} C_{j\mu} \varphi_\mu(\vec{r} - \vec{R}_j)$, но в таком виде волновая функция

$\Psi(\vec{r})$ не удовлетворяет теореме Блоха. Удобнее использовать фурье-трансформанты $\varphi_{\mu k}(\vec{r})$, т. е. коэффициенты разложения атомной волновой функции в ряд Фурье:

$$\begin{aligned} \varphi_\mu(\vec{r}) &= \sum_k \varphi_{\mu k}(\vec{r}) e^{-ikR_j} . \\ \varphi_{\mu k}(\vec{r}) &= \sum_j e^{ikR_j} \varphi_\mu(\vec{r} - \vec{R}_j) . \end{aligned} \quad (3.75)$$

Легко показать, что эти фурье-трансформанты уже удовлетворяют теореме Блоха:

$$\begin{aligned} \varphi_{\mu k}(\vec{r} + \vec{R}) &= \sum_j e^{ikR_j} \varphi_\mu(\vec{r} + \vec{R} - \vec{R}_j) = \sum_l e^{ik(R_l + R)} \varphi_\mu(\vec{r} - \vec{R}_l) = \\ &= e^{ikR} \sum_l e^{ikR_l} \varphi_\mu(\vec{r} - \vec{R}_l) = e^{ikR} \varphi_{\mu k}(\vec{r}) . \end{aligned} \quad (3.76)$$

Таким образом, фурье-трансформанты $\{\varphi_{\mu k}(\vec{r})\}$ атомных орбиталей можно использовать как базисный набор функций.

Решение уравнение Шредингера для электрона в кристалле ищется в виде разложения волновой функции кристалла по этому базису:

$$\Psi_k(\vec{r}) = \sum_\mu C_\mu \varphi_{\mu k}(\vec{r}) = \sum_{\mu j} C_\mu e^{ikR_j} \varphi_\mu(\vec{r} - \vec{R}_j) . \quad (3.77)$$

Искомая волновая функция (3.77) представляет собой линейную комбинацию атомных орбиталей. Отсюда еще одно название этого метода – ЛКАО.

Запишем теперь уравнение Шредингера для электрона в периодическом потенциале кристаллической решетки:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{реш}}(\vec{r}) \right] \Psi_k(\vec{r}) = E_k \Psi_k(\vec{r}) . \quad (3.78)$$

Подставив в (3.78) выражения (3.73) и (3.77), получим

$$\begin{aligned} \sum_{\mu,j} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_j^2 + V_{\text{ат}}(\vec{r} - \vec{R}_j) + \Delta V(\vec{r} - \vec{R}_j) \right] C_\mu e^{ikR_j} \varphi_\mu(\vec{r} - \vec{R}_j) = \\ = E_k \sum_{\mu,j} C_\mu e^{ikR_j} \varphi_\mu(\vec{r} - \vec{R}_j), \\ \sum_{\mu,j} C_\mu e^{ikR_j} [H_j^{\text{ат}} \varphi_\mu(\vec{r} - \vec{R}_j) + \Delta V(\vec{r} - \vec{R}_j) \varphi_\mu(\vec{r} - \vec{R}_j)] = E_k \sum_{\mu,j} C_\mu e^{ikR_j} \varphi_\mu(\vec{r} - \vec{R}_j), \\ \sum_{\mu,j} C_\mu e^{ikR_j} [(E_\mu^{\text{ат}} - E_k) + \Delta V(\vec{r} - \vec{R}_j)] \varphi_\mu(\vec{r} - \vec{R}_j) = 0. \end{aligned} \quad (3.79)$$

Чтобы получить уравнение на коэффициенты C_μ , умножим уравнение (3.79) слева на комплексно-сопряженную атомную волновую функцию $\varphi_\lambda^*(\vec{r})$ и проинтегрируем по реальному пространству. В результате получим систему уравнений для определения C_μ :

$$\sum_{\mu} \left[(E_\mu^a - E_k) S_{\lambda\mu}(\vec{k}) + B_{\lambda\mu}(\vec{k}) \right] C_\mu = 0, \quad (3.80)$$

где

$$S_{\lambda\mu}(\vec{k}) = \sum_j e^{ikR_j} \int \varphi_\lambda^*(\vec{r}) \varphi_\mu(\vec{r} - \vec{R}_j) d^3r, \quad (3.81)$$

$$B_{\lambda\mu}(\vec{k}) = \sum_j e^{ikR_j} \int \varphi_\lambda^*(\vec{r}) \Delta V(\vec{r} - \vec{R}_j) \varphi_\mu(\vec{r} - \vec{R}_j) d^3r. \quad (3.82)$$

Если взять достаточное количество базисных функций $\varphi_{\mu k}$, то можно получить неплохое описание энергетического спектра кристалла. Данный метод хорошо воспроизводит основные состояния, узкие зоны сильносвязанных (сильнокоррелированных) d - и f -электронов, так как состояния электронов в узких зонах со слабым перекрытием волновых функций на разных узлах будут в основном определяться атомными состояниями. С другой стороны, построить из атомных орбиталей плоскую волну сложно, поэтому описанный выше метод ЛКАО плохо подходит для описания зон проводимости в металлах, где электроны почти свободны.

Введем два интеграла: $\alpha_{\lambda\mu}(\vec{R}) = \int \varphi_\lambda^*(\vec{r}) \varphi_\mu(\vec{r} - \vec{R}) d^3r$ – интеграл перекрытия и $\gamma_{\lambda\mu}(\vec{R}) = -\int \varphi_\lambda^*(\vec{r}) \Delta V(\vec{r} - \vec{R}) \varphi_\mu(\vec{r} - \vec{R}) d^3r$ – интеграл переноса (перескока). Интегралы перекрытия $\alpha(\vec{R})$ и переноса $\gamma(\vec{R})$ быстро спадают

с расстоянием, поэтому, как правило, в методе ЛКАО ограничиваются только ближайшими соседями R_{nn} . Тогда

$$\begin{aligned} S_{\lambda\mu}(\vec{k}) &= \alpha_{\lambda\mu}(0) + \sum_{R_{nn}} e^{ikR_{nn}} \alpha_{\lambda\mu}(R_{nn}); \\ B_{\lambda\mu}(\vec{k}) &= -\gamma_{\lambda\mu}(0) - \sum_{R_{nn}} e^{ikR_{nn}} \gamma_{\lambda\mu}(R_{nn}), \end{aligned} \quad (3.83)$$

где сумма идет только по ближайшим соседям. Так как атомные орбитали ортогональны, то $\alpha_{\lambda\mu}(0) = \delta_{\lambda\mu}$.

Для того, чтобы понять, как в методе ЛКАО образуются энергетические зоны, рассмотрим пример, оставив в базисном наборе только s -орбитали: $\lambda = \mu = s$. Учтем, что $\alpha_{ss}(0) = 1$ и обозначим

$$\gamma_{ss}(0) = \beta, \alpha_{ss}(R_{nn}) = \alpha(R_{nn}), \gamma_{ss}(R_{nn}) = \gamma(R_{nn}).$$

В этом случае уравнение (3.80) примет вид

$$\left[\left(E_s^a - E_k \right) \left(1 + \sum_{R_{nn}} e^{ikR_{nn}} \alpha(R_{nn}) \right) - \gamma(0) - \sum_{R_{nn}} e^{ikR_{nn}} \gamma(R_{nn}) \right] C_s = 0. \quad (3.84)$$

Отсюда дисперсия энергии электронов определяется как

$$E_k = E_s^a - \frac{\beta + \sum_{R_{nn}} e^{ikR_{nn}} \gamma(R_{nn})}{1 + \sum_{R_{nn}} e^{ikR_{nn}} \alpha(R_{nn})}. \quad (3.85)$$

Обычно интеграл перекрытия очень мал $\alpha(R_{nn}) \ll 1$ и им можно пренебречь: $E_k \approx E_s^a - \beta - \sum_{R_{nn}} e^{ikR_{nn}} \gamma(R_{nn})$. Поскольку все решетки Бравэ обла-

дают инверсионной симметрией, то $\gamma(-R_{nn}) = \gamma(R_{nn})$. Кроме того, расстояния до всех ближайших соседей одинаковы $\gamma(R_{nn}) = \gamma$. В результате для дисперсии энергии электронов получаем:

$$E_k = E_s^a - \beta - 2\gamma \sum_{R_{nn}} \cos(kR_{nn}). \quad (3.86)$$

Атомный уровень E_s^a размывается в зону (рис. 3.23). Ширина энергетической зоны W пропорциональна интегралу переноса:

$$W = \max(E_k) - \min(E_k) \sim \gamma. \quad (3.87)$$

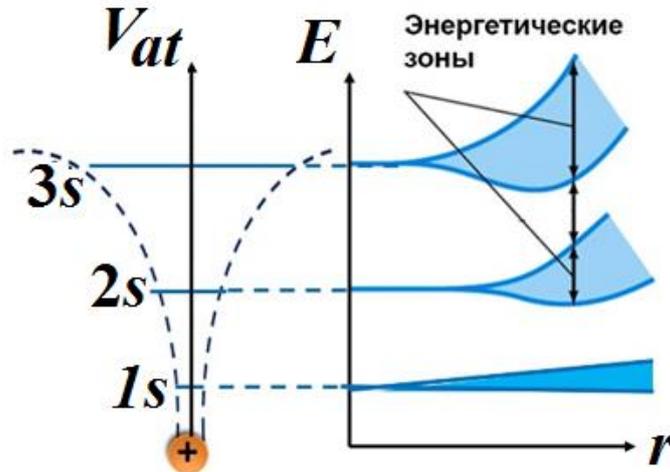


Рис. 3.23. Образование энергетических зон в приближении сильной связи (метод ЛКАО)

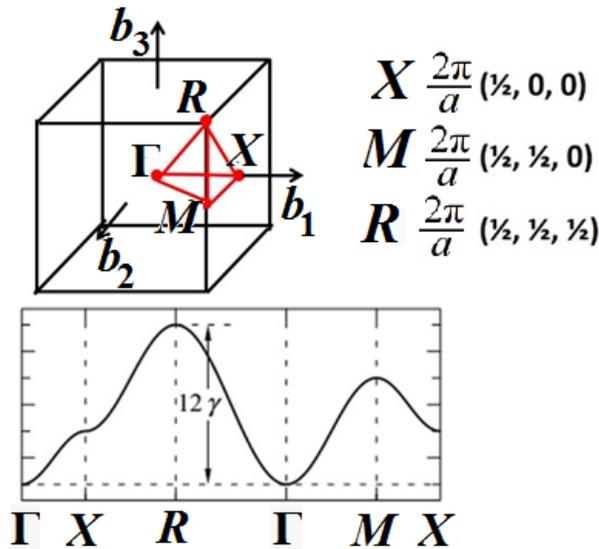


Рис. 3.24. Зона Бриллюэна для простой кубической решетки и s-зона, полученная для нее в приближении сильной связи

Так, например, в простой кубической решетке:

$$R_{mn} = a (\pm 1, 0, 0); a (0, \pm 1, 0); a (0, 0, \pm 1)$$

$$E_k = E_s^a - \beta - 2\gamma (\cos ak_x + \cos ak_y + \cos ak_z). \quad (3.88)$$

Тогда минимальная энергия: $\min (E_k) = E_s^a - \beta - 6\gamma$ будет соответствовать центру зоны Бриллюэна $k_x = k_y = k_z = 0$ (рис. 3.24), а максимальная энергия $\max (E_k) = E_s^a - \beta + 6\gamma$ точке R зоны Бриллюэна $k_x = k_y = k_z = \pi/a$. Следовательно, ширина зоны $W = 12\gamma$.

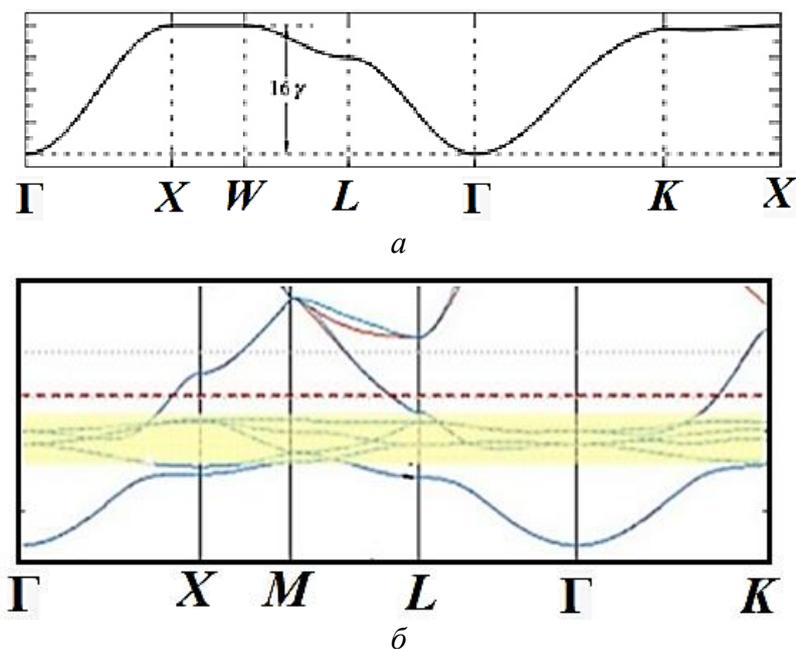


Рис. 3.25. Зонная структура s -зона (а) в ГЦК-решетке, рассчитанная методом ЛКАО; зонная структура меди (б) в ГЦК решетке, полученная более точными методами

На рис. 3.25, а показана рассчитанная методом ЛКАО s – зона в ГЦК решетке, а на рис 3.25, б зонная структура меди в ГЦК решетке, полученная более точными методами. s – зона на рис. 3.25, б – это низкоэнергетическая зона, показанная синим цветом. Как видно, метод ЛКАО достаточно хорошо воспроизводит структуру зоны.

Таким образом, приближения сильной и слабой связи представляют собой два возможных подхода к расчету зонной структуры твердых тел. Конечно, рассмотренные нами простые модели сильной связи и почти свободных электронов слишком грубые, чтобы дать удовлетворительные описания реальной зонной структуры.

Однако зонные структуры, полученные в этих двух подходах, качественно похожи (рис. 3.26):

1) имеют минимум энергии в центре и максимум энергии на границе зоны Бриллюэна;

2) периодичны в \vec{k} -пространстве;

3) вблизи энергетического минимума и максимума (дно и потолок зон) имеют близкое к параболическому поведение ($E \approx k^2$): в приближении слабой связи $E \approx \frac{\eta^2 k^2}{2m}$, в приближении сильной связи $E \approx \cos(ka) \approx 1 - \frac{k^2 a^2}{2}$. Конечно, сложные кристаллические структуры реальных твердых тел будут давать и более сложные зонные структуры, но качественно свойства энергетических зон видны уже в этих простых моделях.

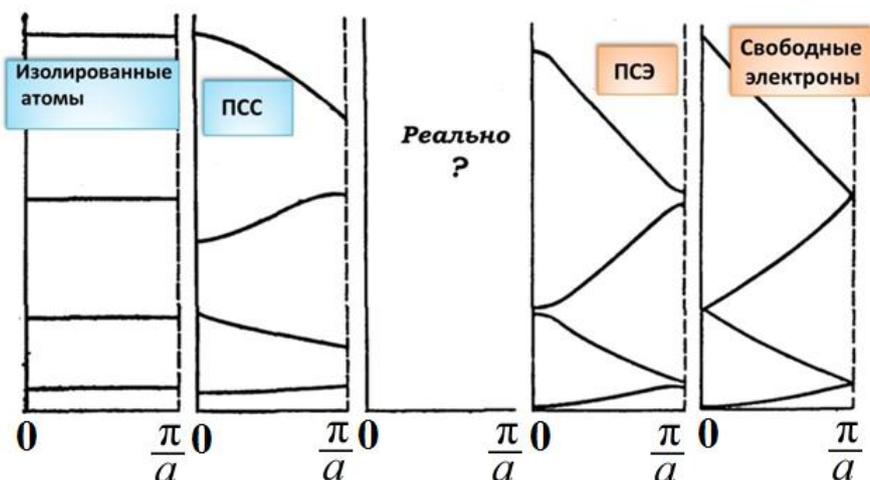


Рис. 3.26. Сравнение зонных структур, полученных в разных подходах

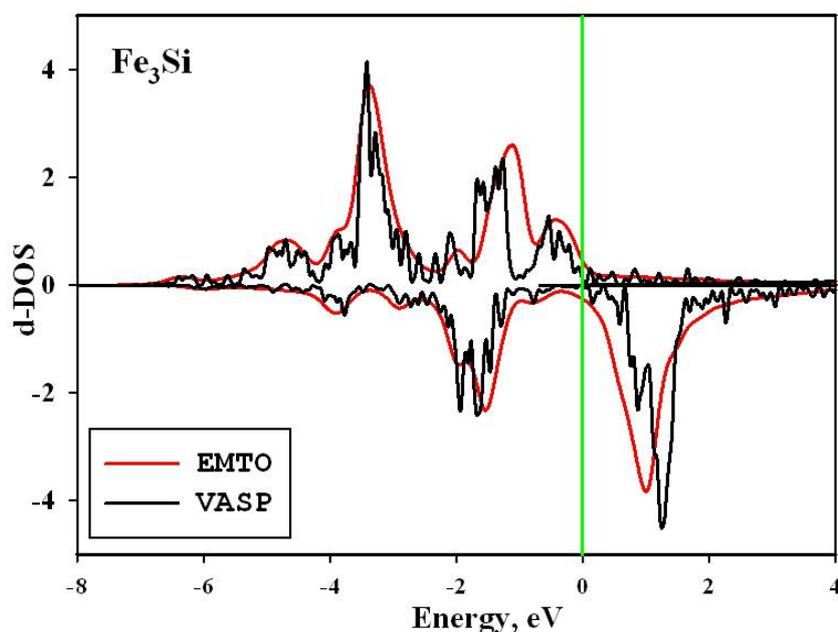


Рис. 3.27. Плотности состояний d -электронов в Fe_3Si , полученные при расчетах в VASP (черная линия) и EMTO (красная линия). За ноль взята энергия Ферми

Идеи, развитые в приближениях сильной и слабой связи, успешно применяются к расчету реальных зонных структур. Современные первопринципные пакеты, использующиеся для расчета зонных структур, можно разделить на два класса. В одном из них в качестве базисных функций используются плоские волны (как в приближении слабой связи), во втором — набор атомных орбиталей. Тем не менее результаты, получаемые при использовании разных наборов базисных функций во многом схожи. Так, например, на рис. 3.27 показана плотность состояний d -электронов (d -DOS) Fe_3Si , рассчитанная в двух первопринципных пакетах. В одном из них (VASP) в каче-

стве базисных функций берутся плоские волны, в другом (EMTO) – атомные орбитали. Как видно, основные особенности функции плотности состояний d -электронов в Fe_3Si воспроизводятся практически одинаково.

3.7. Зонная картина твердых тел

Вся совокупность энергетических зон – зонная структура – определяет энергетический спектр электронов в твердом теле, то есть дисперсию энергии $\varepsilon(\vec{k})$. Все электронные свойства (электронная теплоемкость, оптические свойства, проводимость и т. д.) твердых тел определяются, таким образом, его зонной структурой. Степень заполнения энергетических зон и их взаимное расположение определяет, будет ли данное твердое тело диэлектриком или металлом.

Вся информация о возможных состояниях электрона в твердом теле содержится в первой зоне Бриллюэна (элементарная ячейка в обратном пространстве). Каждая зона Бриллюэна содержит столько возможных значений \vec{k} , сколько элементарных ячеек содержит кристалл. Соответственно, в каждой энергетической зоне число возможных состояний k равно числу элементарных ячеек кристалла $N_{\text{эл.яч}}$. В каждом таком состоянии может находиться два электрона с противоположным спином, таким образом, в каждой энергетической зоне можно разместить $2N_{\text{эл.яч}}$ электронов. Атомные уровни расщепляются на столько подуровней, сколько атомов содержит кристалл. Рассмотрим схематически образование зон в металле на примере натрия и в полупроводнике на примере кремния.

Металлический Na ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$) кристаллизуется в ОЦК решетке и имеет 1 атом на элементарную ячейку. По мере сближения атомов Na атомные уровни размываются в энергетическую зону (рис. 3.28). Внутренние электроны $1s^2 2s^2 2p^6$ сильно связаны с ядром, слабо взаимодействуют с соседними атомами и образуют узкие зоны. Так как эти атомные уровни заполнены, то зоны, образующиеся из них, тоже целиком заполнены. В s -зоне существуют $2N$ состояний на которые приходится $2N$ электронов, в p -зоне – $6N$ состояний на $6N$ электронов. Уровень $3s^1$ содержит 1 электрон, то есть, он заполнен наполовину. Энергетическая зона, образующаяся из уровня $3s^1$, так же будет заполнена наполовину: N электронов на $2N$ состояний. Более того, при равновесном расстоянии $3s$ -зона перекрывается с пустой $3p$ -зоной, т. е. образуется частично заполненная зона.

Элементы 4-ой группы, такие как кремний и германий, являются типичными полупроводниками. У кремния основное состояние $3s^2 p^2$ и первое возбужденное $3sp^3$ имеют близкие энергии. При сближении сначала образуются гибридные sp^3 -состояния и sp -зона (рис. 3.29). Эта зона содержит $8N$ состояний и $4N$ электронов, которые занимают наинизшие энергии.

При дальнейшем сближении эта зона разделяется на две, каждая из которых содержит $4N$ состояний. Зона, более низкая по энергии, оказывается полностью занятой $4N$ электронами, а следующая, более высокая по энергии, зона – пустой. Эти две зоны разделены энергетической щелью.

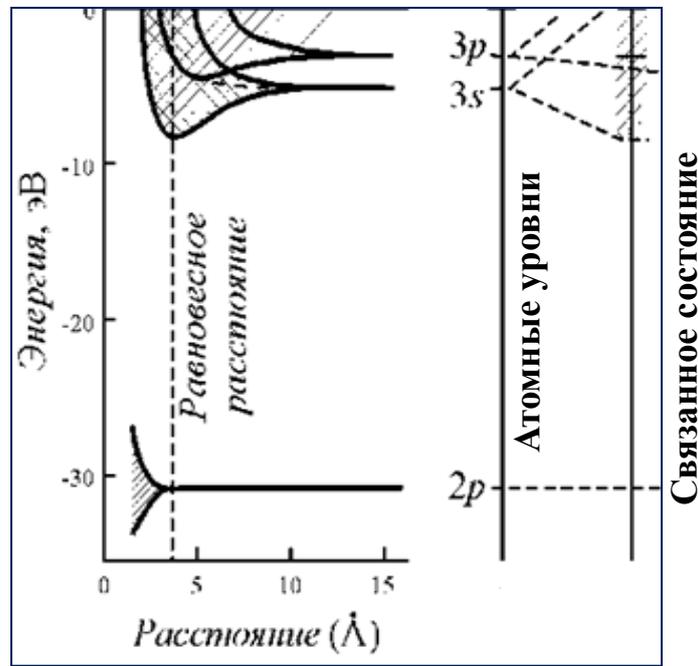


Рис. 3.28. Образование зон в металлическом Na

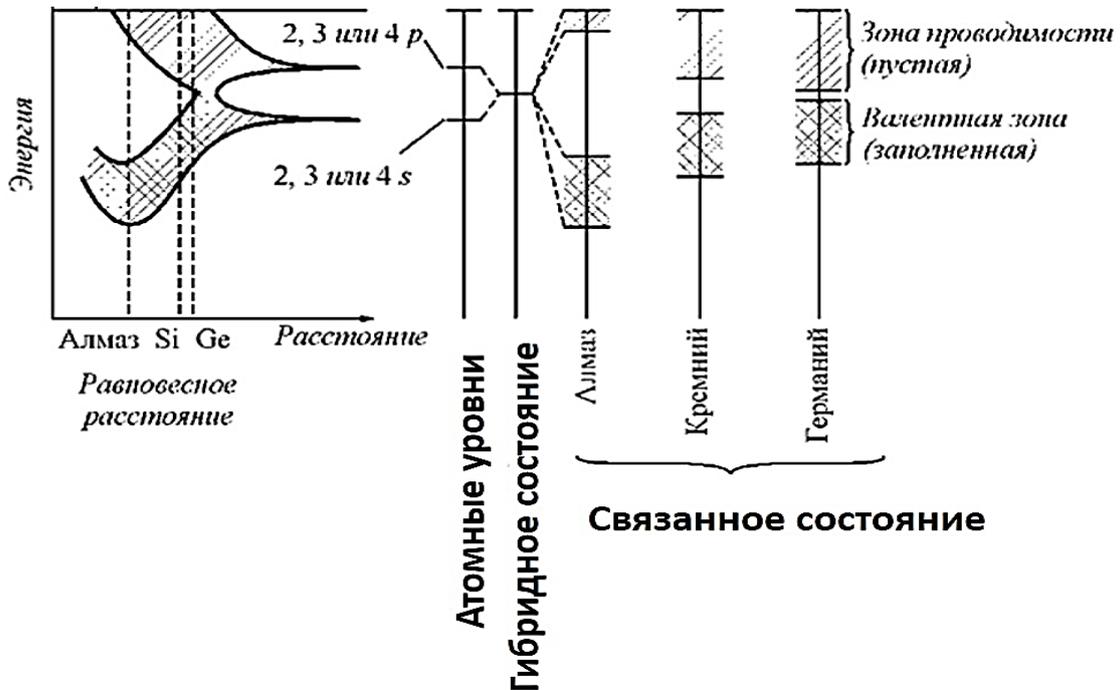


Рис. 3.29. Образование зон в полупроводнике

Таким образом, все твердые тела можно проклассифицировать относительно их зонной структуры. Сильно связанные с ядром электроны образуют узкие, глубокие лежащие энергетические зоны и участия в физических процессах не принимают. Электронные свойства твердых тел определяются в основном двумя соседними зонами: последней заполненной электронами зоной – валентная зона, и первой пустой зоной – зона проводимости. Максимальная энергия валентной зоны E_v называется потолком валентной зоны, минимальная энергия зоны проводимости E_c называется дном зоны проводимости. Разность между ними $E_g = E_c - E_v$ есть ширина запрещенной зоны или энергетическая щель. Именно степень заполнения этих зон и позволяет классифицировать твердые тела.

Возможны два случая (рис. 3.30):

1. *Зона проводимости заполнена частично.* В этом случае твердое тело будет металлом. Металлами являются вещества, у которых на одну элементарную ячейку приходится нечетное число валентных электронов. Типичные представители металлов: одновалентные щелочные металлы Li, Na, K, Rb, Cs, благородные металлы Cu, Ag, Au, трехвалентные металлы Al, Ga, In.
2. *Валентная зона заполнена полностью, зона проводимости – полностью пустая.* В этом случае твердое тело будет неметаллом: диэлектриком или полупроводником. В неметалле (диэлектрик или полупроводник) полностью заполненная валентная зона отделена энергетической щелью (запрещенной зоной) от пустой зоны проводимости. Такая ситуация появляется, когда на элементарную ячейку приходится четное число электронов.

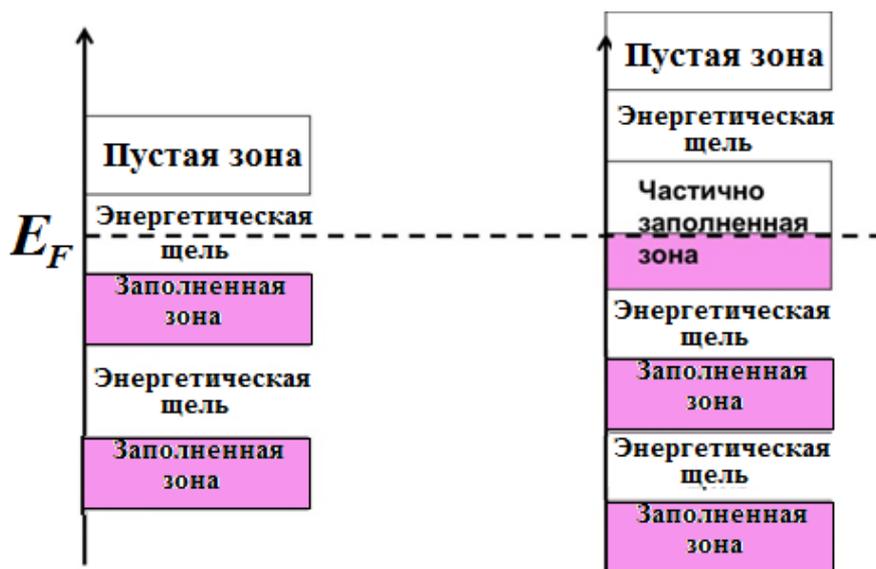


Рис. 3.30. Схематическое изображение зонной структуры неметалла (слева) и металла (справа)

Неметаллы в свою очередь делятся на полупроводники и диэлектрики в зависимости от величины энергетической щели: $E_g = E_c - E_v$. Условно можно считать твердое тело полупроводником, если $E_g < 3$ эВ, и диэлектриком – в обратном случае. При определении ширины запрещенной зоны E_g надо принимать во внимание, что потолок валентной зоны и дно зоны проводимости могут находиться в разных точках зоны Бриллюэна (рис. 3.31). В этом случае энергетическая щель называется непрямой. Если же потолок валентной зоны и дно зоны проводимости находятся в одной точке зоны Бриллюэна, то щель является прямой. Таким образом, если между металлами и неметаллами существует принципиальная качественная разница в зонной структуре, то между диэлектриками и полупроводниками разница только количественная. Однако эта количественная разница приводит к качественно различным физическим свойствам полупроводников и диэлектриков.

Если смотреть на схематическое изображение энергетических зон (см. рис. 3.31), может показаться, что энергетические зоны всегда разделены запрещенными зонами. Однако в реальных твердых телах зонная структура более сложная. Если на элементарную ячейку приходится четное число электронов, твердое тело не обязательно будет диэлектриком или полупроводником. Энергетические зоны могут перекрываться, и твердое тело будет металлом или полуметаллом. Например, двухвалентные щёлочноземельные элементы Mg, Ca, Sr, Ba, у которых на элементарную ячейку приходится четное число электронов, являются металлами. В этом случае полностью заполненные валентные зоны перекрываются с пустой зоной проводимости.

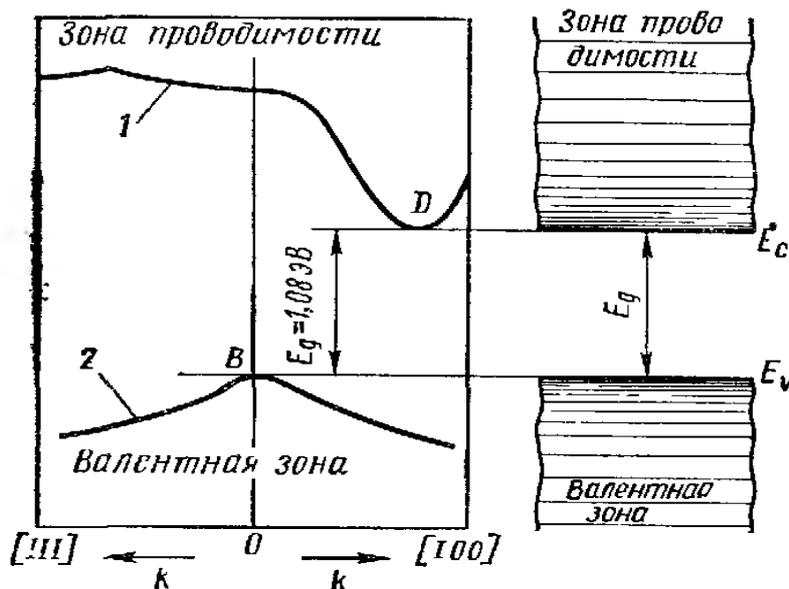


Рис. 3.31. Определение величины энергетической щели

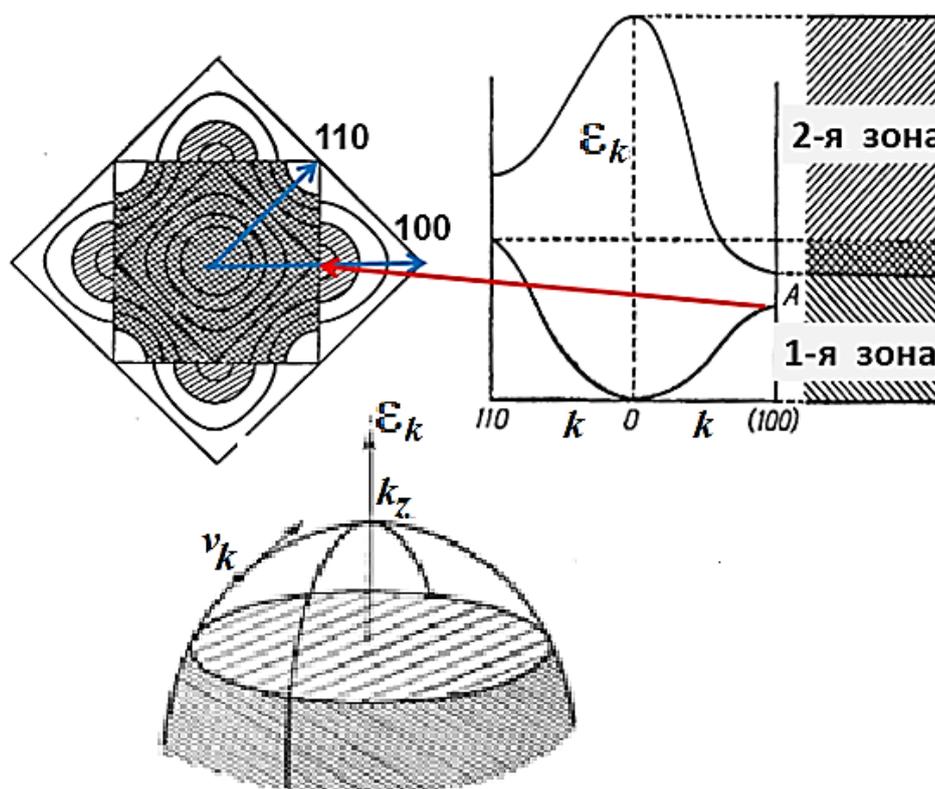


Рис. 3.32. Зона Бриллюэна и перекрытие энергетических зон в двухвалентном металле (вверху) и образование дырочного кармана (внизу)

На рис. 3.32 показана дисперсия 2-х энергетических зон в направлениях $[100]$ и $[110]$. На границах зоны Бриллюэна эти две энергетические зоны разделены щелью, но вблизи т. А (граница зоны Бриллюэна в направлении $[100]$) дно второй энергетической зоны лежит ниже потолка первой энергетической зоны (потолок первой зоны находится на границе зоны Бриллюэна в направлении $[110]$). Поэтому электроны «переливаются» через край первой зоны Бриллюэна во вторую зону Бриллюэна: углы первой зоны остаются незанятыми – образуются дырочные карманы. Соответствующие энергетические зоны перекрываются. Такое перекрытие зон характерно для 2-х валентных металлов.

Полуметаллы отличаются от типичных металлов гораздо более низкой концентрацией электронов в зоне проводимости ($n \ll 10^{28} \text{ м}^{-3}$). К этому классу относятся, например, пятивалентные элементы: Bi, As, Sb. Так как число валентных электронов нечётное, то, казалось бы, эти вещества должны быть классическими металлами. Однако в элементарной ячейке этих соединений находится два атома, что дает десять валентных электронов на ячейку. Этих электронов как раз хватает, чтобы полностью заполнить пять энергетических зон. Однако в подобных соединениях пятая зона заполнена не до конца и слегка перекрывается с пустой шестой зоной или соприкасается с ней (рис. 3.33). Из-за этого ширина запрещенной зоны по-

луметалла $E_g \approx 0$. За счет перекрытия зон в зоне проводимости возникают небольшие электронные карманы, что и приводит к наличию в этих соединениях электрической проводимости. В то же время в валентной зоне возникают дырочные карманы.

Появление дырочных карманов в двухвалентных и пятивалентных металлах позволяет объяснить знак и величину постоянной Холла R_H . Число носителей в таких карманах невелико, а так как постоянная Холла обратно пропорциональна концентрации электронов проводимости $R_H \sim 1/n$, то она в свою очередь имеет большую величину. Если основными носителями являются дырки (положительно заряженные квазичастицы), то постоянная Холла будет положительной.

Металлы характерны тем, что только в них можно однозначно определить уровень и поверхность Ферми. В металлах уровень Ферми лежит в зоне разрешенных энергий (рис. 3.34) – частично заполненной зоне проводимости. Так как зона проводимости частично заполнена, то в ней непосредственно над уровнем Ферми есть незанятые уровни. Если металл поместить в электрическое поле, то под его действием свободные электроны возбуждаются (т. е. их кинетическая энергия повышается за счет разгона электрическим полем), и электроны легко переходят на пустые высокоэнергетические уровни даже при слабом электрическом поле (расстояние между энергетическими уровнями $\Delta\varepsilon \sim 10^{-28}$ эВ) (см. рис. 3.34). Именно поэтому металлы обладают высокой электропроводностью. Таким образом, наличие свободных электронов является необходимым условием возникновения электрического тока, но не достаточным. Помимо наличия свободных электронов необходимо еще наличие близлежащих свободных уровней с более высокой энергией.

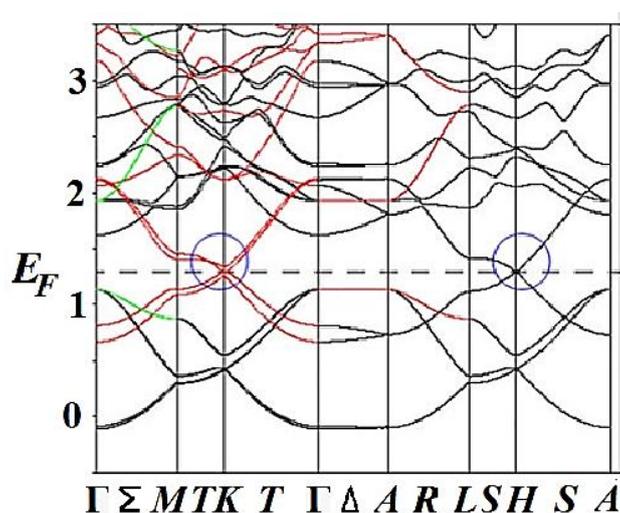


Рис. 3.33. Зонная структура Vi. Кружками показаны области соприкосновения энергетических зон

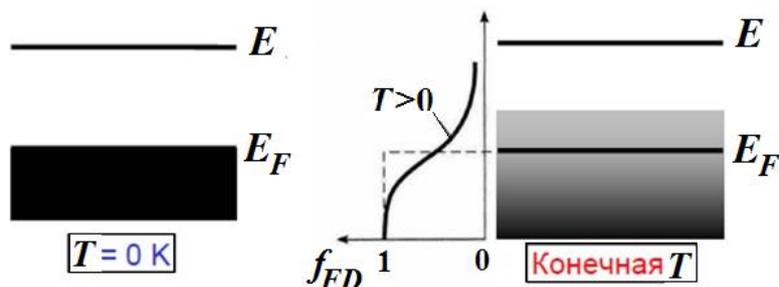


Рис. 3.34. Заполнение зон в металле при нулевых и конечных температурах

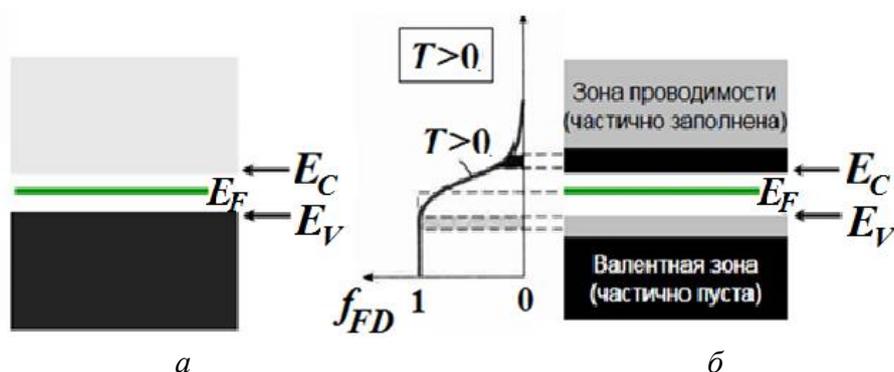


Рис. 3.35. Заполнение зон в полупроводнике при нулевой (а) и конечных (б) температурах (слева показано размытие ступеньки Ферми при конечных температурах)

В неметаллах энергию и поверхность Ферми определить нельзя, поскольку под определение энергии Ферми подходит любая энергия из запрещенной зоны. Поэтому в неметаллах вместо энергии Ферми используется понятие химического потенциала, хотя его нередко обозначают как E_F . В полупроводниках при $T = 0$ К валентная зона полностью заполнена, а зона проводимости пуста, при этом уровень химического потенциала E_F лежит посередине энергетической щели (рис. 3.35, а). При $T > 0$ К за счет тепловой энергии $kT \sim E_g$ при достаточно узкой энергетической щели электроны могут перейти из валентной зоны в зону проводимости (рис. 3.35, б) и создавать электрический ток. Чем выше температура, тем большее электронов попадает в зону проводимости, тем больше электропроводность и меньше сопротивление, т. е. у полупроводников с ростом температуры сопротивление уменьшается.

На рис. 3.36 приведены рассчитанные в первопринципном пакете VASP зонные структуры металла (рис. 3.36, а), полупроводника (рис. 3.36, б) и диэлектрика (рис. 3.36, в). Как и было сказано ранее, зоны, образованные внутренними сильно связанными с ядром электронами, узкие и лежат глубоко внизу по энергии. Ширина энергетической зоны составляет несколько электронвольт, что при переводе в температурную шкалу дает большое значение $\sim 10^4$ К. Во всех физических явлениях участвуют только электро-

ны, которые можно возбудить тепловым путем, то есть электроны, занимающие интервал энергии $E \sim kT$ вблизи уровня Ферми. Все другие состояния, расположенные значительно ниже, в физических процессах не участвуют. Поэтому наиболее важна структура зон вблизи энергии Ферми.

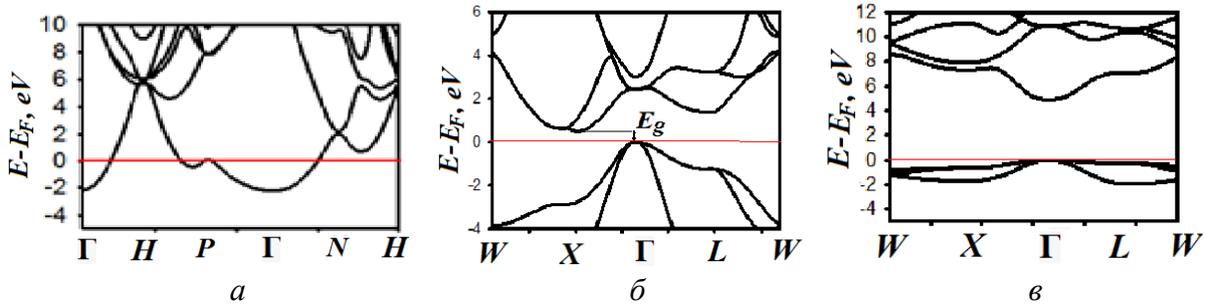


Рис. 3.36. Зонные структуры металла (Na) (а), полупроводника (Si) (б), диэлектрика (NaCl) (в). Энергия отсчитывается от энергии Ферми

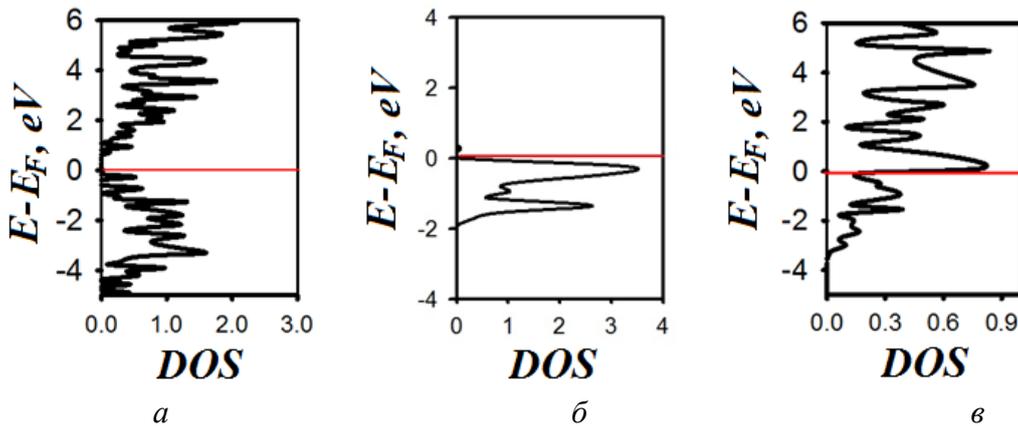


Рис. 3.37. Функция плотности состояний в случае полупроводника (а), диэлектрика(б), металла (в)

Более полную информацию о зонной структуре можно получать из функции плотности состояний $g(E) = dN/dE$ (в английской аббревиатуре *DOS* – Density Of States). Функция плотности состояний $g(E)$ является количественной характеристикой энергетической зоны. На рис. 3.37 показаны рассчитанные в первопринципном пакете VASP функции плотности состояний (*DOS*) для металла (рис. 3.37, в), полупроводника (рис. 3.37, а) и диэлектрика (рис. 3.37, б). На рис. 3.38 приведены схематическое изображение функции плотности состояний $g(E)$ для неметалла и металла. Так, в случае полупроводника или диэлектрика валентная зона заполнена целиком, а зона проводимости – пустая, между ними располагается щель. Особенно полезна $g(E)$ в случае перекрытия зон. На рис. 3.38, б показаны два

случая перекрытия зон. Взаимное расположение зон здесь одно и то же, но плотность состояний в области перекрытия совершенно различная. Уровень Ферми лежит в области перекрытия и свойства твердого тела в этих двух случаях будут совершенно разные. В первом случае вблизи энергии Ферми концентрация электронов велика и твердое тело будет хорошим металлом, во втором случае, наоборот, концентрация электронов на энергии Ферми мала и твердое тело будет плохим металлом или полуметаллом.

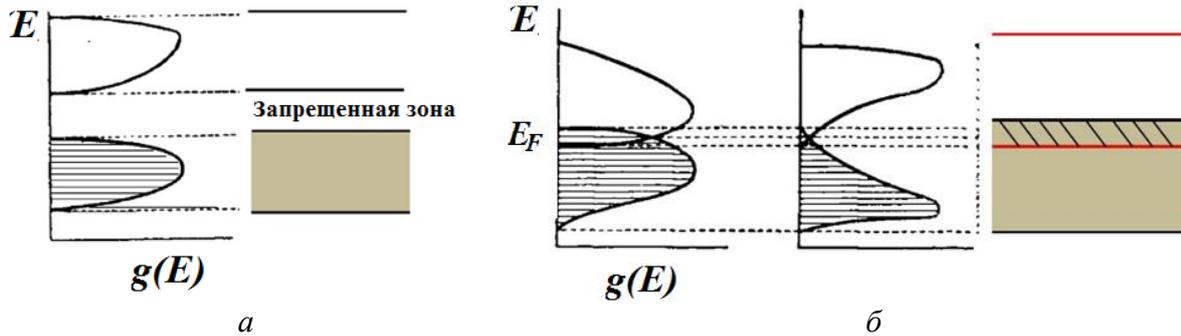


Рис. 3.38. Схематическое изображение функции плотности состояний в случае неметалла (а), металла (б)

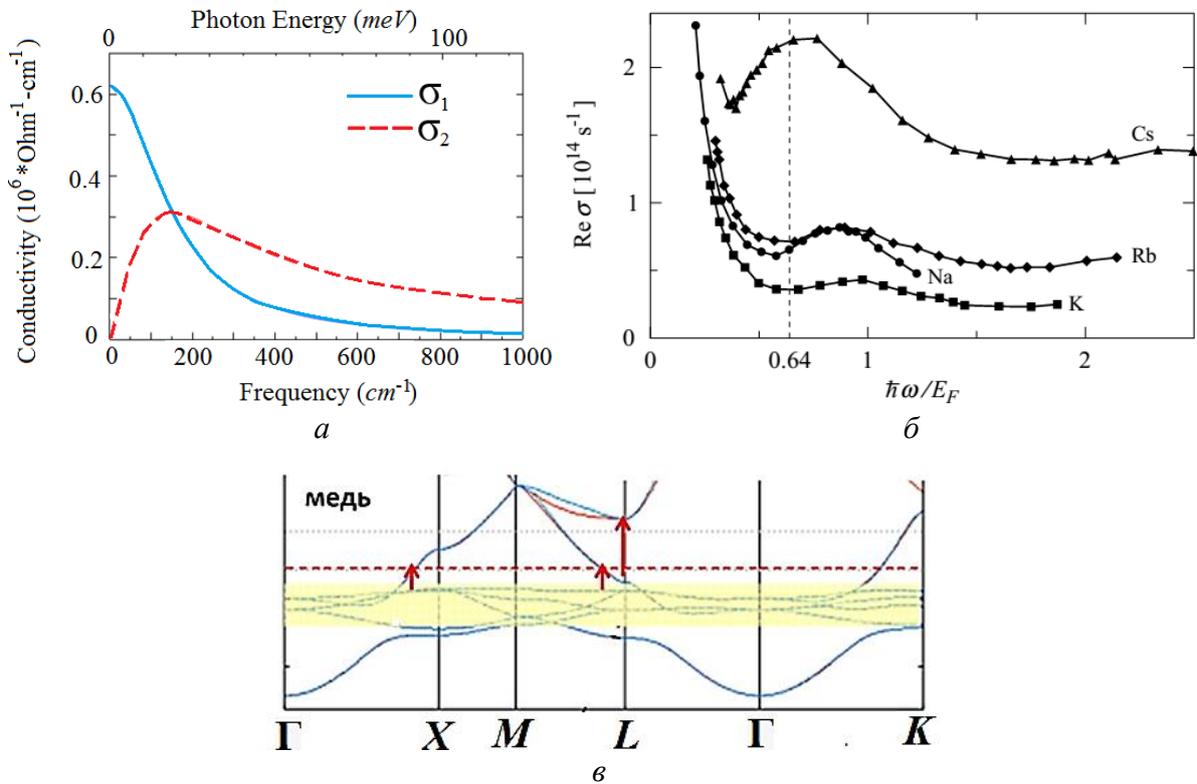


Рис. 3.39. Частотная зависимость электропроводности: модель свободных электронов (а); экспериментальная зависимость для некоторых металлов (б); межзональные переходы в меди (в)

Зонная теория позволяет объяснить также и частотную структуру оптической электропроводности $\sigma(\omega)$. В моделях свободных электронов возникает только пик при $\omega = 0$ – пик Друде (рис. 3.39, *a*). Этот пик соответствует внутризонным переходам. Механизма, обеспечивающего пики на частотах $\omega \neq 0$ (рис. 3.39, *б*), в моделях свободных электронов нет. Эти пики появляются благодаря межзонным переходам. Если энергия электромагнитной волны $h\omega > E_g$, то электрон переходит в зоны с более высокой энергией. В случае щелочных металлов – это переходы из зоны проводимости в более высокие зоны. Или, как в случае меди (рис. 3.39, *в*), из заполненной *d*-зоны в зону проводимости. Для такого перехода требуемая энергия $\Delta E \sim 4$ эВ. Поэтому медь поглощает электромагнитное излучение синие-зеленой части спектра и, следовательно, имеет красноватый оттенок.

3.8. Роль сильных электронных корреляций в формировании электронной структуры

В предыдущих параграфах при рассмотрении зонной структуры твердых тел, как в приближении слабой, так и сильной связи, использовалось одноэлектронное приближение. Одноэлектронная теория конденсированных систем успешно работает и добилась больших успехов при описании электронной структуры простых металлов с широкими зонами, полупроводников и их сплавов, а также позволяет не только описать свойства известных материалов, но и предсказать структуры и свойства новых материалов. Однако существует довольно обширный класс материалов, так называемых систем с сильными электронными корреляциями (СЭК), где зонная теория терпит фиаско и часто приводит к неверным результатам.

Системы с сильными электронными корреляциями известны довольно давно. Самым первым примером являются диэлектрики NiO и Fe₃O₄, для которых зонные расчеты предсказывают металлические свойства. Такие несоответствия зонной теории эксперименту были известны давно, но проблема СЭК была довольно узкой и лежала вне магистрального развития физики конденсированного состояния. Открытие в конце XX в. таких материалов, как высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП) на основе оксидов меди и магнитных материалов с колоссальным магнитосопротивлением (КМС) выдвинуло эту проблему на передний край современной физики конденсированного состояния и привлекло к ней большое число новых исследователей. Эффекты СЭК определяют условия локализации электронных состояний, термодинамические и кинетические свойства большого числа *d*-, *f*-металлов и их соединений. С теоретической точки зрения проблема СЭК является центральной частью проблемы многих тел, не получившей адекватного решения в современной физике.

Итак, что такое электронные корреляции и когда они становятся сильными?

Как было сказано ранее, в стандартной зонной теории твердого тела в рамках одноэлектронного приближения кулоновское взаимодействие учитывается в приближении среднего (или эффективного) поля (3.9). В результате многоэлектронное уравнение Шредингера (3.2) для кристалла с числом электронов порядка числа Авогадро в единице объема сводится к одноэлектронному уравнению в приближении Хартри – Фока (см. п. 3.1). Разность между точной (пусть и неизвестной) потенциальной энергией и ее хартри-фоковским значением и называется корреляционной энергией.

Суть проблемы сильных корреляций заключается в том, что когда потенциальная энергия взаимодействующих электронов намного превышает их кинетическую энергию, одноэлектронное приближение становится неприменимым. Теория возмущений по слабому взаимодействию U на фоне большой кинетической энергии зонных электронов, мерой которого может являться полуширина зоны электронов W , использует неравенство $U \ll W$, и это есть предел слабых корреляций. Сильные корреляции $U \gg W$ приводят к неприменимости теории возмущений и, соответственно, зонной теории. Зонные расчеты для NiO, La₂CuO₄, LaMnO₃ и многих других окислов $3d$ -металлов предсказывают их металлические свойства, в то время как на самом деле они диэлектрики. Такие материалы, диэлектрические свойства которых определяются не зонной щелью в спектре электронов, а сильным кулоновским взаимодействием, получили название диэлектрики Мотта – Хаббарда. Иногда встречается термин моттовские диэлектрики, поскольку Мотт первым предположил, что природа их диэлектрических свойств связана с сильным кулоновским взаимодействием. Заслуга Хаббарда состоит в том, что он предложил упрощенную модель для описания эффектов сильных корреляций, которая теперь называется моделью Хаббарда. Хаббард привел также простейшее решение этой модели, демонстрирующее причину возникновения диэлектрической щели за счет сильного кулоновского взаимодействия. Модель Хаббарда может рассматриваться как некая минимальная модель, учитывающая движение электронов в твердом теле наряду с межэлектронным взаимодействием. Без всякого сомнения, эта модель чересчур упрощена для количественного описания конкретных веществ. Тем не менее модель Хаббарда является одной из важнейших моделей теоретической физики. При всей простоте ее формулировки, модель Хаббарда, по-видимому, в состоянии описать такие интересные явления, как переход металл – диэлектрик, ферромагнетизм, антиферромагнетизм, ферримагнетизм, сверхпроводимость, состояние квантовой жидкости Латтинжера.

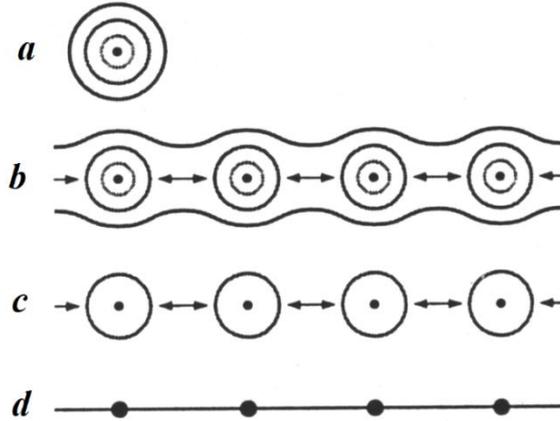


Рис.3.40. Схема, поясняющая идеологию модели Хаббарда: *a* - атом с различными электронными орбиталями; *b* - при сближении атомов в периодическую решетку внешние электроны коллективизируются, внутренние остаются локализованными, а валентные в основном локализованы (но с некоторой вероятностью туннелируют на соседние атомы); *c* - оставлена только одна валентная орбиталь, которая играет самую активную роль в низкоэнергетической физике; *d* - вместо орбиталей с пространственным распределением заряда имеем решеточную модель, в которой электроны определены на узлах решетки и могут прыгать между узлами

Модель Хаббарда является частным случаем общей модели взаимодействующих электронов, зонная структура которых описывается в методе сильной связи (рис. 3.40).

В этой модели считается, что в каждом ионе актуальным для исследуемой физической проблемы является только один орбитально невырожденный уровень, который и принимается во внимание. Существование других квантовых состояний иона игнорируется на основе предположения об их большой энергетической удаленности. Включение квантовых переходов между соседними ионами приводит к формированию зоны сильной связи.

Второе упрощающее предположение касается вида межэлектронного взаимодействия. Из всех матричных элементов кулоновского взаимодействия, зависящих от расстояния, в модели оставлен лишь самый большой, внутриатомный матричный элемент отталкивания U . Тогда гамильтониан модели может быть записан в виде

$$\hat{H} - \mu \hat{N}_e = \sum_{f\sigma} \left[(\varepsilon - \mu) n_{f\sigma} + (1/2) U n_{f\sigma} n_{f,-\sigma} \right] + \sum_{f,g,\sigma} \left(t_{fg} a_{f\sigma}^+ a_{g\sigma} + \text{э.с.} \right), \quad (3.89)$$

где $n_{f\sigma}$ – число заполнения $n_{f\sigma} = a_{f\sigma}^+ a_{f\sigma}$, $a_{f\sigma}$ – оператор уничтожения электрона на узле f с проекцией спина $\sigma = +1/2, -1/2$, ε – одноэлектронная

энергия в кристаллическом поле, μ – химический потенциал; U – параметр кулоновского отталкивания, t_{fg} – интеграл перескока между узлами f и g . Обычно ограничиваются приближением ближайших соседей, где учитываются перескоки с амплитудой t между z ближайшими соседями. В этом случае полуширина зоны электронов в методе сильной связи $W = zt$. Параметр стандартной теории возмущений может быть определен как $\lambda = U/W$.

Достоинство модели Хаббарда в том, что она позволяет точно рассмотреть два предельных случая: нулевых корреляций (*зонный предел*, $\lambda = 0$ и $U = 0$), и бесконечно сильных корреляций (*атомный предел*, $\lambda = \infty$, или $t = 0$). Эти точные решения помогут нам понять свойства модели как в пределе слабых корреляций: $\lambda \ll 1$ (который очевидно сведется к зонной теории), так и в нетривиальном пределе сильных корреляций: $\lambda \gg 1$.

Зонный предел

При $U = 0$ гамильтониан (3.89) легко диагонализируется переходом в k -пространство:

$$a_{k\sigma} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_f a_{f\sigma} \exp(-ik\vec{R}_f),$$

в результате, которого находим

$$H_0 = \sum_{k\sigma} (\varepsilon(k) - \mu) a_{k\sigma}^+ a_{k\sigma}. \quad (3.90)$$

где

$$\begin{aligned} \varepsilon(k) &= \varepsilon + t(k), \\ t(k) &= \sum_g t_{fg} \exp(ik(\vec{R}_f - \vec{R}_g)). \end{aligned} \quad (3.91)$$

Гамильтониан H_0 описывает зону свободных электронов шириной $2W$ и моделирует парамагнитный металл. В режиме слабых корреляций $U \ll W$ достаточно хорошим приближением оказывается решение Хартри – Фока, в котором кулоновский член в (3.89) расщепляется:

$$Un_{f\uparrow} n_{f\downarrow} \rightarrow Un_{f\uparrow} \langle n_{f\downarrow} \rangle + U \langle n_{f\uparrow} \rangle n_{f\downarrow}.$$

В результате зонная энергия зависит от чисел заполнения $n_{f\sigma}$. При этом, для пространственно-однородного решения

$$\varepsilon_{HF}(k, \sigma) = \varepsilon(k) + U \langle n_{-\sigma} \rangle. \quad (3.92)$$

Через числа заполнения будет проявляться зависимость от магнитного поля, температуры и концентрации электронов $n_e = N_e/N$, поэтому возможны различные виды магнитного упорядочения: ферро-, ферри-, анти-

ферромагнитное. Для однородного парамагнитного состояния с концентрацией электронов $0 < n_e < 2$ уровень Ферми попадает внутрь зоны и мы имеем металл с поверхностью Ферми, определяемой не только свойствами системы свободных электронов, но и кулоновским взаимодействием.

Атомный предел, решение Хаббард I

В отсутствие перескоков $t_{fg} = 0$ модель описывает совокупность индивидуальных узлов, каждый из которых может находиться в одном из четырех собственных состояний:

$$|0\rangle \equiv |\text{вакуум}\rangle, |\sigma\rangle = a_{f\sigma}^+ |0\rangle, \sigma = \pm 1/2; |2\rangle = a_{f,+}^+ a_{f,-}^+ |0\rangle$$

с энергиями $\varepsilon_0 = 0, \varepsilon_1 = \varepsilon - \mu, \varepsilon_2 = 2\varepsilon_1 + U$. Число электронов на узел

$$n = \frac{1}{N} \sum_f \langle \hat{N}_f \rangle = \frac{1}{N} \sum_{f\sigma} \langle a_{f\sigma}^+ a_{f\sigma} \rangle = N_+ + N_- + 2N_2, \quad (3.93)$$

где N_+, N_- и N_2 – числа заполнения состояний $\left|\frac{1}{2}\right\rangle, \left|-\frac{1}{2}\right\rangle, |2\rangle$ соответственно. Энергия системы

$$E = \sum_{f\sigma} \varepsilon_1 N_{f,\sigma} + \sum_f \varepsilon_2 N_{f,2}. \quad (3.94)$$

В общем случае часть узлов занята одним электроном со спином $S = 1/2$, а часть – синглетными состояниями $|0\rangle, |2\rangle$, так что вся система будет обладать парамагнитными свойствами. Для обсуждения электронных свойств такой системы из разных многоэлектронных состояний на каждом узле введем понятие фермиевских квазичастиц. В квантовой теории взаимодействующих частиц существует понятие квазичастицы: пусть энергия всей системы с N электронами равна E_N . При добавлении одного электрона энергия системы становится равной E_{N+1} . Определим энергию квазичастицы как $\Omega_N = E_{N+1} - E_N$. Если заряд в конечном и начальном состоянии различается на заряд электрона e и спин различается на величину $\frac{1}{2}$, то такую квазичастицу назовем электроном. Очевидно, что для свободных электронов, где $E_N = N\varepsilon$, энергия квазичастицы совпадает с одноэлектронной энергией ε . В атомном пределе ситуация более сложная.

Пусть начальное состояние есть вакуум $|0\rangle$ с энергией ε_0 . После добавления одного электрона с проекцией спина $+\frac{1}{2}$ получим состояние

$\left|+\frac{1}{2}\right\rangle$ с энергией ε_1 , энергия квазичастицы равна $\Omega_1 = \varepsilon_1 - \varepsilon_0 = \varepsilon_1$. К этой си-

стеме мы можем добавить еще один электрон из-за принципа Паули только со спином вниз, тогда получим конечное состояние $|2\rangle = a_{f,+}^+ a_{f,-}^+ |0\rangle$ и фермиевскую квазичастицу с энергией $\Omega_2 = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 = \varepsilon_1 + U$. Заметим, что для свободных электронов нет разницы, к какому начальному состоянию мы добавляем электрон и $\Omega_{N+1} = E_{N+2} - E_{N+1} = \varepsilon_1$. Именно точный учет локального кулоновского взаимодействия привел к различию энергий двух квазичастиц в атомном пределе. В результате пик в плотности одноэлектронных состояний в атомном пределе расщепляется на два пика с максимумами при энергиях ε_1 и $\varepsilon_1 + U$.

Рассмотрим теперь влияние межатомных перескоков в режиме СЭЖ $U \ll W$. В нулевом приближении по параметру перескока мы знаем ответ – это две фермиевские квазичастицы с энергиями Ω_1, Ω_2 . При конечных, но малых величинах интегралов перескока t Хаббард получил следующие значения зонных энергий для квазичастиц (так называемое решение Хаббарда I):

$$E_{1,2}(k) = \varepsilon_1 + \frac{U + t(k)}{2} \pm \left[\left(\frac{U - t(k)}{2} \right)^2 + Ut(k) \langle n_{-\sigma} \rangle \right]^{1/2} - \mu. \quad (3.95)$$

Для электронной концентрации $n = 1$, соответствующей наполовину заполненной зоне свободных электронов при $U = 0$, химический потенциал находится точно для всех U и равен $\mu = \varepsilon + U/2$. В этом случае две хаббардовские зоны описываются выражениями

$$E_1(k) = \frac{1}{2}(t(k) + U), \quad E_2(k) = \frac{1}{2}(t(k) - U). \quad (3.96)$$

Зоны $E_1(k)$ и $E_2(k)$ называются верхней и нижней хаббардовскими зонами (рис. 3.41). Химический потенциал лежит в середине щели между ними, так что эта ситуация описывает диэлектрическое состояние со щелью $E_g = U - W$.

Важное отличие хаббардовских фермионов от обычных зонных электронов связано с изменением их статистики. Принцип Паули, конечно, выполняется, как и для всех фермионов. Для зонных электронов, несмотря на перенормировку их энергий взаимодействиями, каждое квантовое состояние с данным волновым вектором \vec{k} может содержать два электрона, со спинами вверх и вниз. Для хаббардовских зон каждое состояние \vec{k} может содержать только один электрон, либо со спином вверх, либо вниз. То есть если состояние $\vec{k}, +1/2$ принадлежит нижней зоне Хаббарда, то состояние $\vec{k}, -1/2$ уже относится к верхней зоне. Поэтому каждая из хаббар-

довских зон для электронной концентрации $n = 1$ может разместить только один электрон, что и приводит к диэлектрическому состоянию с полностью заполненной нижней зоной и пустой верхней.

При изменении электронной концентрации химический потенциал меняется, и появляется частичное заполнение хаббардовских зон, причем число состояний в каждой из них зависит от электронной концентрации. Число состояний с проекцией спина σ для верхней и нижней зоны

$$N_{1\sigma} = \langle n_{-\sigma} \rangle, N_{2\sigma} = 1 - \langle n_{-\sigma} \rangle. \quad (3.97)$$

Несмотря на приближенный характер решения Хаббард I, соответствующего приближению Хартри – Фока в теории возмущений по параметру $W/U \ll 1$, из него можно сделать качественные выводы о свойствах вещества и при параметрах $W \sim U$, когда нет малого параметра и теория возмущений неприменима. На рис. 3.42 показана схема плотности состояний, описывающая металл в зонном пределе и диэлектрик в атомном пределе. Из зонного предела не видно, как может изменяться электронная структура с ростом U . Из атомного предела видно, что с ростом ширины зоны W щель уменьшается и обращается в нуль при $W = U$. Несмотря на то, что в этой области параметров решение Хаббард I необоснованно, тем не менее оно наводит на мысль о возможности перехода диэлектрик – металл с ростом отношения W/U . Полной теории перехода диэлектрик-металл в области $W \sim U$ до сих пор не построено, но различные численные методы подтверждают наличие такого перехода.

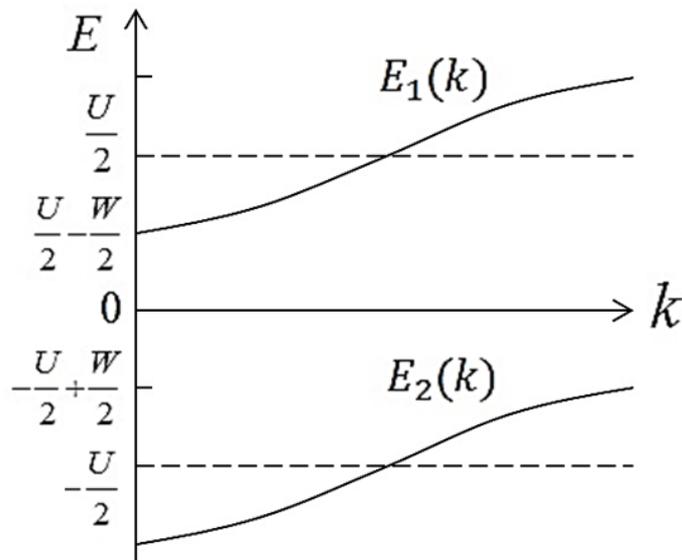


Рис. 3.41. Схема зонной структуры диэлектрика Мотта – Хаббарда в атомном пределе для электронной концентрации $n = 1$

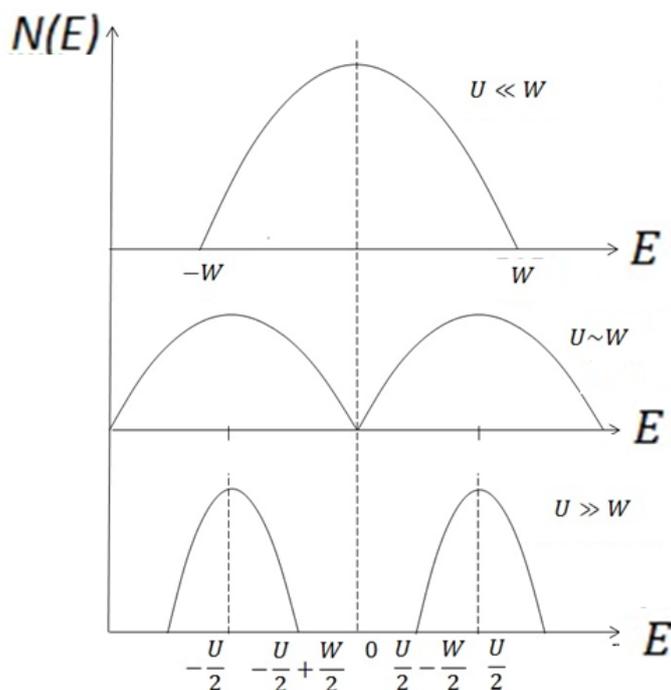


Рис. 3.42. Качественная картина изменения плотности состояний $N(E)$ модели Хаббарда с концентрацией $n = 1$. Уровень Ферми соответствует $E = 0$. В зонном пределе при $W \ll U$ имеем металл с наполовину заполненной зоной, в атомном пределе $U \gg W$ нижняя хаббардовская зона полностью заполнена и отделена диэлектрической щелью Мотта – Хаббарда $E_g = U - W$. от верхней, при $U = W$ щель обращается в нуль, что соответствует переходу диэлектрик - металл с ростом отношения W / U

Экспериментально изменять отношение W / U можно при изотропном сжатии вещества. Уменьшение межатомного расстояния приводит к росту параметра перескока и полуширины зоны W , в то время как кулоновский параметр U не зависит от межатомного расстояния, будучи внутриатомным матричным элементом. В результате возможен рост W / U с ростом давления, и переход из диэлектрика в металл. Такие переходы действительно наблюдаются для многих оксидов $3d$ -металлов, обычно при мегабарных давлениях $P \sim 100$ ГПа.

4. ДИНАМИКА БЛОХОВСКИХ ЭЛЕКТРОНОВ

В предыдущих главах речь шла о стационарных состояниях электрона в твердом теле. При этом кристаллическая решетка предполагалась идеальной, а внешние поля отсутствовали. Однако именно поведение вещества во внешних электрических, магнитных, тепловых полях или под действием механических сил представляет наибольший практический интерес. Под действием внешних полей: электрического, магнитного или градиента температуры состояния электронов меняются во времени. Такие кинетические свойства твердого тела, как электропроводность, теплопроводность — это отклик на воздействие внешних сил. Естественно, что внешние поля усложняют и без того сложное описание кристаллов в рамках квантовой механики. Но оказывается, что многие свойства кристаллов можно описать, сделав полшага назад, а именно применив полуклассический подход.

Для классических электронов в свободном электронном газе влияние полей приводит к ускорению частиц или отклонению от прямолинейного движения (искривление траектории). Для блоховских электронов в периодическом потенциале решетки все становится сложнее. Периодический потенциал решетки накладывает свой отпечаток на движение электронов под действием внешних сил.

Состояние свободного электрона задается его волновым вектором \vec{K} и волновой функцией в виде плоской волны:

$$\Psi_K(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\vec{K}\vec{r}}. \quad (4.1)$$

В этом случае каждому состоянию можно приписать определенный импульс $\vec{p} = \hbar\vec{K} = m\vec{v}$ и определить скорость электрона $\vec{v} = \frac{\hbar\vec{K}}{m}$, которая сонаправлена с вектором \vec{K} . В твердом теле для электронов в периодическом потенциале этого сделать уже нельзя. Состояние электрона задается волновым вектором $\vec{k} = \vec{K} - \vec{G}$ из первой зоны Бриллюэна, номером энергетической зоны n и описывается блоховской волновой функцией:

$$\Psi_{k,n}(\vec{r}) = u_{k,n}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\vec{r}}. \quad (4.2)$$

Блоховскую волновую функцию можно представить как суперпозицию состояний свободных электронов, отличающихся на вектор обратной решетки, т. е. это волновой пакет:

$$\Psi_k(r) = e^{ikr} \sum_G C_{k-G} \cdot e^{ikG}. \quad (4.3)$$

Заметим, что блоховская волновая функция (4.2) не является собственной функцией оператора импульса $\hat{p} = -i\hbar\vec{\nabla}$:

$$-i\hbar\nabla\Psi_k = \hbar k\Psi_k - i\hbar e^{ikr} \nabla u_k(r)$$

Теперь уже нельзя отождествлять $\hbar\vec{k}$ с импульсом \vec{p} . Величина $\hbar\vec{k}$ не может быть определена однозначно. Она играет роль квазиимпульса и обозначает состояние, в котором в основном сконцентрирован волновой пакет.

В рамках полуклассического подхода для описания движения электрона в периодическом потенциале под действием внешних сил используются классические уравнения движения. Эти уравнения в действительности описывают поведение волнового пакета (4.3), составленного из состояний свободных электронов.

4.1. Движение электрона под действием электрического поля

Приложим к блоховскому электрону в кристалле внешнюю силу – электрическое поле \vec{E} . На электроны будет действовать кулоновская сила:

$$\vec{F} = e\vec{E}.$$

Изменение энергии волнового пакета со временем есть:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \vec{F} \cdot \vec{v}. \quad (4.4)$$

Скорость \vec{v} в (4.4) – это скорость волнового пакета, т. е. групповая скорость

$$\vec{v}_{\text{гр}} = \vec{\nabla}_k \omega = \frac{1}{\hbar} \vec{\nabla}_k \varepsilon(k)$$

Иначе говоря, это градиент энергии, направленный по нормали к изоэнергетической поверхности. В периодическом потенциале кристалла изоэнергетические поверхности не являются сферами, как в моделях свободного электрона, а имеют сложную форму, следовательно, направление групповой скорости не обязательно совпадает с направлением волнового вектора \vec{k} (рис. 4.1). Скорость блоховских электронов в кристалле определяется формой изоэнергетических поверхностей, то есть дисперсионной зависимостью $\varepsilon(\vec{k})$, вид которой в общем случае неизвестен.

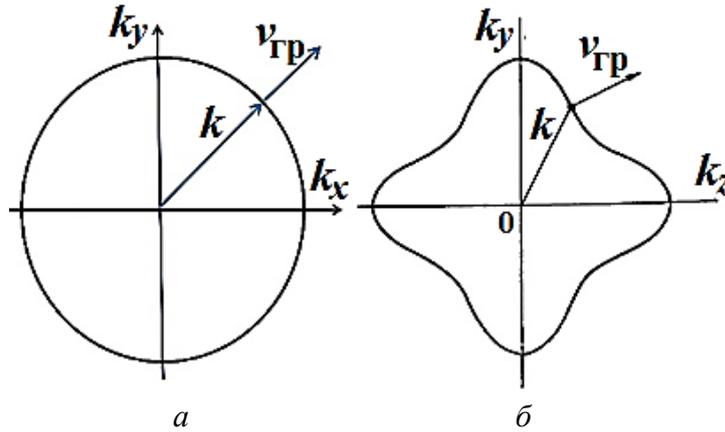


Рис. 4.1. Сферическая изоэнергетическая поверхность, (направление скорости совпадает с направлением волнового вектора) (а), произвольная изоэнергетическая поверхность (б)

В разных энергетических зонах дисперсия $\varepsilon(\vec{k})$ разная, следовательно, нужно ставить зонный индекс:

$$\vec{v}_n = \frac{1}{\hbar} \vec{\nabla}_k \varepsilon_n(k). \quad (4.5)$$

С учетом (4.5) уравнение (4.4) принимает вид

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{1}{\hbar} \vec{F} \cdot \vec{\nabla}_k \varepsilon(k) \quad (4.6)$$

или

$$d\varepsilon = \frac{1}{\hbar} \vec{F} \cdot \frac{d\vec{k}}{dt} dt.$$

Откуда изменение состояния электрона со временем

$$\hbar \frac{d\vec{k}}{dt} = \vec{F}. \quad (4.7)$$

Состояние блоховского электрона может измениться только под действием внешней силы. Блоховские волновые функции (4.2) – это решения стационарного уравнения Шредингера. Они определяют стационарные состояния электрона в кристалле, в совершенно идеальном периодическом потенциале. Изменить это состояние могут только внешние силы. Следовательно, в идеальном периодическом кристалле электронная волна распространяется без затухания, электрон не тормозится из-за столкновений с ионами, как в модели Друде. Рассеиваться электронная волна может только на несовершенствах периодической структуры: дефектах, фононах и т. д.

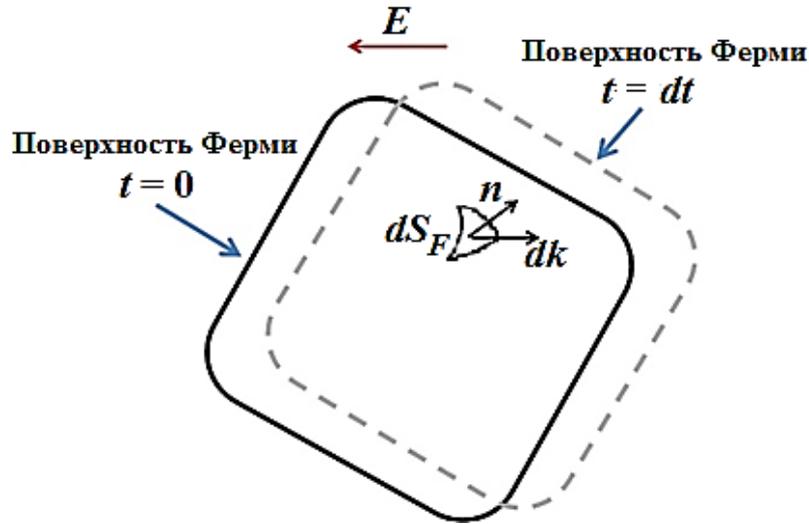


Рис. 4.2. Изменение волнового вектора под действием электрического поля

Это объясняет большие длины свободного пробега λ при низких температурах в очень чистых кристаллах.

В металлах все свойства определяются электронами вблизи поверхности Ферми, следовательно, кинетические свойства металлов определяются формой поверхности Ферми. Найдем теперь в рамках полуклассического подхода электропроводность металла с произвольной поверхностью Ферми и зонной структурой. Тогда плотность тока

$$\vec{j} = \sigma \vec{E} = n \vec{v}_F e, \quad (4.8)$$

где n – концентрация электронов, v_F – скорость электронов вблизи поверхности Ферми. Изменение волнового вектора \vec{k} под действием электрического поля \vec{E} ($\vec{F} = e\vec{E}$) за время dt

$$d\vec{k} = \frac{e}{\hbar} \vec{E} dt. \quad (4.9)$$

Изменение волнового вектора $d\vec{k}$ показано на рис. 4.2. Кажется, что вся поверхность Ферми смещается в k -пространстве, но это не так, поскольку поле не действует на состояния, далекие от поверхности Ферми.

Возьмем на поверхности Ферми произвольную площадку dS_F . За время dt она заметет объем

$$dV = dS_F \vec{n} d\vec{k}, \quad (4.10)$$

где \vec{n} – нормаль к площадке dS_F . Объем, занимаемый поверхностью Ферми, $V_F = \int_{\varepsilon \leq \varepsilon_F} dV$; объем, приходящийся на одно состояние, $V_0 = (2\pi)^3 / V_{\text{кр}}$

($V_{\text{кр}}$ – объем кристалла). Таким образом, число электронов внутри поверхности Ферми

$$N = 2 \frac{V_F}{V_0} = V_{\text{кр}} \frac{2}{(2\pi)^3} \int_{\varepsilon \leq \varepsilon_F} dV;$$

и, соответственно, концентрация

$$n = \frac{N}{V} = \frac{2}{(2\pi)^3} \int_{\varepsilon \leq \varepsilon_F} dV.$$

Плотность тока, создаваемого приложенным полем,

$$\vec{j} = \frac{2}{(2\pi)^3} \int_{\varepsilon \leq \varepsilon_F} \vec{v}_F e dV. \quad (4.11)$$

Групповая скорость \vec{v}_F направлена по нормали к поверхности Ферми, поэтому нормаль в (4.10) можно определить, как $\vec{n} = \frac{\vec{v}_F}{|v_F|}$. Тогда плотность тока (4.11) переписывается в виде

$$\vec{j} = \frac{2e}{(2\pi)^3} \int \vec{v}_F \frac{\vec{v}_F}{|v_F|} \cdot d\vec{k} dS_F,$$

где изменение волнового вектора $d\vec{k}$ определяется уравнением (4.9). В реальном кристалле всегда существует какой-то механизм рассеяния, и электроны не ускоряются полем бесконечно. Ускорение электронов происходит только в течение времени релаксации $\tau = \langle dt \rangle$, соответственно, и изменение волнового вектора происходит в течение этого времени: $d\vec{k} = \frac{e}{\hbar} \vec{E} \tau$.

Окончательно плотность тока имеет вид

$$\vec{j} = \vec{E} \frac{e^2 \tau}{4\pi^3 \hbar} \int_{\varepsilon \leq \varepsilon_F} \vec{v}_F \frac{\vec{v}_F}{|v_F|} \cdot dS_F = \hat{\sigma} \vec{E}. \quad (4.12)$$

Коэффициент электропроводности

$$\hat{\sigma} = \frac{e^2 \tau}{4\pi^3 \hbar} \int_{\varepsilon \leq \varepsilon_F} \vec{v}_F \frac{\vec{v}_F}{|v_F|} dS_F \quad (4.13)$$

является теперь тензорной величиной.

Из (4.13) видно влияние поверхности Ферми на электропроводность: уменьшение площади поверхности Ферми приводит к уменьшению электропроводности и увеличению сопротивления. Это происходит, например, в Bi и Ba (табл. 4.1), где образуются электронные карманы и площадь поверхности Ферми невелика.

Таблица 4.1

 Удельное сопротивление ρ (мкОм·см) некоторых элементов

Элемент	ρ , мкОм·см	Элемент	ρ , мкОм·см
Cu	0,2	Sb	8,0
Fe	0,7	Ba	17
Na	0,8	Bi	35
Rb	2,2		

Для кристаллов кубической симметрии тензор электропроводности (4.13) сводится к скаляру, умноженному на единичную матрицу. В этом случае вектор плотности тока направлен по полю, например, в направлении x . Тогда в (4.12) $\vec{E} \cdot \vec{v}_F \vec{v}_F = v_x^2 E_x$. При кубической симметрии $v_x^2 = \frac{1}{3} v$ и электропроводность

$$\sigma = \frac{e^2 \tau}{4\pi^3 \hbar} \frac{1}{3} \int_{\epsilon \leq \epsilon_F} v_F dS_F.$$

В случае свободных электронов поверхность Ферми имеет форму сферы, скорость сонаправлена с волновым вектором $v_F = \frac{\hbar k_F}{m}$ (m – масса свободного электрона) и может быть вынесена за знак интеграла. Площадь сферической поверхности Ферми $\int dS_F = 4\pi k_F^2$. Тогда электропроводность принимает вид

$$\sigma = \frac{e^2 \tau}{4(\pi)^3 \hbar} \frac{1}{3} \frac{\hbar k_F}{m} 4\pi k_F^2 = \frac{e^2 \tau}{m} \frac{4\pi k_F^3}{3} \frac{2}{(2\pi)^3} = \frac{e^2 \tau}{m} \frac{2V_F}{V_0},$$

где второй множитель – концентрация электронов $n = 2 \frac{V_F}{V_0}$. Для электропроводности получается уже знакомое по теории Зоммерфельда выражение $\sigma = \frac{e^2 \tau n}{m}$.

Но и в случае произвольной поверхности Ферми общую формулу для тензора электропроводности (4.13) можно свести к подобному простому виду, если вести понятие эффективной массы электрона.

4.2. Эффективная масса

Вычислим ускорение электрона под действием силы, используя уравнения полуклассического подхода (4.5), (4.6):

$$\vec{a} = \frac{d\vec{v}_{\text{гр}}}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dt} (\nabla_k \varepsilon_n) = \frac{1}{\hbar} \nabla_k \left(\frac{d\varepsilon_n}{dt} \right) = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dt} \nabla_k (\vec{F} \cdot \vec{v}_{\text{гр}}) = \frac{1}{\hbar^2} \vec{F} \cdot \nabla_k (\nabla_k \varepsilon_n)$$

или

$$\vec{a} = \vec{F} \frac{1}{\hbar^2} \left(\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k_\alpha \partial k_\beta} \right). \quad (4.14)$$

Из сравнения (4.14) с классическим уравнением Ньютона $\vec{a} = \frac{\vec{F}}{m}$, видно, что обратный тензор $\hbar^2 \left(\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k_\alpha \partial k_\beta} \right)^{-1}$ является аналогом массы электрона. Тензорная величина

$$m_{\alpha\beta}^* = \hbar^2 \left(\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k_\alpha \partial k_\beta} \right)^{-1} \quad (4.15)$$

называется эффективной массой электрона, движущегося в периодическом потенциале кристаллической решетки.

Величина эффективной массы определяется кривизной энергетической зоны в k -пространстве (рис. 4.3). Эффективная масса обратно пропорциональна кривизне. Чем меньше кривизна, тем больше эффективная масса, гладкие (плоские) зоны соответствуют большому значению эффективной массы.

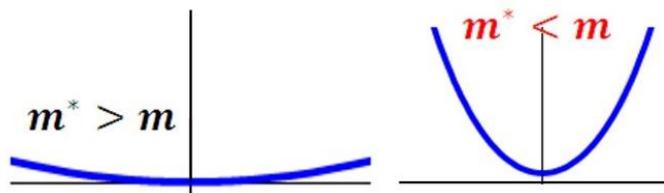


Рис. 4.3. Эффективная масса m^* (m – масса свободного электрона)

Эффективная масса имеет большое значение в зонной теории, особенно она полезна в случае полупроводников, где мы имеем дело с почти пустыми или почти заполненными зонами. Дисперсия энергии вблизи потолка валентной зоны или дна зоны проводимости хорошо аппроксимируется параболической зависимостью.

В общем случае эффективная масса $m_{\alpha\beta}^*$ – тензорная величина. В изотропном случае недиагональные компоненты равны нулю, а диагональные равны между собой, и эффективная масса становится скаляром, умноженным на единичный тензор $m_{\alpha\beta}^* = \delta_{\alpha\beta} m^*$. Анизотропия двух направлений приводит к двум различным массам: продольной m_l^* и поперечной m_t^*

$$m_{\alpha\beta}^* = \begin{pmatrix} m_l^* & 0 & 0 \\ 0 & m_t^* & 0 \\ 0 & 0 & m_t^* \end{pmatrix}.$$

В табл. 4.2 приведено сравнение компонент тензора эффективной массы для ряда полупроводников с массой свободного электрона.

Таблица 4.2

Компоненты тензора эффективной массы m^* по отношению к массе свободного электрона m

Соединение	m^* / m	m_l^* / m	m_t^* / m
Si		0.19	0.92
Ge		0.08	1.59
AlAs		0.19	1.56
AlSb		0.23	1.64
GaN	0.28		
GaP		0.21	7.25
GaAs	0.07		
GaSb	0.04		
InP	0.08		
InAs	0.03		
InSb	0.01		

Видно, что эффективная масса может быть как много меньше массы свободного электрона, так и много больше. Ее величина определяется кривизной энергетической поверхности (4.15).

Понятие эффективной массы показывает, что в квантовой механике можно по-прежнему описывать движение электрона под действием внешних сил, используя классические законы. Но, в противоположность классической массе, эффективная масса не является постоянной, а зависит от зонной структуры. В кристалле на электрон, кроме внешней силы, действуют еще внутренние силы со стороны периодического потенциала кристаллической решетки. Внутренние силы – взаимодействие электрона с кристаллической решеткой – формируют закон дисперсии. Эффективная масса через дисперсию $\varepsilon_n(k)$ учитывает влияние периодического потенциала на движение электрона и определяет его реакцию на внешнее воздействие. Таким образом, эффективная масса – это характеристика электрона, которая определяет его ускорение только под действием внешних сил: $a = F_{\text{внеш}} / m^*$.

Рассмотрим теперь более подробно как происходит движение электрона под действием электрического поля в простейшем одномерном случае. Предположим, что имеем частично заполненную зону и дисперсия энергии $\varepsilon_n(k)$ близка к параболе (рис. 4.4).

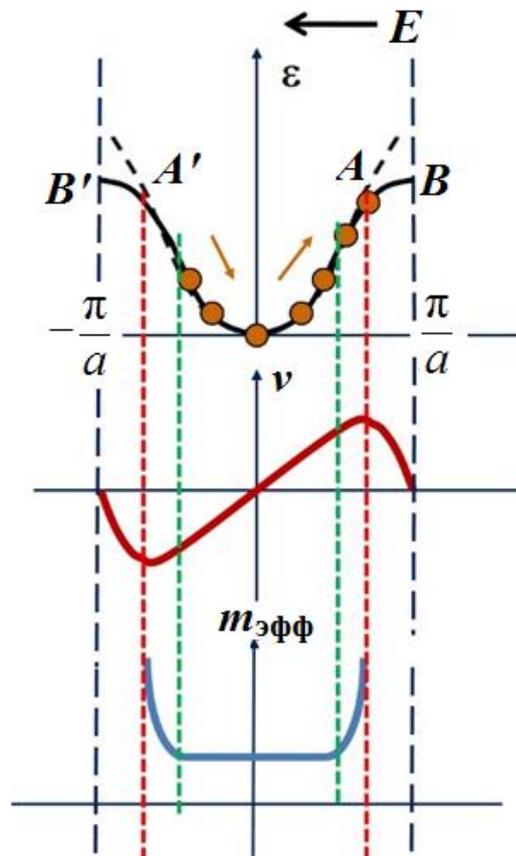


Рис. 4.4. Изменение скорости и эффективной массы электрона под действием внешнего электрического поля

Под действием электрического поля электрон ускоряется и переходит на более высокие энергетические уровни (растет его кинетическая энергия). Вблизи $k = 0$ зависимость $\varepsilon(k)$ мало отличается от параболы $\varepsilon(k) \approx \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$, скорость растет линейно $v(k) = \frac{\partial \varepsilon}{\partial k} \approx \frac{\hbar^2}{m} k$ и электрон ведет себя как свободный электрон с постоянной массой $m^* \approx \text{const}$. По мере приближения к границе зоны Бриллюэна в точке B кривая дисперсии энергии отходит от параболы. Электрон в результате отражения от брэгговской плоскости (граница зоны Бриллюэна) получает импульс в противоположном направлении, при этом нарастает амплитуда отраженной волны и скорость электрона нарастает не пропорционально k , а медленнее. Кривизна дисперсионной кривой в этой области уменьшается, следовательно, эффективная масса растет. В точке перегиба $\frac{d^2 \varepsilon}{dk^2} = 0$ (точка A на рис. 4.4), скорость достигает максимума $v = v_{\text{max}}$, а эффективная масса не определена $m^* \rightarrow \infty$. В этой точке электрон перестает ускоряться, несмотря на действие внешней силы, поскольку его эффективная масса стремится к бесконечности. В следующей области (от точки A до точки B (рис. 4.4)) вторая производная становится отрицательной $\frac{d^2 \varepsilon}{dk^2} < 0$, т. е. мы толкаем электрон в этом направлении, а он вместо того, чтобы ускоряться, тормозится, потому что эффективная масса стала отрицательной: $m^* < 0$. При приближении к границе зоны Бриллюэна (точка B) нарастает импульс отраженной волны, и волна из бегущей начинает приближаться к стоячей. Скорость электрона уменьшается, т. е. теперь ускорение электрона направлено противоположно силе

$$\vec{a} = -\frac{\vec{F}}{m^*}. \quad (4.16)$$

На границе зоны Бриллюэна (точка B на рис.4.4) амплитуды падающей и отраженной волн сравниваются и электрон останавливается ($v = 0$), отражается от брэгговской плоскости и появляется в точке B' . Отражение электронной волны от границ зоны Бриллюэна – это то ключевое различие, которое возникает при рассмотрении движения электрона в кристалле и движения свободной частицы. Границы зоны Бриллюэна (точки B и B') эквивалентны, поскольку они соответствуют сдвигу волнового вектора на вектор обратной решетки $G = 2\frac{\pi}{a}$. При приложении внешнего электрического поля квазиимпульс $p = \hbar k$ увеличивается, несмотря на то, что частица

перестает ускоряться. В интервале $B'A'$ (см. рис. 4.4) электрон ускоряется, но в направлении, противоположном силе, и эффективная масса остается отрицательной ($m^* < 0$). В точке A' (см. рис. 4.4) скорость опять достигает максимальной величины и эффективная масса не определена: $m^* \rightarrow \infty$. Далее электрон замедляется под действием силы, эффективная масса меняет знак и становится положительной: $m^* > 0$. В центре зоны скорость электрона равна 0, и все начинается сначала.

Таким образом, под действием электрического поля электрон в кристалле совершает периодическое движение в силу того, что находится не только во внешнем поле, но и в поле периодического потенциала решетки. Скорость электрона определяется дисперсионной зависимостью энергии, которая периодична в обратном пространстве $\varepsilon(k + G) = \varepsilon(k)$. Следовательно, скорость электрона в периодическом потенциале кристаллической решетки есть также периодическая функция волнового вектора (рис. 4.5).

Под действием внешней силы состояние электрона со временем изменяется согласно уравнению (4.7). Проинтегрировав это уравнение, получим

$$k = k_0 + \frac{eE}{\hbar}t \quad (4.17)$$

Но поскольку волновой вектор ограничен границей зоны Бриллюэна, то его изменение во времени будет периодическим, а значит, скорость тоже будет периодической функцией времени $v(k_0 + \frac{eE}{\hbar}t)$ (рис. 4.6).

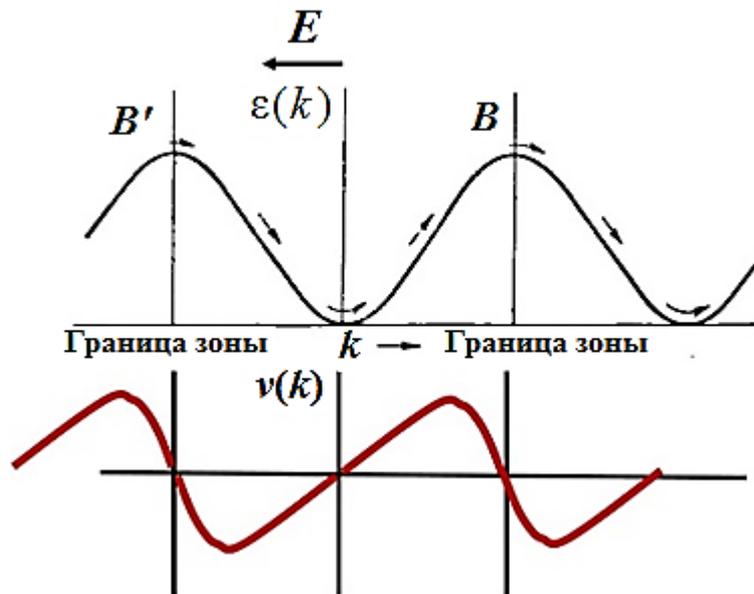


Рис. 4.5. Периодическая зависимость энергии и скорости электрона в обратном пространстве

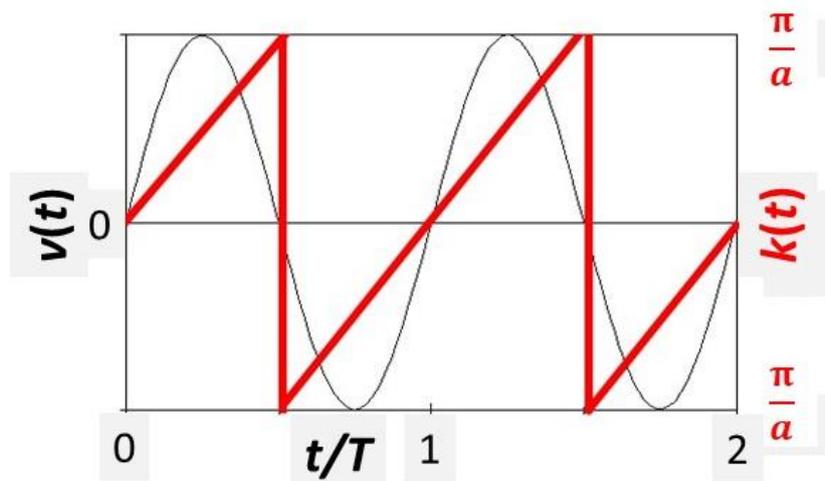


Рис. 4.6. Периодическое изменение волнового вектора и скорости во времени

Такое циклическое движение электронов в электрическом поле называют блоховскими осцилляциями. Можно оценить период и частоту блоховских осцилляций:

$$T = \hbar \int_{-\frac{\pi}{a}}^{\frac{\pi}{a}} \frac{dk}{eE} = \frac{2\pi\hbar}{aeE};$$

$$v = \frac{1}{T} = \frac{aeE}{2\pi\hbar}.$$

Теперь проведем некоторые оценки для металла. В металл обычно не удастся завести большое электрическое поле, и типичная величина электрического поля – это $E \sim 10^4$ В/м, параметр решетки металла $a \sim 1\text{Å} \sim 10^{-10}$ м. Тогда период блоховских осцилляций

$$T \sim \frac{2\pi \cdot 10^{-34}}{10^{-10} 10^{-19} 10^{-4}} = 2\pi \cdot 0,1,$$

т. е. период имеет порядок 1 секунды. Для того, чтобы наблюдать блоховские осцилляции, нужно, чтобы электрон ни разу не рассеялся за этот цикл. Однако идеальный периодический кристалл создать трудно. Даже в самом чистом образце при $T \neq 0$ электроны непрерывно рассеиваются на фонах или любых других нарушениях периодичности. В самом оптимальном случае время свободного пробега $\tau \sim 10^{-9}$ с $\ll T$. Поэтому блоховские осцилляции в металлах наблюдать практически невозможно.

4.3. Дырки

Вернемся к области между точками A и B на рис. 4.4, где эффективная масса становится отрицательной и электрон движется против приложенной силы. Тот же эффект можно получить, рассматривая положительную эффективную массу и положительный заряд электрона.

У обычного электрона отрицательный заряд $-e$ и положительная масса $m^* > 0$, ускорение $\vec{a} = \frac{-e\vec{E}}{m^*}$ направлено против приложенного поля.

Электрон с отрицательной массой, наоборот, движется в направлении поля

$$\vec{a} = \frac{-e\vec{E}}{-m^*} = \frac{e\vec{E}}{m^*}, \quad (4.18)$$

т. е. ведет себя как положительно заряженная частица с положительной массой. Такая частица называется дырка. Дырка – это разрешенное вакантное состояние в почти заполненной энергетической зоне. Обычно дырки образуются вблизи потолка энергетической зоны, где энергия имеет максимум и эффективная масса электрона отрицательна (рис. 4.7). Дырка – это квазичастица, которая может существовать только при наличии периодического потенциала кристаллической решетки.

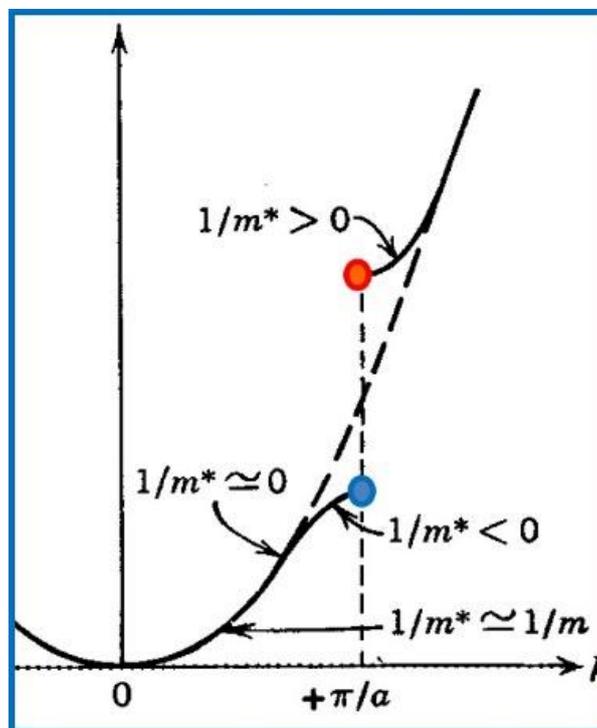


Рис. 4.7. Образование дырки (синий кружок) у потолка почти заполненной энергетической зоны

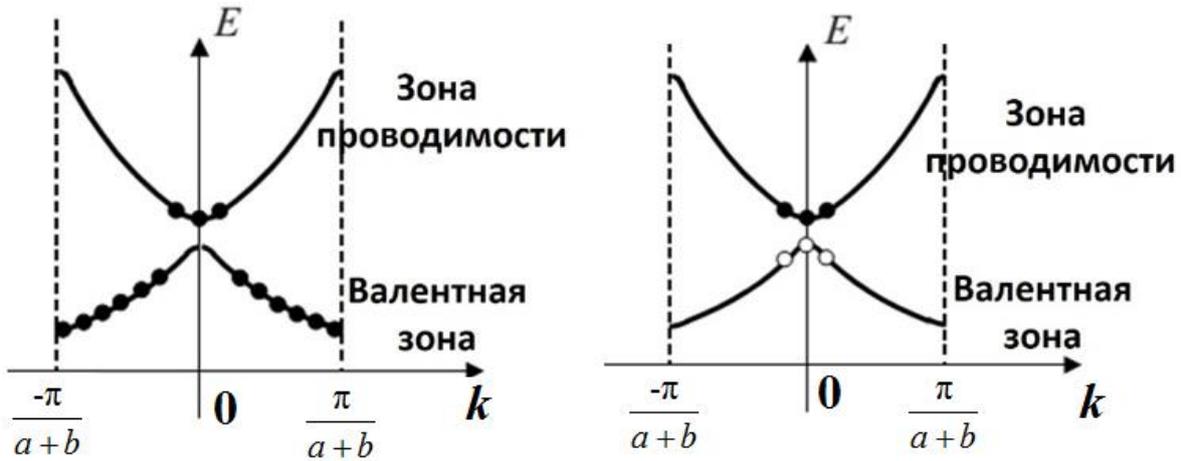


Рис. 4.8. Два эквивалентных описания почти заполненной валентной зоны и почти пустой зоны проводимости. (Вверху на языке электронов, внизу на языке электронов и дырок)

Рассмотрим ситуацию, когда валентная зона полностью заполнена, а зона проводимости – пуста. Приложим теперь слабое электрическое поле. Если энергетическая щель невелика, то часть электронов из валентной зоны перейдет в зону проводимости (рис. 4.8). Такая ситуация часто реализуется в полупроводниках с узкой щелью.

Когда есть почти пустые зоны проводимости и почти заполненные валентные зоны (как в случае полупроводников), удобно зоны проводимости описывать на языке электронов, а валентные зоны – на языке дырок. Следует помнить, что реально электрический ток создают электроны, но описать движение небольшого числа дырок проще, чем движение огромного количества электронов. Вклад в электрический ток от небольшого числа дырок будет такой же, как и от большого числа электронов. В самом деле, предположим, что имеется почти заполненная зона (см. рис. 4.8). Вклад в ток от этой зоны

$$j = -e \sum_k v_k f_e(k), \quad (4.19)$$

где v_k – скорость электрона в состоянии k , а

$$f_e(k) = \frac{1}{1 + e^{(\varepsilon_k - \varepsilon_F)/T}}.$$

функция Ферми – Дирака, которая определяет вероятность того, что состояние k занято электроном. Вероятность того, что данное состояние вакантно, определяется функцией

$$f_h(k) = 1 - f_e(k). \quad (4.20)$$

$$j = -e \sum_k v_k f_e(k) = e \sum_k v_k f_h(k). \quad (4.21)$$

Тогда можно написать

$$f_e(k) = 1 - f_h(k). \quad (4.22)$$

Подставляя (4.21) в (4.19) имеем

$$j = -e \sum_k v_k (1 - f_h(k)) = -e \sum_k v_k + e \sum_k v_k f_h(k). \quad (4.23)$$

Первое слагаемое в (4.22) равно 0, поскольку это вклад от полностью заполненной энергетической зоны. Таким образом, сравнивая (4.19) и (4.22), имеем

$$j = -e \sum_k v_k f_e(k) = e \sum_k v_k f_h(k). \quad (4.24)$$

Другими словами, ток, создаваемый всеми электронами в не полностью заполненной зоне равен току, создаваемому пустыми состояниями. Эти состояния называются дырочными состояниями или дырками.

Представление о дырочной проводимости позволяет объясняет положительный знак постоянной Холла R_H . Так, например, для кадмия Cd постоянная Холла $R_H = +6 \cdot 10^{-11} \text{ м}^3/\text{Кл}$. В кадмии почти заполненная s -зона перекрывается с почти пустой p -зоной (рис. 4.9). У потолка валентной зоны образуется дырочный карман. Следовательно, в кадмии существует два типа носителей, но дырки при этом преобладают.

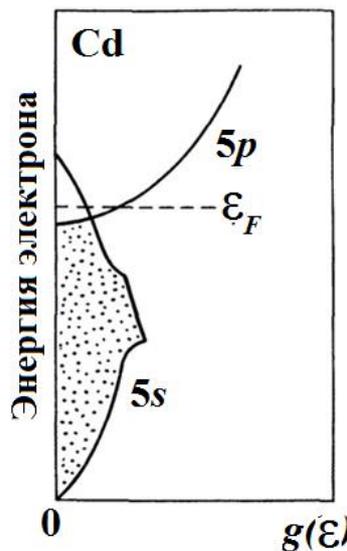


Рис. 4.9. Плотность состояний кадмия

4.4. Движение электрона во внешнем магнитном поле

В магнитном поле \vec{B} на электрон действует магнитная сила – магнитная составляющая силы Лоренца $F_{\text{л}} = \frac{e}{c}[\vec{v}, \vec{B}]$. Под действием этой силы электрон движется по спирали вокруг направления поля. Так как сила Лоренца не меняет энергию электрона, то это движение происходит по изоэнергетической поверхности $E = \text{const}$. Траектория (или орбита) движения электрона в магнитном поле определяется пересечением изоэнергетической поверхности плоскостью перпендикулярной \vec{B} (рис. 4.10).

Если изоэнергетические поверхности – сферы (как в случае свободных электронов), то эти орбиты – окружности. При действии периодического потенциала решетки изоэнергетическая поверхность имеет сложную форму, и форма орбиты электрона определяется формой изоэнергетической поверхности.

Частота обращения электрона по орбите – это циклотронная частота ω_c . В частном случае, когда орбита электрона представляет собой окружность циклотронная частота определяется как

$$\omega_c = \frac{eB}{mc}, \quad (4.25)$$

Однако и в общем случае произвольной формы орбиты электрона выражение для циклотронной частоты можно привести к виду (4.25), если ввести понятие циклотронной массы. Возьмем две орбиты на изоэнергетических поверхностях с энергиями E и $E + dE$ (рис. 4.11).

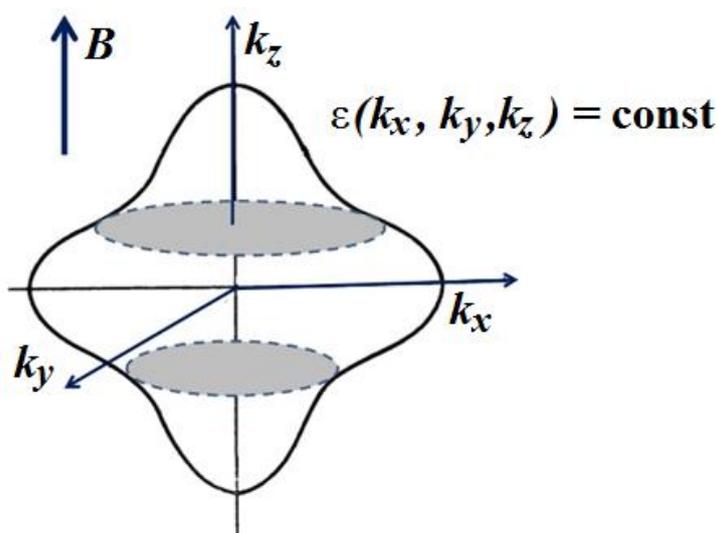


Рис. 4.10. Орбиты электрона во внешнем магнитном поле

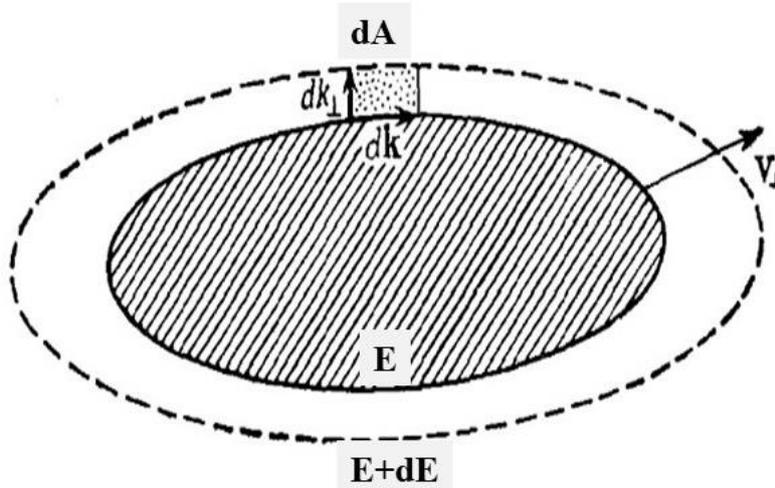


Рис. 4.11. Две орбиты электрона, проходящие по изоэнергетическим поверхностям с энергиями E и $E + dE$

Расстояние между орбитами dk_{\perp} . Изменение волнового вектора вдоль орбиты – dk , $dA = dk dk_{\perp}$ – элемент площади. Запишем уравнение движения электрона на плоскости, перпендикулярной магнитному полю:

$$\hbar \frac{dk}{dt} = \frac{e}{c} v_{\perp} B = \frac{e}{c} \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk_{\perp}} B. \quad (4.26)$$

Умножим обе части уравнения (4.26) на $dk_{\perp} dt$ и проинтегрируем по орбите:

$$\hbar \oint dk dk_{\perp} = \frac{eB}{\hbar c} dE \oint dt. \quad (4.27)$$

Интеграл по орбите в левой части (4.27) – это разность площадей двух орбит dS

$$\oint dk dk_{\perp} = dS,$$

а в правой части – период T

$$\oint dt = T.$$

Таким образом, из (4.27) имеем

$$\hbar dS = \frac{eB}{\hbar c} dE \cdot T.$$

Тогда циклотронная частота

$$\omega_c = \frac{2\pi}{T} = 2\pi \frac{eB}{\hbar^2 c} \left(\frac{dS}{dE} \right)^{-1}. \quad (4.28)$$

Если теперь сравнить (4.28) и (4.25), то видно, что величина

$$m_c^* = \frac{\hbar^2}{2\pi} \frac{dS}{dE}. \quad (4.29)$$

играет роль массы. Эта масса называется циклотронной массой. Также, как и эффективная масса электрона в электрическом поле (4.15), циклотронная масса учитывает действие периодического потенциала кристаллической решетки, и тогда частота обращения электрона по орбите определяется только внешним магнитным полем $\omega_c = \frac{eB}{m_c^*c}$. Величина и знак

циклотронной массы m_c^* зависят от формы орбиты, которая в свою очередь определяется формой изоэнергетической поверхности. Скорость электрона пропорциональна градиенту энергии (4.5) и направлена в сторону возрастания энергии, т. е. по направлению к незаполненным областям. Если орбита охватывает занятую область (рис. 4.12), то $\frac{dS}{dE} > 0$,

следовательно, циклотронная масса положительна: $m_c^* > 0$. Такая орбита называется электронной орбитой. Если же наоборот, орбита охватывает пустую область, то $\frac{dS}{dE} < 0$ и циклотронная масса отрицательна $m_c^* < 0$.

В этом случае говорят о дырочной орбите (рис. 4.12), т. е. электрон вращается как положительный заряд.

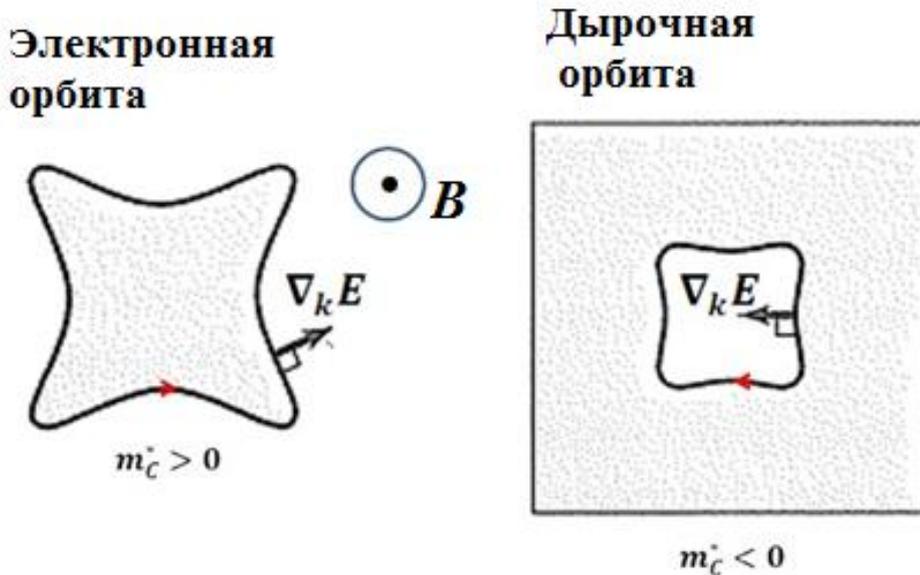


Рис. 4.12. Электронная и дырочная орбиты

В металле для вырожденного электронного газа такое движение электронов по орбитам будет наблюдаться для электронов с энергией, близкой к энергии Ферми ε_F , т. е. по орбитам на поверхности Ферми, следовательно, изучение свойств металлов в магнитном поле будет давать информацию о поверхности Ферми.

4.5. Квантование энергии электрона в магнитном поле. Уровни Ландау

Таким образом, в квазиклассическом приближении электроны совершают периодическое движение по орбитам изоэнергетических поверхностей с циклотронной частотой ω_c (4.28). При квантовом рассмотрении периодическое движение квантуется. В общем случае электронов в периодическом потенциале решетки задача оказывается очень сложной. Рассмотрим основные особенности периодического движения на примере свободных электронов ($V \rightarrow 0$) в постоянном магнитном поле

Гамильтониан электрона в магнитном поле

$$\mathbf{H} = \frac{1}{2m} \left(\vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2, \quad (4.30)$$

где A – векторный потенциал, который должен удовлетворять условию

$$\mathbf{H} = \text{rot } A. \quad (4.31)$$

Пусть магнитное поле направлено по оси z – $\vec{H} = (0, 0, H)$. Для данной задачи удобно взять следующую калибровку векторного потенциала:

$$\vec{A} = (0, Hx, 0). \quad (4.32)$$

Проверим условие (4.31):

$$\text{rot } A = \begin{vmatrix} i & j & k \\ \partial_x & \partial_y & \partial_z \\ 0 & Hx & 0 \end{vmatrix} = (0, 0, H).$$

Кроме того, при таком выборе векторный потенциал коммутирует с оператором импульса $[\vec{p}, \vec{A}] = 0$. Поэтому

$$\vec{p}\vec{A} = \vec{A}\vec{p}. \quad (4.33)$$

Раскроем теперь скобку в (4.30) с учетом (4.22) и (4.33):

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \frac{e^2}{2mc^2}H^2x^2 + \frac{e\hbar}{c m}H \cdot x \frac{\partial}{\partial y}. \quad (4.34)$$

В уравнение (4.34) в явном виде входит только координата x , поэтому переменные разделяются и решение будем искать в виде

$$\Psi(r) = u(x) e^{ik_y y + ik_z z}. \quad (4.35)$$

После подстановки (4.35) в (4.34) имеем

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - uk_z^2 - uk_z^2\right) + \frac{e^2}{2mc^2}H^2x^2u - \frac{e\hbar}{mc}Hxuk_y = \varepsilon u.$$

Теперь сгруппируем члены этого уравнения следующим образом:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \left(\frac{\hbar^2}{2m}k_y^2 - \frac{e\hbar}{mc}Hxk_y + \frac{e^2}{2mc^2}H^2x^2\right)u = \left(\varepsilon - \frac{\hbar^2}{2m}k_z^2\right)u.$$

и преобразуем выражение в скобках в левой части уравнения:

$$\begin{aligned} \frac{\hbar^2}{2m}k_y^2 - \frac{e\hbar}{mc}Hxk_y + \frac{e^2}{2mc^2}H^2x^2 &= \frac{\hbar^2}{2m}\left(k_y^2 - 2\frac{eH}{\hbar c}xk_y + \frac{e^2}{\hbar^2 c^2}H^2x^2\right) = \\ &= \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{eH}{\hbar c}x - k_y\right)^2 = \frac{e^2 H^2}{2mc^2}\left(x - \frac{\hbar c}{eH}k_y\right)^2 \end{aligned}$$

Обозначим $\varepsilon' = \varepsilon - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m}$ и $\omega_c = \frac{eH}{mc}$ и окончательно получаем

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2 u}{dx^2} + \frac{m\omega_c^2}{2}\left(x - \frac{\hbar c}{eH}k_y\right)^2 u = \varepsilon' u, \quad (4.36)$$

Это уравнение гармонического осциллятора с частотой ω_c и центром в точке $x_0 = \frac{\hbar c}{eH}k_y$. Решением уравнения (4.36) является

$$\varepsilon' = \hbar \omega_c \left(n + \frac{1}{2}\right).$$

или

$$\varepsilon_{n,k_z} = \hbar \omega_c \left(n + \frac{1}{2}\right) + \frac{\hbar^2}{2m}k_z^2. \quad (4.37)$$

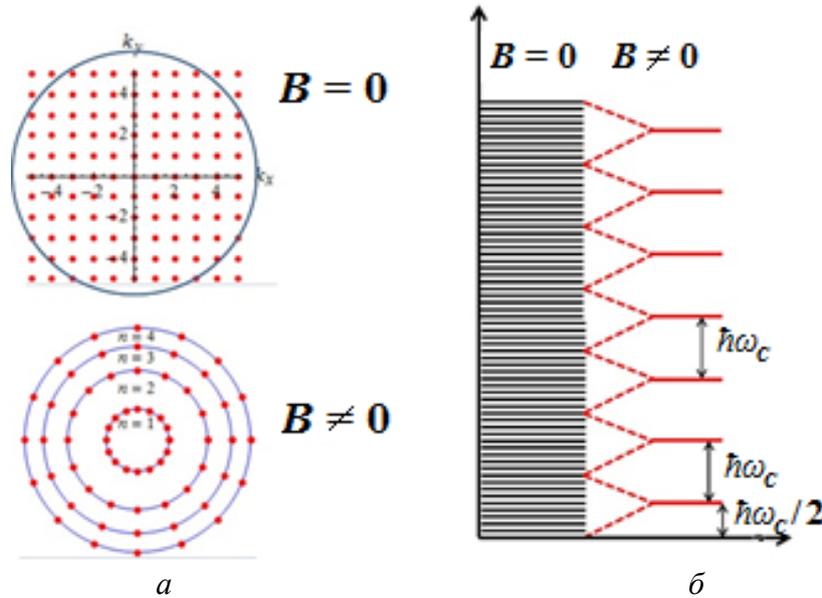


Рис. 4.13. Распределение электронных состояний в магнитном поле и без него (а); энергетический спектр электрона в магнитном поле и без поля (б)

Таким образом, энергия движения электрона по орбите в плоскости XU , перпендикулярной магнитному полю, квантуется. На поступательное движение вдоль направления поля (ось Z) магнитное поле не действует, и движение остается свободным. Перераспределение электронных состояний в магнитном поле показана на рис. 4.13.

На рис. 4.13, а показано сечение изоэнергетической поверхности плоскостью, перпендикулярной направлению магнитного поля. В отсутствии магнитного поля вся плоскость равномерно заполнена разрешенными состояниями. Это соответствует непрерывному энергетическому спектру (рис. 4.13, б). При включении поля электроны стягиваются на разрешенные орбиты и энергетический спектр представляет систему дискретных энергетических уровней, расстояние между которыми $\hbar\omega_c$. Эти уровни называются уровнями Ландау.

Траектории блоховских электронов в периодическом потенциале не являются окружностью, однако правила квантования остаются в силе. Другое отличие: в выражение для циклотронной частоты входит циклотронная масса электрона m_c^* , которая может отличаться от массы свободного электрона.

4.6. Квантование орбит электронов в магнитном поле

Каждый уровень Ландау характеризуется двумя квантовыми числами: n и k_z . Энергия уровня

$$E_{n,k_z} = \hbar \omega_c \left(n + \frac{1}{2} \right) + \frac{\hbar^2}{2m} k_z^2. \quad (4.38)$$

В уравнении (4.38) (или (4.37)) первый член – это кинетическая энергия в плоскости XU , перпендикулярной направлению магнитного поля, а второй $\left(\frac{\hbar^2}{2m} k_z^2 \right)$ – кинетическая энергия движения электрона в направлении поля. При фиксированном k_z ($k_z = \text{const}$) электрон может двигаться в плоскости XU по замкнутым орбитам, радиус которых определяется квантовым числом n . В случае свободных электронов – это окружности радиуса $k_n^2 = k_x^2 + k_y^2$. Тогда площадь n -й орбиты при $k_z = \text{const}$

$$k_n^2 = \frac{2mE_n}{\hbar^2},$$

площадь n -й орбиты равна

$$S_n = \frac{2m}{\hbar} \omega_c \left(n + \frac{1}{2} \right),$$

или, подставляя выражение для циклотронной частоты (4.25),

$$S_n = \frac{2\pi e}{\hbar c} H \left(n + \frac{1}{2} \right). \quad (4.39)$$

Таким образом, площади разрешенных орбит электрона в магнитном поле тоже квантованы.

Так как радиус орбиты в плоскости XU не зависит от k_z , то такие орбиты разрешены во всех плоскостях $k_z = \text{const}$. Если теперь зафиксировать квантовое число n и разрешить изменения k_z , то электрон будет двигаться по поверхности цилиндра, в основании которого лежит разрешенная орбита площадью S_n , а ось параллельна направлению поля. Такие цилиндры называются трубки Ландау (рис. 4.14).

Таким образом, в магнитном поле разрешенные электронные состояния стягиваются на поверхности трубок Ландау, площадь сечения которых квантована.

В случае блоховских электронов в кристалле изоэнергетические поверхности имеют произвольную форму, которая может быть далека от сферы. Однако результаты для свободных электронов можно обобщить на случай произвольной изоэнергетической поверхности, используя правило квантования Бора – Зоммерфельда

$$\oint \vec{P} d\vec{r} = (n + \gamma) 2\pi \hbar,$$

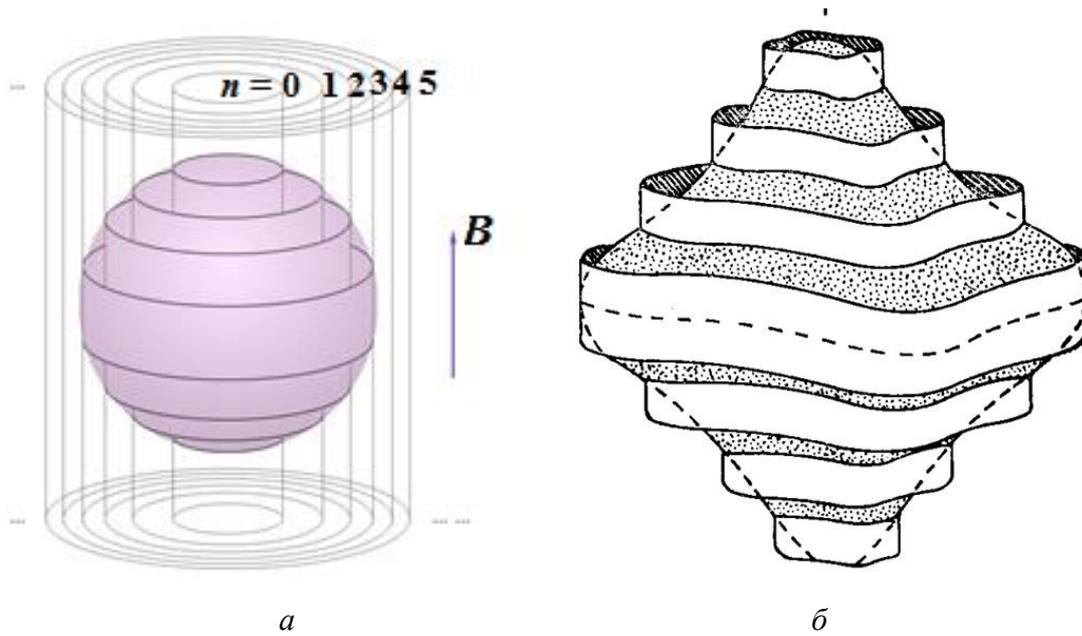


Рис. 4.14. Трубки Ландау в случае сферических изоэнергетических поверхностей (а); произвольных изоэнергетических поверхностей (б)

где $\oint \vec{P} d\vec{r}$ – площадь классической орбиты электрона, $\gamma < 1$ – фазовый сдвиг (для свободных электронов $\gamma = \frac{1}{2}$). Это правило справедливо для больших квантовых чисел n , когда расстояние между соседними уровнями намного меньше энергии самого уровня $\Delta E \ll E$. Наиболее интересны уровни с энергией, близкой к энергии Ферми. Этим уровням соответствуют большие квантовые числа. В самом деле, энергия Ферми в металле порядка электронвольта, а циклотронная частота в поле 1Тл соответствует энергии порядка 10^{-4} эВ ($\hbar\omega_c \sim 10^{-4}$ эВ). Поскольку энергия $E \sim n\hbar\omega_c$, то для квантового числа n получаем величину порядка 10^4 . Какой бы сложной не была форма орбиты электрона в магнитном поле, ее площадь будет квантована согласно (4.39).

4.7. Степень вырождения уровней Ландау

Каждый уровень Ландау с квантовыми числами n и k_z сильно вырожден. При включении магнитного поля энергия становится квантованной, в плоскости XU , следовательно,

$$E_n = \frac{k_x^2 + k_y^2}{2m\hbar^2} = \hbar\omega_c \left(n + \frac{1}{2} \right). \quad (4.40)$$

Это означает, что разрешены только значения k_x и k_y , лежащие на окружностях, радиус которые удовлетворяет (4.40). Без магнитного поля вся плоскость была равномерно заполнена состояниями (см. рис. 4.13, а). При включении магнитного поля полное количество состояний измениться не может. Это значит, что все состояния из энергетической полосы шириной $\hbar\omega_c$ сконденсировались на одном уровне Ландау (см. рис. 4.13, б). Такое вырождение уровня Ландау не противоречит принципу Паули, так как электроны на одном уровне с квантовым числом n имеют разные компоненты импульса p_x и p_y .

Рассчитаем число состояний в энергетической полосе (рис. 4.15).

На одно разрешенное состояние в плоскости XU приходится площадь

$$S_0 = \left(\frac{2\pi}{L}\right)^2,$$

где L – размер кристалла.

Разность площадей двух соседних орбит

$$\Delta S = S_{n+1} - S_n = \frac{2\pi e}{\hbar c} H \left(n + 1 + \frac{1}{2} - n - \frac{1}{2} \right) = \frac{2\pi e}{\hbar c} H. \quad (4.41)$$

Это означает, что плотность состояний в этом слое, которые все сконденсировались на одну окружность, постоянна и не зависит от номера окружности, причем эта величина пропорциональна магнитному полю. Следовательно, плотность состояний на каждом уровне растет пропорционально приложенному магнитному полю.

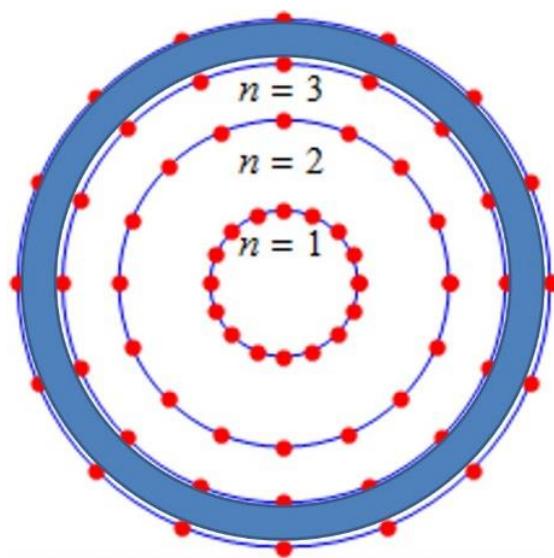


Рис. 4.15. Разрешенные состояния электрона в магнитном поле
(Все состояния из затемненной области стягиваются на одну окружность)

Число состояний на площади ΔS (4.41) определяется как

$$N_{xy} = \frac{\Delta S}{S_0} = L^2 H \frac{e}{2\pi\hbar c}.$$

При включении магнитного поля все эти состояния стягиваются на один уровень. Значит, степень вырождения уровня Ландау

$$G = L^2 H \frac{e}{2\pi\hbar c} \quad (4.42)$$

при каждом k_z . Такое же вырождение будет и на поверхностях трубок Ландау.

4.8. Плотность состояний электрона в магнитном поле

Такая существенная перестройка электронных состояний в магнитном поле приведет и к существенным изменениям в плотности состояний $g(\varepsilon)$:

$$g(\varepsilon) = \frac{1}{V} \frac{dN}{d\varepsilon}.$$

При фиксированном n энергия зависит только от k_z :

$$E - E_n = \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_c^*} = E(k_z), \quad (4.43)$$

где E_n определяется (4.40). Фактически мы имеем дело с одномерной задачей, и зависимость энергии от волнового вектора представляет собой совокупность парабол (рис. 4.16). Если изначально в отсутствие магнитного поля движение было трехмерным, то теперь в силу того, что движение в плоскости, перпендикулярной магнитному полю, оказывается квантованным, движение приобретает черты одномерного: свободным остается только движение вдоль направления магнитного поля.

В одномерном случае на каждое разрешенное состояние в k -пространстве приходится длина

$$L_0 = 2\pi / L.$$

Тогда число состояний на участке dk_z

$$dN = \frac{dk_z}{L_0} = \frac{L}{2\pi} dk_z, \quad (4.44)$$

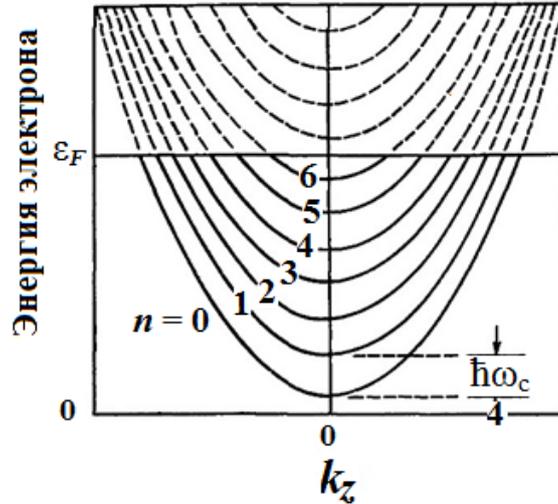


Рис. 4.16. Зависимость $E(k_z)$ для нескольких n (каждая парабола соответствует уровню Ландау с энергией E_n и зависит только от k_z)

Из (4.43) следует, что

$$k_z = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(E - E_n)},$$

и

$$dk_z = \frac{\sqrt{2m}}{2\hbar} \frac{dE}{\sqrt{E - E_n}}. \quad (4.45)$$

Подставляя (4.45) в (4.44), для числа состояний получаем

$$dN = 2 \frac{L\sqrt{2m}}{2\pi 2\hbar} \frac{dE}{\sqrt{E - E_n}},$$

где множитель 2 учитывает спин электрона. Тогда функция плотности состояний

$$g_n(E) = \frac{1}{V} \frac{dN}{dE} = \frac{\sqrt{2m}}{2\pi\hbar L^2} \frac{1}{\sqrt{E - E_n}}. \quad (4.46)$$

Каждая парабола соответствует уровню Ландау, степень вырождения которого определяет (4.42). Поэтому плотность состояний на каждой параболе надо еще умножить на этот фактор:

$$g_n(E) = \frac{L^2 H e}{2\pi\hbar c} \frac{\sqrt{2m}}{2\pi\hbar L^2} \frac{1}{\sqrt{E - E_n}} = \frac{eH\sqrt{2m}}{4\pi^2\hbar^2 c} \frac{1}{\sqrt{E - \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_c}}. \quad (4.47)$$

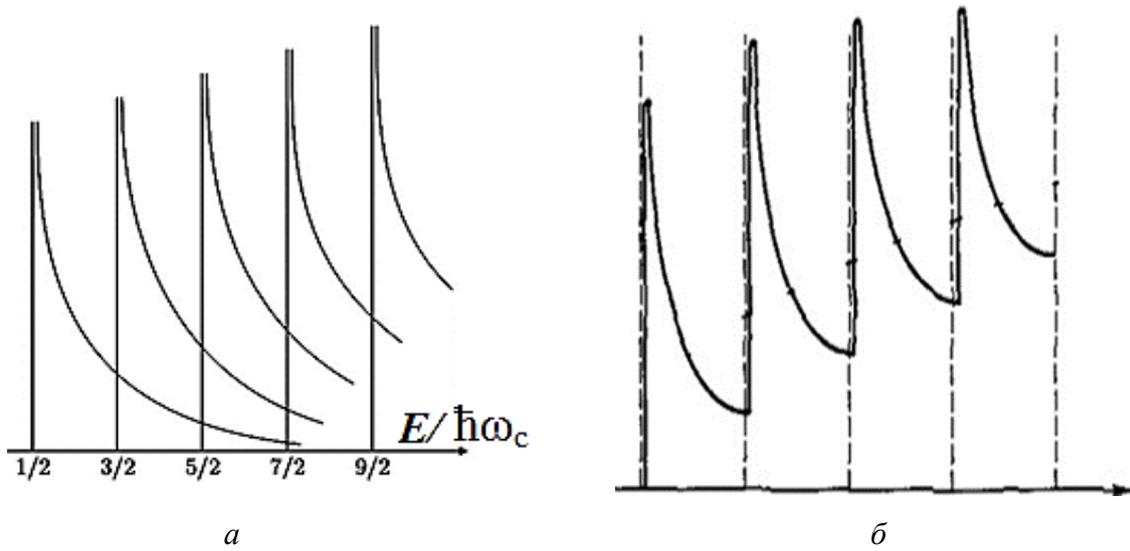


Рис. 4.17. Функция плотности состояний (4.48): идеальный кристалл (а), сглаживание бесконечных особенностей за счет рассеяния электронов (б)

Чтобы получить полную плотность состояний, надо просуммировать по всем параболам (4.47):

$$g(E) = \sum_n g_n(E) = \sum_n \frac{CH}{\sqrt{E - \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_c}}. \quad (4.48)$$

График этой функции плотности состояний показан на рис. 4.17.

Плотность состояний в магнитном поле имеет бесконечную особенность каждый раз, когда энергия E достигает наименьшей энергии на трубке Ландау:

$$E_{\min} = E(k_z = 0) = E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_c.$$

Конечно, бесконечные значения будут сглажены за счет теплового рассеяния электронов (рис. 4.17, б).

Расстояние между параболами $\hbar\omega_c$ (см. рис. 4.16) пропорционально магнитному полю, следовательно, с ростом магнитного поля эти параболы начинают двигаться вверх по энергии. Пусть энергия Ферми имела какое-то значение (пунктирная линия на рис. 4.16), когда магнитное поле было равно нулю. Когда мы включаем магнитное поле, расстояние между параболами увеличивается, и они двигаются вверх по энергии. Энергия Ферми растет, поскольку занятые состояния находятся ниже энергии Ферми. Всякий раз, когда дно каждой из этих парабол ($k_z = 0$) будет пере-

секать энергию Ферми, на энергии Ферми будет наблюдаться бесконечная плотность состояний, т. е. на уровне Ферми станет очень много электронов, которые могут принимать участие в проводимости. При дальнейшем увеличении магнитного поля, парабола выйдет за пределы уровня Ферми, и те электроны, которые здесь были, перераспределятся между остальными параболом. Это возможно, потому что с увеличением магнитного поля растет и степень вырождения (4.42) уровня Ландау. И когда каждая из этих парабол будет пересекать энергию Ферми, на плотности состояний будет наблюдаться пик. Таким образом, функция плотности состояний электронов в магнитном поле $g(E)$ – осциллирующая функция магнитного поля.

4.9. Осцилляционные эффекты в магнитном поле

Осциллирующее поведение функции плотности состояний в магнитном поле будет приводить к особенностям на всех наблюдаемых характеристиках материала, связанных с плотностью состояний на уровне Ферми. Практически все свойства металлов – намагниченность, магнитная восприимчивость, проводимость и т. д. – также будут иметь в магнитном поле осциллирующее поведение (рис. 4.18).

Такие осцилляции в магнитном поле возникают потому, что один за другим уровни Ландау пересекают энергию Ферми. Каждый раз, когда уровень Ландау пересекает уровень Ферми, плотность состояний на нем $g(E_F)$ испытывает резкий скачок. Измеряя период осцилляций, мы можем определить циклотронную частоту, циклотронную массу, экстремальные сечения поверхности Ферми. Если поворачивать магнитное поле и рассекать таким образом поверхность Ферми по разным направлениям, можно восстановить вид поверхности Ферми в данном материале. Осцилляционные эффекты в магнитном поле являются наиболее эффективным способом для определения многих характеристик металлов.

Осцилляционные эффекты наблюдаются при низких температурах в сильных магнитных полях. Впервые осцилляционные эффекты были обнаружены де Гааза-ван-Альфеном в висмуте – осцилляция магнитной восприимчивости. Осцилляции намагниченности и магнитной восприимчивости называются эффектом де Гааза – ван – Альфена. Осцилляции магнетосопротивления называются эффектом Шубникова – де – Гааза.

Рассмотрим подробнее как возникают осцилляции на примере двумерного электронного газа. Пусть имеется всего N электронов. При включении магнитного поля эти электроны распределяются по уровням Ландау (рис. 4.19).

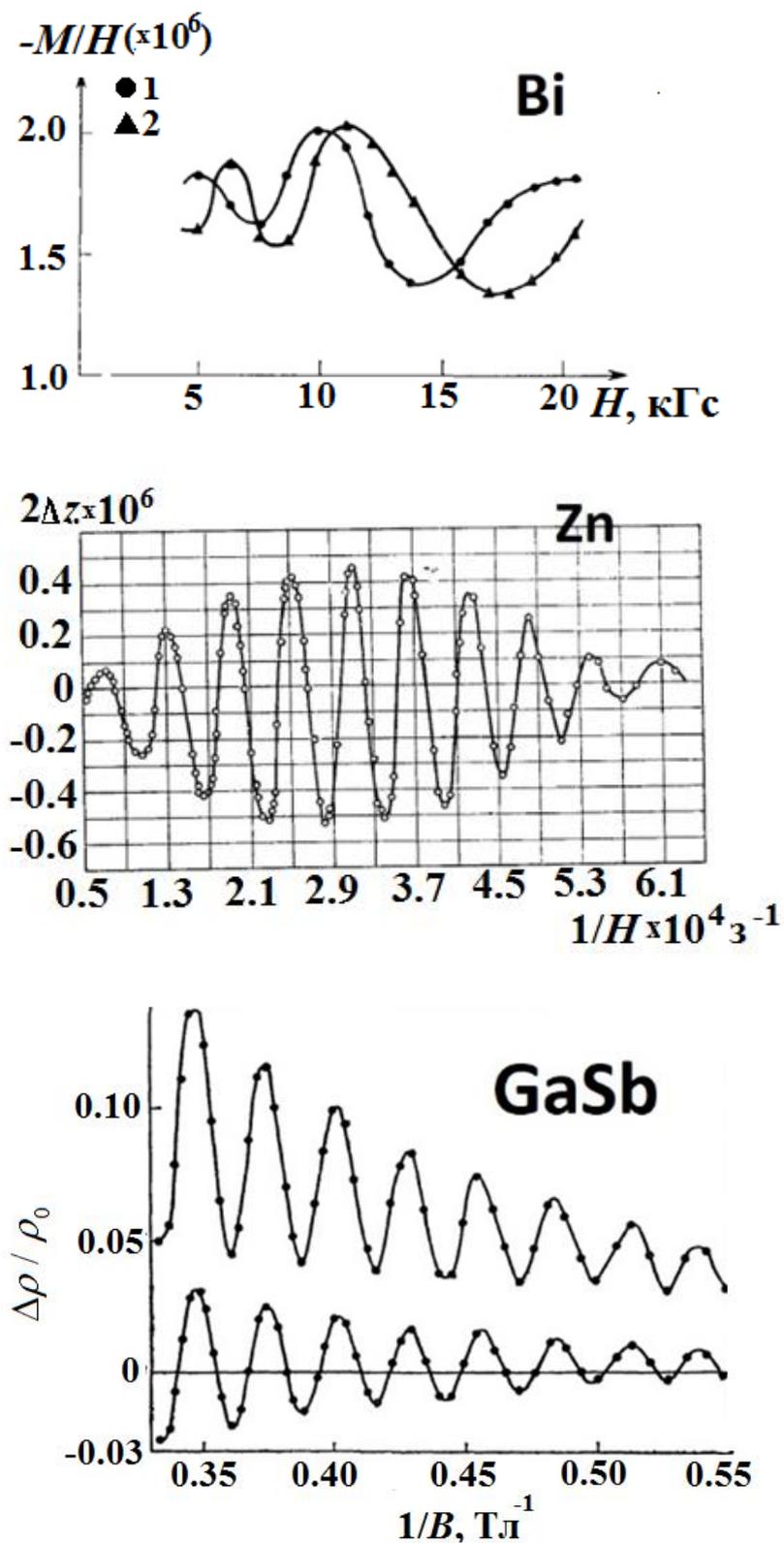


Рис. 4.18. Осциллирующее поведение намагниченности висмута (вверху), магнитной восприимчивости цинка (в середине), удельного сопротивления в полупроводнике GaSb (внизу)

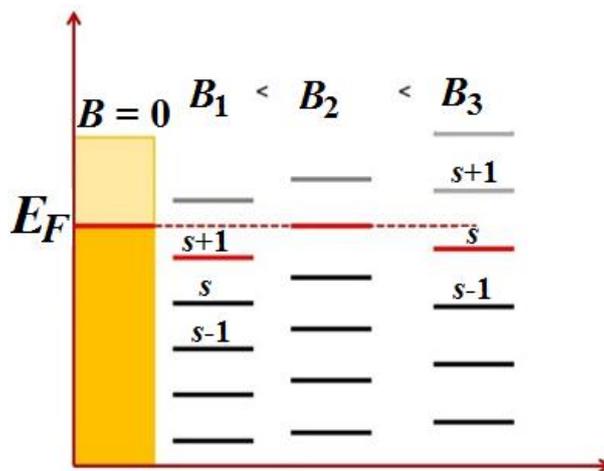


Рис. 4.19. Положение уровней Ландау при различных магнитных полях

Каждый уровень Ландау многократно вырожден (4.42), и степень вырождения пропорциональна приложенному магнитному полю: $G = DB$. Предположим, что поле B_1 таково, что целиком заполнены S уровней, а $(S + 1)$ -й уровень заполнен частично. При поле $B_2 > B_1$ целиком заполнены S уровней, а частично заполненных уровней нет (рис. 4.19). Такие поля, при которых нет частично заполненных уровней, называются критическими полями B_S . При критических полях все электроны находятся на полностью занятых уровнях, значит, их число $N = S \cdot DB_S$, где S – число полностью занятых уровней. Тогда величина критического поля определяется как

$$B_S = \frac{N}{S \cdot D}. \quad (4.49)$$

Так, например, для системы с $N = 50$ электронами (рис. 4.20, а) критическими полями являются:

$B_4 \approx 20$ – целиком заполнено 4 уровня;

$B_3 \approx 25$ – целиком заполнено 3 уровня;

$B_2 \approx 35$ – целиком заполнено 2 уровня;

$B_1 \approx 50$ – целиком заполнен 1 уровень.

Чем больше величина критического магнитного поля, тем меньше целиком заполненных уровней. При увеличении магнитного поля увеличивается степень вырождения уровня, и электроны скатываются с вышележащего уровня на нижележащий.

Поскольку число электронов в системе неизменно, то энергия заполненных уровней E_{full} одна и та же независимо от числа полностью заполненных уровней (зеленая линия на рис. 4.20, б). Но между двумя критическими полями имеются еще частично заполненные уровни. Их энергия E_{part} показана на рис. 4.20, б закрашенной областью. Полная энергия (черная

линия на рис. 4.20, б) $E_{tot} = E_{full} + E_{part}$ осциллирует, так как при каждом критическом поле принимает одно и то же значение.

Каждый раз, когда поле принимает критическое значение уровень Ландау совпадает с уровнем Ферми, целиком освобождается от электронов, и плотность состояний на уровне Ферми испытывает скачок. Другими словами, энергия принимает одно и то же значение каждый раз, когда площадь n -ой орбиты A_n совпадает с сечением поверхности Ферми площадью A_F . Отсюда можно определить период осцилляций. Пусть площадь n -ой орбиты совпадает с сечением поверхности Ферми при поле B_n :

$$A_n = A_F,$$

а площадь $n + 1$ -й орбиты – при поле B_{n+1} :

$$A_{n+1} = A_F.$$



a



← B
б

Рис. 4.20. Критические поля для системы с 50 электронами (а); изменение энергии в этой системе в зависимости от магнитного поля (б)

Согласно (4.39) площадь разрешенных орбит

$$A_n = \frac{2\pi e}{\hbar c} B_n \left(n + \frac{1}{2} \right) = A_F \Rightarrow \frac{A_F}{B_n} = \frac{2\pi e}{\hbar c} \left(n + \frac{1}{2} \right);$$

$$A_{n+1} = \frac{2\pi e}{\hbar c} B_{n+1} \left(n + 1 + \frac{1}{2} \right) = A_F \Rightarrow \frac{A_F}{B_{n+1}} = \frac{2\pi e}{\hbar c} \left(n + 1 + \frac{1}{2} \right).$$

Вычитая одно из другого, получаем

$$\frac{A_F}{B_{n+1}} - \frac{A_F}{B_n} = \frac{2\pi e}{\hbar c}.$$

Отсюда период осцилляций

$$\Delta \left(\frac{1}{B} \right) = \frac{1}{B_{n+1}} - \frac{1}{B_n} = \frac{1}{A_F} \frac{2\pi e}{\hbar c}. \quad (4.50)$$

Таким образом, измеряя период осцилляций при различных ориентациях магнитного поля, можно определить форму и размеры поверхности Ферми. Осцилляционные эффекты – наиболее мощные и простые в реализации эксперименты для определения параметров поверхности Ферми.

4.10. Экстремальные орбиты

В реальности ситуация несколько сложнее, так как много орбит пересекают поверхность Ферми одновременно при многих значениях k_z . Реакция системы на магнитное поле будет включать вклады всех сечений или всех орбит. Однако в отклике будут доминировать те орбиты, которые являются равновесными, т. е. устойчивыми к малым отклонениям k_z . Площади таких орбит статически выделены, и мы получим чистый период, связанный именно с этими орбитами. Такие орбиты называют *экстремальными орбитами*.

Статически выделенными будут те орбиты, площадь которых медленно меняется с изменением k :

$$\frac{\partial S}{\partial k} \approx 0.$$

Этому условию соответствуют орбиты с максимальной и минимальной площадями (рис. 4.21). Площади таких орбит мало меняются при малых изменениях k .

Качественно выделение экстремальных орбит можно объяснить взаимным гашением фаз: вклады различных неэкстремальных орбит уничто-

жаются, однако вблизи экстремумов фазы меняются медленно, не гасятся полностью, и поэтому сигнал от этих экстремальных орбит не исчезает.

При разных направлениях поля можно выделить разные экстремальные орбиты. Так, например, если поле направлено по k_1 (рис. 4.21), то можно выделить максимальные орбиты (1 и 2) и минимальную (3). А если поле направить по k_2 или k_3 , то будет только одна экстремальная орбита. Таким образом, меняя направления поля и измеряя период осцилляций, можно составить карту экстремальных сечений поверхности Ферми.

Так, при ориентации магнитного поля вдоль оси $[111]$ кристаллов благородных металлов, как на рис. 4.22, *а*, выделяются два периода, один из которых соответствует движению по «пузу» (belly) поверхности Ферми, другое – движению по «шейке» (neck). Быстрые осцилляции возникают от больших орбит («пузо»), медленные – от маленьких («шейка») (рис. 4.22, *б*).

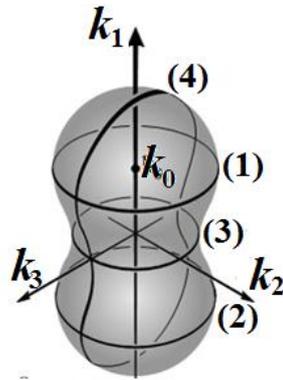


Рис. 4.21. Экстремальные орбиты

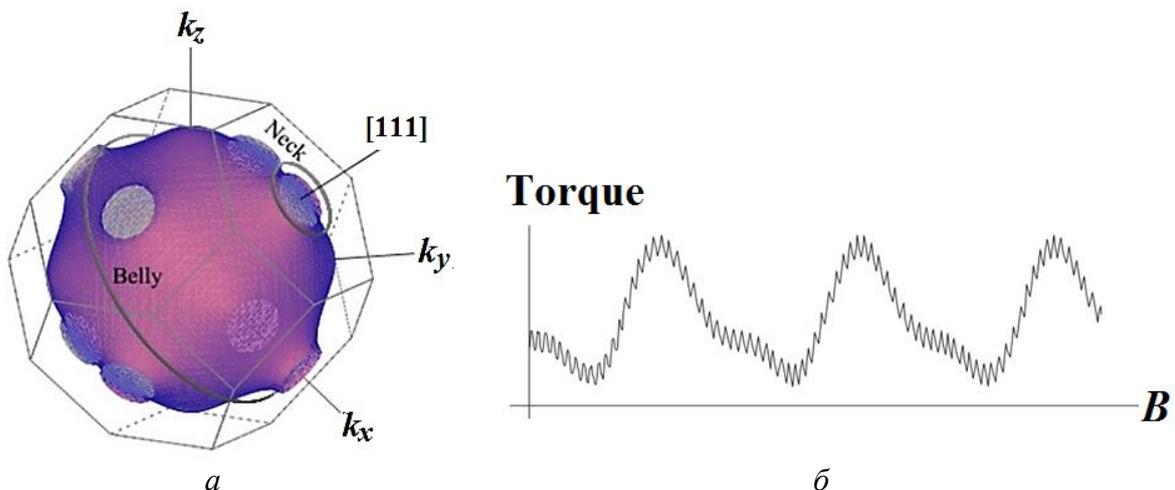


Рис. 4.22. Поверхность Ферми благородных металлов (*а*); два периода осцилляций при ориентации магнитного поля вдоль оси $[111]$: большой период соответствует движению электрона по орбите с минимальной площадью («шейка»), малый – по орбите с максимальной площадью («пузо») (*б*)

Измеряя периоды этих осцилляций, можно оценить площади соответствующих сечений поверхности Ферми. Так, на рис. 4.22, б период быстрых осцилляций равен $T_{belly} = 2 \cdot 10^{-9} \text{ Гс}^{-1}$ и, соответственно, площадь максимального сечения поверхности Ферми $S_{belly} \approx 4,66 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Период медленных осцилляций $T_{neck} = 6 \cdot 10^{-8} \text{ Гс}^{-1}$, и площадь минимального сечения поверхности Ферми $S_{neck} \approx 1,6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$.

Эти траектории относятся к электронным орбитам, поскольку охватывают заполненные состояния. Пример дырочных экстремальных орбит, типа «собачьей кости» и «розетки», показан на рис. 4.23.

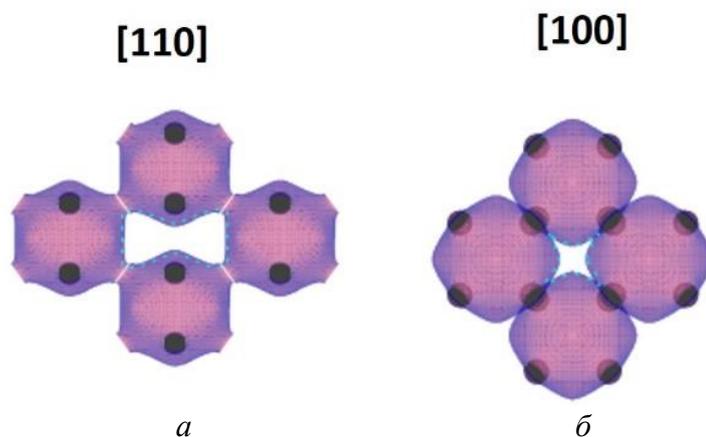


Рис. 4.23. Дырочная орбита типа «собачья кость» (а); дырочная орбита типа «розетка» (б)

Площади этих орбит можно получить, если направить магнитное поле соответственно по направлениям $[110]$ и $[100]$.

Таким образом, осцилляционные эффекты позволяют выделить достаточно сложные экстремальные орбиты и получить информацию о топологии поверхности Ферми.

5. ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВ

С точки зрения зонной теории полупроводники – это соединения, у которых при нулевой температуре валентная зона полностью заполнена, а зона проводимости – пустая. Валентная зона и зона проводимости разделены запрещенной зоной – энергетической щелью, величина которой для полупроводников $E_g \sim 0,1\text{--}3$ эВ (табл. 5.1).

Таблица 5.1

Величина энергетической щели E_g в некоторых полупроводниках

Соединение	E_g , эВ	Соединение	E_g , эВ
Si	1,1	CdTe	1,6
Ge	0,7	ZnSe	2,8
GaAs	1,5	SnTe	0,3
InP	1,4	PbTe	0,2

Различие между зонными структурами полупроводников и диэлектриков только количественное: они различаются величиной энергетической щели. Но это количественное различие приводит к качественно разным свойствам.

Полупроводники образуются из элементов II, III, VI, V, VI групп таблицы Менделеева (рис. 5.1).

		IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
		5	6	7	8	9	10
		B	C	N	O	F	Ne
		10.811	12.011	14.007	15.999	18.998	20.183
		13	14	15	16	17	18
		Al	Si	P	S	Cl	Ar
		26.982	28.086	30.974	32.064	35.453	39.948
IB	IIB						
29	30	31	32	33	34	35	36
Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
63.54	65.37	69.72	72.59	74.922	78.96	79.909	83.80
47	48	49	50	51	52	53	54
Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
107.870	112.40	114.82	118.69	121.75	127.60	126.904	131.30
79	80	81	82	83	84	85	86
Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
196.967	200.59	204.37	207.19	208.980	(210)	(210)	(222)

Рис. 5.1. Элементы, образующие полупроводниковые соединения

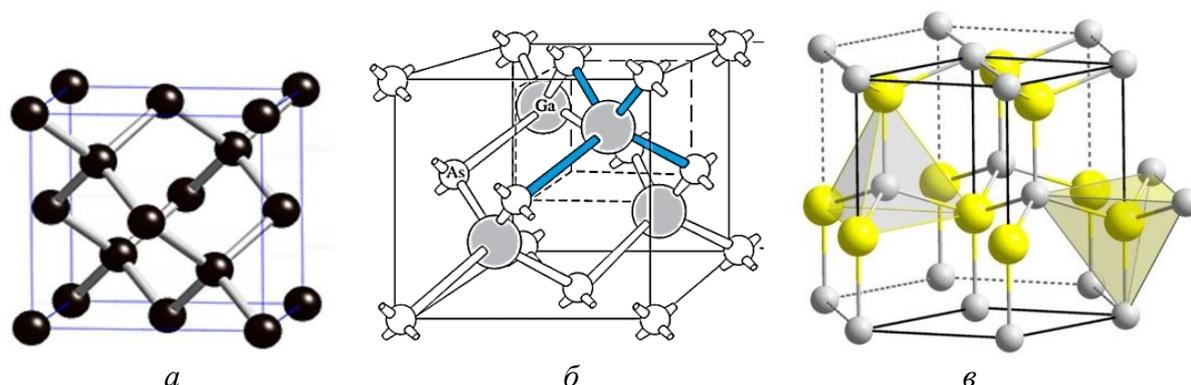


Рис. 5.2. Структура типа алмаза (а), цинковая обманка (б), структура вюрцита (в)

Наиболее известными и широко используемыми элементарными полупроводниками являются кремний (Si) и германий (Ge). В этих соединениях в наиболее чистом виде реализуется ковалентная связь и они кристаллизуются в структуре типа алмаза (рис. 5.2, а). Бинарные полупроводники, образующиеся из элементов III и V групп (GaAs, InP), часто имеют кристаллическую структуру типа цинковая обманка (рис. 5.2, б).

Соединения из элементов II-VI (ZnSe, CdTe, CdSe) могут кристаллизоваться как в структуре типа цинковой обманки, так и в гексагональной структуре – вюрцит (рис. 5.2, в). Во всех этих структурах в значительной степени реализуется ковалентная связь и атомы имеют тетраэдрическую координацию.

5.1. Собственные полупроводники

Собственными полупроводниками называются химически чистые (беспримесные) полупроводники. Собственными дефектами полупроводника являются вакансии, междоузельные атомы и т. д. Свойства собственных полупроводников определяются в основном характеристиками и параметрами валентной зоны и зоны проводимости, шириной запрещенной зоны, эффективной массой электронов и дырок.

Рассмотрим схематически процесс образования энергетических зон в собственных полупроводниках на примере кремния (рис. 5.3). Электронная конфигурация кремния Si в основном состоянии: $[1s^2 2s^2 2p^6] 3s^2 3p^2$. При сближении N атомов кремния, электроны атомного остова $[1s^2 2s^2 2p^6]$ взаимодействуют слабо и образуют узкие энергетические зоны, лежащие низко по энергии. Интерес представляют зоны, образованные валентными электронами $3s^2 3p^2$. Из $3s$ -уровня образуется заполненная s -зона: $2N$ электронов распределены по $2N$ состояниям. Из $3p$ -уровня – частично заполненная p -зона: $2N$ электронов распределены по $6N$ состояниям. На некотором рас-

стоянии атомы переходят в первое возбужденное состояние $3sp^3$, которое близко по энергии к основному. Образуется гибридная sp -зона. Эта зона содержит $2N + 6N = 8N$ состояний, по которым распределены $2N + 2N = 4N$ электронов. Электроны занимают самые низкие по энергии состояния в этой зоне.

При дальнейшем сближении атомов гибридная зона разделяется на две: более низкая по энергии зона оказывается полностью заполненной – $4N$ электронов распределены по $4N$, а более высокая по энергии – пустой. Эти две зоны разделены запрещенной зоной – энергетической щелью E_g .

В кристалле каждая энергетическая зона содержит столько возможных состояний, сколько элементарных ячеек содержит кристалл: $N_{\text{сост}} = N_{\text{эл.яч}}$. С учетом спина электрона по этим состояниям можно распределить $N_{\text{элек}} = 2N_{\text{эл.яч}}$, где множитель 2 учитывает спин электрона. Кристаллы кремния имеют структуру типа алмаза (см. рис. 5.2, а) с двумя атомами в элементарной ячейке, поэтому на элементарную ячейку приходится 8 валентных электронов. Таким образом, образуется соответственно 4 валентных зоны и 4 зоны проводимости.

В реальных соединениях изображение зонной структуры приводится, как правило, в приведенной зонной схеме (см. рис. 3.6). Дисперсионные зависимости энергии изображаются вдоль симметричных направлений в первой зоне Бриллюэна. Большинство технологически важных полупроводников, такие как Si, Ge, GaAs и т. д., имеют структуру алмаза или цинковой обманки (см. рис. 5.2) с гранецентрированной кубической решеткой (ГЦК). Первая зона Бриллюэна ГЦК-решетки показана на рис. 5.4. Латинскими буквами обозначены высокосимметричные точки зоны Бриллюэна, греческими – симметричные направления. Для каждой симметричной точки или направления может быть несколько эквивалентных по симметрии позиций. Так, например, на рис. 5.4 высокосимметричная точка X имеет координаты $\frac{2\pi}{a} (0, 0, 1)$. Применяя операции симметрии куба, мы получим для точки X еще пять эквивалентных позиций:

$$\frac{2\pi}{a} (0, 0, -1), \frac{2\pi}{a} (0, \pm 1, 0), \frac{2\pi}{a} (\pm 1, 0, 0).$$

Для полупроводников с ГЦК-решеткой наиболее существенными являются следующие точки: точка Γ (гамма) – центр зоны Бриллюэна, точка X – центр четырехугольной грани и точка L – центр шестиугольной грани. И, соответственно, направления: $\Gamma \rightarrow X$ и $\Gamma \rightarrow L$.

На рис. 5.5 представлены зонные структуры полупроводников Ge, Si и GaAs.

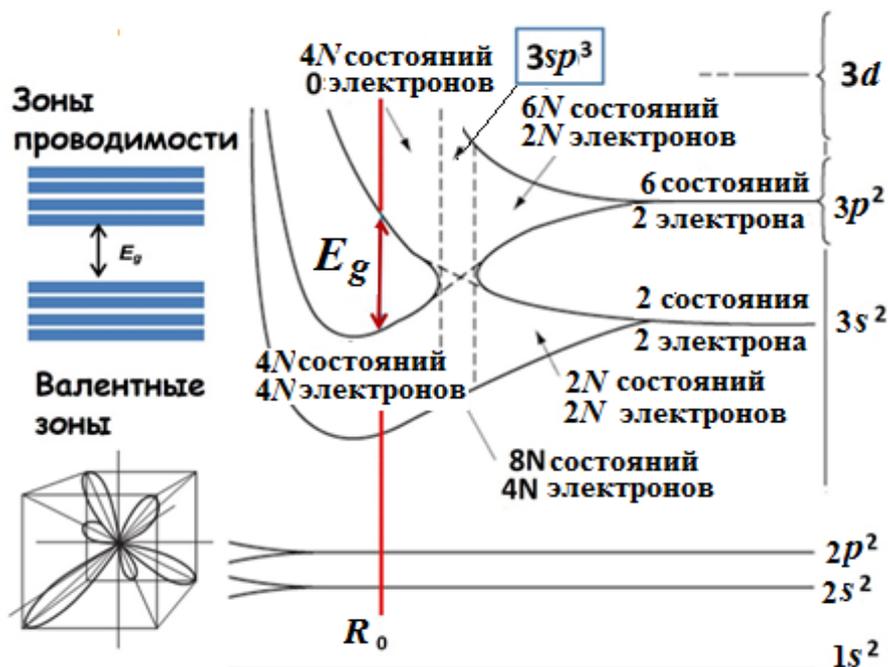


Рис. 5.3. Образование зонной структуры в полупроводнике (R_0 – равновесное состояние)

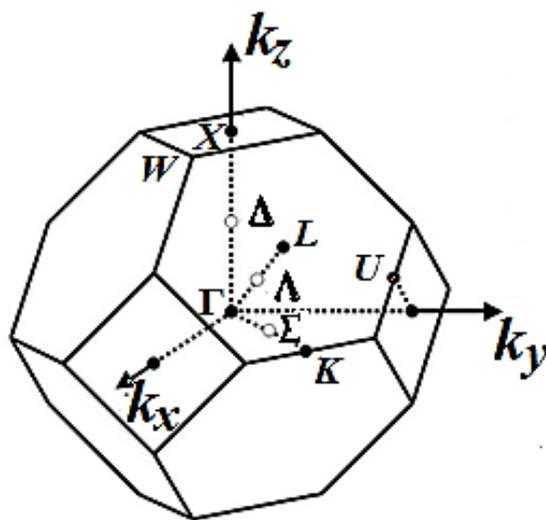


Рис. 5.4. Первая зона Бриллюэна ГЦК-решетки:

$\Gamma \frac{2\pi}{a} (0, 0, 0)$	$K \frac{2\pi}{a} (\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, 0)$	$\Delta: \Gamma \rightarrow X,$
$X \frac{2\pi}{a} (0, 0, 1)$	$L \frac{2\pi}{a} (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$\Lambda: \Gamma \rightarrow L$
$W \frac{2\pi}{a} (\frac{1}{2}, 0, 1)$		$\Sigma: \Gamma \rightarrow K$

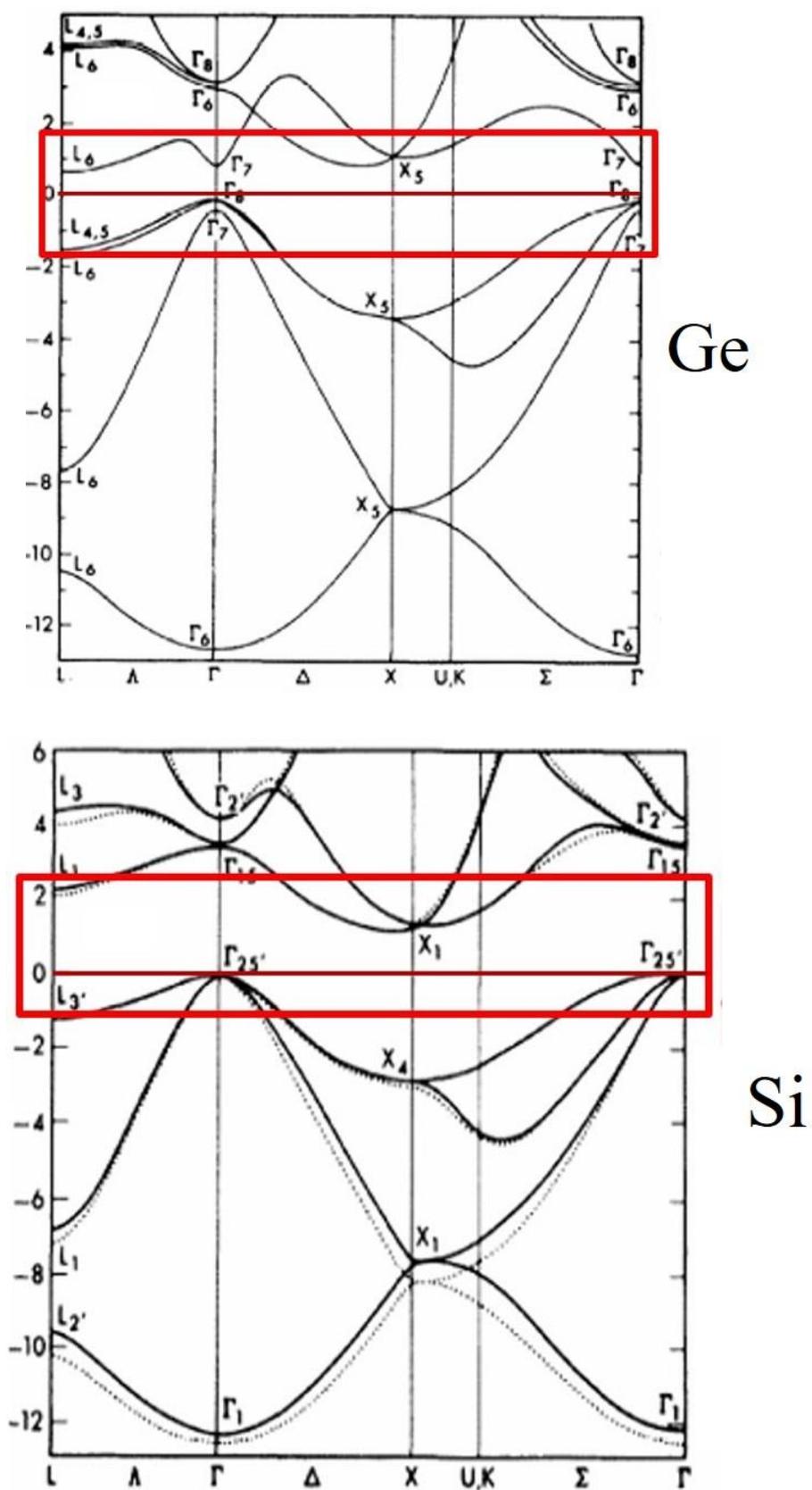
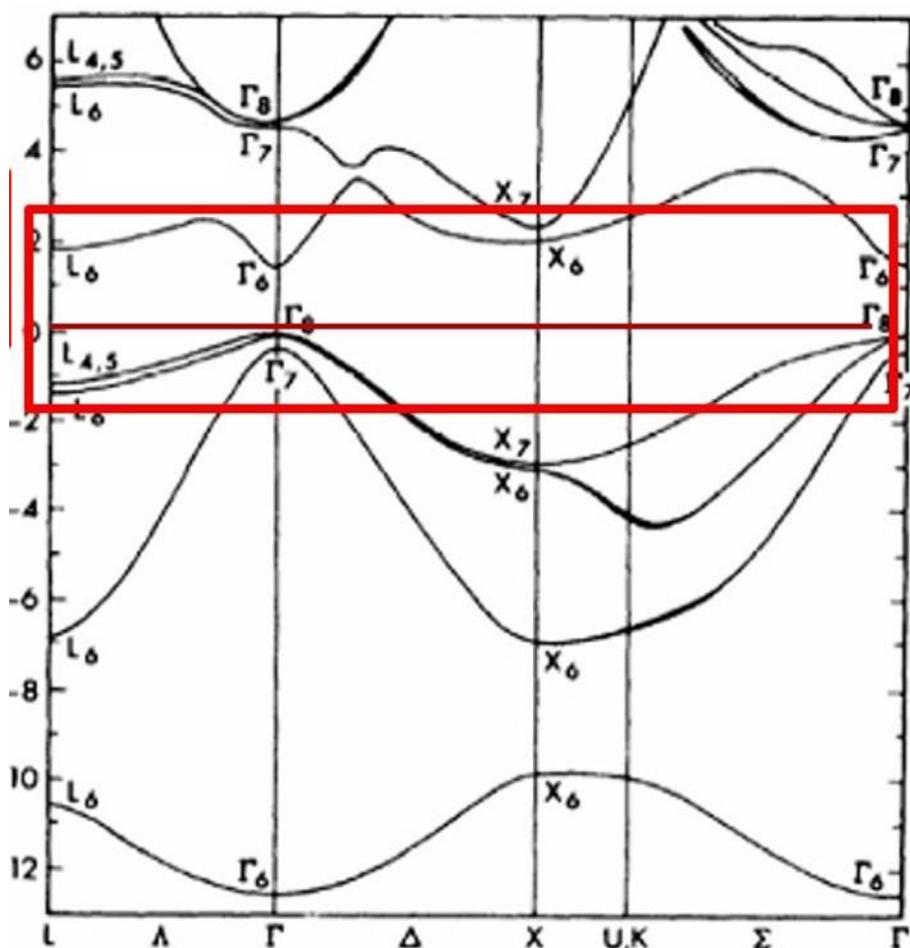


Рис. 5.5. Зонные структуры полупроводников Ge, Si и GaAs



GaAs

Рис. 5.5. Окончание

На первый взгляд все кажется сложным и запутанным. Но при обычных температурах ~ 300 К в физических процессах будут принимать участие только те электроны, энергии которых близки к уровню химического потенциала. По этой причине, как правило, нет необходимости рассматривать все энергетические зоны, достаточно ограничиться лишь валентными зонами и зонами проводимости вблизи уровня химпотенциала. На рис. 5.5 эта энергетическая область выделена красными прямоугольниками. Схематически наиболее важная часть зонной структуры полупроводников показана на рис. 5.6.

В собственных полупроводниках при комнатных температурах лишь небольшая часть электронов может перейти из валентной зоны в зону проводимости. При этом вблизи потолка валентной зоны образуются небольшое число дырок, а вблизи дна зоны проводимости – небольшое число электронов. В собственных полупроводниках концентрации дырок n_h и электронов n_e равны: $n_e = n_h$. Вблизи экстремумов зон (потолок валентной зоны и дно зоны проводимости) дисперсия энергии $E(k)$ близка

к квадратичной и может быть аппроксимирована параболой. Поэтому при рассмотрении электронных свойств полупроводников удобно использовать приближение эффективной массы m^* (см. гл. 4). В самом деле, разложим энергию $E(k)$ вблизи точки экстремума k_0 в ряд Тейлора:

$$E(k) = E(k_0) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \frac{\partial^2 E}{\partial k_\alpha \partial k_\beta} (k - k_0)_\alpha (k - k_0)_\beta.$$

(первая производная в точке экстремума равна нулю). Или, учитывая определение эффективной массы (4.15),

$$E(k) = E(k_0) + \frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha, \beta} \frac{(k - k_0)_\alpha (k - k_0)_\beta}{m_{\alpha\beta}^*}. \quad (5.1)$$

В главных осях тензор эффективной массы имеет диагональный вид:

$$m^{-1} = \begin{pmatrix} \frac{1}{m_x^*} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{m_y^*} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{m_z^*} \end{pmatrix} \quad (5.2)$$

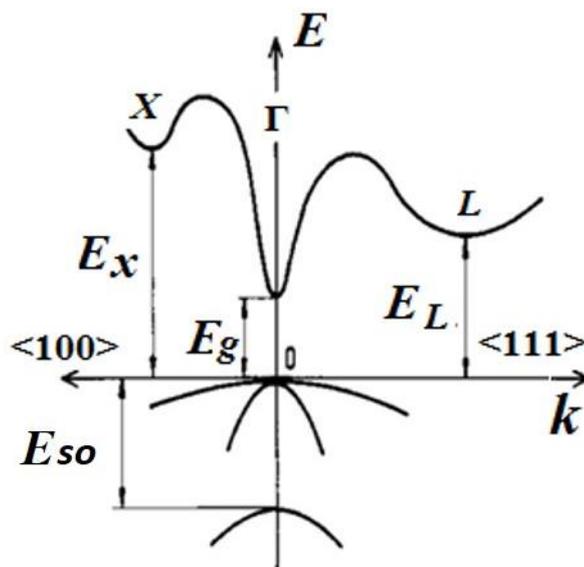


Рис. 5.6. Схематическое представление части зонной структуры полупроводника

и (5.1) можно записать как

$$E(k) = E(k_0) + \frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{(k - k_0)_{\alpha}^2}{m_{\alpha}^*}. \quad (5.3)$$

Величины компонент тензора эффективной массы (5.2) определяется кривизной дисперсионных кривых, а соотношение между ними – формой изоэнергетической поверхности $E(k) = \text{const}$:

$$\frac{(k - k_0)_x^2}{m_x^*} + \frac{(k - k_0)_y^2}{m_y^*} + \frac{(k - k_0)_z^2}{m_z^*} = \text{const}. \quad (5.4)$$

Это уравнение эллипсоида вращения, форма которого зависит от того, где находится точка экстремума k_0 .

Так, в полупроводнике GaAs (рис. 5.5, 5.7, *a*) минимум зоны проводимости находится в точке $k_0 = 0$. Тогда уравнение (5.4) принимает вид

$$\frac{k_x^2}{m_x^*} + \frac{k_y^2}{m_y^*} + \frac{k_z^2}{m_z^*} = \text{const}.$$

Тензор эффективных масс должен удовлетворять всем операциям симметрии куба, поэтому все три компонента тензора эффективных масс равны друг другу:

$$m_x^* = m_y^* = m_z^* = m_e^*,$$

а их величина определяется кривизной дисперсионных кривых. Изоэнергетическая поверхность при этом сферическая (рис. 5.7, *a*).

В кремнии минимум зоны проводимости находится на линии $\Gamma \rightarrow X$ в точке $\frac{\pi}{a}(0,8, 0, 0)$ (рис. 5.5, 5.7, *б*). Вектор $\vec{k}_0 = \frac{\pi}{a}(0,8, 0, 0)$ является одной из главных осей эллипсоида (5.4), и компонента тензора эффективной массы в этом направлении называется продольной: $m_x^* = m_l^*$. Две другие компоненты – поперечные – должны быть равны: $m_y^* = m_z^* = m_t^*$ согласно симметрии куба (рис. 5.8).

Изоэнергетическая поверхность – эллипсоид (рис. 5.7, *б*). Но полная картина изоэнергетических поверхностей должна удовлетворять кубической симметрии, поэтому таких эллипсоидов будет шесть, на каждом из эквивалентных направлений $\Gamma \rightarrow X$. Области энергии вблизи каждого минимума иногда называют долинами, а сами полупроводники – многодолинными.

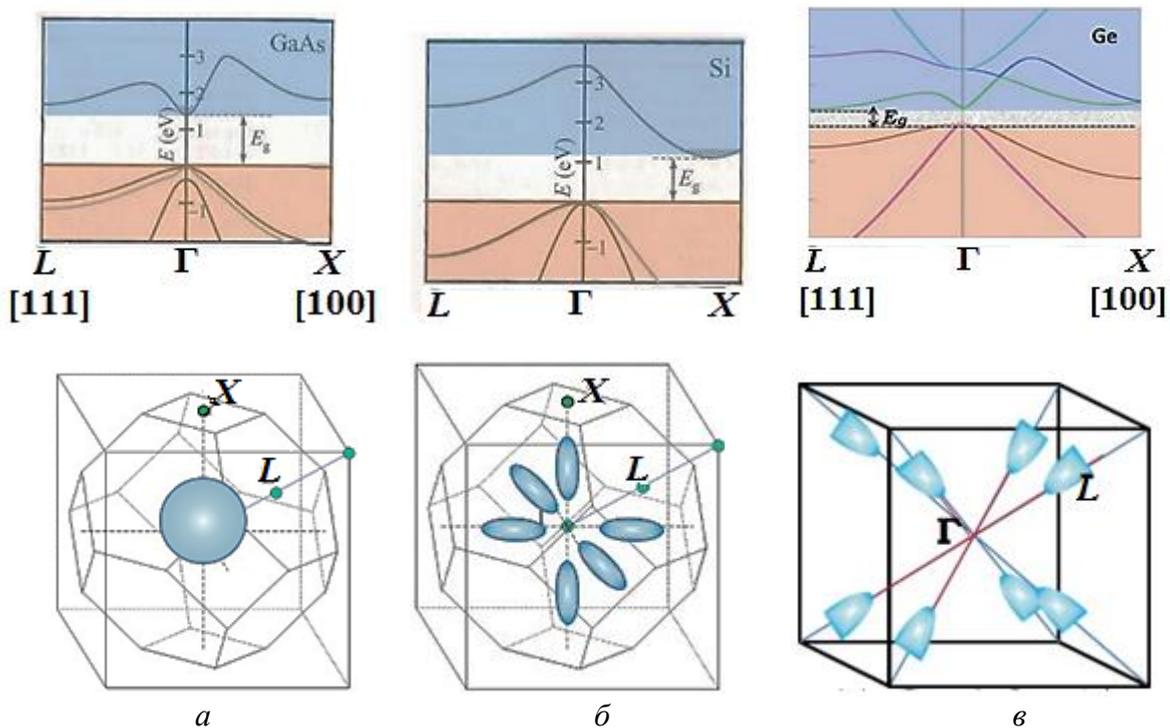


Рис. 5.7. Положение минимума в зоне проводимости и форма изоэнергетической поверхности для GaAs (а), Si (б), Ge (в)

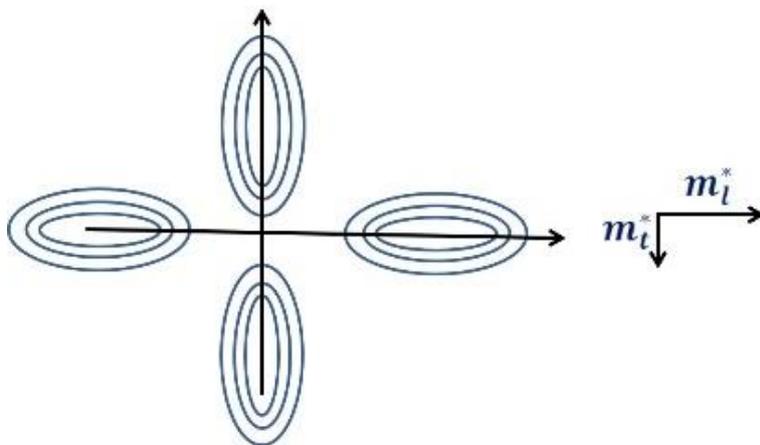


Рис. 5.8. Продольная и поперечная компоненты тензора эффективной массы

В германии (рис. 5.5, 5.7, в) минимум зоны проводимости лежит на границе зоны Бриллюэна в точке L . Эквивалентных точек L и, соответственно, направлений $\Gamma \rightarrow L$ в первой зоне Бриллюэна ГЦК-решетки восемь (см. рис. 5.4). Изоэнергетическая поверхность является эллипсоидом, и эффективная масса анизотропна, как и в случае кремния. Но так как точка L – это граничная точка, то каждый эллипсоид делится между двумя соседними зонами Бриллюэна. Поэтому в первой зоне Бриллюэна лежит

не восемь, а четыре эквивалентных минимума и, соответственно, четыре долины (см. рис. 5.7, в).

Величины эффективных масс могут сильно различаться между собой в различных соединениях, так и от массы свободного электрона. Эффективные массы электронов (m_t^* , m_l^* , m_t^*) в зоне проводимости и дырок (m_{lh}^* , m_{hh}^*) в валентной зоне для нескольких типичных полупроводников приведены в табл. 5.2. Массы дырок m_{lh}^* и m_{hh}^* относятся, соответственно к зоне легких дырок и зоне тяжелых дырок (см. рис. 5.5, 5.6). Кривизна дисперсионных зависимостей этих двух зон различна. Так, зона тяжелых дырок на рис. 5.6 имеет малую кривизну, а легких – большую.

Таблица 5.2

Значения компонент тензора эффективных масс в некоторых полупроводниках по отношению к массе свободного электрона m_0

	Si	Ge	GaAs	InP
m_t^* / m_0	0,19	0,08		
m_l^* / m_0	0,92	1,59		
m^* / m_0			0,07	0,08
m_{hh}^* / m_0	0,52	0,34	0,50	0,85
m_{lh}^* / m_0	0,15	0,04	0,07	0,09

5.2. Концентрация носителей в собственных полупроводниках

Носителями заряда в собственных полупроводниках являются электроны зоны проводимости и дырки валентной зоны. В полупроводниках электроны и дырки концентрируются вблизи экстремумов энергетических зон: электроны вблизи дна зоны проводимости, а дырки вблизи потолка валентной зоны. Вблизи экстремумов зон дисперсия энергии хорошо аппроксимируется параболической зависимостью:

для электронов

$$E(k) = E_c + \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{k_x}{m_x^*} + \frac{k_y}{m_y^*} + \frac{k_z}{m_z^*} \right); \quad (5.5)$$

для дырок

$$E(k) = E_v - \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{k_x}{m_x^*} + \frac{k_y}{m_y^*} + \frac{k_z}{m_z^*} \right). \quad (5.6)$$

В (5.5) и (5.6) E_c – дно зоны проводимости, отсчет энергии идет от дна зоны проводимости; E_v – потолок валентной зоны, отсчет энергии идет от потолка валентной зоны. В случае параболической формы дисперсии функции плотности состояний электронов и дырок будут иметь вид, аналогичный функции плотности состояний свободных электронов в теории Зоммерфельда (2.12). С учетом (5.5) и (5.6) плотность состояний электронов и дырок в полупроводниках имеет вид электроны:

$$g_c(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E - E_c}; \quad (5.7)$$

дырки:

$$g_v(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_h^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E_v - E}, \quad (5.8)$$

где $m_{e,h}^* = (m_x^* m_y^* m_z^*)^{1/3}$ – эффективная масса плотности состояний.

Графики функций плотности состояний (5.7) и (5.8) показаны на рис. 5.9.

Электроны и, соответственно, дырки – это фермионы и подчиняются статистике Ферми – Дирака и их распределение задается функцией Ферми – Дирака (μ – химический потенциал):

$$f_e(\varepsilon) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right)}. \quad (5.9)$$

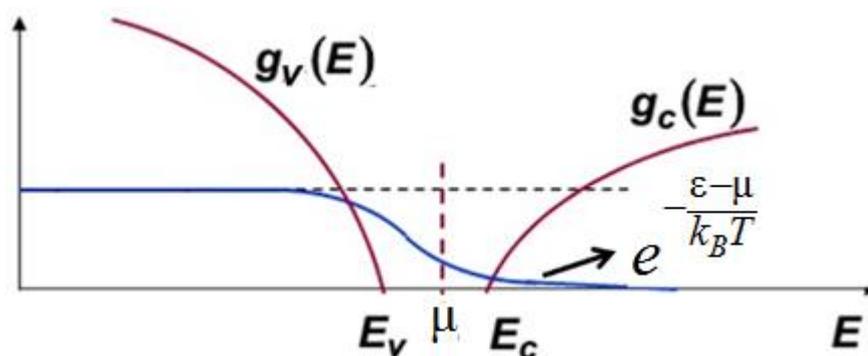


Рис. 5.9. Функции плотности состояний для электронов и дырок в собственных полупроводниках, синей линией показано распределение Ферми – Дирака для электронов при конечных температурах

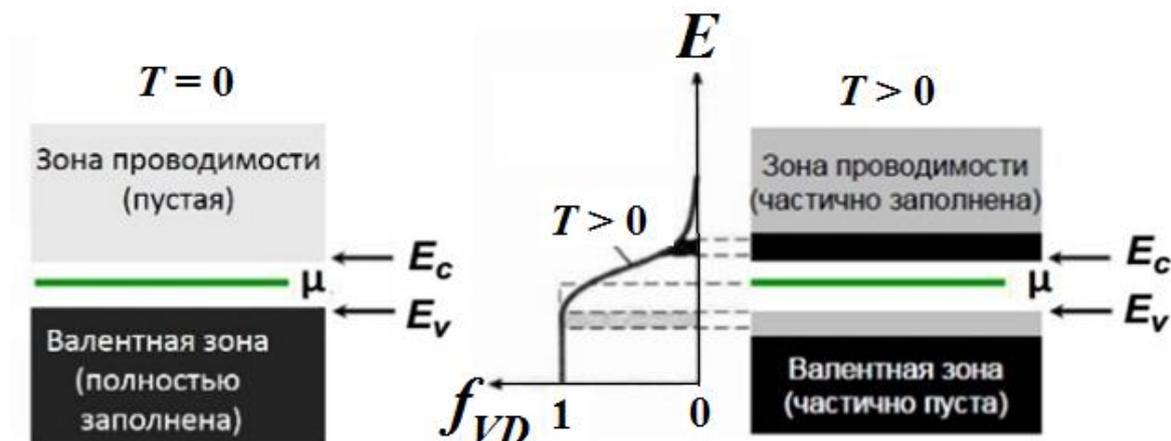


Рис. 5.10. Степень заполнения валентной зоны и зоны проводимости в собственных полупроводниках

При температуре, равной нулю, зона проводимости в полупроводниках пуста, а валентная зона полностью заполнена (рис. 5.10). Распределение Ферми – Дирака (5.9) имеет вид ступеньки (ступенька Ферми).

С повышением температуры небольшая часть электронов, получив тепловую энергию $\sim k_B T$, получает возможность перейти из валентной зоны в зону проводимости, если энергетическая щель достаточно узкая. Ступенька Ферми размывается (см. рис. 5.9, 5.10), область размытия функции Ферми – Дирака $\sim k_B T$. При этом распределение электронов, перешедших в зону проводимости задается хвостом распределения (5.9):

$$f_e(\varepsilon) \approx \exp\left(-\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right), \quad (5.10)$$

т. е. классическим распределением Максвелла – Больцмана (см. рис. 5.10). Таким образом, вследствие малой концентрации электронов в зоне проводимости, электронный газ в полупроводниках не вырожден и подчиняется классической статистике. Распределение (5.9) переходит в классическое распределение (5.10), если $\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right) \gg 1$ или $\varepsilon_{\min} - \mu \gg k_B T$. Для зоны

проводимости $\varepsilon_{\min} = E_c$, таким образом, условие невырожденности электронного газа в полупроводниках

$$E_c - \mu \gg k_B T. \quad (5.11)$$

Поскольку в собственных полупроводниках концентрации электронов в зоне проводимости n_e и дырок в валентной зоне n_h равны, то распределение дырок в валентной зоне также описывается классической функци-

ей распределения. Дырка – это незанятое состояние в валентной зоне. Вероятность того, что состояние не занято,

$$f_h(\varepsilon) = 1 - f_e(\varepsilon) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon}{k_B T}\right)}. \quad (5.12)$$

Хвост распределения (5.12)

$$f_h(\varepsilon) \approx \exp\left(-\frac{\mu - \varepsilon}{k_B T}\right). \quad (5.13)$$

Соответственно условие невырожденности газа дырок в собственных полупроводниках

$$\mu - E_v \gg k_B T, \quad (5.14)$$

где E_v – потолок валентной зоны.

Условия невырожденности (5.11) и (5.14) в собственных полупроводниках выполняется почти всегда, даже для узкозонных полупроводников. Для примера рассмотрим антимонид индия InSb. Величина энергетической щели в этом соединении $E_g \approx 0,17$ эВ. Как будет показано далее, уровень химпотенциала в собственных полупроводниках лежит посередине запрещенной зоны, поэтому $E_c - \mu \approx 0,085$ эВ. При комнатной температуре $k_B T \approx 0,025$ эВ, т. е. $E_c - \mu > 3k_B T$, и условие невырожденности (5.11) выполняется.

Теперь, зная функции плотности состояний (5.7), (5.8) и функции распределения (5.10), (5.13), можно определить концентрации электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне при конечной температуре:

$$n_e = \int_{E_c}^{\infty} f_e(E) g_c(E) dE; \quad (5.15)$$

$$n_h = \int_{-\infty}^{E_v} f_h(E) g_v(E) dE. \quad (5.16)$$

Рассчитаем концентрацию электронов в зоне проводимости. Для этого подставим в (5.15) выражения для функции плотности состояний (5.7) и функции распределения (5.10):

$$n_e = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2}\right)^{3/2} \exp\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) \int_{E_c}^{\infty} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) \sqrt{\varepsilon - E_c} d\varepsilon. \quad (5.17)$$

В (5.17) сделаем замену: $x = \frac{\varepsilon - E_c}{k_B T}$. Тогда (5.17) принимает вид

$$n_e = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2} k_B T \right)^{3/2} \exp\left(\frac{\mu - E_c}{k_B T}\right) \int_0^\infty e^{-x} \sqrt{x} dx. \quad (5.18)$$

Интеграл в (5.18) – табличный и равен $\int_0^\infty e^{-x} \sqrt{x} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$. Окончательно концентрация электронов в зоне проводимости

$$n_e = N_e(T) e^{\frac{\mu - E_c}{k_B T}}, \quad (5.19)$$

где

$$N_e(T) = \frac{1}{4} \left(\frac{2m_e^* k_B T}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2}. \quad (5.20)$$

эффективная плотность состояний электронов в зоне проводимости.

Аналогичные вычисления можно проделать для концентрации дырок в валентной зоне:

$$n_h = N_h(T) e^{\frac{E_v - \mu}{k_B T}}, \quad (5.21)$$

где

$$N_h(T) = \frac{1}{4} \left(\frac{2m_h^* k_B T}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2}. \quad (5.22)$$

эффективная плотность состояний дырок в валентной зоне.

Концентрации электронов и дырок (5.19), (5.21) зависят от химпотенциала, но их произведение от химпотенциала не зависит:

$$n_e n_h = N_e(T) N_h(T) e^{\frac{E_v - E_c}{k_B T}} = N_e(T) N_h(T) e^{-\frac{E_g}{k_B T}}. \quad (5.23)$$

Уравнение (5.23) представляет собой закон действующих масс. Этот закон справедлив как для собственных, так и для примесных невырожденных полупроводников. Закон действующих масс (5.23) определяет температурную зависимость концентрации носителей в полупроводнике.

В случае собственных полупроводников концентрация электронов в зоне проводимости равна концентрации дырок в валентной зоне и называется концентрацией собственных носителей:

$$n_e = n_h = n_i. \quad (5.24)$$

Из закона действующих масс (5.23) следует, что концентрация собственных носителей определяется как

$$n_i = \sqrt{N_e(T)N_h(T)} e^{-\frac{E_g}{2k_B T}}. \quad (5.25)$$

Температурную зависимость $n_i(T)$ в (5.25) с учетом (5.20) и (5.22) можно представить как

$$n_i(T) = CT^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{E_g}{2k_B T}}. \quad (5.26)$$

Таким образом, концентрация собственных носителей в полупроводнике определяется шириной энергетической щели и температурой. Зависимость $n_i(T)$ от обеих характеристик резкая. Так, при уменьшении ширины энергетической щели от 1 эВ до 0,08 эВ концентрация носителей при комнатной температуре возрастает на 8 порядков, а при увеличении температуры от комнатной 300 К до 600 К концентрация возрастает примерно на 4 порядка (при ширине щели в 1 эВ). Экспоненциальная зависимость концентрации собственных носителей от температуры – это главный механизм, управляющий температурной зависимостью электропроводности в собственных полупроводниках.

5.3. Положение уровня химического потенциала в собственных полупроводниках

Прежде чем переходить к определению положения уровня химического потенциала в полупроводнике, отметим важное обстоятельство, связанное с понятиями уровня Ферми и уровня химического потенциала. Уровень Ферми, как и поверхность Ферми, можно определить только в металлах. В металлах энергия Ферми соответствует максимально возможной энергии занятого электронного состояния и зависит только от концентрации электронов (2.19). В металле уровнем Ферми (энергией Ферми) называется уровень химического потенциала при нулевой температуре. Электронный газ в металлах вырожден при всех разумных температурах, и его концентрация фактически не зависит от температуры. Поэтому в металле уровень Ферми и уровень химического потенциала совпадают и при конечных температурах. Напротив, в полупроводнике электроны проводимости появляются только при конечных температурах. В результате концентрация собственных носителей в полупроводнике сильно зависит от температуры (5.26), поэтому химический потенциал в полупроводнике – это функция концен-

трации и температуры. Уровень Ферми – это реальное одноэлектронное состояние, которым заканчивается заполнение энергетических состояний. При нулевой температуре в собственном полупроводнике уровень Ферми совпадает с потолком валентной зоны. Химический потенциал не соответствует реальному уровню – это только параметр функции распределения Ферми – Дирака.

Положение уровня химического потенциала в полупроводнике определяется условием электронейтральности. Для собственных полупроводников этим условием является равенство концентраций электронов n_e в зоне проводимости и дырок в валентной зоне n_h :

$$n_e = n_h. \quad (5.27)$$

Поскольку концентрация электронов n_e (как и концентрация дырок n_h) равна концентрации собственных носителей n_i , приравняем (5.19) и (5.25):

$$N_e(T) \exp\left(\frac{\mu - E_c}{k_B T}\right) = \sqrt{N_e(T) N_h(T)} \exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T}\right).$$

Отсюда

$$\exp\left(\frac{\mu - E_c}{k_B T}\right) = \sqrt{\frac{N_h(T)}{N_e(T)}} \exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T}\right). \quad (5.28)$$

Прологарифмируем (5.28):

$$\frac{\mu - E_c}{k_B T} = \frac{1}{2} \ln \frac{N_h(T)}{N_e(T)} - \frac{E_g}{2k_B T}.$$

и выразим химический потенциал:

$$\mu = E_c - \frac{E_g}{2} + \frac{k_B T}{2} \ln \frac{N_h(T)}{N_e(T)}.$$

Учитывая выражения для эффективных плотностей состояний (5.20) и (5.22), окончательно получаем для химического потенциала

$$\mu = E_c - \frac{E_g}{2} + \frac{3k_B T}{4} \ln \frac{m_h^*}{m_e^*}. \quad (5.29)$$

При нулевой температуре $T = 0$ К уровень химпотенциала лежит точно посередине запрещенной зоны (рис. 5.11).

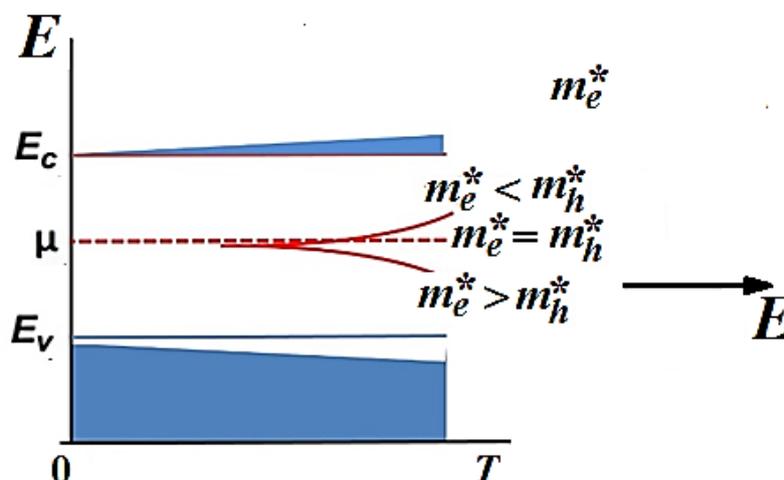


Рис. 5.11. Положение уровня химического потенциала в собственном полупроводнике

Температурная зависимость положения уровня химпотенциала в собственном полупроводнике определяется третьим слагаемым в (5.29). Если эффективные массы электронов и дырок равны: $m_e^* = m_h^*$, то уровень химпотенциала собственного полупроводника при любой температуре располагается посередине запрещенной зоны. Если эффективная масса дырки в валентной зоне больше эффективной массы электрона в зоне проводимости, то уровень химпотенциала смещается с повышением температуры ближе к дну зоны проводимости. В противоположном случае уровень химпотенциала смещается к потолку валентной зоны.

Для большинства полупроводников эффективная масса дырки не намного превышает эффективную массу электрона и смещение уровня химпотенциала с изменением температуры незначительно. Но, например, у антимонида индия (InSb) $\frac{m_h^*}{m_e^*} \approx 10$, а ширина запрещенной зоны невелика ($E_g = 0,17$ эВ), так что при $T > 450$ К уровень химпотенциала входит в зону проводимости. При этой температуре электронный газ в полупроводнике становится вырожденным.

5.4. Несобственные (примесные) полупроводники

Собственные полупроводники – плохие проводники, электропроводность у них мала. В собственных полупроводниках ток возникает только за счет возбуждения электронов из валентной зоны в зону проводимости при конечных температурах. При этом только небольшая часть электронов может перейти в зону проводимости, преодолев энергетическую щель.

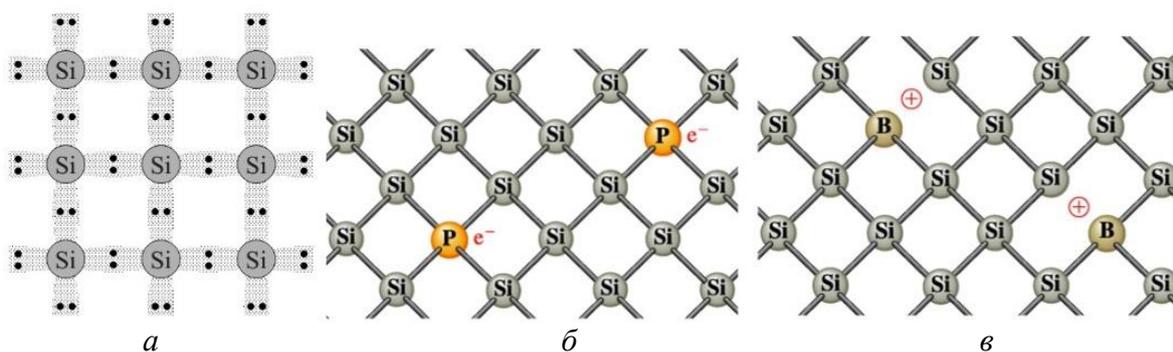


Рис. 5.12. Схема валентных связей в собственном полупроводнике (а), в полупроводнике с донорной примесью (б), в полупроводнике с акцепторной примесью (в)

Увеличить проводимость полупроводника можно, если его легировать, т. е. ввести примесь. В собственном полупроводнике каждый атом образует 4 ковалентные связи (рис. 5.12, а). В образовании этих связей участвуют все 8 валентных электронов, поэтому в собственном полупроводнике нет свободных электронов и, соответственно, дырок.

Чтобы получить свободные электроны или создать дополнительные пустые уровни (дырки), собственный полупроводников легируют атомами с валентностью, не равной валентности атомов собственного полупроводника. Существует два типа примесей: донорная и акцепторная.

Донорная примесь – это атомы с большей валентностью, чем атомы собственного полупроводника. Так, для кремния (или германия) донорной примесью являются пятивалентные элементы (рис. 5.12, б). Донорная примесь поставляет дополнительные электроны: 4 электрона атома примеси участвуют в образовании связей, а пятый свободен. Вблизи дна зоны проводимости образуются донорные уровни, на которых располагаются избыточные электроны (рис. 5.13, а). При повышении температуры примесный атом теряет этот электрон и становится положительно заряженным ионом – ионизированным донором N_D^+ , а электрон переходит с донорного уровня в зону проводимости.

Акцепторная примесь – это атомы с меньшей валентностью, чем атомы собственного полупроводника. Для кремния (или германия) акцепторной примесью являются трехвалентные элементы (рис. 5.12, в). При легировании атомами с меньшей валентностью одна из ковалентных связей остается недоделанной, т. е. образуется вакантное место – дырка. Вблизи потолка валентной зоны образуются дополнительные пустые уровни – акцепторные уровни (рис. 5.13, б), на которые могут переходить электроны из валентной зоны. Акцепторная примесь поставляет дополнительные дырки. При тепловом возбуждении атом примеси захватывает электрон, разрывая другую связь, на которой образуется вакансия. Это эквивалентно

переходу электрона из валентной зоны на акцепторный уровень и образованию дырки в валентной зоне. Атом примеси становится отрицательно заряженным ионом – ионизированным акцептором N_A^- .

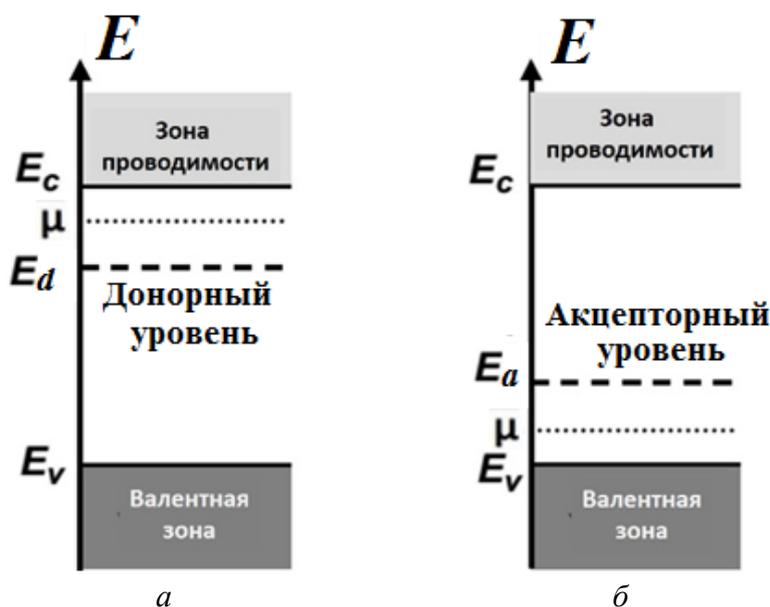


Рис. 5.13. Положение донорного (а) и акцепторного (б) уровней в примесном полупроводнике

Таким образом, в несобственных, или примесных, полупроводниках концентрации электронов n_e и дырок n_h не равны. Несобственные полупроводники, в которых преобладают электроны $n_e \gg n_h$ называются полупроводниками n -типа. В противном случае $n_e \ll n_h$ – это несобственные полупроводники p -типа. Но какой бы ни был полупроводник, он остается электронейтральным. Отрицательные заряды имеют электроны в зоне проводимости и ионизированные акцепторы, положительные – дырки в валентной зоне и ионизированные доноры. Поэтому условие электронейтральности в примесных полупроводниках принимает вид

$$n_e + N_A^- = n_h + N_D^+ \quad (5.30)$$

5.5. Водородоподобная модель донорных и акцепторных центров в примесных полупроводниках

Обычно число примесных атомов в несобственном полупроводнике невелико по сравнению с атомами основного соединения, поэтому они оказываются на больших расстояниях друг от друга и практически не вза-

имодельствуют. В этом случае атомы примеси не могут образовать энергетическую зону. Вместо зоны образуются изолированные энергетические уровни, которые находятся в запрещенной зоне вблизи потолка валентной зоны или дна зоны проводимости (рис. 5.13). Расстояние от примесного уровня до дна зоны проводимости (или потолка валентной зоны) называется энергией ионизации примесного атома. Если энергия ионизации много меньше ширины запрещенной зоны, то такие примесные состояния называются мелкими. Положение мелких примесных уровней в несобственных полупроводниках можно оценить в водородоподобной модели.

Для определенности будем рассматривать несобственный полупроводник с мелкой донорной примесью. Все выводы, полученные для него, будут верны для полупроводника с мелкой акцепторной примесью.

Избыточный электрон донорного атома примеси слабо связан со своим примесным центром и движется по орбите вокруг положительно заряженного иона примеси – ионизированного донора. Орбита этого электрона может охватывать несколько постоянных решеток кристалла. Система «избыточный электрон-ионизированный донор» фактически аналогична атому водорода (рис. 5.14).

Если на периодический потенциал решетки $V(\vec{r})$ накладывается возмущение потенциалом примеси $U(\vec{r}_0 - \vec{r})$ в точке \vec{r}_0 , то гамильтониан для избыточного электрона

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) + U(\vec{r}_0 - \vec{r}). \quad (5.31)$$

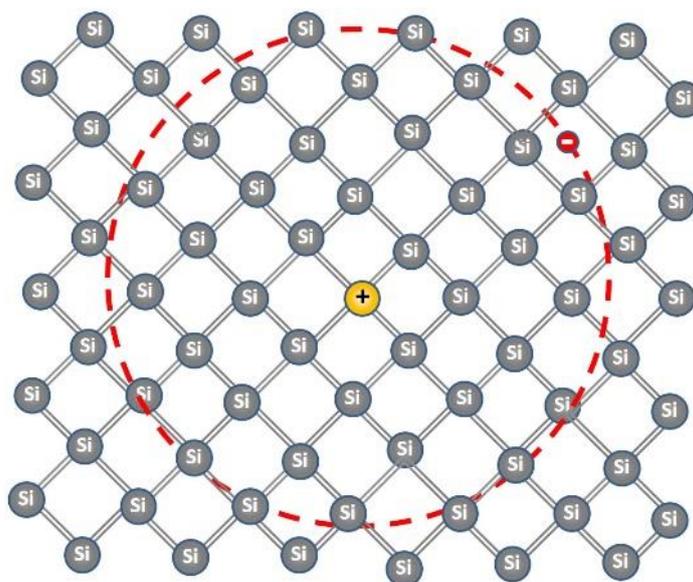


Рис. 5.14. Водородоподобная модель мелкого донорного центра

Влияние периодического потенциала решетки в (5.31) можно учесть в приближении эффективной массы:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\vec{r})\rightarrow-\frac{\hbar^2}{2m_e^*}\nabla^2. \quad (5.32)$$

Избыточный электрон связан со своим центром через кулоновское взаимодействие и потенциал примеси можно рассматривать как кулоновский потенциал:

$$V(r_0-r)=-\frac{e^2}{\epsilon r}. \quad (5.33)$$

В (5.33) ϵ – диэлектрическая проницаемость кристалла. Поскольку радиус орбиты избыточного электрона велик, то электрон видит свой притягивающий центр через среду с диэлектрической проницаемостью ϵ (см. рис. 5.14). Тогда с учетом (5.32) и (5.33) гамильтониан (5.31) принимает вид

$$H=-\frac{\hbar^2}{2m_e^*}\nabla^2-\frac{e^2}{\epsilon r}. \quad (5.34)$$

Но (5.34) не что иное, как гамильтониан водородоподобного атома и решения уравнения Шредингера с этим гамильтонианом будет такое же, как для атома водорода с соответствующими заменами:

$$E_n=-\frac{1}{n^2}\frac{m_e^*e^4}{2(\epsilon\hbar)^2}=-13,6\frac{1}{n^2}\frac{m_e^*}{m_0}\frac{1}{\epsilon^2}. \quad (5.35)$$

где m_0 – масса свободного электрона. Энергия связи избыточного электрона в основном состоянии ($n=1$)

$$E_1=E_d=-13,6\frac{m_e^*}{m_0}\frac{1}{\epsilon^2}\text{ эВ}. \quad (5.36)$$

и радиус его орбиты

$$r_1=\frac{\epsilon\hbar^2}{m_e^*e^2}=0,529\epsilon\frac{m_0}{m_e^*}\text{ \AA}. \quad (5.37)$$

Энергия E_d (5.36) – энергия ионизации донора – минимальная энергия, которая нужна для перехода электрона с донорного уровня в зону проводимости (рис. 5.15, а).

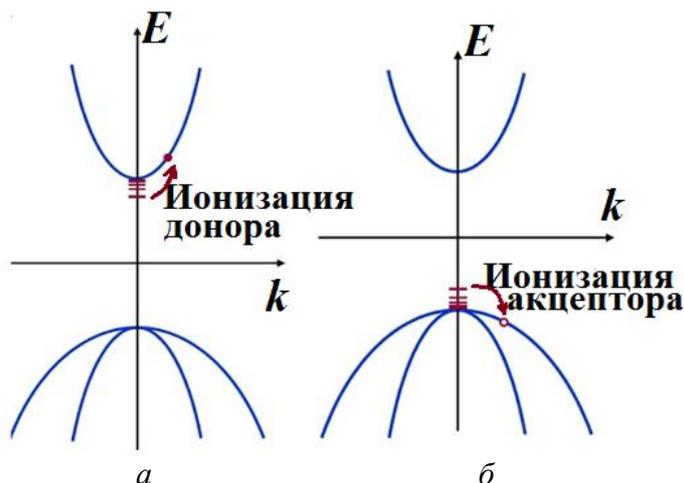


Рис. 5.15. Положение примесных уровней в несобственном полупроводнике:
а) донорные уровни, б) акцепторные уровни

Из (5.36) следует, что энергия ионизации доноров не зависит от их сорта, т. е. энергия ионизации одинакова для любой донорной примеси в данном кристалле. Энергии ионизации возбужденных состояний мелкого донора равны $E_2 = \frac{E_d}{4}$, $E_3 = \frac{E_d}{9}$ и т. д. Донорные уровни образуются вблизи дна зоны проводимости, отсчет энергии идет от дна зоны проводимости (рис. 5.15, а).

Аналогичная водородоподобная модель применима и для мелких акцепторов. В этом случае положительно заряженная дырка вращается вокруг отрицательно заряженного иона примеси (ионизированного акцептора). В результате вблизи потолка валентной зоны образуются акцепторные уровни (рис. 5.15, б). Энергия ионизации акцептора

$$E_1 = E_a = -13,6 \frac{m_h^*}{m_0} \frac{1}{\epsilon^2} \text{ эВ.} \quad (5.38)$$

— это минимальная энергия, которая нужна для перехода электрона из валентной зоны на акцепторный уровень (рис. 5.15, б).

Энергии ионизации E_d , E_a должны быть намного меньше ширины запрещенной зоны. Для примера оценим в рамках водородоподобной модели положение донорного уровня в кремнии. Диэлектрическая проницаемость Si $\epsilon = 12$, эффективная масса $m_e^* \approx 0,4 m_0$. Подставляя эти значения в (5.36), получим для энергии ионизации $E_d \approx -0,04$ эВ, т. е. энергия ионизации много меньше величины щели в кремнии $E_g = 1,1$ эВ (см. табл. 5.1). В табл. 5.3 приведены экспериментальные значения энергии ионизации донорных и акцепторных примесей в полупроводниках.

Таблица 5.3

Энергии ионизации донорных и акцепторных примесей
в полупроводниках (10^{-3} эВ)

Полупроводник	Примесь					
	Донор			Акцептор		
	P	As	Sb	B	Al	Ga
Si	45,3	53,5	42,5	44,3	68,4	72,3
Ge	12,7	14,0	10,2	10,6	10,9	11,1
	Si	Ge	S	Be	Mg	Zn
GaAs	5,9	5,9	5,9	30,0	30,0	31,4

Из табл. 5.3 видно, что энергии ионизации различных примесей в одном и том же кристалле близки. Это позволяет сделать вывод о состоятельности водородоподобной модели.

Энергии ионизации (см. табл. 5.3) сравнимы с тепловой энергией, которую может получить электрон при комнатной температуре $k_B T \approx 0,025$ эВ. Поэтому основным поставщиком свободных носителей заряда в несовершенных полупроводниках являются примеси и проводимость в примесных полупроводниках будет существенно отличаться от проводимости собственных полупроводников.

5.6. Концентрация носителей в несовершенных полупроводниках

Для того, чтобы определить концентрацию свободных носителей в несовершенном полупроводнике, нужно знать функцию распределения избыточных электронов и дырок на примесных уровнях.

Распределение зонных электронов, таких как блоховские электроны в зоне проводимости металла, задается функцией Ферми – Дирака (2.15), которая определяет вероятность того, что состояние в зоне занято. Для зонных состояний каждая точка в k -пространстве отвечает двум порознь заполняемым состояниям электрона с противоположными спинами (k, ϵ, \uparrow) и (k, ϵ, \downarrow). Эти состояния рассматриваются как независимые с статистическим весом $g = 1$. В отличие от зонных электронов, электроны (или дырки) на примесных уровнях локализованы, поэтому они испытывают кулоновское взаимодействие. На каждом примесном уровне можно разместить два электрона с противоположными спинами, но только одно из этих состояний может быть занято из-за сильного кулоновского отталкивания. Поэтому примесные состояния нельзя рассматривать без учета кулоновского взаимодействия. По этой причине распределение Ферми – Дирака для примесных носителей, строго говоря, неприменимо.

В невырожденных полупроводниках вероятность заполнения донорного уровня $f_{e,d}$ (или среднее число электронов на донорном уровне) определяется как

$$f_{e,d} = \frac{\sum N_i \exp\left(-\frac{E_i - \mu N_i}{k_B T}\right)}{\sum \exp\left(-\frac{E_i - \mu N_i}{k_B T}\right)}. \quad (5.39)$$

Для электронов на донорном уровне существует 4 варианта размещения:

1. Уровень пуст. Тогда $N_1 = 0$, $E_1 = 0$.
2. На уровне один электрон со спином вверх: $N_2 = 1$, $E_2 = E_d$.
3. На уровне один электрон со спином вниз: $N_3 = 1$, $E_3 = E_d$.
4. На уровне два электрона с противоположными спинами. Однако эта возможность крайне энергетически невыгодна из-за сильного кулоновского отталкивания, и ею можно пренебречь.

Тогда (5.39) принимает вид

$$f_{e,d} = \frac{2 \exp\left(-\frac{E_d - \mu}{k_B T}\right)}{1 + \exp\left(-\frac{E_d - \mu}{k_B T}\right)} = \frac{1}{1 + \frac{1}{2} \exp\left(\frac{E_d - \mu}{k_B T}\right)}. \quad (5.40)$$

Аналогично можно определить вероятность заполнения акцепторного уровня дырками $f_{h,a}$ (или среднее число дырок на акцепторном уровне):

$$f_{h,a} = \frac{2 \exp\left(-\frac{\mu - E_a}{k_B T}\right)}{1 + \exp\left(-\frac{\mu - E_a}{k_B T}\right)} = \frac{1}{1 + \frac{1}{2} \exp\left(\frac{\mu - E_a}{k_B T}\right)}. \quad (5.41)$$

Если концентрация донорных или акцепторных примесей в полупроводнике, соответственно, N_d и N_a , то концентрация электронов на донорном уровне

$$n_d = f_{e,d} N_d, \quad (5.42)$$

и концентрация дырок на акцепторном уровне

$$n_a = f_{h,a} N_a. \quad (5.43)$$

5.7. Температурная зависимость концентрации носителей и положение уровня химического потенциала в несовершенных полупроводниках

Для любого полупроводника должно выполняться условие электронейтральности. В случае несовершенных полупроводников это уравнение (5.30):

$$n_e + N_A^- = n_h + N_D^+.$$

Для определенности в дальнейшем будем рассматривать несовершенные полупроводники с донорной примесью. Тогда число ионизированных акцепторов $N_A^- = 0$. Кроме того, пренебрежем переходами электронов из валентной зоны в зону проводимости, тогда концентрация дырок в валентной зоне $n_h = 0$. С этими ограничениями условие электронейтральности приобретает вид

$$n_e \approx N_D^+, \quad (5.44)$$

т. е. концентрация электронов в зоне проводимости n_e равна концентрации ионизированных доноров N_D^+ . С другой стороны, при ионизации донора электрон с донорного уровня уходит в зону проводимости, и на донорном уровне образуется дырка. То есть концентрация электронов в зоне проводимости n_e равна концентрации дырок на донорном уровне $n_{h,d}$:

$$n_e = n_{h,d}. \quad (5.45)$$

Вероятность того, что на донорном уровне есть дырка равна $(1 - f_{e,d})$ и с учетом (5.40) концентрация дырок на донорном уровне

$$n_{h,d} = N_d (1 - f_{e,d}) = N_d \left(1 - \frac{1}{1 + \frac{1}{2} \exp\left(\frac{E_d - \mu}{k_B T}\right)} \right) = \frac{N_d}{1 + 2 \exp\left(-\frac{E_d - \mu}{k_B T}\right)} \quad (5.46)$$

Концентрацию электронов в зоне проводимости можно записать как (5.19)

$$n_e = N_e \exp\left(\frac{\mu - E_c}{k_B T}\right). \quad (5.47)$$

Исходя из (5.45), приравняем (5.46) и (5.47):

$$N_e \exp\left(\frac{\mu - E_c}{k_B T}\right) = \frac{N_d}{1 + 2 \exp\left(-\frac{E_d - \mu}{k_B T}\right)}. \quad (5.48)$$

Теперь в (5.48) введем обозначение $x = \exp\left(\frac{\mu}{k_B T}\right)$ и преобразуем в квадратное уравнение:

$$x^2 + x \cdot \frac{1}{2} \exp\left(\frac{E_d}{k_B T}\right) - \frac{N_d}{2N_e} \exp\left(\frac{E_c + E_d}{k_B T}\right) = 0. \quad (5.49)$$

Решение уравнения (5.49) имеет вид

$$x = -\frac{1}{4} \exp\left(\frac{E_d}{k_B T}\right) \pm \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{4} \exp\left(\frac{2E_d}{k_B T}\right) + 2 \frac{N_d}{N_e} \exp\left(\frac{E_c + E_d}{k_B T}\right)}. \quad (5.50)$$

Знак «-» в (5.50) не имеет физического смысла, поэтому

$$\exp\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) = \frac{1}{4} \exp\left(\frac{E_d}{k_B T}\right) \left(\sqrt{1 + 8 \frac{N_d}{N_e} \exp\left(\frac{E_c - E_d}{k_B T}\right)} - 1 \right). \quad (5.51)$$

Уравнение (5.51) определяет температурную зависимость концентрации примесных носителей и положение уровня химического потенциала в не-собственных полупроводниках.

Для анализа температурной зависимости концентрации и положения уровня химического потенциала разобьем весь температурный интервал на три области:

- 1 – область слабой ионизации;
- 2 – область истощения примеси;
- 3 – область собственной проводимости.

Область слабой ионизации (низкие температуры)

При низких температурах $k_B T \ll E_c - E_d$ экспонента под корнем в (5.51) становится много больше 1:

$$\exp\left(\frac{E_c - E_d}{k_B T}\right) \gg 1$$

и (5.51) можно записать как

$$\exp\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) = \frac{1}{4} \exp\left(\frac{E_d}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{E_c - E_d}{2k_B T}\right) 2 \sqrt{\frac{2N_d}{N_e}} = \sqrt{\frac{N_d}{2N_e}} \exp\left(\frac{E_c + E_d}{2k_B T}\right). \quad (5.52)$$

Прологарифмируем (5.52) и выразим химический потенциал:

$$\mu = \frac{1}{2}(E_c + E_d) + \frac{k_B T}{2} \ln \frac{N_d}{2N_e}. \quad (5.53)$$

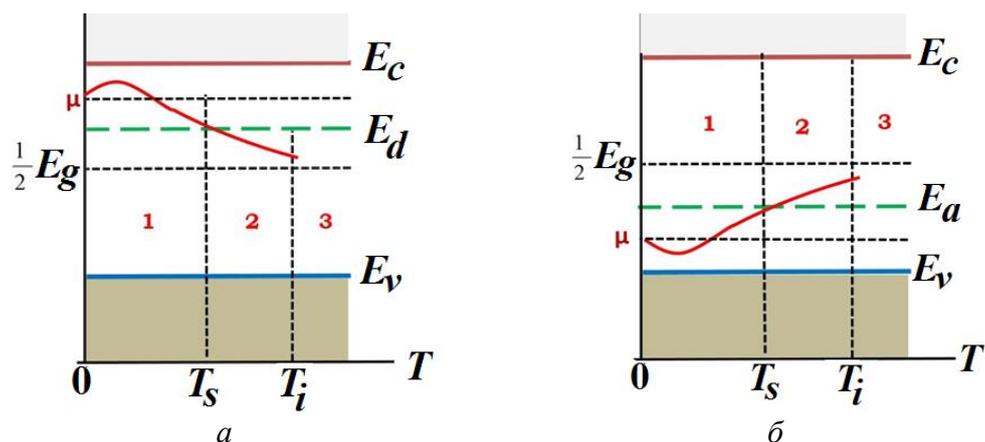


Рис. 5.16. Положение уровня химического потенциала в несобственном полупроводнике с донорной (а) и акцепторной (б) примесью

При $T = 0$ уровень химического потенциала лежит посередине между дном зоны проводимости и донорным уровнем (область 1 на рис. 5.16, а).

С ростом температуры электроны начинают переходить с донорного уровня в зону проводимости. Пока эффективная концентрация электронов в зоне проводимости меньше, чем концентрация доноров $N_e < N_d$, химический потенциал поднимается вверх к зоне проводимости, а затем при $N_e > N_d$ опускается вниз к донорному уровню.

Подставляя в концентрацию электронов в зоне проводимости (5.19) выражение для химпотенциала (5.53), получаем температурную зависимость концентрации электронов в зоне проводимости:

$$n_e = \sqrt{\frac{N_e N_d}{2}} \exp\left(\frac{E_d - E_c}{2k_B T}\right). \quad (5.54)$$

При низких температурах примесный уровень ионизирован частично, и концентрация электронов в зоне проводимости с увеличением температуры нарастает экспоненциально. Принимая во внимание, что степенная зависимость от температуры эффективной концентрации N_e (5.20) заметно слабее экспоненциальной, можно написать

$$\ln n_e = A \frac{1}{T}. \quad (5.55)$$

и коэффициент пропорциональности $A \sim E_d$.

Область истощения примеси

При температуре $T = T_s$, которая называется температура истощения примеси, уровень химического потенциала пересекает донорный уровень (область 2 на рис. 5.16, а). Из равенства $\mu = E_d$ можно определить температуру истощения примеси T_s :

$$T_s = \frac{E_d - E_c}{k_B \ln \frac{N_d}{2N_e}}. \quad (5.56)$$

Температуры истощения примеси достаточно низкие. Например, для Ge при $N_d = 10^{23} \text{ м}^{-3}$ и $E_d = 0,01 \text{ эВ}$ температура истощения примеси $T_s \approx 32 \text{ К}$.

При температуре T_s (5.56) концентрация электронов в зоне проводимости

$$n_e = \sqrt{\frac{N_e N_d}{2}} \exp\left(\frac{E_d - E_c}{2k_B T_s}\right) = \frac{N_d}{2}, \quad (5.57)$$

т. е. примесь истощена наполовину. Но поскольку концентрация электронов в зоне проводимости растет по экспоненте, то при температурах, немного превышающих температуру истощения практически все электроны с донорных уровней перейдут в зону проводимости и $n_e = N_d$. В области истощения примеси концентрация электронов в зоне проводимости от температуры не зависит, т. е.

$$\ln n_e = \text{const}, \quad (5.58)$$

а уровень химпотенциала с ростом температуры приближается к середине запрещенной зоны (см. рис. 5.16, а).

Область собственной проводимости (высокие температуры)

Концентрация электронов в зоне проводимости не зависит от температуры вплоть до температуры T_i (см. рис. 5.16, а). С этой температуры начинается область высоких температур или область собственной проводимости.

При температурах больших T_i начинается возбуждение собственных атомов решетки, и электроны из валентной зоны, т. е. собственные носители, переходят в зону проводимости. Концентрация электронов в зоне проводимости снова начинает расти. Температуру перехода к области собственной проводимости T_i можно определить из условия $n_e = N_d$, т. е.

$$n_e = \sqrt{N_e N_h} \exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T_i}\right) = N_d. \quad (5.59)$$

Отсюда

$$T_i = \frac{E_g}{k_B \ln \frac{N_e N_h}{N_d^2}}. \quad (5.60)$$

Чем шире запрещенная зона и больше концентрация примеси, тем выше T_i . Например, для Ge при $N_d = 10^{23} \text{ м}^{-3}$ и $E_g = 0,7 \text{ эВ}$ температура пе-

перехода по формуле (5.60) равна $T_i \approx 450$ К, а в Si при ширине энергетической щели $E_g = 1,1$ эВ – $T_i \approx 650$ К.

Положение уровня химического потенциала в этой области и концентрация носителей определяются формулами для собственных полупроводников (5.29), (5.25). Так же, как и в области низких температур, учитывая, что степенная зависимость от температуры в (5.25) заметно слабее экспоненциальной, можно написать

$$\ln n_e = B \frac{1}{T}. \quad (5.61)$$

и коэффициент пропорциональности $B \sim E_g$.

Для несобственных полупроводников с акцепторной примесью можно провести подобный анализ температурной зависимости концентрации и положения уровня химического потенциала (см. рис. 5.16, б). Так же, как и в случае донорного полупроводника, температурный интервал разбивается на три области:

- 1 – область слабой ионизации (область 1 на рис. 5.16, б);
- 2 – область истощения примеси (область 2 на рис. 5.16, б);
- 3 – область собственной проводимости (область 3 на рис. 5.16, б).

Результаты, получаемые в рамках дальнейшего анализа, аналогичны полученным для донорного полупроводника с заменой концентрации электронов в зоне проводимости на концентрацию дырок в валентной зоне:

Положение уровня химического потенциала в области слабой ионизации

$$\mu = \frac{1}{2}(E_v + E_a) + \frac{k_B T}{2} \ln \frac{N_a}{2N_e}.$$

Температурная зависимость концентрации дырок в валентной зоне

$$n_h = \sqrt{\frac{N_h N_a}{2}} \exp\left(\frac{E_v - E_a}{2k_B T}\right).$$

Температура истощения примеси

$$T_s = \frac{E_v - E_a}{k_B \ln \frac{N_a}{2N_h}}.$$

Температура перехода к области собственной проводимости

$$T_i = \frac{E_g}{k_B \ln \frac{N_e N_h}{N_a^2}}.$$

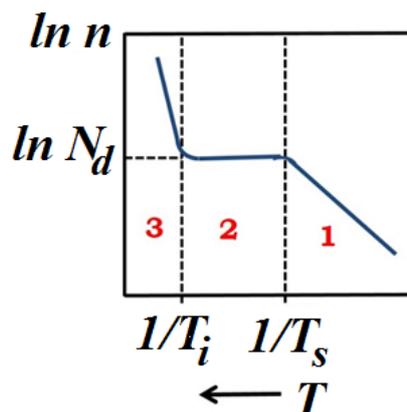


Рис. 5.17. Температурная зависимость концентрации электронов в зоне проводимости донорного полупроводника

Суммируя полученные результаты (5.55), (5.58) и (5.61), температурная зависимость концентрации электронов в зоне проводимости (или дырок в валентной зоне) может быть представлена в полулогарифмическом масштабе (рис. 5.17).

При низких температурах (участок 1 на рис. 5.17) ионизируются атомы донорной примеси. Поскольку их число ограничено, то при температуре T_s (5.56) все атомы примеси ионизированы и в области средних температур (участок 2 на рис. 5.17) концентрация электронов практически не меняется. И, наконец, на участке 3 в области высоких температур начинается тепловая ионизация собственных атомов полупроводника и концентрация электронов быстро возрастает по мере увеличения температуры.

5.8. Электропроводность полупроводников

Электропроводность невырожденных полупроводников в приближении эффективных масс может быть удовлетворительно описана в рамках модели Друде (см. гл. 1):

$$\sigma = n \frac{e^2 \tau}{m^*} \mu_e, \quad (5.62)$$

где μ – подвижность носителя заряда. Однако для полупроводников следует различать случаи собственной:

$$\sigma_i = n_i e (|\mu_e| + |\mu_h|), \quad (5.63)$$

электронной:

$$\sigma_i = n_i e (|\mu_e| + |\mu_h|) + n_e e \mu_e, \quad (5.64)$$

и дырочной проводимости:

$$\sigma_h = n_i e (|\mu_e| + |\mu_h|) + n_h e \mu_h. \quad (5.65)$$

Для собственных полупроводников выполняется соотношение $n_i = n_e = n_h$.

Подвижности электронов

$$\mu_e = \frac{e\lambda_e}{m_e^* v_T}. \quad (5.66)$$

и дырок

$$\mu_h = \frac{e\lambda_h}{m_h^* v_T}. \quad (5.67)$$

различаются, так как электроны и дырки могут иметь различные эффективные массы (см. табл. 5.2), длины свободного пробега или время релаксации.

Температурная зависимость электропроводности связана с двумя факторами: температурной зависимостью концентраций носителей заряда $n_{e,h}(T)$ и температурной зависимостью их подвижностей $\mu_{e,h}(T)$. Температурная зависимость концентраций носителей заряда была рассмотрена в предыдущих параграфах, теперь рассмотрим температурную зависимость подвижности. Во-первых, в невырожденных полупроводниках используется классическая статистика, поэтому средняя тепловая скорость зависит от температуры как

$$v_T \sim \sqrt{T}. \quad (5.68)$$

Во-вторых, от температуры зависит длина свободного пробега $\lambda_{e,h}$. В кристалле электронные волны могут рассеиваться только на нарушениях периодичности кристаллической решетки. Такими нарушениями периодичности могут быть тепловые колебания кристаллической решетки – фононы или различные примеси и структурные дефекты. Эти два механизма рассеяния дают различные вклады при разных температурах.

При высоких температурах основным механизмом рассеяния является рассеяние на фононах. Как известно, фононы подчиняются распределению Планка:

$$n_{\text{фон}} \sim \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1}. \quad (5.69)$$

Число актов рассеяния должно быть пропорционально числу фононов, тогда длина свободного пробега

$$\lambda \sim 1/n_{\text{фон}}. \quad (5.70)$$

При высоких температурах $k_B T \gg \hbar \omega$ (5.69) переходит в $n_{\text{фон}} \approx \frac{k_B T}{\hbar \omega} \sim T$, т. е. длина свободного пробега обратно пропорциональна температуре:

$$\lambda \sim T^{-1}. \quad (5.71)$$

Тогда температурная зависимость подвижности, обусловленная фоновым механизмом рассеяния, согласно (5.68) и (5.71) определяется как

$$\mu^{\Phi}(T) \sim \frac{\lambda(T)}{v_T(T)} \sim T^{-\frac{3}{2}}. \quad (5.72)$$

По мере понижения температуры число фононов быстро уменьшается и возрастает роль дефектов и примесей. При этом заряженные частицы – электроны и дырки – благодаря кулоновскому взаимодействию более эффективно взаимодействуют с ионизированными атомами примеси. Задача о рассеянии заряженных частиц заряженными центрами была решена Резерфордом для объяснения рассеяния α -частиц в веществе. Из соотношения Резерфорда следует, что сечение рассеяния обратно пропорционально четвертой степени скорости частицы $S \sim \frac{1}{v^4}$. В свою очередь, длина свободного пробега обратно пропорциональна сечению рассеяния, т. е.

$$\lambda \sim v^4. \quad (5.73)$$

Чем выше скорость носителя заряда, тем слабее он отклоняется заряженным центром и может пройти больший путь. Тогда, учитывая (5.68), температурная зависимость примесного вклада

$$\mu^{\text{Пр}}(T) \sim \frac{\lambda(T)}{v_T(T)} \sim T^{\frac{3}{2}}. \quad (5.74)$$

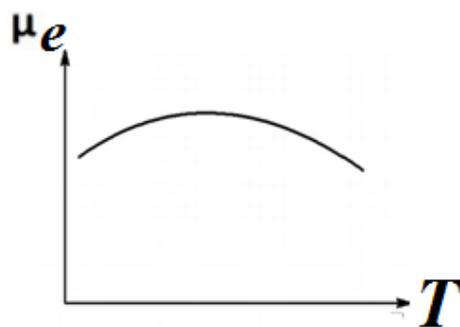


Рис. 5.18. Температурная зависимость подвижности электронов в полупроводнике

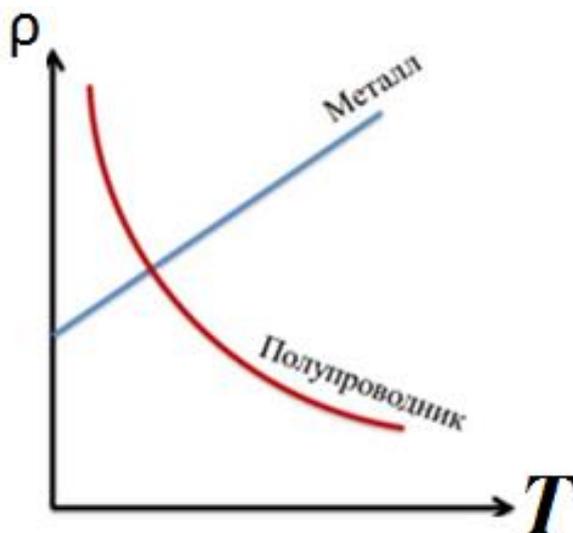


Рис. 5.19. Температурная зависимость удельного сопротивления полупроводника и металла

Качественно температурная зависимость подвижности электронов показана на рис. 5.18. Подвижность возрастает от области низких температур (5.74), где преобладает примесный механизм рассеяния, и, достигнув максимума, убывает (5.72) вследствие смены механизма рассеяния.

Температурная зависимость подвижности в полупроводниках слабо меняется в широкой области температур и оказывает слабое влияние на температурную зависимость электропроводности. Однако в полупроводниках при повышении температуры электропроводность существенно возрастает (а сопротивление соответственно уменьшается (рис. 5.19)).

Следовательно, температурная зависимость электропроводности полупроводника в основном определяется температурной зависимостью концентрации носителей заряда: (5.54), (5.57), (5.59). Тогда, учитывая только более сильную экспоненциальную зависимость концентрации от температуры, температурную зависимость электропроводности можно определить, как

$$\begin{aligned}\sigma_i(T) &\sim \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T}\right), \\ \sigma_e(T) &\sim \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_d}{2k_B T}\right), \\ \sigma_h(T) &\sim \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{2k_B T}\right).\end{aligned}\tag{5.75}$$

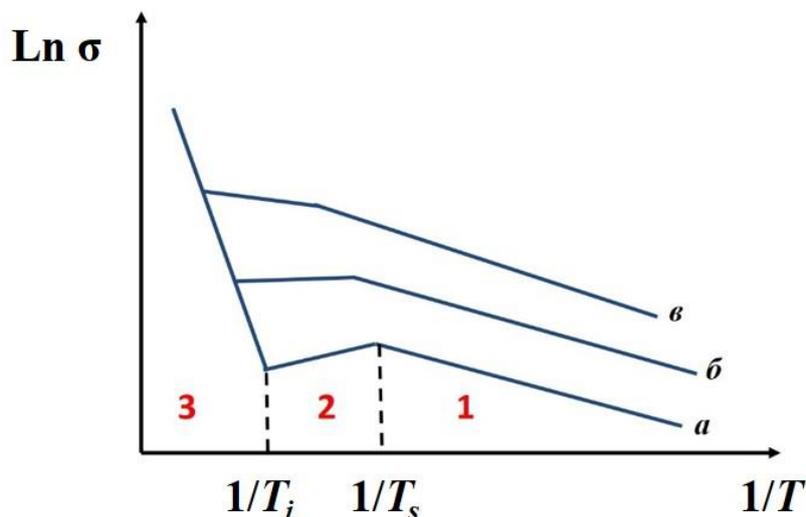


Рис. 5.20. Качественная температурная зависимость электропроводности полупроводника: 1 – область низких температур (слабая ионизация); 2 – область средних температур (истощение примеси); 3 – область высоких температур (собственная проводимость)

Так же, как на температурной зависимости концентрации (см. рис. 5.17), на температурной зависимости электропроводности можно выделить три температурных интервала: область низких температур (слабая ионизация), область средних температур (истощение примеси) и область высоких температур (собственная проводимость). Качественно температурная зависимость электропроводности полупроводника в полулогарифмическом масштабе показана на рис. 5.20.

Область 1 на рис. 5.20 соответствует низким температурам и простирается до температуры истощения примеси T_s . Тангенс угла наклона графика к оси абсцисс на этом участке пропорционален энергии ионизации примеси $E_{d,a}$ (5.75). В области 2 все примесные атомы ионизированы, но ещё не происходит заметное возбуждение собственных носителей, концентрация носителей сохраняется постоянной и равной концентрации примеси (5.57). Поэтому температурная зависимость электропроводности полупроводника определяется в этой области температурной зависимостью подвижности (5.72), (5.74). Если основным механизмом рассеяния носителей в этой области является рассеяние на фононах, для которого характерно уменьшение подвижности с возрастанием температуры (5.72), то проводимость будет падать (кривая *a* на рис. 5.20). Если же основным механизмом рассеяния окажется рассеяние на ионизированных примесях (5.74), то проводимость будет возрастать с повышением температуры (кривая *в*). Область 3 соответствует переходу к собственной проводимости полупроводника при температуре T_i . Тангенс угла наклона графика к оси абсцисс на этом участке пропорционален ширине энергетической щели E_g .

В итоге можно отметить, что между полупроводниками и металлами существует принципиально важное различие. В то время как в металлах концентрация носителей заряда практически не зависит от температуры, и температурная зависимость их проводимости целиком определяется температурной зависимостью подвижности носителей, в полупроводниках, наоборот, концентрация носителей сильно зависит от температуры, и проводимость практически полностью определяется температурной зависимостью концентрации носителей заряда.

5.9. Поглощение света в полупроводниках

Полупроводниковые кристаллы, как правило, непрозрачны в видимом диапазоне электромагнитных волн. В полупроводниках процесс поглощения света более сложен, чем в металлах. Поглощение света в полупроводниках может быть обусловлено несколькими причинами. Зависимости оптических характеристик (см. гл. 1.) полупроводников от длины волны падающего излучения имеют сложный характер, что связано со сменой механизмов поглощения при изменении длины волны. На рис. 5.21, *a* схематически показана спектральная зависимость коэффициента поглощения α от энергии падающего электромагнитного излучения.

В области фотонов высоких энергий (наиболее короткие длины волн) особенности спектров поглощения обусловлены возбуждением электронов из валентной и более глубоко лежащих зон в зону проводимости. При увеличении длины волны λ энергия электромагнитного излучения E уменьшается, и поглощение света в кристалле происходит за счёт нескольких механизмов, в том числе с участием примесных уровней и путём взаимодействия квантов света со свободными электронами. В области наиболее длинных волн свет поглощается на оптических колебаниях кристаллической решётки. На рис. 5.21, *б* приведены экспериментальные спектры отражения и поглощения кремния. В кристалле Si поглощение света с длиной волны $\lambda > 1\text{ мкм}$ мало, а коэффициент отражения достаточно велик. При $\lambda < 1\text{ мкм}$ поглощение в кристаллическом кремнии резко возрастает.

Механизмы взаимодействия света с полупроводником в зависимости от энергии падающего излучения E и соответственно от длины волны λ можно разделить на несколько групп. В полупроводниковых кристаллах различают пять основных механизмов оптического поглощения (рис. 5.21, *a*):

- 1 – собственное;
- 2 – примесное;
- 3 – экситонное;
- 4 – поглощение свободными электронами;
- 5 – решеточное.

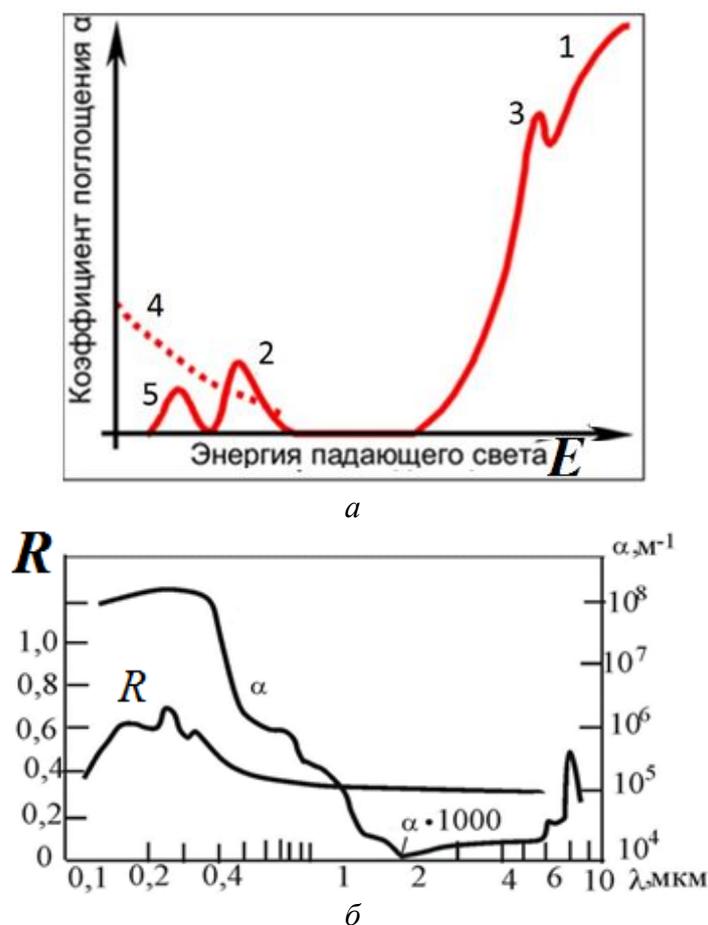


Рис. 5.21. Спектральная зависимость коэффициента поглощения (а): 1 – собственное поглощение; 2 – ионизация примесных атомов; 3 – экситонное поглощение; 4 – поглощение свободными электронами; 5 – поглощение на оптических колебаниях решётки; экспериментальные зависимости коэффициентов отражения R и поглощения α для кристаллического кремния (б)

Собственное поглощение

В полупроводниках наиболее значимым является первый тип механизма поглощения – собственное или фундаментальное, поглощение. Этот вид поглощения связан с возбуждением электронов из валентной зоны в зону проводимости. Для возбуждения собственных переходов необходимо, чтобы энергия светового кванта превышала ширину запрещенной зоны $\hbar\omega \geq E_g$. Наименьшая энергия, необходимая для таких переходов, определяет красную границу полосы собственного поглощения. При собственном поглощении полупроводника следует учитывать строение его энергетических зон. В зависимости от взаимного расположения валентной зоны и зоны проводимости полупроводники можно разделить на две группы. В первой группе минимум энергии зоны проводимости и максимум энергии в валентной зоне находятся при одном и том же значении волнового вектора (обычно это точка $k = 0$) (рис. 5.22, а).

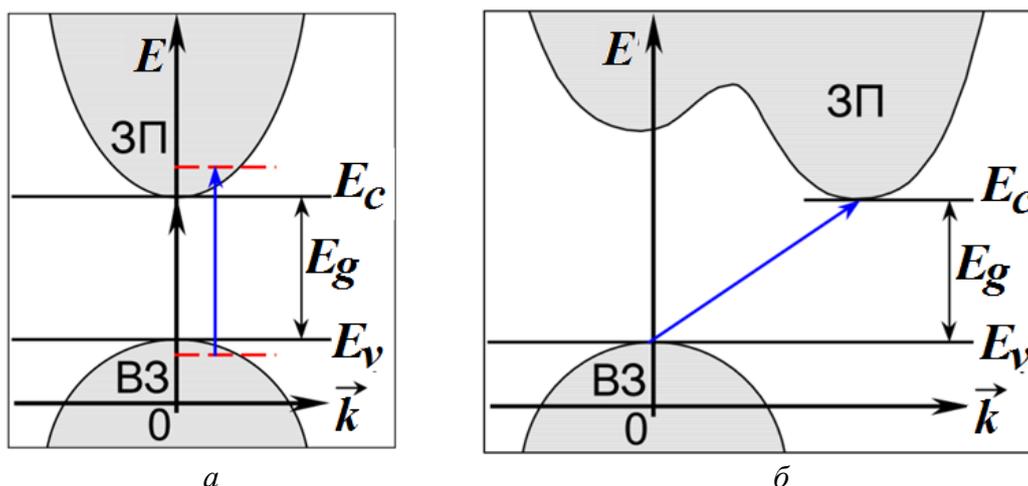


Рис. 5.22. Оптические переходы при собственном поглощении в прямозонных (а) и непрямозонных (б) полупроводниках (ЗП – зона проводимости, ВЗ – валентная зона)

Такие полупроводники называются прямозонными. Прямозонными полупроводниками, в частности, являются ZnSe, CdS, GaAs, InSb. У второй группы полупроводников экстремумы зоны проводимости и валентной зоны находятся при различных значениях волнового вектора (рис. 5.22, б). Подобное взаимное расположение зон характерно для многодолинных полупроводников. Такие полупроводники являются непрямозонными. К непрямозонным относится большинство полупроводников, в том числе германий и кремний.

Однако каким бы ни был полупроводник, при оптических переходах должны выполняться законы сохранения энергии и импульса:

$$E_{\text{кон}} = E_{\text{нач}} + \hbar\omega_{\text{фот}}; \quad (5.76)$$

$$\hbar\vec{k}_{\text{кон}} = \hbar\vec{k}_{\text{нач}} + \hbar\vec{q}_{\text{фот}}, \quad (5.77)$$

где $E_{\text{нач}}$, $E_{\text{кон}}$ – начальная и конечная энергии электрона, взаимодействующего с фотоном с энергией $\hbar\omega_{\text{фот}}$; $\hbar\vec{k}_{\text{нач}}$, $\hbar\vec{k}_{\text{кон}}$ – начальный и конечный импульсы электрона, $\hbar\vec{q}_{\text{фот}}$ – импульс фотона. В пределах первой зоны Бриллюэна волновой вектор электрона $k \sim \frac{2\pi}{a}$, где $a \sim 10^{-7} - 10^{-8}$ м – параметр решетки. Волновой же вектор фотона $q \sim \frac{2\pi}{\lambda}$, где $\lambda \sim 10^{-3} - 10^{-5}$ м (оптический диапазон), следовательно, импульс фотона на 3–4 порядка меньше импульса электрона и в (5.77) импульсом фотона можно пренебречь:

$$\hbar\vec{k}_{\text{кон}} \approx \hbar\vec{k}_{\text{нач}}. \quad (5.78)$$

Соотношение (5.78) называется правилом отбора для электронных переходов и показывает, что возможны только такие переходы, при которых волновой вектор электрона сохраняется. Такие переходы называются вертикальными или прямыми (рис. 5.22, а, 5.23). Они характерны для прямозонных полупроводников. Для прямых переходов поглощение фотонов с энергией, меньшей ширины запрещенной зоны, не происходит, поэтому спектр собственного поглощения со стороны длинных волн (или малых энергий) должен резко обрываться (рис.5.23).

Участок резкого возрастания коэффициента поглощения называется краем полосы собственного поглощения. Пороговая частота, при которой начинаются прямые переходы, $\hbar\omega_{\text{фот}} = E_g$ – это красная граница полосы собственного поглощения.

В непрямозонных полупроводниках экстремумы зоны проводимости и валентной зоны расположены при различных значениях волнового вектора. Для них прямые переходы маловероятны. В этом случае реализуются не прямые переходы (рис. 5.24). Вероятность таких переходов много меньше вероятности прямых переходов.



Рис. 5.23. Прямые переходы, спектр поглощения при прямых переходах

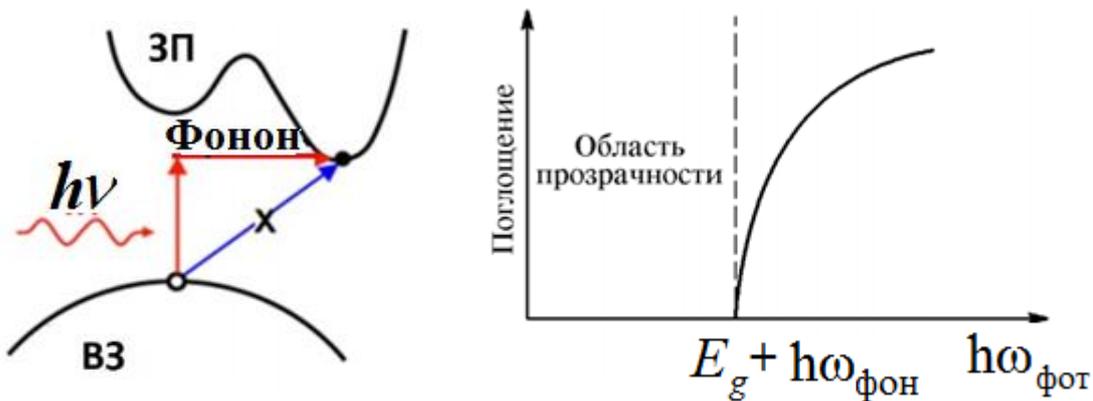


Рис. 5.24. Непрямые переходы, спектр поглощения при не прямых переходах

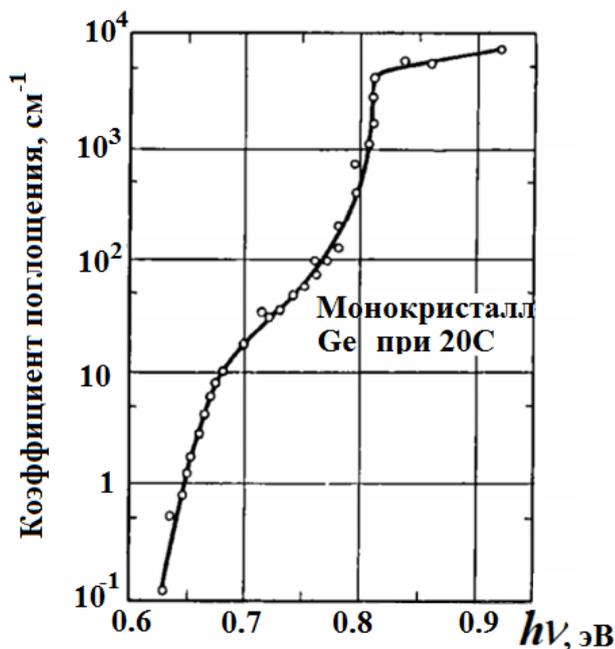


Рис. 5.25. Спектр поглощения германия

Для совершения непрямого перехода необходимо изменение импульса электрона. Закон сохранения импульса при не прямых переходах обеспечивается взаимодействием электрона не только с фотоном, но и с колебаниями кристаллической решетки – фононом. Непрямые или не вертикальные переходы происходят с испусканием или поглощением фотона. Правила отбора для не прямых переходов запишется в виде

$$E_{\text{кон}} = E_{\text{нач}} + \hbar\omega_{\text{фот}} \pm E_{\text{фон}};$$

$$\hbar\vec{k}_{\text{кон}} = \hbar\vec{k}_{\text{нач}} + \hbar\vec{q}_{\text{фот}} \pm \vec{p}_{\text{фон}}. \quad (5.79)$$

Эти переходы определяют поглощение в той части спектра, которая расположена у длинноволновой границы собственного поглощения, обусловленного прямыми переходами. Например, в германии (рис. 5.25) не прямые переходы начинаются с энергий фотонов 0,64 эВ, а для прямых оптических переходов она существенно больше и составляет 0,81 эВ.

Примесное поглощение

В несобственных полупроводниках имеет место второй механизм поглощения света – примесное поглощение. Примесным называется оптическое поглощение, обусловленное ионизацией или возбуждением примесных атомов в кристалле. При наличии в полупроводнике донорной и акцепторной примесей в его запрещенной зоне появляются локальные энергетические состояния – примесные уровни. В зависимости от вида примеси происходят переходы электронов с донорных уровней в зону про-

водимости или из валентной зоны на акцепторный уровень. Так как при высоких температурах атомы примеси уже ионизированы, то примесное поглощение возможно только при низких температурах. Кроме основных состояний примесные центры могут иметь и энергетические уровни возбуждения (см. рис. 5.15). Возбуждение электронов примеси, т. е. перевод электрона из основного состояния в возбужденное, приведет к появлению в спектре нескольких полос поглощения (рис. 5.26).

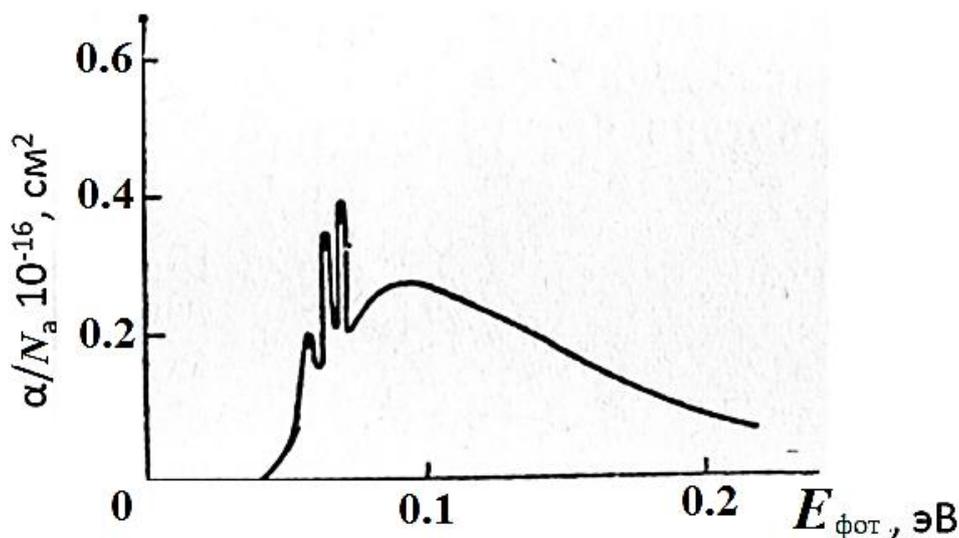


Рис. 5.26. Примесное поглощение алюминия в решетке кремния (Na – концентрация примеси)

Величина коэффициента примесного поглощения определяется концентрацией примеси и значительно меньше, чем в случае собственного поглощения.

Экситонное поглощение

В чистых полупроводниках с малым содержанием дефектов при низких температурах может наблюдаться еще один тип оптического поглощения – экситонное поглощение. При поглощении фотонов происходит возбуждение электрона валентной зоны, при котором он не переходит в зону проводимости, а образует с дыркой связанную квазичастицу – экситон. Экситон – это квазичастица, представляющая собой связанную электронно-дырочную пару, возникающую при возбуждении электрона валентной зоны энергией, меньшей энергии ширины запрещенной зоны. Экситон обладает нулевым спином, поскольку спины электрона и дырки антипараллельны. При образовании экситона электрон, не покидая своего атома, переходит в возбужденное состояние. Экситон может перемещаться по кристаллу. Однако это не движение данной пары электрон – дырка,

а перемещение возбужденного состояния атома кристалла, которое передается от атома к атому посредством квантово-механического резонанса. Электрон, находящийся в возбужденном состоянии, при взаимодействии с фотоном или фононом возвращается в нормальное состояние, а освободившаяся при этом энергия передается электрону соседнего атома, который переходит в возбужденное состояние. Так как экситон образован парой электрон – дырка, то движение экситонов не создает электрического тока.

Взаимодействие электрона и дырки экситона можно представить как кулоновское взаимодействие двух точечных зарядов, ослабленное средой в ϵ раз (ϵ – диэлектрическая проницаемость кристалла). При этом пара электрон-дырка совместно вращается вокруг общего центра тяжести. Поэтому задача об экситоне сводится к задаче о простой водородоподобной системе (5.35). Соответственно энергетический спектр экситонных состояний аналогичен водородоподобному спектру, и при прямых оптических переходах экситон будет характеризоваться водородоподобной серией линий поглощения. В прямозонных полупроводниках экситонному поглощению соответствует узкий пик на краю полосы собственного поглощения (рис. 5.27, а), который уширяется с увеличением температуры. В случае непрямых переходов экситоны образуются с поглощением или с испусканием фононов. Соответственно в непрямозонных полупроводниках образование экситона проявляется в возникновении на краю полосы собственного поглощения ступеньки (рис. 5.27, б).

Образование экситонов и экситонное поглощение наблюдается при низких температурах; при более высоких температурах связь между электроном и дыркой разрывается и образуется пара свободных носителей.

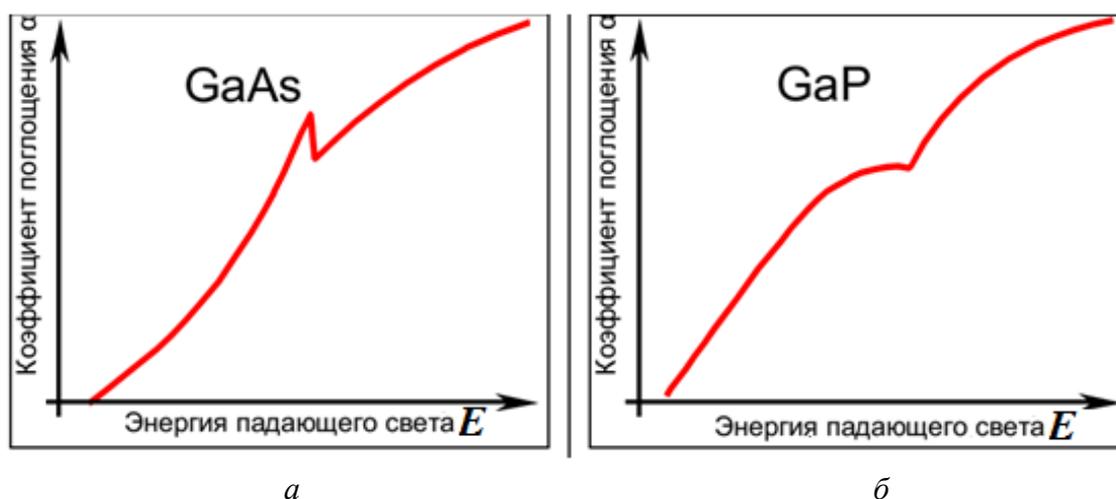


Рис. 5.27. Экситонное поглощение в прямозонных (а) и непрямозонных (б) полупроводниках

Поглощение свободными электронами (внутризонные переходы)

Поглощение свободными электронами в полупроводниках возможно в случае, когда в зоне проводимости есть электроны или валентная зона заполнена не полностью. В этом случае электроны зоны проводимости и электроны не полностью заполненной валентной зоны могут переходить внутри зоны с одного уровня на другой. В спектре поглощения наблюдается полоса поглощения в длинноволновой области спектра. Коэффициент поглощения в этом случае пропорционален концентрации свободных носителей. В собственных полупроводниках их концентрация незначительна, поэтому процесс поглощения свободными электронами будет более заметно проявляться в примесных полупроводниках. Вследствие экспоненциальной зависимости концентрации электронов проводимости от температуры (5.59) поглощение этого типа резко возрастает при увеличении температуры. Внутризонные переходы происходят с нарушением правила отбора (5.77), т. е. с изменением волнового вектора. В силу закона сохранения импульса (5.79) они осуществляются только тогда, когда, наряду с поглощением фотона, происходит поглощение или испускание фонона. Возможность переходов внутри зоны обуславливают тепловые колебания и структурные нарушения, с которыми могут взаимодействовать свободные электроны.

В заключение заметим, что при собственном и примесном поглощениях образуется избыточная концентрация свободных носителей за счет электронных переходов между энергетическими уровнями. Экситонное поглощение и поглощение на свободных электронах вызывают в конечном счете лишь разогрев кристаллической решетки.

6. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Все вещества – диэлектрики, полупроводники, металлы – обладают магнитными свойствами, т. е. являются магнетиками. Магнитные свойства исследуются уже более 100 лет. Большой прогресс в понимании физики магнитных явлений был достигнут в середине XIX в., когда Максвелл написал свои уравнения, описывающие связь между электрическими и магнитными полями. Магнетизм является преимущественно квантово-механическим явлением и может быть понят только в рамках квантовой механики. Начиная с первой четверти XX столетия, активное развитие получила квантовая теория магнетизма. Однако, и на сегодняшний день многие вопросы остаются без ответов. Физика магнитных явлений является одной из самых быстроразвивающихся областей физики конденсированного состояния вещества. Это обусловлено как огромной практической значимостью проводимых в этой области исследований, так и необходимостью решения целого ряда фундаментальных проблем, связанных с магнитными свойствами твердых тел.

6.1. Классификация магнетиков

Магнитные свойства твердых тел обусловлены, во-первых, магнитными свойствами отдельных атомов и молекул и, во-вторых, взаимодействием их магнитных моментов между собой. Исследования показали, что магнитные моменты протона и нейтрона почти на три порядка ниже наименьшего магнитного момента электрона, поэтому в первом приближении можно пренебречь магнитным моментом атомного ядра, состоящего из протонов и нейтронов, и полагать, что магнитные свойства атома целиком определяются электронами. Это положение является фундаментальным в электронной теории магнетизма.

При описании магнитных свойств твердых тел выделяют три основных типа магнитных эффектов: диамагнетизм, парамагнетизм и магнетизм, обусловленный квантово-механическим взаимодействием магнитных моментов атомов. Последний включает в себя ферромагнетизм, антиферромагнетизм, ферримагнетизм и ряд таких явлений, как метамагнетизм, суперпарамагнетизм и т. п.

Одной из основных характеристик любого магнетика является намагниченность \vec{M} . Намагниченность – это магнитный момент единицы объема:

$$\vec{M} = \frac{1}{\Delta V} \sum_i \vec{m}_i. \quad (6.1)$$

Откликом твердого тела на магнитное поле \vec{H} является магнитная восприимчивость:

$$\chi_{\alpha\beta} = \frac{\partial M_{\alpha}}{\partial H_{\beta}}. \quad (6.2)$$

В общем случае магнитная восприимчивость – тензорная величина, но в слабых полях можно считать, что намагниченность пропорциональна полю:

$$\vec{M} = \chi \vec{H}. \quad (6.3)$$

Если вещество поместить в магнитное поле с напряженностью \vec{H} , то в результате намагничивания в нем создается дополнительное внутреннее магнитное поле. Результирующее магнитное поле характеризуется вектором магнитной индукции:

$$\vec{B} = \vec{H} + 4\pi\vec{M}.$$

или, учитывая (6.3):

$$\vec{B} = \mu \vec{H},$$

где μ – это магнитная проницаемость вещества,

$$\mu = 1 + 4\pi\chi. \quad (6.4)$$

В отличие от диэлектрической проницаемости магнитная проницаемость (6.4) может быть как больше, так и меньше единицы. Соответственно, магнитная восприимчивость (6.2) может быть как положительной, так и отрицательной. У слабомагнитных веществ – диа- и парамагнетиков – магнитная проницаемость близка к единице $\mu \approx 1$, а магнитная восприимчивость очень мала $|\chi| \sim 10^{-5} - 10^{-7} \ll 1$.

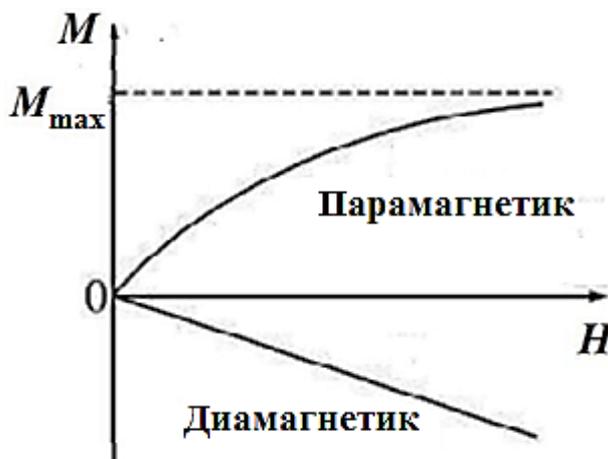


Рис. 6.1. Зависимость намагниченности для парамагнетиков и диамагнетиков

У диамагнетиков магнитная проницаемость чуть меньше 1 и магнитная восприимчивость отрицательна: $\mu < 1$, $\chi < 0$. Диамагнетики намагничиваются противоположно внешнему магнитному полю и выталкиваются из него. Диамагнетиками являются все инертные газы, многие металлы, вода, большинство органических соединений.

У парамагнетиков магнитная проницаемость чуть больше 1 и магнитная восприимчивость положительна: $\mu > 1$, $\chi > 0$. Парамагнетик намагничивается, создавая собственное магнитное поле, совпадающее по направлению с внешним магнитным полем. Парамагнетиками являются молекулы кислорода, водорода, щелочные металлы и многие химические соединения.

Как в диамагнетиках, так и в парамагнетиках в отсутствие магнитного поля намагниченность равна нулю. Зависимость намагниченности диамагнетиков от напряженности магнитного поля является линейной (рис. 6.1). В парамагнетиках линейная зависимость $M(H)$ для парамагнетиков соблюдается лишь в области слабых полей; в сильных полях зависимость $M(H)$ выходит на насыщение. Магнитная восприимчивость диамагнетиков не зависит ни от температуры, ни от напряженности внешнего магнитного поля. У парамагнетиков магнитная восприимчивость является функцией температуры и внешнего поля.

В отличие от слабомагнитных веществ сильномагнитные, или магнитоупорядоченные, вещества имеют очень большие значения магнитной проницаемости: $\mu \gg 1$. Все они имеют не равную нулю намагниченность, т. е. обладают спонтанной намагниченностью. Существует три основных типа магнитного порядка: ферромагнитный, антиферромагнитный и ферримагнитный. Ферромагнетизм обнаруживают кристаллы только девяти химических элементов: это три переходных $3d$ -металла (Fe, Co, Ni) и шесть редкоземельных $4f$ -металлов (Gd, Dy, Tb, Ho, Er, Tm). Вместе с тем, имеется огромное число ферромагнитных сплавов и химических соединений. Антиферромагнитный порядок чаще всего реализуется в неметаллах, таких как FeO, NiO, CoO, MnO, RbMnO₃. Классическими представителями веществ с ферримагнитным порядком являются шпинели и ферриты. Магнитный порядок в сильномагнитных веществах разрушается выше определенной температуры – температуры Кюри для ферромагнетиков или температуры Нееля для антиферромагнетиков. В магнитоупорядоченных веществах полевые зависимости намагниченности, магнитной восприимчивости и магнитной проницаемости являются нелинейными функциями.

Основными характеристиками ферромагнетиков являются кривые намагничивания, т. е. зависимости величины магнитной индукции \vec{B} ферромагнетика от напряженности внешнего магнитного поля \vec{H} . У ферромагнетиков наблюдается сложное явление при перемагничивании: отста-

вание изменения намагниченности от изменений внешнего поля. Это явление получило название магнитного гистерезиса. Полный цикл перемагничивания ферромагнетика (рис. 6.2) описывается петлей гистерезиса. При помещении ферромагнетика в магнитное поле его намагниченность с увеличением поля растет от 0 до насыщения $B_{\text{нас}}$ при внешнем поле $H_{\text{нас}}$. Намагниченность ферромагнетика выходит на насыщение в полях гораздо меньших, чем в случае парамагнетиков. Если по достижении насыщения напряженность магнитного поля уменьшить до нуля, то у образца сохранится остаточная намагниченность $B_{\text{ост}}$, которая может быть устранена полем противоположного направления H_c . Параметр H_c называется коэрцитивной силой. При дальнейшем увеличении противоположного поля ферромагнетик перемагничивается и при $H_{\text{нас}}$ опять достигает насыщения. Таким образом, при действии на ферромагнетик переменного магнитного поля его намагниченность \vec{M} и индукция \vec{B} изменяются в соответствии с замкнутой кривой, которая называется петля гистерезиса (рис. 6.2). Материалы, имеющие широкую петлю гистерезиса, называются магнито-жесткими, они используются для изготовления постоянных магнитов. Магнитомягкие вещества обладают узкой петлей гистерезиса, их используют, например, для изготовления сердечников трансформаторов, поскольку потери при их перемагничивании в переменном поле оказываются малыми. Площадь петли гистерезиса у ферромагнетика имеет определенный физический смысл: она численно равна работе, которую нужно затратить на перемагничивание единицы объема за один цикл.

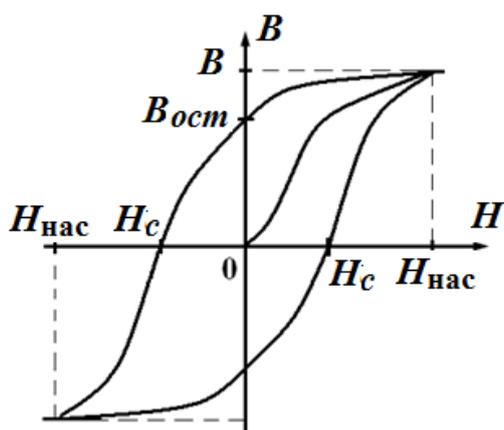


Рис. 6.2. Петля гистерезиса

В отличие от диа- и парамагнетиков, магнитные свойства которых определяются поведением отдельных атомов или свободных электронов, характерной особенностью ферромагнетиков является наличие в них доменов. Домены представляют собой макроскопические области, намагни-

ченные практически до насыщения даже в отсутствии внешнего магнитного поля. Спонтанная намагниченность доменов обусловлена параллельной ориентацией магнитных моментов атомов. Объяснение причин спонтанной намагниченности ферромагнетиков сводится к рассмотрению природы сил, вызывающих спиновую магнитную упорядоченность.

Магнетизм – существенно квантовое явление. Так, магнитное упорядочение в ферро- и антиферромагнетиках может быть объяснено только в квантовой физике. Строго говоря, в последовательных классических теориях магнетизм вообще не должен существовать. Тем не менее основные черты слабомагнитных эффектов, диамагнетизма и парамагнетизма были успешно объяснены без явного использования квантовых представлений (Ланжевен, 1905), просто предполагая, что из электрически заряженных частиц можно построить устойчивые атомы и молекулы.

6.2. Диамагнетизм

Диамагнетизм – это универсальное явление, которое есть в любом веществе. Диамагнетизм связан с орбитальным движением электрона в атоме. В полуклассической модели атома Бора считается, что электрон движется вокруг ядра по замкнутым орбитам. Электрон, движущийся по круговой орбите, представляет собой круговой ток с магнитным моментом \vec{p}_m (рис. 6.3, а).

На каждый электрон со стороны ядра действует кулоновская сила притяжения \vec{F}_k . Согласно второму закону Ньютона

$$\frac{mv_0^2}{R} = F_k. \quad (6.5)$$

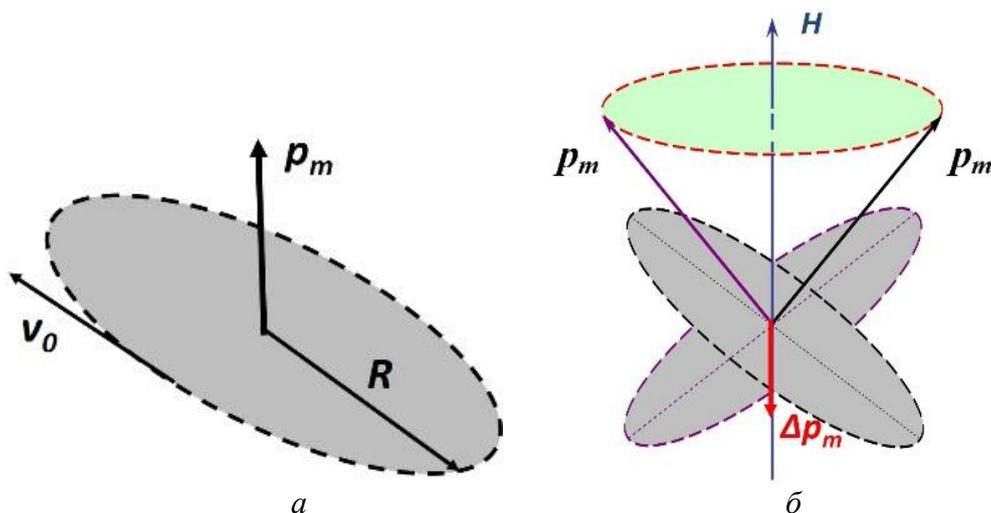


Рис. 6.3. Круговая орбита электрона (а); прецессия орбиты (б)

где v_0 – скорость движения электрона без магнитного поля; R – радиус орбиты. При включении магнитного поля \vec{H} на электрон действует сила Лоренца, направленная противоположно кулоновской силе:

$$F_{\text{л}} = \frac{e}{c} vH,$$

где $v = v_0 + \Delta v$ – скорость движения электрона в магнитном поле. Сила Лоренца вызывает изменение характера механического движения электронов вокруг ядра. При включенном магнитном поле (6.5) принимает вид

$$\frac{mv^2}{R} = \frac{mv_0^2}{R} - \frac{e}{c} vH. \quad (6.6)$$

Запишем (6.6) как $v^2 - v_0^2 = \frac{R e}{m c} vH$ или

$$(v - v_0)(v + v_0) = \frac{R e}{m c} vH. \quad (6.7)$$

Здесь $(v - v_0) = \Delta v$, а $(v + v_0) \approx 2 v_0$, поскольку $\Delta v \ll v_0$. Тогда изменение скорости движения электронов по орбите вследствие действия магнитного поля $\Delta v = \frac{e}{m c} vHR$. Это изменение скорости соответствует дополнительному вращению электрона с частотой

$$\omega_L = \frac{eH}{m c}, \quad (6.8)$$

которая называется Ларморовой частотой. Действие магнитного поля приводит к тому, что орбиты электронов, не претерпев существенных изменений, прецессируют вокруг направления магнитного поля с частотой Лармора (6.8) (рис. 6.3, б). В результате прецессии электрон получает дополнительное круговое движение, с которым связан дополнительный магнитный момент (рис. 6.3, б):

$$\Delta p_m = \frac{1}{c} e S \Delta v = \frac{e \pi R^2}{2 \pi c} \omega_L,$$

где $S = \pi R^2$ – площадь орбиты. С учетом (6.8)

$$\Delta \vec{p}_m = -\frac{e^2 R^2}{4 m c^2} \vec{H}. \quad (6.9)$$

Так как этот магнитный момент индуцирован магнитным полем, то согласно правилу Ленца он направлен против внешнего магнитного поля. Таким образом, индуцированное магнитное поле ослабляет внешнее магнитное поле. Это – диамагнитный эффект.

До сих пор для простоты предполагалось, что электроны в атоме двигаются по круговым орбитам. В более общем случае их движение около атома происходит по сфере радиуса r . Так как все направления в сферическом атоме равноправны, то $R^2 = \frac{2}{3} r^2$. Магнитное поле действует на все электроны атома, таким образом, диамагнитный момент любого атома, содержащего Z электронов

$$\Delta \vec{p}_m = -\frac{e^2}{6mc^2} \vec{H} \sum_{i=1}^Z r_i^2. \quad (6.10)$$

Диамагнитная восприимчивость

$$\chi_d = -\frac{e^2 N}{6mc^2} \sum_{i=1}^Z r_i^2, \quad (6.11)$$

где N – число атомов в единице объема. Формула (6.11) была получена Ланжевеном. Диамагнитная восприимчивость не зависит от температуры, поскольку энергия теплового движения слишком мала для того, чтобы изменить внутреннее состояние атома.

Таким образом, диамагнетизм – это проявление электромагнитной индукции, и он свойственен всем веществам. Однако диамагнитный эффект – очень слабый эффект и, если атом имеет собственный магнитный момент, то диамагнитный эффект будет подавляться более сильным парамагнитным эффектом. К диамагнетикам относятся вещества с заполненными внутренними электронными оболочками и четным количеством электронов. У таких веществ вследствие взаимной компенсации, магнитный момент атома равен нулю. Типичными представителями диамагнетиков являются инертные газы, кремний, фосфор, цинк, медь, золото, серебро, а также многие органические соединения.

6.3. Парамагнетизм

Парамагнитный эффект сильнее диамагнитного, поэтому вещества, атомы которых обладают собственным магнитным моментом, являются парамагнетиками. Парамагнетики – это вещества, атомы которых в электронной оболочке имеют нечетное число электронов, так как при этом

полный магнитный момент электронной системы отличен от нуля. Парамагнитными являются многие металлы, например, литий, натрий, марганец, алюминий, и такие переходные металлы, как Mo, W, Ti. К парамагнетикам относятся также соли металлов переходной группы.

В основе классических представлений парамагнетизма лежит положение, что атомы имеют постоянный магнитный момент. Первая теория парамагнетизма была развита Ланжевеном в 1905 г. в рамках классической статистической теории. Представим парамагнетик идеальным классическим газом, состоящим из N атомов, обладающих магнитными моментами \vec{p}_m . Будем считать, что все атомы находятся в хаотическом тепловом движении. В отсутствие внешнего магнитного поля дезориентирующее действие теплового движения в парамагнетиках не допускает образования в них упорядоченной ориентации магнитных моментов атомов и суммарный магнитный момент такого газа равен нулю (рис. 6.4).

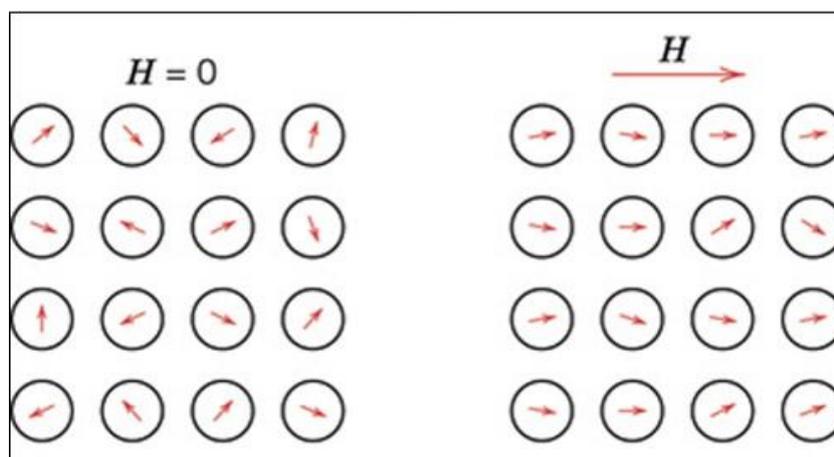


Рис. 6.4. Действие магнитного поля на магнитные моменты атомов в парамагнетике

Внешнее магнитное поле будет ориентировать магнитные моменты атомов в одном направлении. Такое поведение системы отвечает минимальному значению энергии атома в магнитном поле: энергия тем меньше, чем меньше угол θ между направлением магнитного поля и его магнитным моментом (рис. 6.5).

Энергию взаимодействия магнитного поля с магнитным моментом атома можно представить в виде

$$U_M = - \vec{p}_m \vec{H} = -p_m H \cos \theta. \quad (6.12)$$

Во внешнем магнитном поле магнитные моменты стремятся ориентироваться по полю. Принимая, что все магнитные моменты одинаковы,

средний магнитный момент $\langle p_m \rangle = p_m \langle \cos \theta \rangle$. Вероятность нахождения магнитных моментов атомов в интервале телесных углов от Ω до $\Omega + d\Omega$ относительно направления магнитного поля определяется распределением Больцмана:

$$\langle p_m \rangle = p_m \frac{\int_S \cos \theta \exp\left(\frac{p_m H \cos \theta}{k_B T}\right) d\Omega}{\int_S \exp\left(\frac{p_m H \cos \theta}{k_B T}\right) d\Omega}, \quad (6.13)$$

где S – площадь поверхности фазового пространства, определяемая интервалом телесных углов от Ω до $\Omega + d\Omega$ (рис. 6.5). Тогда

$$\langle p_m \rangle = p_m \frac{\int_0^\pi \cos \theta \exp\left(\frac{p_m H \cos \theta}{k_B T}\right) \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi \exp\left(\frac{p_m H \cos \theta}{k_B T}\right) \sin \theta d\theta}. \quad (6.14)$$

Введем обозначения $x = \cos \theta$ и $a = \frac{p_m H}{k_B T}$, а также замечая, что $\sin \theta d\theta = -dx$, перепишем (6.14) как

$$\langle p_m \rangle = p_m \frac{\int_{-1}^1 x e^{ax} dx}{\int_{-1}^1 e^{ax} dx}. \quad (6.15)$$

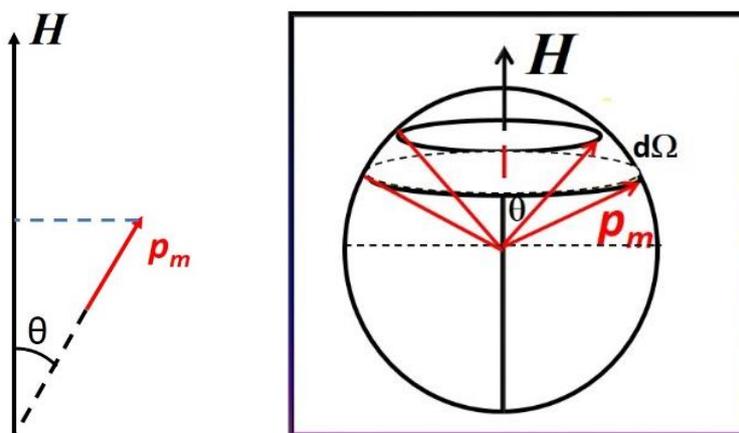


Рис. 6.5. Ориентация магнитного момента в магнитном поле

Интеграл в знаменателе (6.15)

$$\int_{-1}^1 e^{ax} dx = \frac{1}{a}(e^a - e^{-a}); \quad (6.16)$$

интеграл в числителе (6.15)

$$\int_{-1}^1 xe^{ax} dx = \frac{d}{da} \int_{-1}^1 e^{ax} dx = \frac{1}{a}(e^a + e^{-a}) - \frac{1}{a^2}(e^a - e^{-a}). \quad (6.17)$$

Подставляя (6.16) и (6.17) в (6.15), имеем

$$\langle p_m \rangle = p_m \left[\frac{e^a + e^{-a}}{e^a - e^{-a}} - \frac{1}{a} \right] = p_m \left[\operatorname{ctha} - \frac{1}{a} \right]. \quad (6.18)$$

Выражение в квадратных скобках в (6.18) есть функция Ланжевена (рис. 6.6)

$$L(a) = \operatorname{cth} a - \frac{1}{a}. \quad (6.19)$$

Тогда магнитный момент системы из N атомов

$$M = Np_m L \left(\frac{p_m H}{k_B T} \right). \quad (6.20)$$

Рассмотрим предельные случаи.

1. Низкие температуры $T \rightarrow 0$. При этом

$$p_m H \gg k_B T \text{ и } L \left(\frac{p_m H}{k_B T} \right) \rightarrow 1.$$

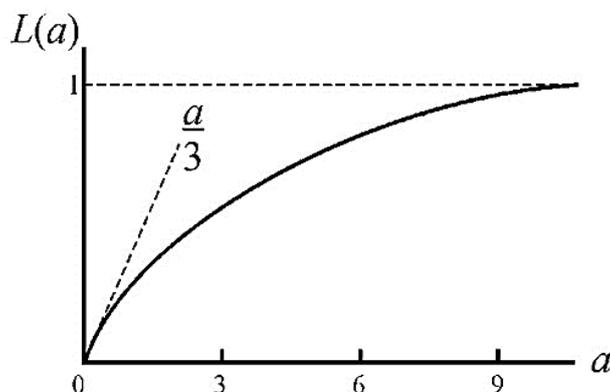


Рис. 6.6. Функция Ланжевена

В парамагнетике наступает насыщение $M = Np_m$, все магнитные моменты атомов выстраиваются вдоль поля.

2. Высокие температуры $T \rightarrow 0$. При этом

$$p_m H \ll k_B T \text{ и } L\left(\frac{p_m H}{k_B T}\right) \approx \frac{1}{3} \frac{p_m H}{k_B T}.$$

В этом случае магнитный момент N атомов равен $M = \frac{Np_m^2 H}{3k_B T}$.

Соответственно магнитная восприимчивость

$$\chi_n = \frac{Np_m^2}{3k_B T} = \frac{C}{T}. \quad (6.21)$$

Как следует из (6.21), парамагнитная восприимчивость обратно пропорциональна температуре. Такая зависимость величины парамагнитной восприимчивости от температуры носит название закона Кюри, а константа C в (6.21) – постоянной Кюри. Парамагнитная восприимчивость всегда положительна, но мала по величине ($\chi_n \sim 10^{-6} \div 10^{-4}$).

Результаты для диамагнитной (6.11) и парамагнитной (6.21) восприимчивости, полученные в классических теориях, близки к квантовомеханическим выражениям. Отчасти это объясняется тем, что в классических теориях неявно использованы представления квантовой физики: существование стационарных орбит и спина электрона. Однако этого мало для того, чтобы объяснить магнитное упорядочение (ферро- и антиферромагнетизм) в сильномагнитных веществах. Последовательная теория магнетизма может быть получена только в квантовом рассмотрении.

6.4. Магнитный момент многоэлектронного атома

Магнитный момент свободного атома определяется магнитными моментами его электронов. Электрон в атоме имеет орбитальный \vec{L} и собственный (спиновый) \vec{S} механические моменты. Возможные значения орбитального механического момента определяет орбитальное квантовое число l :

$$L = \hbar\sqrt{l(l+1)}, \quad l = 0, 1, 2, \dots, n-1. \quad (6.22)$$

Проекция орбитального механического момента электрона на какое-либо заданное направление в пространстве (например, на направление магнитного поля) также квантуется по правилу

$$L_z = \hbar m_l,$$

где $m_l = -l, 0; l$ – магнитное квантовое число (рис. 6.7).

Для величины спинового момента \vec{S} и его проекции справедливы выражения

$$S = \hbar \sqrt{s(s+1)}, \quad s = \frac{1}{2}; \quad (6.23)$$

$$S_z = \hbar m_s,$$

где $m_s = \pm \frac{1}{2}$ – спиновое квантовое число (см. рис. 6.7).

Механические моменты (орбитальный и спиновый) электрона связаны с его магнитными моментами через гироманнитные соотношения.

Орбитальный магнитный момент

$$\vec{\mu}_L = -\frac{e}{2mc} \vec{L};$$

спиновый магнитный момент

$$\vec{\mu}_S = -\frac{e}{mc} \vec{S}.$$

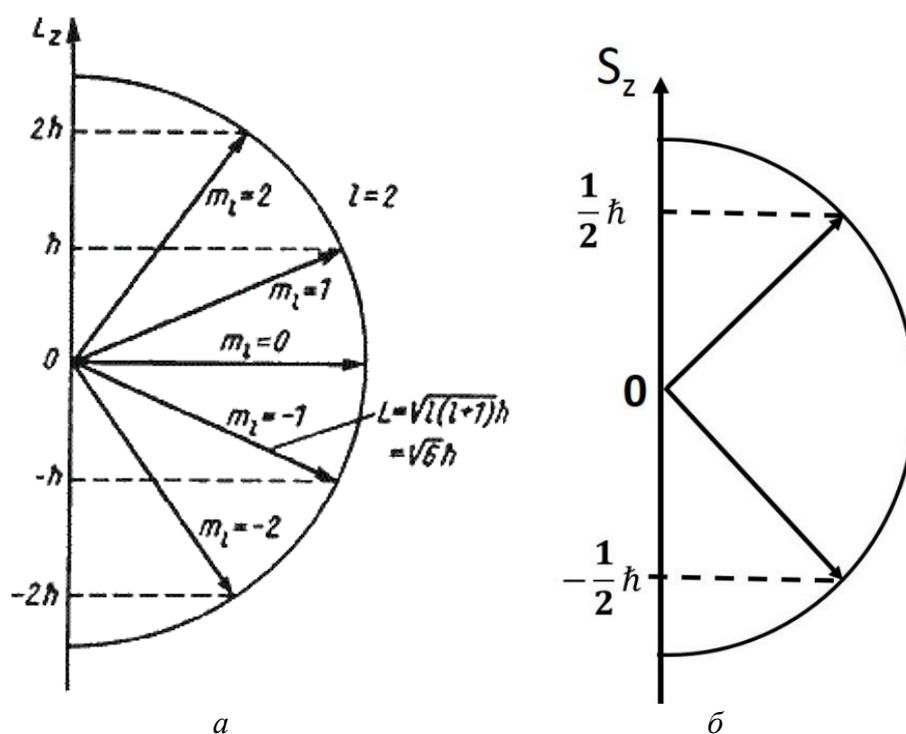


Рис. 6.7. Пространственное квантование орбитального (а) и спинового (б) механических моментов

Поскольку механические моменты электрона квантуются, то, соответственно, и магнитные моменты электрона могут принимать только набор дискретных значений:

$$\mu_L = \frac{e\hbar}{2mc} \sqrt{l(l+1)} \quad \text{и} \quad \mu_S = \frac{e\hbar}{mc} \sqrt{s(s+1)}.$$

Величина

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc} \approx 9,21 \cdot 10^{-21} \text{ Эрг/Гс}. \quad (6.24)$$

называется магнетоном Бора. Тогда орбитальный и спиновый магнитные моменты электрона можно записать как

$$\vec{\mu}_L = -\mu_B \vec{L} \quad \text{и} \quad \vec{\mu}_S = -2\mu_B \vec{S}. \quad (6.25)$$

и их проекции на направление магнитного поля

$$\mu_{L,z} = \mu_B m_l \quad \text{и} \quad \mu_{S,z} = 2\mu_B m_s. \quad (6.26)$$

Сумма орбитального и собственного механических моментов называется полным механическим моментом электрона:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}.$$

Величина полного механического момента определяется такими же правилами квантования, как и для орбитального (6.22) и собственного (6.23) механических моментов

$$J = \hbar \sqrt{j(j+1)}, \quad j = l + s, l + s - 1 \quad |l - s|.$$

Соответственно проекция полного механического момента на выделенное направление (направление магнитного поля) задаётся правилом

$$J_z = \hbar m_j, \quad m_j = -j, 0, j. \quad (6.27)$$

В многоэлектронном атоме каждый электрон обладает орбитальным механическим моментом \vec{L} и собственным (спиновым) механическим моментом \vec{S} . Складываясь, они образуют результирующие моменты атома. При этом возможны два случая:

1. Орбитальный и спиновый моменты каждого электрона складываются в суммарный момент. Затем эти моменты объединяются в результирующий момент атома. Такой вид связи называется JJ – связью. Обычно такая связь наблюдается у тяжёлых атомов.
2. Более распространена LS – связь (связь Рассел – Саундерса). Наиболее часто встречается у лёгких и средних атомов. В этом случае орбитальные моменты электронов суммируются в суммар-

ный орбитальный момент $\vec{L} = \sum \vec{L}_i$, а спиновые – в суммарный спиновой момент $\vec{S} = \sum \vec{S}_i$. Результирующий механический момент атома определяется как сумма суммарного спинового и суммарного орбитального моментов $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$. Совокупность уровней энергии с разными значениями \vec{J} (т. е. разными ориентациями \vec{L} и \vec{S} при одних и тех же величинах) называется мультиплетом или термом.

Полный магнитный момент многоэлектронного атома в рамках LS – связи определяется аналогично. Орбитальные магнитные моменты электронов суммируются в суммарный орбитальный магнитный момент:

$$\vec{\mu}_L = \sum \vec{\mu}_{L,i} = -\mu_B \sum \vec{L}_i = -\mu_B \vec{L},$$

а спиновые – в суммарный спиновой магнитный момент:

$$\vec{\mu}_S = \sum \vec{\mu}_{S,i} = -2\mu_B \sum \vec{S}_i = -2\mu_B \vec{S}.$$

Результирующий магнитный момент атома

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S = -\mu_B (\vec{L} + 2\vec{S}). \quad (6.28)$$

Из-за разных гиромагнитных отношений для орбитального и спинового моментов результирующий магнитный момент атома не совпадает по направлению с полным механическим моментом атома. Это хорошо видно на векторной модели атома (рис. 6.8, а).

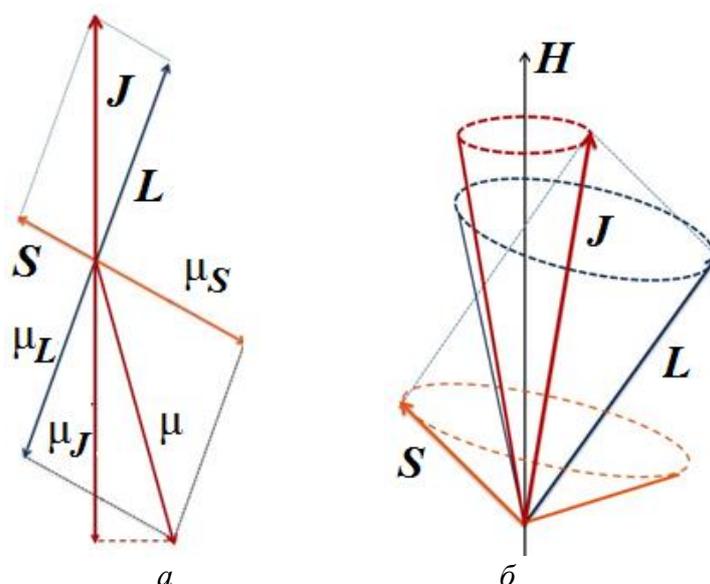


Рис. 6.8. Векторная модель атома

Если длины отрезков, представляющих вектора \vec{L} и $\vec{\mu}_L$ одинаковы, то вектор $\vec{\mu}_S$ изобразится отрезком вдвое большей длины, чем \vec{S} . Вектор суммарного магнитного момента $\vec{\mu}$ не будет лежать на одной прямой с вектором полного момента импульса \vec{J} . Мэру этого несовпадения дает фактор Ланде (гиромагнитный множитель):

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}. \quad (6.29)$$

В отсутствии внешнего поля вектор \vec{J} сохраняется по величине и направлению, а его составляющие \vec{L} и \vec{S} сохраняют только длины. Вектора \vec{L} и \vec{S} прецессируют вокруг неизменного вектора \vec{J} (рис. 6.8, б). С той же угловой скоростью будут прецессировать соответствующие магнитные моменты $\vec{\mu}_L$, $\vec{\mu}_S$ и их сумма $\vec{\mu}$. Из-за большой скорости этой прецессии важна только проекция вектора магнитного момента $\vec{\mu}_J$ на направление вектора \vec{J} :

$$\vec{\mu}_J = g\mu_B\vec{J}. \quad (6.30)$$

Именно вектор $\vec{\mu}_J$, антипараллельный \vec{J} , относительно направления которого процессирует суммарный магнитный момент $\vec{\mu}$, играет роль полного магнитного момента атома.

При наличии внешнего магнитного поля \vec{H} сам вектор полного механического атома \vec{J} прецессирует вокруг направления магнитного поля. Его проекция на направление поля определяется (6.27), соответственно проекция полного магнитного момента атома на направление поля:

$$\mu_{J,z} = g \mu_B m_J. \quad (6.31)$$

6.5. Гамильтониан атома во внешнем магнитном поле

Рассмотрим вначале случай слабого магнетизма, диамагнетизм и парамагнетизм, когда магнитные моменты атомов слабо взаимодействуют друг с другом.

Гамильтониан атома в магнитном поле

$$H = \frac{1}{2m} \sum_i \left(\hat{p}_i + \frac{e}{c} \hat{A}_i \right)^2 + U(\vec{r}) + 2\mu_B \hat{S} \vec{H}. \quad (6.32)$$

Суммирование в (6.32) идет по всем электронам атома, $U(\vec{r})$ – потенциальная энергия взаимодействия и последний член в (6.32) учитывает взаимодействие полного спинового момента атома $\vec{S} = \sum \vec{S}_i$ с внешним магнитным полем (энергия магнитного диполя во внешнем магнитном поле

$$U_M = -\vec{\mu}_S \vec{H} = 2\mu_B \vec{S} \vec{H}.$$

Внешнее магнитное поле направим по оси Z: $\vec{H} = (0, 0, H)$. Векторный потенциал \vec{A} должен удовлетворять условию

$$\text{rot} \vec{A} = \vec{H}. \quad (6.33)$$

В отличие от задачи о движении свободного электрона в магнитном поле (4.32) здесь более удобна другая калибровка векторного потенциала:

$$\vec{A} = \frac{1}{2}(-yH, xH, 0). \quad (6.34)$$

При таком выборе калибровки векторный потенциал можно определить как

$$\vec{A} = \frac{1}{2}[\vec{H}, \vec{r}], \quad (6.35)$$

поскольку

$$\vec{H} \times \vec{r} = \begin{vmatrix} i & j & k \\ 0 & 0 & H \\ x & y & z \end{vmatrix} = (-yH, xH, 0).$$

Кроме того, в этом случае операторы импульса и векторного потенциала коммутируют, т. е. $\hat{p}_i \cdot \hat{A} = \hat{A} \cdot \hat{p}_i$.

Выделим теперь в гамильтониане (6.32) часть, зависящую от магнитного поля. Для этого сначала раскроем квадрат в первом члене (6.32):

$$\left(\hat{p}_i + \frac{e}{c} \hat{A}_i \right)^2 = \hat{p}_i^2 + \frac{2e}{c} \hat{A}_i \hat{p}_i + \frac{e^2}{c^2} \hat{A}_i^2.$$

Далее распишем произведение $\hat{A}_i \hat{p}_i$:

$$\hat{A}_i \hat{p}_i = \frac{1}{2}[\vec{H}, \vec{r}_i] \hat{p}_i = \frac{1}{2} \vec{H} [\vec{r}_i, \hat{p}_i] = \frac{\hbar}{2} \hat{L}_i$$

и учтем, что

$$\hat{A}_i^2 = \frac{1}{4} H^2 (x_i^2 + y_i^2).$$

Тогда (6.32) приобретает вид

$$\begin{aligned}
 H &= \left(\frac{1}{2m} \sum_i \hat{p}_i^2 + U(\vec{r}) \right) + \frac{eh}{2mc} \vec{H} \hat{L} + \frac{e^2}{8mc^2} H^2 \sum (x_i^2 + y_i^2) + 2\mu_B \hat{S} \vec{H} = \\
 &= H_0 + \mu_B \vec{H} (\hat{L} + 2\hat{S}) + \frac{e^2}{8mc^2} H^2 \sum (x_i^2 + y_i^2) = H_0 + \Delta H(H), \quad (6.36)
 \end{aligned}$$

где $H_0 = \left(\frac{1}{2m} \sum_i \hat{p}_i^2 + U(\vec{r}) \right)$ – гамильтониан свободного атома в отсутствие магнитного поля, а \hat{L} и \hat{S} – полные орбитальный и спиновый механические моменты атома.

Гамильтонианом (6.36) можно пользоваться для слабомагнитных веществ (диа- и парамагнетиков), в которых атомы слабо взаимодействуют друг с другом (газы, молекулярные кристаллы и т. п.). В этом случае магнитную восприимчивость можно рассматривать как сумму вкладов от отдельных атомов. Но он неприменим в случае сильных магнетиков, где магнитное упорядочение обусловлено обменным взаимодействием. В слабых полях часть гамильтониана (6.36) $\Delta H(H)$, зависящую от магнитного поля, можно считать малой и рассматривать как возмущение. Поскольку магнитная восприимчивость – это вторая производная от энергии по полю

$$\chi = -\frac{\partial^2 U}{\partial H^2}, \quad (6.37)$$

то по теории возмущений поправка к энергии основного состояния E_0 должна включать члены до второго порядка:

$$\Delta E = \langle 0 | \Delta H(H) | 0 \rangle + \sum_n \frac{|\langle 0 | \Delta H(H) | n \rangle|^2}{E_0 - E_n}. \quad (6.38)$$

Подставляя в (6.38) выражение для $\Delta H(H)$ из (6.36) и оставляя члены не выше H^2 , получаем

$$\Delta E = \mu_B \vec{H} \langle 0 | \hat{L} + 2\hat{S} | 0 \rangle + \mu_B^2 H^2 \sum_n \frac{\langle 0 | \hat{L} + 2\hat{S} | n \rangle^2}{E_0 - E_n} + \frac{e^2}{8mc^2} H^2 \langle 0 | \sum (x_i^2 + y_i^2) | 0 \rangle. \quad (6.39)$$

Квантово-механическая теория слабого магнетизма была развита Ван Флеком (1932) Согласно этой теории магнитная восприимчивость состоит из трех составляющих: диамагнетизма, ориентационного парамагнетизма и поляризационного парамагнетизма.

6.6. Диамагнетизм и парамагнетизм системы слабовзаимодействующих атомов

Выражение (6.39) лежит в основе описания магнитной восприимчивости отдельных атомов, ионов и молекул, а также тех твердых тел, которые могут быть представлены как совокупность слабо деформированных свободных ионов: ионных и молекулярных кристаллов. В этих случаях магнитная восприимчивость вычисляется как сумма вкладов отдельных ионов.

Рассмотрим случай, когда атом не имеет собственного магнитного момента, т. е. $L = 0$, $S = 0$ и, соответственно, $J = 0$. Это сферически-симметричные атомы с полностью заполненными оболочками. В этом случае первые два члена в (6.39) обращаются в ноль и магнитный эффект связан с третьим членом:

$$\Delta E = \frac{e^2}{8mc^2} H^2 \langle 0 | \sum (x_i^2 + y_i^2) | 0 \rangle.$$

Поскольку атом сферически-симметричен, то $x_i^2 = y_i^2 = z_i^2 = \frac{1}{3} r_i^2$ и добавка к энергии основного состояния

$$\Delta E = \frac{e^2}{12mc^2} H^2 \langle 0 | \sum r_i^2 | 0 \rangle. \quad (6.40)$$

Магнитная восприимчивость N атомов

$$\chi_d = -N \frac{\partial^2 \Delta E}{\partial H^2} = -\frac{Ne^2}{6mc^2} \langle 0 | \sum r_i^2 | 0 \rangle < 0. \quad (6.41)$$

Как видно, (6.41) совпадает с выражением для диамагнитной восприимчивости (6.11), полученной Ланжевенем при классическом рассмотрении.

Однако парамагнитная восприимчивость в квантово-механическом рассмотрении несколько отличается от полученной в классическом подходе. Если атомы имеют не полностью заполненные электронные оболочки, то $L \neq 0$, $S \neq 0$. Пусть электронная оболочка заполнена на один электрон меньше, чем наполовину. Тогда собственный магнитный момент атома (или иона) равен нулю. В самом деле, согласно правилам Хунда при данном l прежде всего, заполняются состояния имеющие разные величины магнитного квантового числа m_l ($m_l = -l, -l + 1, \dots, l - 1, l$, всего $2l + 1$ значений), при неизменном значении проекции спина. Таким образом, если электронная оболочка заполнена на один электрон меньше, чем наполовину,

то $L = l$ и $S = 2l \frac{1}{2} = l$. При этом, поскольку электронная оболочка заполнена меньше, чем наполовину, полный механический момент $J = L - S = 0$. Атом не имеет собственного магнитного момента, но его электронные оболочки не обладают сферической симметрией. Классическим примером может служить ион европия Eu^{3+} . У него полностью заполнены все электронные оболочки, кроме $4f$ ($l = 3$). На этой оболочке можно разместить 14 электронов. Ион Eu^{3+} имеет 6 электронов, т. е. электронная оболочка $4f$ заполнена на один электрон меньше, чем наполовину. Тогда имеем следующее заполнение оболочки:

m_l	3	2	1	0	-1	-2	-3	$L = 3$
s	↑	↑	↑	↑	↑	↑		$S = 3$

При $J = 0$ линейный по полю член в (6.39) равен нулю, так как это среднее по основному состоянию (невырожденное состояние, синглет), но второй член в (6.39) отличен от нуля, так как в отсутствии сферической симметрии недиагональные матричные элементы не равны нулю и описывают возможные переходы из основного состояния в возбужденные n . В результате возникает смешивание волновых функций основного и возбужденного состояний и поправка к энергии атома во втором порядке теории возмущений оказывается равной

$$\Delta E = \mu_B^2 H^2 \sum_n \frac{\langle 0 | \hat{L} + 2\hat{S} | n \rangle^2}{E_0 - E_n} + \frac{e^2}{8mc^2} H^2 \langle 0 | \sum (x_i^2 + y_i^2) | 0 \rangle, \quad (6.42)$$

а магнитная восприимчивость

$$\chi = -N \frac{\partial^2 \Delta E}{\partial H^2} = -\frac{Ne^2}{6mc^2} \langle 0 | \sum r_i^2 | 0 \rangle - 2N\mu_B^2 \sum_n \frac{\langle 0 | \hat{L} + 2\hat{S} | n \rangle^2}{E_0 - E_n}.$$

или, поскольку энергия возбужденного состояния E_n выше, чем энергия основного состояния E_0 ,

$$\chi = -N \frac{\partial^2 \Delta E}{\partial H^2} = -\frac{Ne^2}{6mc^2} \langle 0 | \sum r_i^2 | 0 \rangle + 2N\mu_B^2 \sum_n \frac{\langle 0 | \hat{L} + 2\hat{S} | n \rangle^2}{E_n - E_0}. \quad (6.43)$$

Второй член в (6.43) дает положительный вклад в магнитную восприимчивость и, следовательно, соответствует парамагнетизму. Это сугубо квантовый эффект – парамагнетизм Ван Флека или поляризационный па-

рамагнетизм. Поляризационный парамагнетизм обусловлен деформацией электронной оболочки атома или иона под действием магнитного поля и имеет место тогда, когда электронная оболочка не обладает сферической симметрией. Вещества, содержащие парамагнитные ионы с синглетным ($J = 0$) основным состоянием, называются поляризационными или ванфлековскими парамагнетиками. Ванфлековскими парамагнетиками являются соединения редкоземельных ионов с четным числом электронов в незаполненной оболочке. К таким ионам с сильным ванфлековским парамагнетизмом в первую очередь относятся Eu^{3+} , Pr^{3+} , Tm^{3+} , Tb^{3+} и Ho^{3+} .

И, наконец, рассмотрим случай, когда атом имеет собственный магнитный момент: $L \neq 0$, $S \neq 0$ и $J \neq 0$. В этом случае линейный по полю член в (6.39) является доминирующим и квадратичными по полю членами можно пренебречь:

$$\Delta E = \mu_B \vec{H} \langle 0 | \hat{L} + 2\hat{S} | 0 \rangle = \mu_B g \vec{H} \langle 0 | \hat{J} | 0 \rangle. \quad (6.44)$$

Основное состояние при выключенном магнитном поле ($2J + 1$) – кратно вырождено. Это соотношение справедливо только в пределах $(2J + 1)$ -мерного множества состояний, образующих вырожденное основное состояние атома в отсутствие поля (основной мультиплет). Магнитное поле снимает это вырождение, расщепляя мультиплет на $2J + 1$ уровень с различными проекциями полного механического момента на направление поля (эффект Зеемана):

$$E_m = \mu_B g H m_j. \quad (6.45)$$

Если расстояние между основным и первым возбужденным мультиплетами велико по сравнению с $k_B T$ (что бывает часто), то заметный вклад в свободную энергию вносят только $(2J + 1)$ состояний мультиплета основного состояния. В этом случае можно считать, что (6.45) представляет энергию взаимодействия магнитного момента (6.30), пропорционального полному механическому моменту атома, с полем

$$U_M = -\vec{\mu} \vec{H} = -\mu_B g m_j H. \quad (6.46)$$

В отличие от классической теории магнитные моменты теперь имеют только определенные ориентации относительно направления магнитного поля, определяемые условием пространственного квантования (6.31). Намагниченность – это средний магнитный момент в направлении поля:

$$M = n \langle \mu_z \rangle, \quad (6.47)$$

где $n = N/V$ – концентрация атомов или ионов. Средний магнитный момент

$$\langle \mu_z \rangle = - \frac{\sum_{m_j=-j}^j g\mu_B m_j \exp\left(-\frac{g\mu_B m_j H}{k_B T}\right)}{\sum_{m_j=-j}^j \exp\left(-\frac{g\mu_B m_j H}{k_B T}\right)}.$$

Обозначим $\frac{g\mu_B H}{k_B T} = a$, тогда

$$\langle \mu_z \rangle = -g\mu_B \frac{\sum_{m_j=-j}^j m_j \exp(-am_j)}{\sum_{m_j=-j}^j \exp(-am_j)}. \quad (6.48)$$

Знаменатель в (6.48) – это сумма геометрической прогрессии из $2j + 1$ членов:

$$\sum_{m_j=-j}^j \exp(-am_j) = e^{aj} \frac{e^{-a(2j+1)} - 1}{e^{-a} - 1}.$$

Немного преобразуем эту формулу:

$$\begin{aligned} \sum_{m_j=-j}^j \exp(-am_j) &= e^{aj} \frac{e^{-a(2j+1)} - 1}{e^{-a} - 1} = \\ &= e^{aj} \frac{\exp\left(-a \frac{2j+1}{2}\right) \left[\exp\left(-a \frac{2j+1}{2}\right) - \exp\left(a \frac{2j+1}{2}\right) \right]}{\exp\left(-\frac{a}{2}\right) \left[\exp\left(-\frac{a}{2}\right) - \exp\left(\frac{a}{2}\right) \right]} = \frac{sh\left(a \frac{2j+1}{2}\right)}{sh\left(\frac{a}{2}\right)}. \end{aligned}$$

Числитель в (6.48) – это производная от знаменателя по a :

$$\begin{aligned} \sum_{m_j=-j}^j m_j \exp(-am_j) &= \frac{d}{da} \frac{sh\left(a \frac{2j+1}{2}\right)}{sh\left(\frac{a}{2}\right)} = \\ &= \frac{\frac{2j+1}{2} ch\left(a \frac{2j+1}{2}\right) sh\left(\frac{a}{2}\right) - \frac{1}{2} ch\left(\frac{a}{2}\right) sh\left(a \frac{2j+1}{2}\right)}{sh^2\left(\frac{a}{2}\right)}. \end{aligned}$$

Подставляя выражения для числителя и знаменателя в (6.48), для среднего магнитного момента получаем

$$\langle \mu_z \rangle = g\mu_B \left[\frac{2j+1}{2} \operatorname{cth} \left(a \frac{2j+1}{2} \right) - \frac{1}{2} \operatorname{cth} \left(\frac{a}{2} \right) \right]. \quad (6.49)$$

Введем обозначение

$$x = a \cdot j = j \frac{\mu_B g H}{k_B T}, \quad (6.50)$$

тогда (6.49) приобретает вид

$$\langle \mu_z \rangle = g\mu_B j \left[\frac{2j+1}{2j} \operatorname{cth} \left(x \frac{2j+1}{2j} \right) - \frac{1}{2j} \operatorname{cth} \left(\frac{x}{2j} \right) \right],$$

где выражение в квадратных скобках

$$B_j(x) = \frac{2j+1}{2j} \operatorname{cth} \left(x \frac{2j+1}{2j} \right) - \frac{1}{2j} \operatorname{cth} \left(\frac{x}{2j} \right). \quad (6.51)$$

есть функция Бриллюэна (рис. 6.9).

Таким образом, окончательно средний магнитный момент

$$\langle \mu_z \rangle = g\mu_B j B_j(x)$$

и, соответственно, намагниченность

$$M = ng\mu_B j B_j(x) = M_0 B_j(x). \quad (6.52)$$

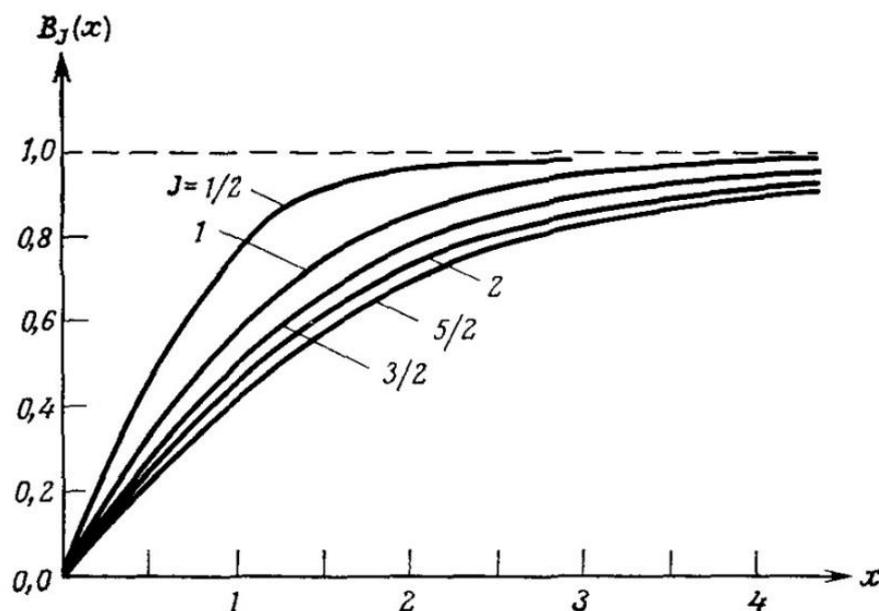


Рис. 6.9. Функция Бриллюэна

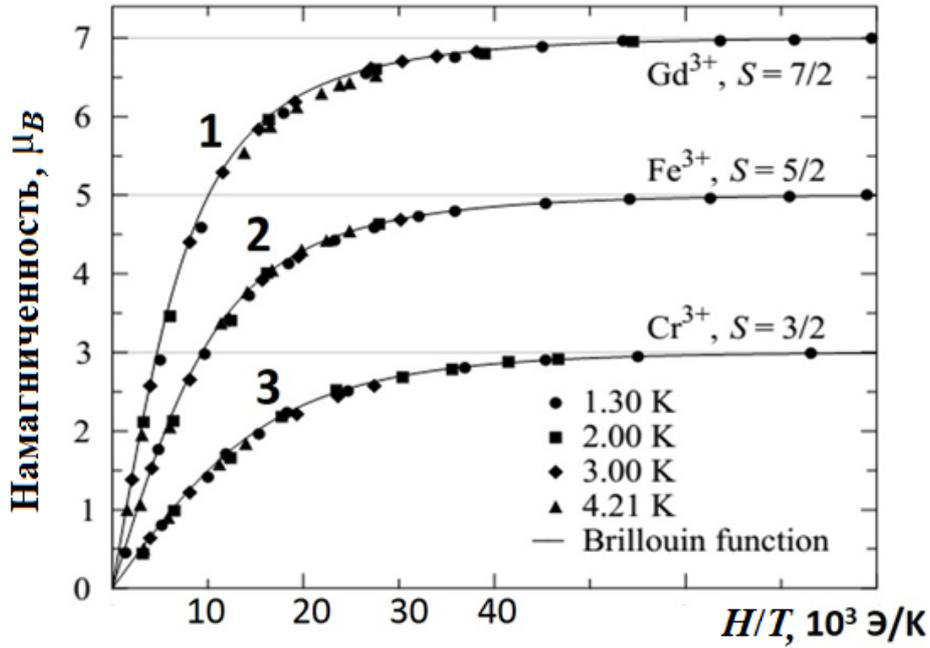


Рис. 6.10. Экспериментальные кривые намагничивания некоторых парамагнитных солей: 1 – гидросульфат гадолиния, 2 – железо-аммониевые квасцы, 3 – хромоникелевые квасцы, сплошные кривые рассчитаны с помощью функции Бриллюэна

Из (6.52) и (6.50) следует, что намагниченность зависит от комбинации магнитного поля и температуры $M \sim H/T$. Такая зависимость наблюдается экспериментально (рис. 6.10).

При низких температурах $T \rightarrow 0$ при фиксированном H $x \rightarrow \infty$ и функция Бриллюэна $B_j(x) \rightarrow 1$ (см. рис. 6.9). Магнитные моменты всех атомов оказываются выстроенными параллельно магнитному полю и намагниченность (6.52) имеет максимальное значение $M = M_0$. Однако, полное насыщение реализуется только при условии $k_B T \ll j\mu_B gH$. В реальных условиях даже в полях 10^4 Гс, величина $\frac{j\mu_B gH}{k_B}$ составляет примерно

1К, поэтому обычно, кроме сверхнизких температур или сверхсильных полей, выполняется обратное соотношение $k_B T \gg j\mu_B gH$. При этом $x \rightarrow 0$ и функцию Бриллюэна можно разложить в ряд по малому параметру x :

$$B_j(x) \approx \frac{j+1}{3j} x. \quad (6.53)$$

Тогда намагниченность (6.52)

$$M = n (g\mu_B)^2 \frac{j(j+1)}{3k_B T} H$$

и магнитная восприимчивость

$$\chi = \frac{dM}{dH} = n(g\mu_B)^2 \frac{j(j+1)}{3k_B T} = \frac{C}{T}, \quad (6.54)$$

где C – постоянная Кюри. Температурная зависимость восприимчивости, как и при классическом рассмотрении, описывается законом Кюри. Закон Кюри описывает парамагнитную систему, в которой магнитное поле способствует упорядочению магнитных моментов, а тепловое движение препятствует этому. Закон Кюри выполняется в широком интервале полей и температур.

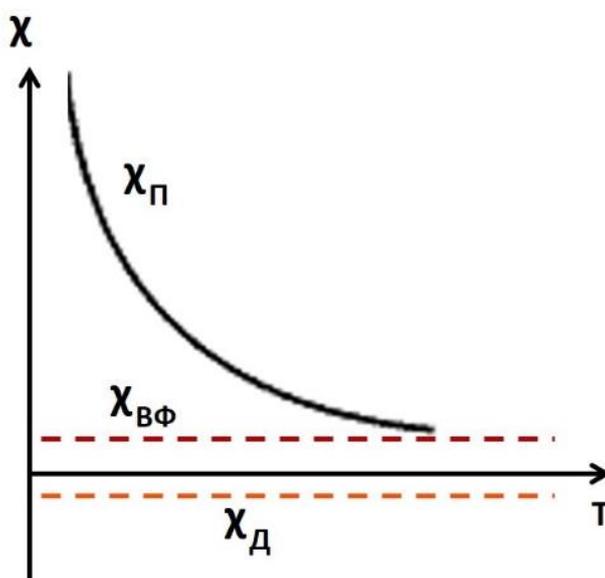


Рис. 6.11. Температурная зависимость магнитной восприимчивости слабомагнитных веществ

Таким образом, магнитная восприимчивость слабомагнитных веществ складывается из трех членов: диамагнитный χ_d (6.41), поляризационный (ван-флековский) парамагнетизм $\chi_{вф}$ (6.43) и ориентационный парамагнетизм $\chi_п$ (6.54). Первые два вклада не зависят от температуры, температурная зависимость ориентационного парамагнетизма определяется законом Кюри (рис. 6.11).

6.7. Парамагнетизм и диамагнетизм электронов проводимости в металлах

В предыдущих параграфах рассматривались диамагнетизм и парамагнетизм отдельных атомов или ионов. При этом не учитывался вклад электронов проводимости в магнитные свойства. Однако, в металлах вклад

в магнитную восприимчивость от электронов проводимости может быть значителен. Для описания многих свойств металлических твердых тел удобным оказывается представление металла, как ионной решетки, погруженной в свободный электронный газ (см. гл. 1, 2). В такой модели ионы кристаллической решетки имеют полностью заполненные электронные оболочки, поэтому сама решетка диамагнитна. Однако, многие простые металлы являются парамагнетиками. Этот парамагнетизм обусловлен электронами проводимости в металле.

В отличие от парамагнетизма отдельных атомов, парамагнитная восприимчивость электронного газа слабо зависит от температуры, т. е. для нее не выполняется закон Кюри (6.21), (6.54). Это связано с тем, что электроны проводимости в металле подчиняются статистике Ферми-Дирака (2.15) и электронный газ в металле вырожден. Плотность состояний свободных электронов в металле описывается формулой (2.12):

$$g(\varepsilon) = \frac{dN}{d\varepsilon} = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon}.$$

Каждый электрон имеет собственный магнитный момент – спин. Спин электрона может иметь лишь две возможные ориентации относительно направления внешнего магнитного поля: по полю – $+\mu_B$ (\uparrow) и против поля – $-\mu_B$ (\downarrow) (см. 6.23). Пусть температура близка к 0K и все состояния ниже уровня Ферми заняты. На каждом уровне находится по два электрона с противоположно направленными спинами. На рис. 6.12 показана функция плотности состояний, разделенная на две полузоны с различными направлениями спинов. В отсутствие магнитного поля число электронов со спином вверх N_\uparrow равно числу электронов со спином вниз N_\downarrow , т. е. $g_\uparrow(\varepsilon) = g_\downarrow(\varepsilon) = \frac{1}{2} g(\varepsilon)$ (рис. 6.12, а). Суммарная намагниченность равна 0:

$$M = \mu_B (N_\uparrow - N_\downarrow) = 0. \quad (6.55)$$

При включении магнитного поля энергия электронов со спином по полю понизится на величину $\mu_B H$, а электронов со спином против поля – повысится на ту же величину:

$$\varepsilon_\uparrow = \varepsilon - \mu_B H \quad \varepsilon_\downarrow = \varepsilon + \mu_B H.$$

При этом полузоны с противоположными направлениями спинов сместятся относительно друг друга на величину $2\mu_B H$ (рис. 6.12, б). Такое расположение электронов энергетически невыгодно, поэтому часть электронов со спином против поля (правая полузона) изменит направление спина и перейдет в полузону со спином, направленным по полю

(рис. 6.12, в). Электронов со спином, направленным по полю станет больше и электронный газ оказывается намагниченнным по полю – парамагнитным: $M = \mu_B (N_{\uparrow} - N_{\downarrow}) \neq 0$.

Число электронов определяется по формуле (2.23). Тогда число электронов со спином вверх

$$N_{\uparrow} = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} f_{\text{ФД}}(\epsilon) g_{\uparrow}(\epsilon + \mu_B H) d\epsilon \quad (6.56)$$

и со спином вниз

$$N_{\downarrow} = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} f_{\text{ФД}}(\epsilon) g_{\downarrow}(\epsilon - \mu_B H) d\epsilon. \quad (6.57)$$

Электронный газ в металлах вырожден, поэтому на внешнее поле будет реагировать лишь небольшая часть электронов вблизи энергии Ферми ϵ_F . А поскольку $\mu_B H \sim 10^{-4} \epsilon_F$ даже в сильных полях, то функцию плотности состояний в (6.56) и (6.57) можно разложить по малому параметру $\mu_B H$:

$$g_{\uparrow, \downarrow}(\epsilon \pm \mu_B H) = g(\epsilon) \pm g'(\epsilon) \mu_B H.$$

Тогда намагниченность электронного газа (6.55)

$$M = \mu_B^2 H \int_0^{\infty} f_{\text{ФД}}(\epsilon) g'(\epsilon) d\epsilon.$$

Используя процедуру интегрирования, описанную в п. 2.4, для намагниченности окончательно получаем

$$M = \mu_B^2 H g(\epsilon_F). \quad (6.58)$$

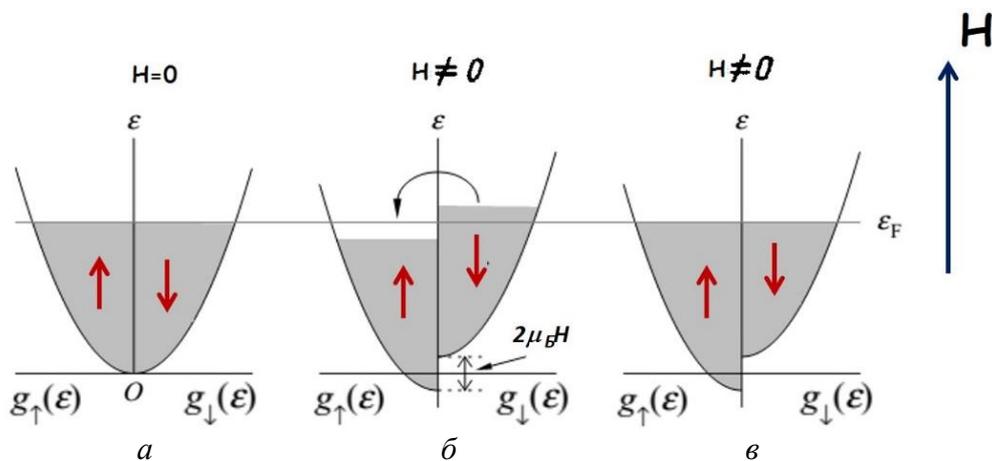


Рис. 6.12. Функция плотности состояний свободных электронов: в отсутствие внешнего магнитного поля (а), в магнитном поле (б, в)

а для магнитной восприимчивости электронного газа

$$\chi = \mu_B^2 g(\varepsilon_F) > 0. \quad (6.59)$$

Для свободного электронного газа плотность состояний на уровне Ферми (см. (2.25)):

$$g(\varepsilon_F) = \frac{3}{2} \frac{n}{\varepsilon_f}.$$

и парамагнитная восприимчивость

$$\chi_{\text{пара}} = \frac{3n\mu_B^2}{2\varepsilon_F} = \frac{3n\mu_B^2}{2k_B T_F}. \quad (6.60)$$

Парамагнетизм вырожденного электронного газа называется парамагнетизмом Паули. Главное отличие магнитной восприимчивости вырожденного электронного газа от восприимчивости классического идеального газа заключается в замене $k_B T$ на ε_F . Так как обычно $k_B T \ll \varepsilon_F$, то становится понятным, что учет квантовых эффектов заметно уменьшает величину парамагнитной восприимчивости по сравнению с классическим значением. Из-за сильного вырождения, в свойствах электронного газа температура не играет столь существенной роли, как в классических газах, и парамагнитная восприимчивость Паули практически не зависит от температуры.

Наряду с парамагнетизмом электроны проводимости обладают и диамагнетизмом. Диамагнетизм свободных электронов во внешнем магнитном поле был получен Л. Д. Ландау в 1930 г. и называется диамагнетизмом Ландау. Диамагнетизм Ландау представляет собой чисто квантовый эффект, обусловленный квантованием энергии движения электрона по орбите в плоскости, перпендикулярной магнитному полю (см. п. 4.5–4.8). В сильных полях, при низких температурах и в чистых материалах наблюдаются осцилляции намагниченности (эффект де Гааза – ван Альфена, см. п. 4.9). В обычных условиях такая осцилляционная зависимость намагниченности не проявляется, но среднее значение намагниченности не обращается в нуль и имеется результирующая намагниченность антипараллельная внешнему магнитному полю. Частичное квантование энергии электронов в магнитном поле приводит к тому, что в k -пространстве сфера Ферми свободных электронов заменяется набором вписанных в нее трубок Ландау (см. п. 4.6). В магнитном поле все возможные состояния электронов находятся на поверхностях этих трубок и, чтобы определить намагниченность надо найти распределение электронов по возможным состояни-

ям. Когда температура велика по сравнению с расстоянием между уровнями Ландау, оказываются заполненными сразу много уровней и задачу нужно решать чисто статистически. В этом случае намагниченность определится как производная по полю от свободной энергии:

$$M = -\frac{\partial F}{\partial H}. \quad (6.61)$$

Свободная энергия в свою очередь равна

$$F = -k_B T \ln Z, \quad (6.62)$$

где Z – статистическая сумма.

$$Z = \sum_n G_n \frac{L}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{E_{n,z}}{k_B T}\right) dp_z, \quad (6.63)$$

здесь G_n – степень вырождения уровня Ландау (4.42), а энергия $E_{n,z}$ определяется формулой (4.38). Подставляя выражение для энергии и G_n в (6.62), получаем

$$Z = \frac{VNe}{(2\pi\hbar)^2 c} \sum_n \exp\left(\frac{-2\mu_B Hn + \frac{1}{2}}{k_B T}\right) \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{p_z}{k_B T}\right) dp_z, \quad (6.64)$$

где V – объем кристалла. После несложных, но громоздких преобразований, подобным проводимым в параграфе 6.6 для расчета ориентационной парамагнитной восприимчивости, намагниченность (6.60) приобретает вид

$$M = N k_B T \frac{\partial \ln Z}{\partial H} = -N\mu_B L\left(\frac{\mu_B H}{k_B T}\right) \approx -N\mu_B \frac{\mu_B H}{3k_B T}, \quad (6.65)$$

где $L\left(\frac{\mu_B H}{k_B T}\right) \approx \frac{\mu_B H}{3k_B T}$ – функция Ланжевена. Отсюда диамагнитная восприимчивость Ландау

$$\chi_{\text{диа}} = -\frac{N\mu_B^2}{3k_B T}. \quad (6.66)$$

При выводе формулы для диамагнитной восприимчивости электронного газа (6.66) использовалась классическая статистика Максвелла-Больцмана, поэтому это выражение справедливо для невырожденного

электронного газа. Однако, электронный газ в металле вырожден и свободные состояния имеются только в узком интервале энергий порядка $k_B T$ вблизи энергии Ферми. Концентрацию электронов в этом интервале энергий можно оценить как $n_F \approx g(\varepsilon_F) k_B T$. Тогда с учетом (2.25)

$$\chi_{\text{диа}} = -\frac{n\mu_B^2}{2\varepsilon_F}. \quad (6.67)$$

Диамагнитная восприимчивость электронов проводимости не зависит от температуры и по абсолютной величине составляет одну треть от парамагнитной восприимчивости (6.60):

$$|\chi_{\text{диа}}| = \frac{1}{3} \chi_{\text{пара}}.$$

Таким образом, магнитные свойства электронного газа обусловлены наличием у электронов собственного магнитного момента – спина и изменением характера движения свободных электронов под влиянием поля. Возникающее под действием поля квазипериодическое движение электронов по орбите квантуется и даёт диамагнитный вклад в магнитную восприимчивость электронного газа; спин же электронов обуславливает парамагнитную часть восприимчивости.

6.8. Магнитное упорядочение

Для третьего типа магнетиков, в которых магнетизм обусловлен сильным взаимодействием магнитных моментов атомов, характерно магнитное упорядочение. Существует три основных типа магнитного порядка: ферромагнитный (рис. 6.13, *а*), антиферромагнитный (рис. 6.13, *б*) и ферримагнитный (рис. 6.13, *в*).

При ферромагнитном порядке все магнитные моменты выстраиваются параллельно друг другу даже в отсутствие внешнего магнитного поля. Ферромагнетики обладают спонтанной намагниченностью при температурах ниже температуры Кюри T_C . Из химически чистых элементов свойствами ферромагнетиков обладают только девять: железо, никель, кобальт, гадолиний и при температурах значительно ниже 0 К пять редкоземельных элементов (эрбий, диспрозий, тулий, гольмий и тербий). К числу ферромагнетиков относятся сплавы и соединения этих металлов, а также сплавы и соединения марганца и хрома с неферромагнитными элементами. Почти все ферромагнетики – металлы.

Неметаллы чаще имеют антиферромагнитный или ферримагнитный порядок. При антиферромагнитном упорядочении кристалл разбивается на

две (или более) магнитные подрешетки. В каждой подрешетке магнитные моменты ориентированы параллельно, но в разных подрешетках – антипараллельно. Поэтому, несмотря на то, что каждая подрешетка в отдельности имеет ненулевую намагниченность в отсутствие магнитного поля, суммарная намагниченность равна нулю. Антиферромагнетиками являются редкоземельные элементы (эрбий, диспрозий, гольмий) при температурах выше температуры Кюри, оксиды и дифториды некоторых металлов (оксид железа, оксид марганца, фторид кобальта, фторид никеля), соли угольной и серной кислот (карбонат марганца, сульфат никеля). Три возможных типа антиферромагнитного упорядочения показаны на рис. 6.14.

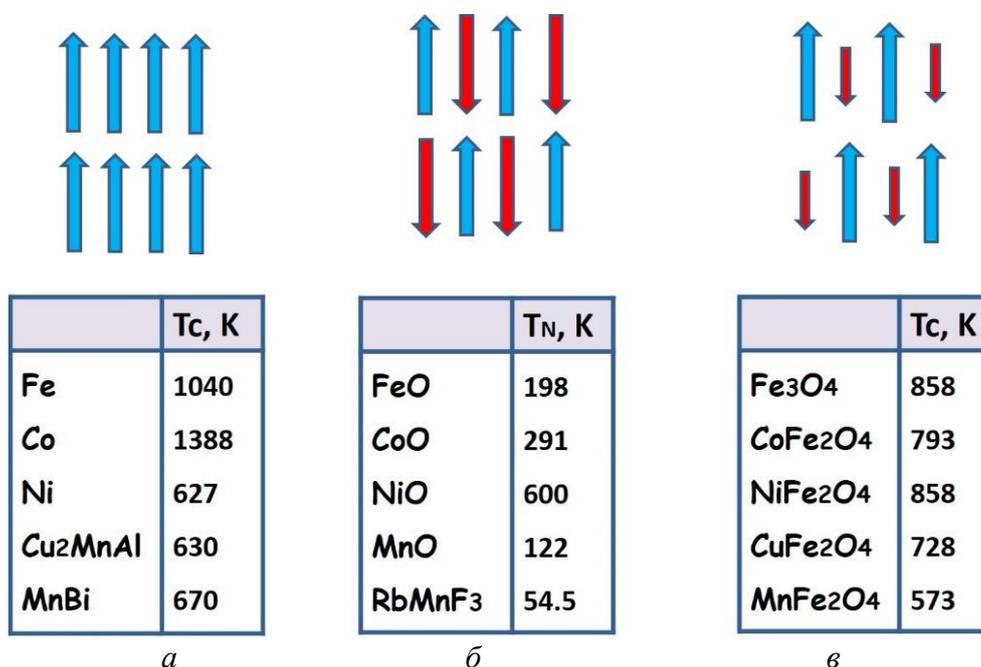


Рис. 6.13. Три основных типа магнитного порядка: ферромагнитный (а); антиферромагнитный (б); ферримагнитный (в)

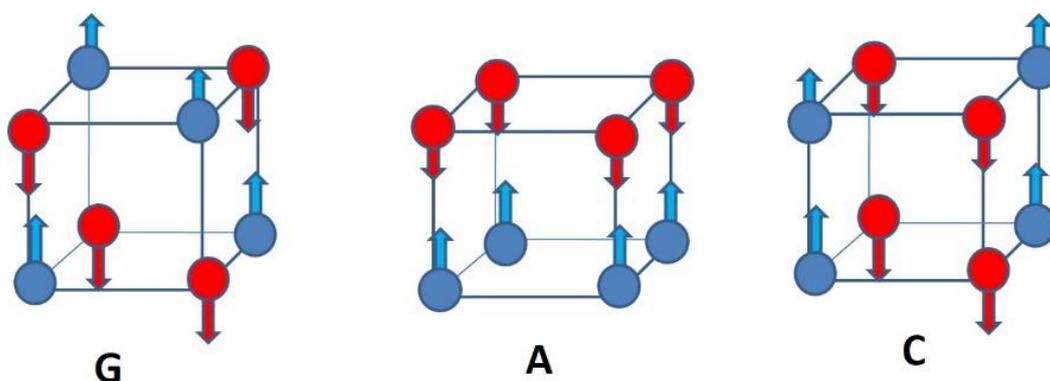


Рис. 6.14. Типы антиферромагнитного порядка

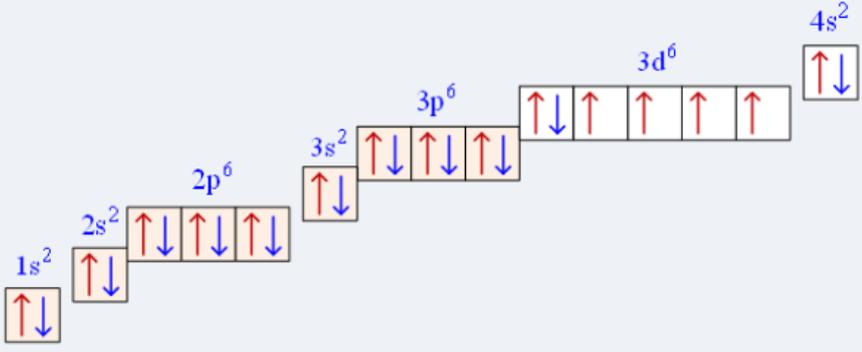
<i>Атомная структура железа</i>	
<i>Электронная формула атома</i>	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$
<i>Спиновые магнитные моменты</i>	

Рис. 6.15. Заполнение электронных оболочек в атоме железа

Вещества, у которых магнитные моменты атомов различных подрешёток ориентируются антипараллельно, но моменты различных подрешёток не равны, называются ферримагнетики. Ферримагнетики обладают спонтанной намагниченностью, которая заметно меньше спонтанной намагниченности ферромагнетиков, так как представляет собой разность намагниченностей подрешеток. Типичными ферримагнетиками являются соединения оксидов железа с оксидами других металлов – шпинели ($MnFe_2O_4$), гранаты ($Gd_3Fe_5O_{12}$), гексаферриты ($PbFe_{12}O_{19}$), а также соединения типа RFe_2 (R – редкоземельный металл).

Магнитный порядок обусловлен особенностями электронного строения атомов и их обменным взаимодействием. Общей чертой магнитоупорядоченных твердых тел является наличие атомов с недостроенными внутренними оболочками: d или f . У переходных металлов (железо, кобальт и никель), задерживается заполнение электронами $3d$ -оболочки, и начинает заполняться выше расположенная четвертая оболочка. Рассмотрим заполнение электронных оболочек $3d$ -металлов на примере атома железа (рис. 6.15). В атоме железа не заполнена предпоследняя $3d$ -оболочка, которой не достает четырех электронов. У этой оболочки имеются пять спинов вверх и один спин вниз. Таким образом, имеется четыре нескомпенсированных спина, которые и определяют результирующий магнитный момент атома. У атома кобальта имеются три, а у атома никеля – два нескомпенсированных спина и магнитные моменты атомов железа, кобальта и никеля равны соответственно четырем, трем и двум магнетонам Бора. Наличие нескомпенсированных спинов во внутренних оболочках является необходимым, но недостаточным условием возникновения магнитного порядка.

Это можно видеть на примере атомов марганца (Mn), который имеет недостроенные внутренние оболочки, но не обладает свойствами ферромагнетика.

Вторым условием возникновения магнитного порядка является наличие сильного взаимодействия магнитных моментов. Простая оценка показывает, что это не может быть диполь-дипольное взаимодействие магнитных моментов. Магнитное диполь-дипольное взаимодействие может обеспечить магнитное упорядочение лишь при температурах ниже $\sim 10\text{K}$, тогда как экспериментальные температуры перехода в магнитоупорядоченное состояние значительно выше $\sim 100\text{--}1000\text{ K}$. Взаимодействие такой силы могут обеспечить только электростатические силы, поскольку маг-

нитные силы много слабее электростатических: $\frac{F_M}{F_K} \sim \left(\frac{v}{c}\right)^2$. Таким взаимодействием, обеспечивающим магнитный порядок, является обменное взаимодействие. Обменное взаимодействие – это электростатическое взаимодействие, обусловленное принципом Паули и тождественностью частиц в квантовой физике. Это взаимодействие не имеет классической аналогии, поскольку является следствием чисто квантовых эффектов.

6.9. Обменное взаимодействие

Рассмотрим систему, состоящую из двух атомов (рис. 6.16). Будем считать, что у каждого из атомов на незаполненной внутренней оболочке имеется только один электрон.

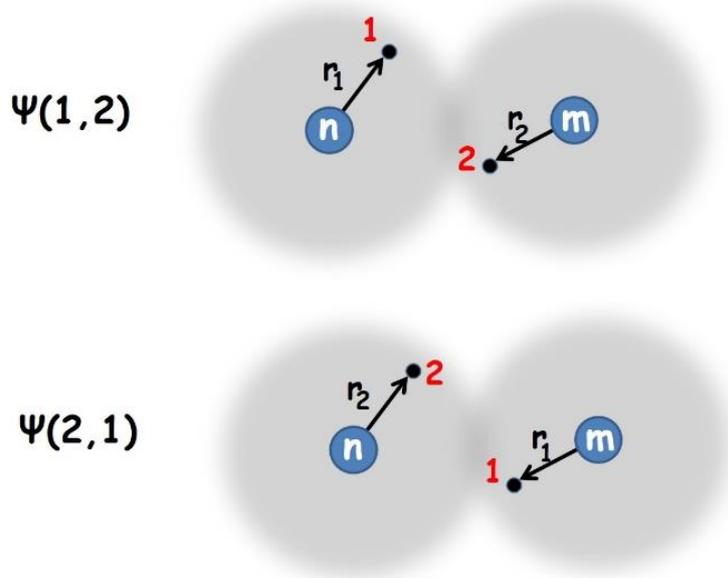


Рис. 6.16. Принцип тождественности частиц (при перестановке двух электронов состояние системы не изменяется)

Пусть $\Psi(1, 2)$ – двухэлектронная волновая функция, описывающая сразу два электрона; цифры 1 и 2 обозначают координаты первого и второго электронов с учетом спиновой переменной. Перестановка двух электронов (первый становится на место второго, а второй – на место первого) описывается перестановкой аргументов функции $\Psi(1, 2)$. В силу принципа тождественности одинаковых частиц следует, что квантовые состояния системы, полученные перестановкой этих частиц, должны быть физически эквивалентны. При перестановке двух тождественных частиц полная волновая функция может измениться лишь на несущественный фазовый множитель. Тогда из условия нормировки волновой функции следует, что

$$\Psi(1, 2) = \pm\Psi(2, 1).$$

Электроны являются фермионами и их волновая функция антисимметрична относительно перестановки, т. е. для электронов

$$\Psi(1, 2) = -\Psi(2, 1).$$

Полная волновая функция электронов зависит как от пространственных, так и от спиновых переменных всех электронов:

$$\Psi(1, 2) = \Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \chi(\sigma_1, \sigma_2), \quad (6.68)$$

где $\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ – координатная часть волновой функции, $\chi(\sigma_1, \sigma_2)$ – спиновая. Поскольку полная волновая функция электронов антисимметрична относительно перестановки как пространственных (\vec{r}_1, \vec{r}_2) , так и спиновых (σ_1, σ_2) координат любой пары электронов, то симметрии пространственной и спиновой волновых функций не должны совпадать:

$$\Psi(1, 2) = \Phi_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \chi_A(\sigma_1, \sigma_2) \text{ или } \Psi(1, 2) = \Phi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \chi_S(\sigma_1, \sigma_2). \quad (6.69)$$

Индексы A и S в (6.69) означают антисимметричную и симметричную волновую функцию, соответственно.

Рассмотрим теперь каким спиновым конфигурациям соответствуют симметричная $\chi_S(\sigma_1, \sigma_2)$ и антисимметричная $\chi_A(\sigma_1, \sigma_2)$ спиновые волновые функции. В двухэлектронной системе возможны 4 спиновые конфигурации:

$$|\uparrow\uparrow\rangle \quad |\downarrow\downarrow\rangle \quad |\uparrow\downarrow\rangle \quad |\downarrow\uparrow\rangle,$$

и полный спин может принимать два значения: $S = 0, 1$. Спин $S = 0$ соответствует антисимметричной спиновой функции:

$$\chi_A(\sigma_1, \sigma_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) - \text{синглет}; \quad (6.70)$$

спин $S = 1$ соответствует симметричным спиновым функциям

$$\chi_S(\sigma_1, \sigma_2) = \begin{cases} |\downarrow\downarrow\rangle & S_z = -1 \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) & S_z = 0 \\ |\uparrow\uparrow\rangle & S_z = +1 \end{cases} \quad \text{– триплет.} \quad (6.71)$$

Таким образом, симметричная пространственная волновая функция соответствует антипараллельной ориентации спинов, а антисимметричная пространственная волновая функция – параллельной ориентации спинов. То есть, хотя координатная часть полной волновой функции (6.68) не зависит от ориентации спинов, конкретная спиновая конфигурация «навязывает» системе определенную пространственную волновую функцию. Следовательно, энергия основного состояния системы будет зависеть от спиновой конфигурации, и эта зависимость обусловлена обменным взаимодействием. Зависимость энергии от взаимной ориентации спинов получили Гайтлер и Лондон в 1927 г. для молекулы водорода. И именно это решение стало базой для объяснения взаимодействия, приводящего к магнитному порядку.

Пусть два электрона локализованы на атомах, расположенных на соседних узлах кристаллической решетки n и m . В нулевом приближении атомы не взаимодействуют и состояния электронов описываются волновыми функциями $\varphi_n(\vec{r}_1)$ и $\varphi_m(\vec{r}_2)$. Энергия основного состояния каждого атома E_0 :

$$H_0 \varphi_{n,m}(\vec{r}) = E_0 \varphi_{n,m}(\vec{r}). \quad (6.72)$$

Гамильтониан H_0 не зависит от спиновых переменных и действует только на координатную часть волновой функции. Рассмотрим теперь совокупность двух атомов как единую систему. Поскольку атомы не взаимодействуют, то волновая функция такой системы равна произведению одноэлектронных волновых функций $\Phi_{nm}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \varphi_n(\vec{r}_1)\varphi_m(\vec{r}_2)$ или, в силу принципа тождественности, $\Phi_{nm}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \varphi_n(\vec{r}_2)\varphi_m(\vec{r}_1)$. Обе волновые функции дают состояние с одной и той же энергией $2E_0$. Решением уравнения Шредингера будет являться любая линейная комбинация этих двух волновых функций:

$$\Phi_{nm}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_n(\vec{r}_1)\varphi_m(\vec{r}_2) \pm \varphi_n(\vec{r}_2)\varphi_m(\vec{r}_1)]. \quad (6.73)$$

Учтем теперь взаимодействие электронов U_{ee} в первом порядке теории возмущения. Тогда поправка к энергии

$$\begin{aligned} \Delta E &= \langle \Phi_{nm}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) | U_{ee} | \Phi_{nm}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rangle = \\ &= \frac{1}{2} \int [\varphi_n(\vec{r}_1)\varphi_m(\vec{r}_2) \pm \varphi_n(\vec{r}_2)\varphi_m(\vec{r}_1)]^* U_{ee} [\varphi_n(\vec{r}_1)\varphi_m(\vec{r}_2) \pm \varphi_n(\vec{r}_2)\varphi_m(\vec{r}_1)] d^3r_1 d^3r_2. \end{aligned} \quad (6.74)$$

Раскрывая скобки в (6.74), получаем

$$\Delta E = K \pm J, \quad (6.75)$$

где K – это кулоновский интеграл, электростатическая энергия взаимодействия двух атомов с одним электроном у каждого,

$$K = \int |\varphi_n(\vec{r}_1)|^2 U_{ee} |\varphi_m(\vec{r}_2)|^2 d^3r_1 d^3r_2, \quad (6.76)$$

а J – обменный интеграл:

$$J = \int \varphi_n^*(\vec{r}_1)\varphi_m^*(\vec{r}_2) U_{ee} \varphi_n(\vec{r}_2)\varphi_m(\vec{r}_1) d^3r_1 d^3r_2, \quad (6.77)$$

Это взаимодействие называется обменным. Хотя обменное взаимодействие является электростатическим по своей природе, оно не имеет классических аналогов. Это следствие чисто квантового эффекта – неразличимости частиц. Волновые функции системы описывают поведение электронов, которые меняются своими местами, т. е. принадлежат то одному, то другому атому. Причиной обменного взаимодействия является перекрытие волновых функций взаимодействующих электронов, поэтому интеграл обменного взаимодействия J характеризует степень перекрытия волновых функций электронов (рис. 6.17).

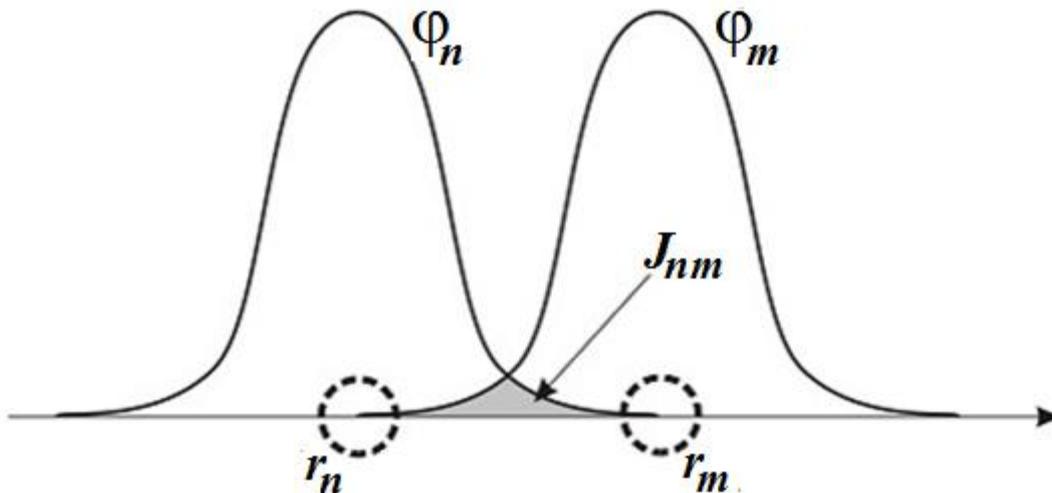


Рис. 6.17. Обменное взаимодействие

Обменное взаимодействие обладает следующими свойствами:

1. Обменное взаимодействие изотропно. Поворот всех спинов системы на один и тот же угол не изменяет значения обменной энергии.
2. Величина обменного интеграла J экспоненциально спадает с расстоянием, поэтому энергию обменного взаимодействия можно учитывать только для ближайших соседей.
3. Знак обменного интеграла может быть как положительным, так и отрицательным. В случаях, когда два электрона принадлежат одному и тому же атому, чаще всего реализуется ситуация с $J > 0$. Если два электрона относятся к разным атомам, то чаще всего в основном состоянии $J < 0$, хотя случаи с $J > 0$ при межатомном взаимодействии не только существуют, но и служат объяснением ферромагнетизма.

Обменное взаимодействие расщепляет первоначально вырожденный уровень энергии на два (рис. 6.18) с энергиями:

$$E_1 = 2E_0 + K - J \text{ и } E_2 = 2E_0 + K + J. \quad (6.78)$$

Расстояние между уровнями $2J$. Знак « \leftrightarrow » перед обменным интегралом в (6.75), (6.78) соответствует антисимметричной пространственной волновой функции:

$$\Phi_{nm}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_n(\vec{r}_1)\varphi_m(\vec{r}_2) - \varphi_n(\vec{r}_2)\varphi_m(\vec{r}_1)],$$

значит, спиновая волновая функция должна быть симметричной (6.71). Таким образом, энергия $E_1 = E_{\uparrow\uparrow} = E_t$ соответствует параллельной ориентации спинов – спиновому триплету. И наоборот, знак « $+$ » в (6.75), (6.78) соответствует симметричной пространственной волновой функции:

$$\Phi_{nm}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_n(\vec{r}_1)\varphi_m(\vec{r}_2) + \varphi_n(\vec{r}_2)\varphi_m(\vec{r}_1)]$$

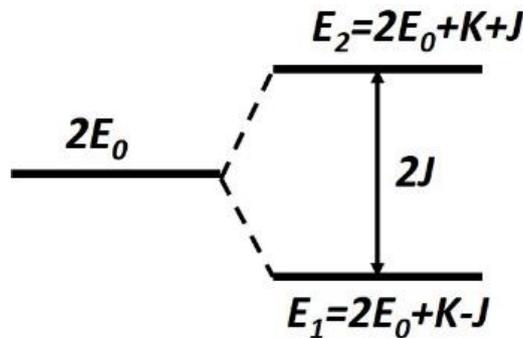


Рис. 6.18. Расщепление уровней энергии за счет обменного взаимодействия

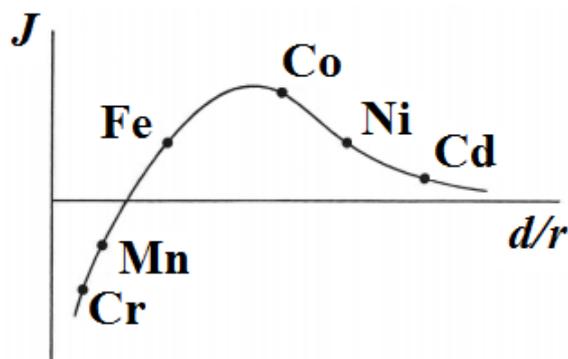


Рис. 6.19. Величина обменного интеграла J в переходных металлах (d – расстояния между соседними атомами, r – радиус незаполненной внутренней электронной оболочки)

и антисимметричной спиновой волновой функции (6.70). Энергия $E_2 = E_{\uparrow\downarrow} = E_s$ соответствует антипараллельной ориентации спинов – спиновому синглету. Какое из этих состояний будет энергетически выгодным определяет знак обменного интеграла. Если $J > 0$, то минимальную энергию будет иметь состояние с параллельной ориентацией спинов и твердое тело будет ферромагнетиком. Если $J < 0$, то более выгодно состояние с антипараллельной ориентацией спинов и будет наблюдаться антиферромагнитный порядок. На рис. 6.19 показаны значения обменного интеграла для переходных металлов.

Благодаря своей электростатической природе обменное взаимодействие достаточно сильное, чтобы обеспечить магнитный порядок. По порядку величины обменный интеграл составляет $J \sim \frac{e^2}{d} \sim 10^4 \div 10^5$ К (e – заряд электрона, d – расстояние между атомами).

6.10. Спиновый гамильтониан. Модель Гейзенберга

Гамильтониан в уравнении Шредингера не зависит от спиновых переменных и действует только на пространственную волновую функцию $\Phi_{nm}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$. Тем не менее собственные значения этого гамильтониана (энергии состояний) оказываются зависимыми от взаимной ориентации спинов. Поэтому удобно ввести новый оператор, действующий только на спиновые переменные. Этот оператор называется спиновый гамильтониан H_S и для его конструкции используются операторы спинов электронов \hat{S}_1 , \hat{S}_2 . Собственные значения спинового гамильтониана должны совпадать с энергиями спиновых триплета E_t и синглета E_s :

$$H_S \Phi_{\uparrow\uparrow} = E_t \Phi_{\uparrow\uparrow} \quad H_S \Phi_{\uparrow\downarrow} = E_s \Phi_{\uparrow\downarrow}. \quad (6.79)$$

Собственное значение оператора \hat{S}^2 равно

$$S(S+1) = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) = \frac{3}{4}.$$

Оператор квадрата суммарного спина двух электронов

$$\hat{S}^2 = (\hat{S}_1 + \hat{S}_2)^2 = \hat{S}_1^2 + \hat{S}_2^2 + 2\hat{S}_1\hat{S}_2.$$

Отсюда определим оператор

$$\hat{S}_1\hat{S}_2 = \frac{1}{2}(\hat{S}^2 - \hat{S}_1^2 - \hat{S}_2^2)$$

и его собственные значения есть

$$\frac{1}{2}S(S+1) - \frac{3}{4}.$$

В случае синглета ($S = 0$) оператор $\hat{S}_1\hat{S}_2$ имеет собственное значение $-\frac{3}{4}$, а для триплета ($S = 1$) $-\frac{1}{4}$. Тогда спиновый гамильтониан, имеющий собственные значения E_s и E_t для $S = 0$ и $S = 1$, соответственно, можно записать как

$$H_S = \frac{1}{4}E_t + \frac{3}{4}E_s + (E_t - E_s)\hat{S}_1\hat{S}_2. \quad (6.80)$$

Опуская в (6.80) члены, не зависящие от операторов спина, и замечая, что $E_t - E_s = E_1 - E_2 = -2J$ (см. 6.78), получим спиновый гамильтониан в виде:

$$H_S = -2J\hat{S}_1\hat{S}_2. \quad (6.81)$$

Основываясь на утверждении, что магнитный порядок в твердом теле обеспечивает обменное взаимодействие и спиновый гамильтониан (6.81), Гейзенберг предложил модель для описания магнитного порядка в твердом теле. Гамильтониан модели Гейзенберга выглядит следующим образом

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} \hat{S}_i \hat{S}_j - \mu_B H \sum_i \hat{S}_i. \quad (6.82)$$

Суммирование в (6.82) идет по всем парам спинов в кристаллической решетке, H – внешнее магнитное поле. \hat{S}_i и \hat{S}_j – полные спины атомов. Модель Гейзенберга применима в случае, когда спины хорошо локализованы на атомах и широко применяется для немагнитических магнитоупорядоченных твердых тел. В модели допускается любая ориентация спинов. В векторном виде гамильтониан модели можно записать как

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \left(J_{ij}^x S_i^x S_j^x + J_{ij}^y S_i^y S_j^y + J_{ij}^z S_i^z S_j^z \right). \quad (6.83)$$

Если в кристалле есть ось легкого намагничивания, вдоль которой обменное взаимодействие максимально $J^z \gg J^x, J^y$, то гамильтониан (6.83) сводится к модели Изинга с гамильтонианом

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} S_i^z S_j^z.$$

В модели Изинга спиновая переменная имеет только два направления: по полю и против поля. Если в кристалле имеется плоскость легкого намагничивания, то этот случай описывается XY-моделью с гамильтонианом

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} \left(S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y \right).$$

Несмотря на простой вид гамильтониана (6.83) точного решения модель Гейзенберга не имеет. Для качественной оценки магнитных свойств твердого тела в модели Гейзенберга таких, как температура Кюри, температурная зависимость намагниченности и восприимчивости используется приближение среднего (или молекулярного) поля.

6.11. Модель Гейзенберга в приближении среднего поля

Исторически первой моделью, удовлетворительно описывающей свойства ферромагнетика, была модель самосогласованного поля Кюри – Вейсса. Вейсс предположил, что на магнитный момент каждого атома кроме внешнего магнитного поля действует молекулярное (или среднее) поле, пропорциональное намагниченности $H_{МП} \sim M$. То есть, взаимодействие данного спина со всеми остальными заменяется действием среднего поля. Каждый спин взаимодействует не с реальными соседними спинами, а с их средним значением (рис. 6.20).

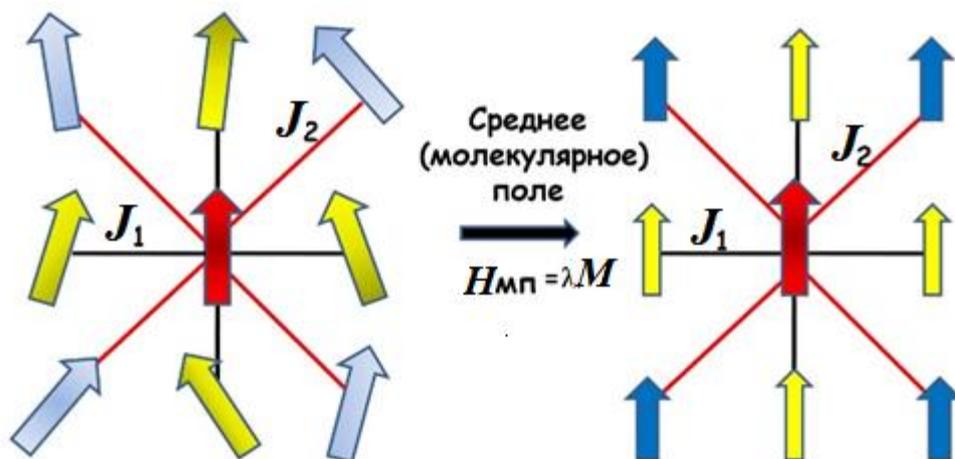


Рис. 6.20. Приближение среднего поля. Взаимодействие данного спина со всеми остальными заменяется взаимодействием со средним спином

Запишем спин как

$$S = \langle S \rangle + (S - \langle S \rangle). \quad (6.84)$$

Первый член в (6.84) – среднее значение спина, второй член в этой сумме – отклонение от среднего значения (флуктуация). Тогда

$$\begin{aligned} S_i S_j &= [\langle S_i \rangle + (S_i - \langle S_i \rangle)] [\langle S_j \rangle + (S_j - \langle S_j \rangle)] = \\ &= \langle S_i \rangle \langle S_j \rangle + \langle S_i \rangle (S_j - \langle S_j \rangle) + \langle S_j \rangle (S_i - \langle S_i \rangle) + (S_i - \langle S_i \rangle) (S_j - \langle S_j \rangle). \end{aligned} \quad (6.85)$$

В приближении среднего поля флуктуации считаются малыми и последним членом в (6.85) пренебрегают

$$\begin{aligned} S_i S_j &\approx \langle S_i \rangle \langle S_j \rangle + \langle S_i \rangle (S_j - \langle S_j \rangle) + \langle S_j \rangle (S_i - \langle S_i \rangle) = \\ &= -\langle S_i \rangle \langle S_j \rangle + 2S_i \langle S_j \rangle. \end{aligned} \quad (6.86)$$

и гамильтониан модели Гейзенберга в приближении среднего поля имеет вид

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} \langle \hat{S}_i \rangle \langle \hat{S}_j \rangle - \sum_i \hat{S}_i \sum_j [J_{ij} \langle \hat{S}_j \rangle + \mu_B H] = \frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} \langle \hat{S}_i \rangle \langle \hat{S}_j \rangle - \sum_i \hat{S}_i H_{МП,i},$$

где

$$H_{МП,i} = \sum_j [J_{ij} \langle \hat{S}_j \rangle + \mu_B H]. \quad (6.87)$$

– среднее (молекулярное) поле, действующее на i -спин. Так как, обменное взаимодействие экспоненциально спадает с расстоянием, то в (6.87) можно ограничиться только ближайшими соседями

$$H_{\text{МП}} = zJ \langle S \rangle + \mu_B H, \quad (6.88)$$

где z – число ближайших соседей. Тогда с учетом (6.88) гамильтониан Гейзенберга

$$H = \frac{N}{2} Jz \langle S \rangle^2 - H_{\text{МП}} \sum_i \hat{S}_i^z. \quad (6.89)$$

Будем считать, что обменный интеграл $J > 0$, т. е. выгодно параллельное упорядочение спинов – ферромагнитный порядок. Определим теперь намагниченность $M = N\mu_B \langle S \rangle$ в приближении среднего поля. Средний спин определяется как:

$$\langle S \rangle = \frac{\sum_{m_s=-S}^S m_s \exp\left(-\frac{m_s H_{\text{МП}}}{k_B T}\right)}{\sum_{m_s=-S}^S \exp\left(-\frac{m_s H_{\text{МП}}}{k_B T}\right)} = SB_S \left(S \frac{H_{\text{МП}}}{k_B T} \right). \quad (6.90)$$

Как видно, намагниченность определяется аналогично намагниченности парамагнетика, рассмотренной в п. 6.6 ((6.47)–(6.52)), только роль внешнего магнитного поля играет теперь среднее поле $H_{\text{МП}}$, $B_S \left(S \frac{H_{\text{МП}}}{k_B T} \right)$ – функция Бриллюэна (6.51). Таким образом, намагниченность

$$M = N\mu_B SB_S \left(S \frac{H_{\text{МП}}}{k_B T} \right) = M_0 B_S \left(S \frac{H_{\text{МП}}}{k_B T} \right). \quad (6.91)$$

определяется через среднее поле, которое само зависит от намагниченности

$$H_{\text{МП}} = zJ \langle S \rangle + \mu_B H = zJ \frac{M}{N\mu_B} + \mu_B H, \quad (6.92)$$

т. е. $M = f(M)$. Решение этого уравнения следует искать самосогласовано (отсюда еще одно название приближения – приближение самосогласованного поля). Введем приведенную намагниченность

$$\sigma = \frac{M}{M_0} = \frac{M}{N\mu_B S} = B_S \left(S \frac{H_{\text{МП}}}{k_B T} \right) \quad (6.93)$$

и положим внешнее магнитное поле равным нулю $H = 0$. Тогда среднее поле $H_{МП} = zJS \sigma$ и

$$\sigma = B_S \left(\sigma \frac{JzS^2}{k_B T} \right). \quad (6.94)$$

Уравнение (6.94) можно решить графически. Обозначим аргумент функции Бриллюэна через x

$$x = \sigma \frac{JzS^2}{k_B T} = \sigma \frac{\lambda}{T}.$$

Тогда $\sigma = x \frac{T}{\lambda}$ и уравнение (6.94) приобретает вид

$$x \frac{T}{\lambda} = B_S(x). \quad (6.95)$$

Уравнение (6.95) имеет решение, если наклон прямой $x \frac{T}{\lambda}$ больше наклона $B_S(x)$ (рис. 6.21).

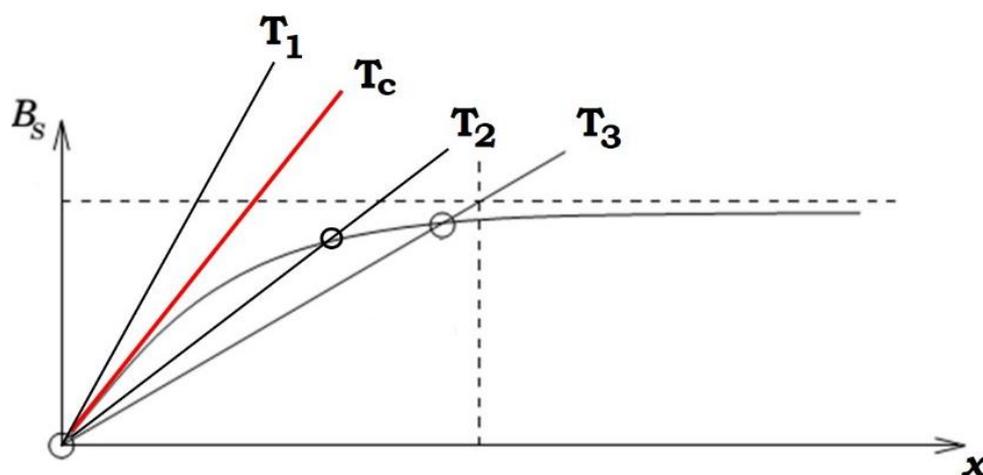


Рис. 6.21. Графическое решение уравнения (6.95)

Как видно из рис. 6.21, решение уравнения (6.95) существует не при всех температурах. При температуре $T = T_c$ наклоны обеих функций равны, при температурах выше T_c есть только тривиальное решение $\sigma = 0$, но при температурах ниже T_c существует решение $\sigma \neq 0$, т. е. появляется намагниченность в отсутствие внешнего поля – спонтанная намагниченность. Температура перехода в ферромагнитное состояние T_c называется

температура Кюри. Ее можно определить из условия, что в точке перехода наклоны кривых равны, т. е.

$$\frac{d\sigma}{dx} = \frac{dB_S(x)}{dx}$$

при $T = T_c$. При $T \rightarrow T_c$ $x = \frac{\lambda}{T} \sigma \rightarrow 0$, поэтому для функции Бриллюэна можно написать (см. 6.53)

$$B_S(x) \approx \frac{S+1}{3S} x.$$

Тогда температура Кюри в приближении среднего поля

$$T_c^{\text{МП}} = \frac{S+1}{3S} \lambda = \frac{JzS(S+1)}{3k_B}. \quad (6.96)$$

В табл. 6.1 показано отношение температур Кюри, полученных в приближении среднего поля и рассчитанных более точным методом Монте-Карло для спина $S = \frac{1}{2}$. Для двумерной квадратной решетки приведено точное значение температуры Кюри. Как видно из этой таблицы, приближение среднего поля сильно завышает температуру перехода в ферромагнитное состояние, а в одномерном случае дает даже качественно неверный результат. Приближение среднего поля начинает лучше работать при увеличении размерности пространства и числа соседей. При этом флуктуации среднего поля действительно становятся малыми. И в случае, например, бесконечного числа соседей мы получили бы точное значение температуры Кюри.

Таблица 6.1

Температуры Кюри для некоторых типов решеток. $T_c^{\text{МП}}$ рассчитана в приближении среднего поля (6.96), T_c рассчитана методом Монте-Карло

Решетка	Размерность	Число соседей	$T_c / T_c^{\text{МП}}$
Линейная цепочка	1	2	0
Квадратная решетка	2	4	0,57
Простая кубическая	3	6	0,75
Оцк	3	8	0,79
Гцк	3	12	0,82

6.12. Температурная зависимость намагниченности ферромагнетика в приближении среднего поля. Закон Кюри – Вейсса

Как было получено в предыдущем параграфе, при температурах ниже температуры Кюри $T < T_c$ в ферромагнетике появляется спонтанная намагниченность, определяемая уравнением (6.94). Для того, чтобы получить температурную зависимость спонтанной намагниченности, следует как обычно разложить в ряд функцию Бриллюэна. Однако, при $T < T_c$ намагниченность $\sigma \neq 0$ и одного члена разложения недостаточно, поэтому требуется учесть следующий член разложения

$$B_S(x) \approx \frac{S+1}{3S}x - \alpha x^3, \quad (6.97)$$

где α – коэффициент, зависящий от значения спина S , точное выражение для которого в данном случае не имеет роли. Выделим в аргументе функции Бриллюэна в (6.94) температуру Кюри (6.96)

$$x = \sigma \frac{J_z S^2}{k_B T} = \frac{3S}{S+1} \sigma \frac{T_c}{T}$$

и обозначим отношение $\frac{T_c}{T}$ как τ : $\tau = \frac{T_c}{T}$. Тогда намагниченность

$$\sigma = \frac{S+1}{3S} \frac{3S}{S+1} \sigma \tau - \alpha \left(\frac{3S}{S+1} \right)^3 (\sigma \tau)^3. \quad (6.98)$$

Путем несложных преобразований (6.98) приводится к виду

$$\sigma^2 = \left(\frac{3S}{S+1} \right)^3 \frac{\tau - 1}{\alpha \tau^3}. \quad (6.99)$$

Поскольку $\tau - 1 = \frac{T_c}{T} - 1 = \frac{T_c - T}{T}$ и $\sigma = \frac{M}{M_0}$, то намагниченность за-

висит от температуры как

$$M \sim (T_c - T)^{\frac{1}{2}}. \quad (6.100)$$

Эта зависимость показана на рис. 6.22.

Несмотря на то, что температура перехода в ферромагнитное состояние в приближении среднего поля оказывается завышенной, температурное поведение намагниченности в этом приближении качественно описы-

вадается правильно. Приведенная намагниченность $\sigma = \frac{M}{M_0}$ зависит от от-

ношения $\frac{T_c}{T}$ и вид кривой $\sigma\left(\frac{T_c}{T}\right)$ определяется значением полного спина S .

На рис. 6.23 приведены температурные зависимости приведенной намагниченности, полученные решением уравнения (6.94) для разных значений S . На этом же рисунке представлены экспериментальные данные для двух материалов с сильно различающимися температурами Кюри: железа ($T_c = 1044$ К) и никеля ($T_c = 627$ К).

Из рис. 6.23 видно, что наилучшее совпадение с экспериментом дает расчетная кривая с $S = 1/2$. $S = \infty$ соответствует классической механике, так как бесконечное число уровней предполагает отсутствие квантования. В этом случае намагниченность задается функцией Ланжевена.

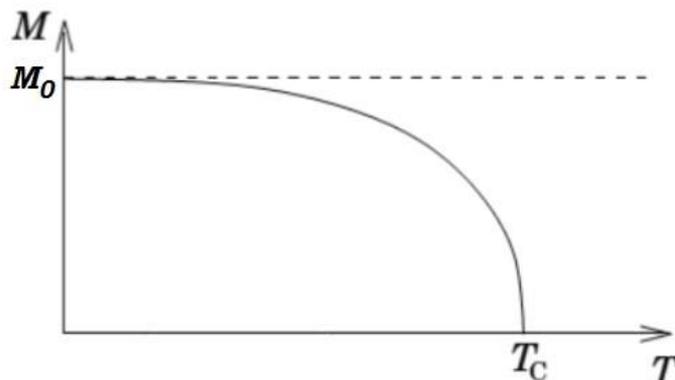


Рис. 6.22. Температурная зависимость намагниченности в приближении среднего поля

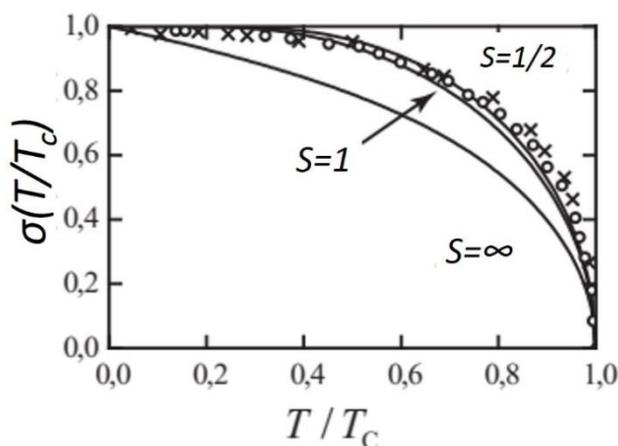


Рис. 6.23. Зависимость приведенной намагниченности от приведенной температуры. Сплошные кривые рассчитаны по (6.94); крестики – экспериментальные значения для железа, кружки – для никеля

Рассчитаем теперь температурное поведение магнитной восприимчивости в приближении среднего поля. Для этого включим внешнее магнитное поле H_0 в (6.92) и обозначим аргумент функции Бриллюэна за y :

$$y = \frac{S}{k_B T} \left(\frac{J_z}{N\mu_B} M + \mu_B H_0 \right).$$

Тогда намагниченность $M = M_0 B_S(y)$, а магнитная восприимчивость

$$\chi = \left. \frac{\partial M}{\partial H_0} \right|_{H_0=0} = M_0 \left. \frac{\partial B_S(y)}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial H_0} \right|_{H_0=0}.$$

Возьмем сначала производную от аргумента функции Бриллюэна

$$\frac{\partial y}{\partial H_0} = \frac{S}{k_B T} \left(\frac{J_z}{N\mu_B} \frac{\partial M}{\partial H_0} + \mu_B \right) = \frac{S}{k_B T} \left(\frac{J_z}{N\mu_B} \chi + \mu_B \right)$$

и подставим ее в выражение для восприимчивости

$$\chi = M_0 \frac{S}{k_B T} \left(\frac{J_z}{N\mu_B} \chi + \mu_B \right) B'_S(y). \quad (6.101)$$

Если $T \rightarrow T_c$ справа, то $\sigma = 0$ (парамагнитная область температур) и в разложении функции Бриллюэна достаточно одного члена $B_S(y) \approx \frac{S+1}{3S} y$,

тогда $B'_S(y) = \frac{S+1}{3S}$. Выражая теперь из (6.101) магнитную восприимчивость с учетом формулы (6.96) для температуры Кюри, получим

$$\chi = \frac{N\mu_B^2 S(S+1)}{3k_B(T-T_c)} = \frac{C}{T-T_c}. \quad (6.102)$$

При $T \rightarrow T_c$ слева $\sigma \neq 0$, в разложении функции Бриллюэна следует учитывать следующий член

$$B_S(y) \approx \frac{S+1}{3S} y - \alpha y^3$$

и использовать формулу (6.99) для приведенной намагниченности. Вычисления восприимчивости в этом случае дают

$$\chi = \frac{1}{2} \frac{C}{T-T_c}. \quad (6.103)$$

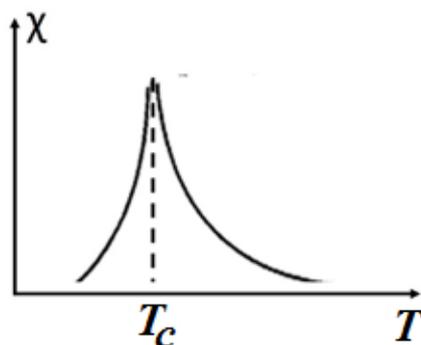


Рис. 6.24. Температурная зависимость магнитной восприимчивости ферромагнетика

Формулы (6.102), (6.103) представляют закон Кюри-Вейсса для магнитной восприимчивости ферромагнетика. Ее температурное поведение показано на рис. 6.24.

Таким образом, приближение среднего (молекулярного) поля позволяет оценить температуру перехода в ферромагнитное состояние (температура Кюри), объяснить появление спонтанной намагниченности у ферромагнетика при температурах, меньших, чем температура Кюри и качественно верно описать поведение намагниченности и магнитной восприимчивости ферромагнетика во всем интервале температур.

6.13. Антиферромагнетики

При ферромагнитном упорядочении, рассмотренном в предыдущих параграфах, обменный интеграл J в спиновом гамильтониане (6.82) был больше нуля. Однако, возможен и противоположный случай, когда $J < 0$, т. е. энергетически выгодным становится антипараллельное расположение спинов. Такой магнитный порядок называется антиферромагнитным. Антиферромагнетики, как и ферромагнетики, обладают спонтанным упорядочением магнитных моментов, но в них магнитные моменты ориентированы в противоположных направлениях, так что результирующий макроскопический магнитный момент равен нулю. В простейшем случае магнитная структура антиферромагнетика представляет собой суперпозицию двух ферромагнитных подрешеток с одинаковыми по величине магнитными моментами, ориентированными антипараллельно друг другу (тип G на рис. 6.14).

Теория антиферромагнетизма в приближении среднего поля была разработана Неелем и в его честь точка перехода в антиферромагнитное состояние носит название температуры Нееля (T_N). Представим антиферромагнетик как две взаимопроникающие подрешетки атомов A и B (рис. 6.25). Магнитные моменты атомов A направлены в одну сторону, а атомов B — в другую.

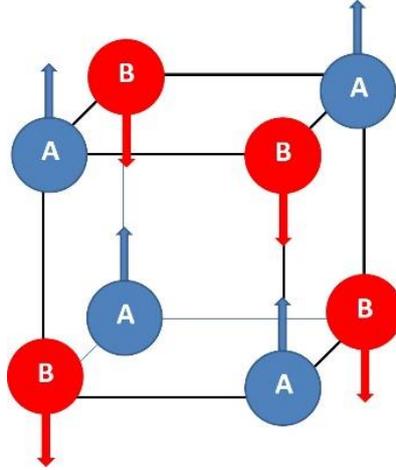


Рис. 6.25. Кубическая антиферромагнетная решетка. Атомы разных подрешеток A и B направлены противоположно

Также, как и в случае ферромагнетиков, для антиферромагнетиков в приближении среднего поля пренебрегается взаимодействием флуктуаций спинов (6.86). Однако, теперь ближайшими соседями атомов одной подрешетки являются атомы другой. Поэтому для ближайших соседей имеем

$$\begin{aligned} S_A S_B &\approx \langle S_A \rangle \langle S_B \rangle + \langle S_A \rangle (S_B - \langle S_B \rangle) + \langle S_B \rangle (S_A - \langle S_A \rangle) = \\ &= -\langle S_A \rangle \langle S_B \rangle + S_A \langle S_B \rangle + S_B \langle S_A \rangle, \end{aligned}$$

и гамильтониан Гейзенберга (6.89) для антиферромагнетика примет вид

$$H = \frac{N}{2} J_Z \langle S_A \rangle \langle S_B \rangle - \frac{1}{2} H_{\text{МП}}^B \sum_i \hat{S}_A^z - \frac{1}{2} H_{\text{МП}}^A \sum_i \hat{S}_B^z. \quad (6.104)$$

Атомы одной подрешетки взаимодействуют со средним полем, создаваемым атомами другой подрешетки:

$$\begin{aligned} H_{\text{МП}}^A &= \frac{1}{2} zJ \langle S_B \rangle + \mu_B H_0; \\ H_{\text{МП}}^B &= \frac{1}{2} zJ \langle S_A \rangle + \mu_B H_0. \end{aligned} \quad (6.105)$$

Далее, определим средний спин каждой подрешетки согласно (6.90):

$$\langle S_A \rangle = S B_S \left(S \frac{H_{\text{МП}}^B}{k_B T} \right);$$

$$\langle S_B \rangle = SB_S \left(S \frac{H_{\text{МП}}^A}{k_B T} \right),$$

тогда намагниченность подрешеток в отсутствие внешнего магнитного поля ($H_0 = 0$ в (6.105)):

$$\begin{aligned} M_A &= M_0 B_S \left(S \frac{H_{\text{МП}}^B}{k_B T} \right) \\ M_B &= M_0 B_S \left(S \frac{H_{\text{МП}}^A}{k_B T} \right), \end{aligned} \quad (6.106)$$

где $M_0 = \frac{1}{2} N \mu_B S$. Температурное поведение намагниченности антиферромагнетика (рис. 6.26) аналогично поведению намагниченности ферромагнетика (6.91) и определяется функцией Бриллюэна, но теперь $M_A = -M_B$, так как спины подрешеток антипараллельны.

Чтобы определить температуру перехода в антиферромагнитное состояние – температуру Нееля T_N , запишем систему уравнений для приведенных намагниченностей (6.93), (6.94):

$$\begin{cases} \sigma_A = B_S \left(\sigma_B \frac{JzS^2}{2k_B T} \right) \\ \sigma_B = B_S \left(\sigma_A \frac{JzS^2}{2k_B T} \right) \end{cases},$$

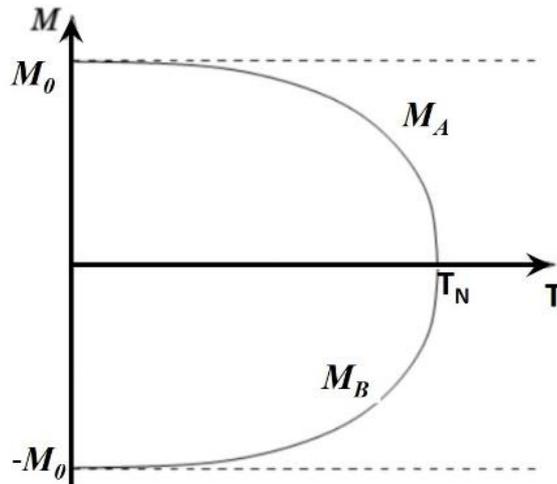


Рис. 6.26. Температурная зависимость намагниченности антиферромагнетика

или с учетом того, что функция Бриллюэна $B_S(x) \approx \frac{S+1}{3S}x$:

$$\begin{cases} \sigma_A = \sigma_B \frac{JzS(S+1)}{6k_B T} \\ \sigma_B = \sigma_A \frac{JzS(S+1)}{6k_B T} \end{cases} \quad (6.107)$$

Как нетрудно заметить, система (6.107) имеет два нетривиальных решения:

$$\sigma_A = -\sigma_B \text{ при } \frac{JzS(S+1)}{6k_B T} = -1 \text{ и } \sigma_A = \sigma_B \text{ при } \frac{JzS(S+1)}{6k_B T} = 1.$$

С учетом того, что обменный интеграл $J < 0$, а температура Нееля не может быть отрицательной, физический смысл имеет первое решение ($\sigma_A = -\sigma_B$) и температура Нееля тогда определяется как

$$T_N = -\frac{JzS(S+1)}{6k_B} > 0. \quad (6.108)$$

Температура, соответствующая второму решению ($\sigma_A = \sigma_B$)

$$T_c = \frac{JzS(S+1)}{6k_B} < 0. \quad (6.109)$$

является асимптотической или парамагнитной точкой Кюри. Если не учитывать внутривузельного обмена, как в рассматриваемом здесь случае, то эта температура отрицательна. При учете обменного взаимодействия внутри своих подрешеток температура Кюри T_c может быть как меньше, так и больше температуры Нееля. Если взаимодействие внутри своей подрешетки ферромагнитное, то температура Кюри будет уменьшаться с увеличением этого взаимодействия, если же антиферромагнитное, то увеличиваться.

Обратимся теперь к температурной зависимости магнитной восприимчивости антиферромагнетика. При приложении внешнего поля H_0 намагниченности подрешеток уже не будут одинаковы по величине и для восприимчивости имеем

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H_0} \Big|_{H_0=0} = \frac{\partial (M_A + M_B)}{\partial H_0} \Big|_{H_0=0}. \quad (6.110)$$

Намагниченности подрешеток запишем в виде

$$\begin{aligned}
 M_A &= M_0 B_S \left(S \frac{H_{\text{МП}}^B}{k_B T} \right) = M_0 B_S \left(S \frac{\frac{1}{2} zJ \langle S_B \rangle + \mu_B H_0}{k_B T} \right) = \\
 &= M_0 B_S \left(\frac{S}{k_B T} \left[zJ \frac{M_B}{N\mu_B} + \mu_B H_0 \right] \right) \\
 M_B &= M_0 B_S \left(S \frac{H_{\text{МП}}^A}{k_B T} \right) = M_0 B_S \left(S \frac{\frac{1}{2} zJ \langle S_A \rangle + \mu_B H_0}{k_B T} \right) = \\
 &= M_0 B_S \left(\frac{S}{k_B T} \left[zJ \frac{M_A}{N\mu_B} + \mu_B H_0 \right] \right)
 \end{aligned}$$

Обозначим аргумент функции Бриллюэна y :

$$\begin{aligned}
 y_A &= \frac{S}{k_B T} \left[zJ \frac{M_A}{N\mu_B} + \mu_B H_0 \right]; \\
 y_B &= \frac{S}{k_B T} \left[zJ \frac{M_B}{N\mu_B} + \mu_B H_0 \right].
 \end{aligned}$$

и возьмем производные

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial M_A}{\partial H_0} \Big|_{H_0=0} &= M_0 \frac{\partial B_S(y_B)}{\partial y_B} \frac{\partial y_B}{\partial H_0} \Big|_{H_0=0}. \\
 \frac{\partial y_B}{\partial H_0} \Big|_{H_0=0} &= \frac{S}{k_B T} \left[\frac{zJ}{N\mu_B} \frac{\partial M_B}{\partial H_0} + \mu_B \right]. \\
 \frac{\partial M_B}{\partial H_0} \Big|_{H_0=0} &= M_0 \frac{\partial B_S(y_A)}{\partial y_A} \frac{\partial y_A}{\partial H_0} \Big|_{H_0=0}. \\
 \frac{\partial y_A}{\partial H_0} \Big|_{H_0=0} &= \frac{S}{k_B T} \left[\frac{zJ}{N\mu_B} \frac{\partial M_A}{\partial H_0} + \mu_B \right].
 \end{aligned} \tag{6.111}$$

При $T \rightarrow T_N$ справа (парамагнитная область, $\sigma_A = \sigma_B = 0$), функция Бриллюэна

$$B_S(y) \approx \frac{S+1}{3S} y,$$

поэтому

$$\frac{\partial B_S(y_A)}{\partial y_A} = \frac{\partial B_S(y_B)}{\partial y_B} = \frac{S+1}{3S}.$$

Теперь следует подставить все вышеприведенные выражения в (6.110) и выразить восприимчивость. В результате несложных преобразований получим

$$\chi = M_0 \frac{S+1}{3k_B T} \left[\frac{zJ}{N\mu_B} \chi + 2\mu_B \right]$$

или, учитывая, что $M_0 = \frac{1}{2} N\mu_B S$

$$\chi \left(1 - \frac{S(S+1)zJ}{6k_B T} \right) = N\mu_B S \frac{S+1}{3k_B T} \mu_B.$$

Используя формулу (6.109) для парамагнитной точки Кюри, окончательно магнитная восприимчивость антиферромагнетика

$$\chi = \frac{N\mu_B^2 S(S+1)}{3k_B} \frac{1}{T - T_C} = \frac{C}{T - T_C}. \quad (6.112)$$

Таким образом, в парамагнитной области температурная зависимость восприимчивости антиферромагнетика подчиняется закону Кюри-Вейсса, как и в случае ферромагнетиков. Однако, в точке Нееля $T = T_N$ восприимчивость антиферромагнетика не расходится, а принимает значение

$$\chi = \frac{N\mu_B^2 S(S+1)}{3k_B} \frac{1}{T_N - T_C} = -\frac{N\mu_B^2}{Jz}. \quad (6.113)$$

При температурах ниже точки Нееля в магнитоупорядоченной области температурное поведение восприимчивости зависит от направления внешнего магнитного поля. Необходимо различать два случая: поле приложено вдоль направления магнитных моментов атомов и перпендикулярно ему (рис. 6.27).

В первом случае (рис. 6.27, *a*) восприимчивость χ_{\parallel} можно вычислить по формулам (6.110), (6.111), но, в отличие от парамагнитной области температур, при $T < T_N$ намагниченности подрешеток не равны нулю и следует

использовать точное выражение для функции Бриллюэна (6.51). Обозначим в (6.111)

$$\frac{\partial B_S(y_A)}{\partial y_A} = \frac{\partial B_S(y_B)}{\partial y_B} = B'_S,$$

тогда для продольной восприимчивости получается выражение

$$\chi_{||} \left(1 - B'_S \frac{S^2 z J}{2k_B T} \right) = B'_S N \frac{S^2 \mu_B^2}{k_B T},$$

которое с учетом формулы (6.109) для температуры Кюри и выражения для константы Кюри $C = \frac{N\mu_B^2 S(S+1)}{3k_B}$ (см. (6.112)) можно переписать как

$$\chi_{||} = C \frac{3S}{S+1} \frac{B'_S}{T - \frac{3S}{S+1} B'_S T_C}. \quad (6.114)$$

При $T \rightarrow 0$ аргумент функции Бриллюэна $y \rightarrow \infty$, а сама функция Бриллюэна $B_S(y \rightarrow \infty) \rightarrow 1$ (рис. 6.9), следовательно, производная от функции Бриллюэна стремится к нулю $B'_S(y \rightarrow \infty) \rightarrow 0$. Таким образом, при $T \rightarrow 0$ в (6.114) возникает неопределенность типа $\frac{0}{0}$. Раскрывая ее по правилу Лопиталья, найдем восприимчивость при $T \rightarrow 0$:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \chi_{||} = C \frac{3S}{S+1} \lim_{T \rightarrow 0} \frac{B''_S(y) \frac{\partial y}{\partial T}}{1 - \frac{3S}{S+1} B''_S T_C \frac{\partial y}{\partial T}} = 0. \quad (6.115)$$

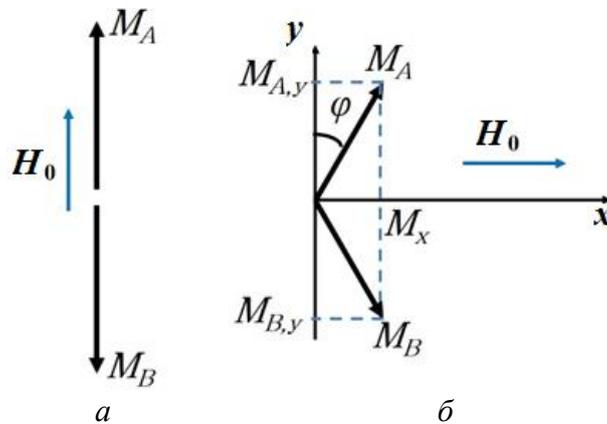


Рис. 6.27. Два случая направления внешнего магнитного поля: вдоль направления магнитных моментов (а); перпендикулярно направлению магнитных моментов (б)

При $T = 0$ продольная восприимчивость обращается в 0

$$\chi_{\parallel}(T = 0) = 0.$$

Рассмотрим теперь второй случай, когда внешнее поле направлено перпендикулярно направлению намагниченностей подрешеток (рис. 6.27, б). В этом случае внешнее поле отклоняет моменты на угол φ и индуцирует магнитный момент M_x . Тогда перпендикулярная восприимчивость

$$\chi_{\perp} = \left. \frac{\partial M_x}{\partial H} \right|_{H=0}. \quad (6.116)$$

Для компонент среднего поля (6.105), действующего на подрешетку A , можно написать (замечая, что $M_{B,y} = -M_{A,y}$):

$$H_{\text{МП},x}^A = \frac{zJ}{N\mu_B} M_x + \mu_B H_0;$$

$$H_{\text{МП},y}^A = -\frac{zJ}{N\mu_B} M_{A,y}.$$

Отношение компонент намагниченности $\frac{M_{A,x}}{M_{A,y}}$ равно отношению полей, направленных соответственно вдоль осей x и y :

$$\frac{M_{A,x}}{M_{A,y}} = \frac{H_{\text{МП},x}^A}{H_{\text{МП},y}^A} = \frac{\frac{zJ}{N\mu_B} M_x + \mu_B H_0}{-\frac{zJ}{N\mu_B} M_{A,y}}.$$

Решая это уравнение относительно M_x , получим

$$M_{A,x} = -\frac{N\mu_B^2}{2zJ} H_0$$

и, соответственно, восприимчивость

$$\chi_{\perp} = -\frac{N\mu_B^2}{2zJ}. \quad (6.117)$$

Таким образом, перпендикулярная восприимчивость антиферромагнетика не зависит от температуры. На рис. 6.28 приведена схематическая зависимость магнитной восприимчивости антиферромагнетика от температуры.

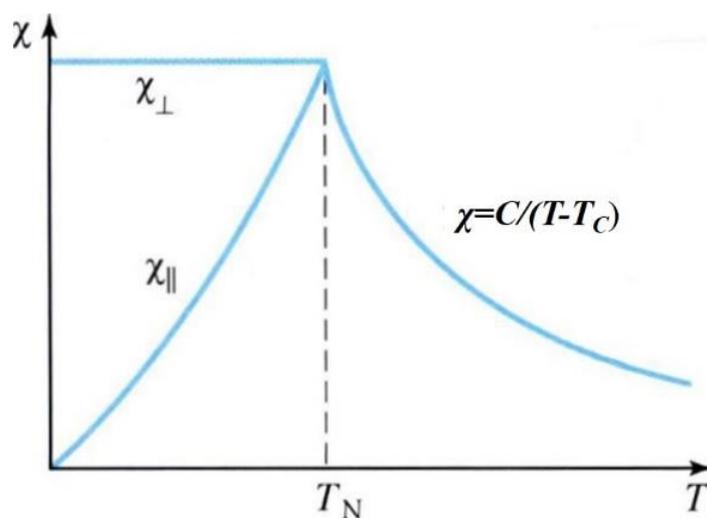


Рис. 6.28. Температурная зависимость восприимчивости антиферромагнетика

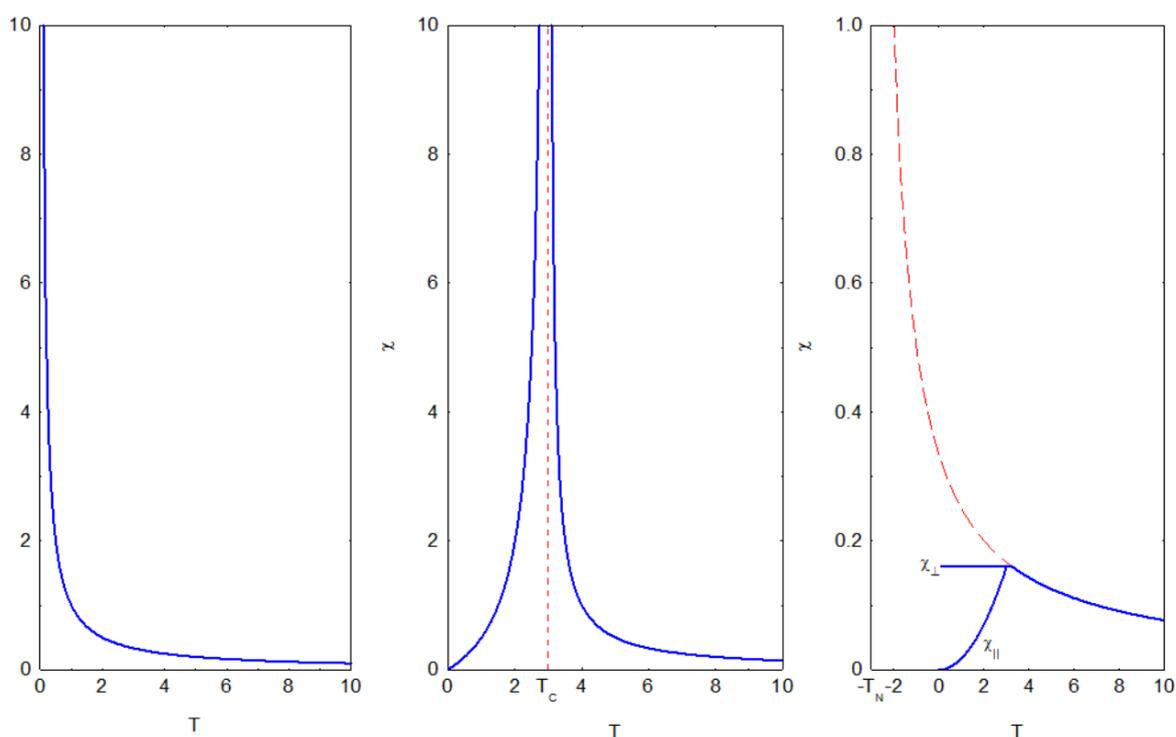


Рис. 6.29. Схематическое изображение зависимости магнитной восприимчивости от температуры: слева направо: парамагнетик (закон Кюри), ферромагнетик, антиферромагнетик (на графике для антиферромагнетика пунктиром построена кривая закона Кюри – Вейса)

В заключение приведем сравнение температурных зависимостей восприимчивости для парамагнетика, ферромагнетика и антиферромагнетика на рис. 6.29.

Для антиферромагнетика температура Кюри отрицательна, для ферромагнетика – положительна. Восприимчивости ферромагнетика и антиферромагнетика расходятся при температуре Кюри: $T = T_c$, что позволяет качественно сопоставить температуру Кюри с температурой перехода в магнитоупорядоченное состояние (точкой Кюри ферромагнетика или точкой Нееля антиферромагнетика). Однако это сопоставление может быть только качественное. Как уже отмечалось выше, приближение среднего поля существенно завышает температуру Кюри. отождествление температуры Кюри с температурой перехода в магнитоупорядоченное состояние в реальных системах является неправильным и работает только на качественном уровне для достаточно простых систем. Тем не менее, несмотря на грубость, приближение среднего (или молекулярного) поля качественно верно описывает температурное поведение спонтанной намагниченности и восприимчивости магнитоупорядоченных твердых тел.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Теория электронной структуры твердых тел объясняет большое разнообразие их наблюдаемых свойств. Различия в электрических свойствах различных веществ с точки зрения электронной структуры объясняется существованием в твердом теле энергетических зон и различием в их заполнении электронами. Так, например, свойства металлов, диэлектриков и полупроводников напрямую связаны с электронной структурой твердых тел. Несмотря на то что каждое твердое тело обладает своей электронной структурой, наличие общих черт в характере заполнения энергетических зон позволяет отнести то или иное вещество к одному из основных классов веществ. В связи с этим изучение и описание электронной структуры твердых тел представляет несомненную значимость при рассмотрении вопросов физики твердого тела.

В предлагаемом пособии были последовательно рассмотрены основные подходы к описанию электронных свойств твердых тел, т. е. свойств, обусловленных их электронной структурой. Показано, что, хотя классическая модель Друде и достаточно хорошо описывает многие свойства классических металлов (электропроводность, оптические свойства), однако для правильного описания, например тепловых свойств металлов, необходимо отказаться от классических представлений и использовать квантовую статистику Ферми – Дирака для электронов. Однако наиболее полное и правильное описание электронных свойств твердых тел дается только в рамках зонной теории твердого тела. Поскольку точное описание зонной структуры твердых тел как многоэлектронной задачи является трудновыполнимым, то в учебном пособии рассмотрены основные приближения и подходы, используемые в настоящее время для ее описания. Таким образом, в результате изучения вопросов, изложенном в учебном пособии студенты научатся понимать и анализировать механизмы, лежащие в основе образования электронных свойств твердых тел на основе знания их электронной структуры.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ашкрофт Н. Физика твердого тела: в 2-х т. / Н. Ашкрофт, Н. Мермин. – М.: Мир, 1979. – 944 с.
2. Займан Дж. М. Принципы теории твердого тела / Дж. М. Займан. – М.: Мир, 1966. – 416 с.
3. Харрисон У. Теория твердого тела / У. Харрисон. – М.: Мир, 1972. – 616 с.
4. Боков В. А. Физика магнетиков / В. А. Боков. – Спб.: Невский диалект, БХВ-Петербург, 2002. – 272 с.
5. Давыдов А. С. Теория твердого тела / А. С. Давыдов. – М.: Наука, 1976. – 639 с.
6. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела / Ч. Киттель. – М.: Альянс-пресс, 2013. – 792 с.
7. Павлов П. В. Физика твердого тела / П. В. Павлов, А. Ф. Хохлов. – М.: Высш. Шк., 2000. – 494 с.
8. Зиненко В. И. Основы физики твердого тела / В. И. Зиненко, Б. А. Сорокин, П. П. Турчин. – М.: Изд-во физ.-мат. литературы, 2001. – 336 с.
9. Займан Дж. Электроны и фононы / Дж. Займан. – М.: Изд-во иностр. литературы, 1962. – 483 с.
10. Мотт Н. Ф. Переходы металл – диэлектрик / Н. Ф. Мотт. – М.: Наука, 1979. – 342 с.
11. Вальков В. В. Квазичастицы в сильно коррелированных системах / В. В. Вальков, С. Г. Овчинников. – Новосибирск : Изд-во СОРАН, 2001. – 277 с.
12. Hubbard J. / Electron correlations in narrow energy bands // Proc. Roy, Soc, 1964a, A277. 237; 1964b, A281, 401; 1965, A285, 542.

Учебное издание

Замкова Наталья Геннадьевна
Жандун Вячеслав Сергеевич
Драганюк Оксана Николаевна
Овчинников Сергей Геннадьевич

ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Учебное пособие

Редактор *И. Н. Байкина*
Компьютерная верстка *О. А. Кравченко*

Подписано в печать 05.11.2022. Печать плоская. Формат 60×84/16
Бумага офсетная. Усл. печ. л. 16. Тираж 100 экз. Заказ № 15694

Библиотечно-издательский комплекс
Сибирского федерального университета
660041, Красноярск, пр. Свободный, 82а
Тел. (391) 206-26-16; <http://bik.sfu-kras.ru>
E-mail: publishing_house@sfu-kras.ru