



САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

ПРИОРИТЕТНЫЙ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ПРОЕКТ
"ОБРАЗОВАНИЕ"



Проект «Инновационная образовательная среда в классическом университете»

Пилотный проект № 22 «Разработка и внедрение инновационной образовательной программы «Прикладные математика и физика»»

Физический факультет

Кафедра фотоники

А.А.Заглубский, А.П.Чернова

СТРУКТУРА КРИСТАЛЛОВ И ЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ

Учебно-методическое пособие

Санкт Петербург

2007 г.

УДК 538.91, 538.97

Рецензент: зав. кафедрой фотоники, к.ф.м.н. Чижов Ю.В.

Печатается по решению методической комиссии физического факультета. СПбГУ

Рекомендовано ученым советом ФУНЦ. СПбГУ

Структура кристаллов и электронные состояния. – СПб., 2007

Изложены основные сведения, необходимые для начального ознакомления со строением и свойствами полупроводников, от структуры кристаллов до свойств электронного ансамбля в трех- и двумерных системах.

Пособие предназначено для студентов 4-5-го курсов кафедры фотоники.

СОДЕРЖАНИЕ

1.1. Термины и определения	6
1.2. Структура кристаллов	22
1.2.1. Кристаллическая решетка	22
1.2.1.1. Примитивная элементарная ячейка	23
1.2.1.2. Ячейка Вигнера-Зейтца	25
1.2.1.3. Векторы и плоскости решетки. Индексы Вейса и Миллера.	28
1.2.1.4. Сингонии, решетки Браве, кристаллографические классы	31
1.2.1.5. Базис. Ячейки с базисом	35
1.2.1.6. Полезные примеры элементарных ячеек	37
1.2.1.7. Заключительные замечания	39
1.2.2. Обратное пространство, обратная решетка	40
1.2.2.1. Обратная решетка гранецентрированного куба	43
1.2.2.2. Заключительные замечания	45
1.2.3. Вопросы	46
1.3. Дифракция волн на кристаллической решетке	47
1.3.1. Излучения, используемые для дифракционных исследований	47
1.3.2. Условие Вульфа–Брэгга	48
1.3.3. Рентгеноструктурный анализ, рентгенография	50
1.3.3.1. Атомный фактор рассеяния, форм-фактор	50
1.3.3.2. Структурный фактор рассеяния	56
1.3.3.3. Влияние колебаний решетки. Фактор Дебая-Уоллера	60
1.3.3.4. Построение Эвальда	62
1.3.3.5. Некоторые моменты, существенные для дальнейшего	64
1.3.4. Зона Бриллюэна	67
1.3.5. Вопросы	70
1.4. Колебания в кристаллах, фононы	71
1.4.1. Теплоемкость диэлектриков, квантование колебаний	71
1.4.2. Фононы, нормальные колебания, законы дисперсии	76
1.4.3. Акустические и оптические фононные ветви	81
1.4.4. Заключительные замечания	84
1.4.5. Вопросы	85

1.5. Некоторые сведения из квантовой механики	87
1.5.1. Волновая функция	87
1.5.2. Система и подсистема	90
1.5.3. Стационарное состояние	90
1.5.4. Электронная и ионная подсистемы в кристалле	92
1.6. Одноэлектронная зонная модель твердого тела	93
Предположение 1	93
Предположение 2	94
Предположение 3	96
Предположение 4	98
Выводы из сделанных предположений	99
1.6.1. Основные характеристики электронных состояний	101
1.6.1.1. Квантование разрешенных состояний, число состояний, плотность состояний	105
1.6.1.2. Импульс и скорость электрона. Эффективная масса	107
1.6.1.3. Распределение Ферми, энергия Ферми	109
1.6.1.4. Волновая функция и волновое уравнение	114
1.6.1.5. Разрешенные и запрещенные энергетические зоны	121
1.6.1.6. Закон дисперсии (зависимости E от k) близ краев энергетических зон	123
1.6.1.7. Приведенная зонная схема кристалла, зона Бриллюэна	125
1.6.1.8. Заполнение зон электронами в металлах	131
1.6.1.9. Форма поверхности Ферми. Электронные, дырочные и открытые орбиты	133
1.6.1.10. Дырки, дырочные состояния	137
1.6.2. Модель сильной связи	140
1.6.3. Металлы, полупроводники, диэлектрики	142
1.6.4. Кинетические эффекты в Фермиевском газе свободных электронов	145
1.6.4.1. Теплоемкость вырожденного электронного газа Ферми	146
1.6.4.2. Электропроводность электронного газа	150
1.6.4.3. Теплопроводность электронного газа	153
1.6.4.4. Закон Видемана-Франца, число Лоренца	153
1.6.4.5. Диэлектрическая реакция электронного газа	154
1.6.4.6. Электронная плазма, плазмоны	157
1.6.4.7. Электростатическое экранирование	160
1.6.5. Вопросы	162

1.7. Электронные состояния в наноструктурах	164
1.7.1. Размерное квантование	168
1.7.1.1. Одномерное движение	168
1.7.1.2. Двух- и трехмерный потенциальный ящик (квантовые нити и точки)	172
1.7.2. Энергетические зоны в наноструктурах. Плотность состояний	173
Литература	177

1.1. ТЕРМИНЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

АВТОЛОКАЛИЗАЦИЯ КВАЗИЧАСТИЦ В ТВЁРДЫХ ТЕЛАХ – возникновение сильной деформации кристаллической решетки вокруг квазичастицы (электрона проводимости, дырки, экситона), приводящее к ее локализации в потенциальной яме, созданной деформацией. Предсказана Л. Д. Ландау в 1933. Автолокализация наступает, если связь квазичастицы с решеткой является достаточно сильной. Вследствие трансляционной инвариантности автолокализованная квазичастица сохраняет возможность перемещаться по кристаллу, но ее эффективная масса значительно возрастает, а коэффициент диффузии обычно уменьшается.

Существование свободных и автолокализованных экситонов обнаружено в ряде веществ (ЩГК, кристаллы инертных газов, молекулярных кристаллах и др.) по одновременному присутствию в спектре люминесценции двух типов собственного свечения.

АТОМНЫЙ ФАКТОР РАССЕЙНИЯ – величина, характеризующая способность атома рассеивать падающие на него рентгеновские лучи, электроны или нейтроны.

Рентгеновские лучи рассеиваются электронной оболочкой, причем вклады от рассеяния на каждом отдельном электроны аддитивны. Предельная величина атомного фактора рассеяния рентгеновских лучей f_G , в пределе длинных волн, – количество электронов в атоме. Но поскольку размеры электронной оболочки – порядка длины волны излучения, используемого в рентгеноструктурном анализе, при рассеянии сказывается интерференция компонент, рассеянных в разных точках электронной оболочки. Отсюда – существенная зависимость f_G от длины волны и угла рассеяния, см. разд. 1.3.3.1.

БАЗИС ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКИ КРИСТАЛЛА – наполняющие ее атомы. Ячейкой с базисом обычно называют ячейку, содержащую два или больше атома.

БЛИЖНИЙ ПОРЯДОК – упорядоченность во взаимном расположении соседних атомов или молекул в веществе. Ближний порядок имеется и в кристаллах, и в аморфных телах, например, стеклах.

ВАЛЕНТНЫЕ И ОСТОВНЫЕ ЭЛЕКТРОНЫ – электроны соответственно наружных и внутренних орбиталей. Первые ответственны за образование химической связи и энергия их взаимодействия с окружающими атомами велика. Это и приводит к расщеплению валентных состояний в кристалле и образованию энергетических зон. Остовные электроны имеют большую энергию связи в атоме, радиальная функция распределения их плотности спадает на расстояниях, малых по сравнению с межатомными. Поэтому энергия их взаимодействия с соседями пренебрежимо мала и можно считать, что конденсация никак не влияет на форму их орбиталей и энергии.

ВЕКТОР ТРАНСЛЯЦИИ РЕШЕТКИ или просто **ВЕКТОР РЕШЕТКИ** – любой вектор, соединяющий два узла решетки. Из них три минимальных вектора трансляции, \mathbf{a}_i , являются **основными векторами решетки**.

См. разд. 1.2.1.3 и формулу (1.2.1).

ВОЛНОВАЯ ФУНКЦИЯ – комплексная функция, описывающая состояние квантовомеханической системы. Квадрат модуля волновой функции равен вероятности (или плотности вероятности) того, что физические величины, задающие состояние системы, принимают определенные значения. Исторически название "**волновая функция**" возникло в связи с тем, что уравнение, определяющее эту функцию в конфигурационном представлении (уравнение Шрёдингера), имеет вид волнового уравнения.

ВЫРОЖДЕННЫЙ ПОЛУПРОВОДНИК – полупроводник, в котором уровень Ферми оказывается в области разрешенных состояний, в валентной или в с-зоне. В этом случае концентрация носителей практически перестает зависеть от внешних воздействий, он "вырождается" в металл. Вырождение возникает обычно при введении большого количества примесных атомов или в приповерхностной области под действием электрического поля.

ВЫРОЖДЕННЫЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ – существование двух или более стационарных электронных состояний с одинаковыми значениями энергии.

ГЕТЕРОПЕРЕХОД – переходная область на контакте двух полупроводников с различными ширинами запрещенных зон.

ДАЛЬНИЙ ПОРЯДОК – упорядоченность во взаимном расположении произвольно удаленных друг от друга атомов. В аморфных веществах дальний порядок отсутствует, в кристаллах определяет наличие *трансляционной симметрии*.

ДИАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС – см. *циклотронный резонанс*.

ДОЛИНА – область близ минимума энергии в зоне проводимости. Минимум может быть расположен либо в центре зоны Бриллюэна, либо при $k_{\min} \neq 0$. Поскольку максимум энергии валентной зоны расположен в центре зоны Бриллюэна, то в первом случае полупроводник называют *прямозонным* (переход из валентной в зону проводимости происходит без изменения импульса). Второй случай, $k_{\min} \neq 0$, характерен тем, что таких минимумов в зоне Бриллюэна оказывается несколько. Как минимум, две, с противоположно направленными \mathbf{k} . В Si их 6, по два в направлениях главных осей кристалла. В Ge – 8, в направлениях 4-х пространственных диагоналей кубической ячейки. Поэтому такие полупроводники называют многодолинными. В них оптический переход на краю собственного поглощения требует изменения импульса, т.е. участия фонона.

ЗАМКНУТАЯ СИСТЕМА - изолированная система частиц, для которой невозможен обмен энергией с внешней средой.

ЗАПРЕЩЕННАЯ ЗОНА – область значений энергии, которыми не может обладать электрон в идеальном, бездефектном кристалле. В полупроводниках запрещенная зона разделяет валентную зону и зону проводимости. Шириной запрещенной зоны называется разность энергий между нижним уровнем (дном) зоны проводимости и верхним уровнем (потолком) валентной зоны.

ЗОНА БРИЛЛЮЭНА - ячейка Вигнера-Зейтца в обратном пространстве, пространстве квазиволновых векторов. Включает все разрешенные неэквивалентные величины волновых векторов. Для точек на поверхности зоны Бриллюэна выполняются условия дифракции, условия Вульфа-Брегга. См. разд. 1.3.

ИНДЕКСЫ ВЕЙСА и **ИНДЕКСЫ МИЛЛЕРА** – три целых числа, определяющие, в проекциях на оси, расположение в пространстве граней и атомных плоскостей кристалла (индексы Миллера), а также векторов кристалла (индексы Вейса) относительно кристаллографических осей. См. разд. 1.2.1.3.

КВАЗИЧАСТИЦА (элементарное возбуждение) – одно из основных понятий теории многих тел, в том числе – теории твердого тела.

Это особый долгоживущий многочастичный комплекс, который, в отличие от обычных частиц, составляющих систему, слабо взаимодействует со своим окружением (или это взаимодействие может быть сведено к эффективному полю). Поэтому **квазичастица** находится в определенном квантовом состоянии, со своей волновой функцией, энергией, импульсом (квазиимпульсом), спином и т.д. Он движется как целое подобно обычной частице, отсюда и термин "**квазичастица**". Она имеет состав, непрерывно обновляющийся при движении. Лишь в редких случаях этот состав м.б. фиксирован как у связанного состояния типа молекулы. Примеры квазичастиц в твердом те-

ле: *электрон, дырка, полярон, поляритон, экситон.*

КВАНТОВАЯ НИТЬ – см. *КВАНТОВАЯ ЯМА.*

КВАНТОВАЯ СВЕРХРЕШЕТКА – регулярная пространственная структура, построенная из квантовых ям, нитей или точек. Сверхрешетку, построенную из квантовых ям, называют *структурой с вертикальным переносом.*

КВАНТОВАЯ ТОЧКА – см. *КВАНТОВАЯ ЯМА.*

КВАНТОВАЯ ЯМА – наноструктура, малая область пространства, ограниченная потенциальными барьерами, в которой существенно размерное квантование. Размер для этого должен не превышать несколько нанометров.

Ограничить область наноразмерами можно в одном, двух или трех измерениях. Соответственно получим двумерную (2D), одномерную (1D) или нульмерную (0D) электронную систему, называемые соответственно квантовой ямой, квантовой нитью, квантовой точкой (искусственным атомом).

КОНТУР ФЕРМИ – контур в двумерном k -пространстве (в квантовой яме), контур постоянной энергии, равной энергии Ферми. См. *поверхность Ферми.*

КООРДИНАЦИОННАЯ СФЕРА – пространство, включающее все атомы, отстоящие от данного на определенные расстояния. Поскольку пространство дискретно, дискретны и длины *векторов решетки*. Поэтому их можно выписать в порядке возрастания. Атомы, находящиеся на одинаковом расстоянии от данного, составляют координационную сферу. Соответственно, первую, вторую и т.д.

КООРДИНАЦИОННОЕ ЧИСЛО - число ближайших к данному атому соседей в атомной структуре кристалла или центров молекул, ближайших данной молекуле, в молекулярных кристаллах. Иными словами, это – число атомов (молекул) в первой *координационной сфере.*

Если центры этих ближайших соседей соединить друг с другом прямыми линиями, то получится многогранник (в частном случае плоская фигура), называемый координационным.

Координационное число может быть в пределах от 2-х (в полимерной цепочке) до 12-ти (в ГЦК-решетке). В кристаллах алмаза, Ge, Si оно равно 4-м.

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКАЯ ПЛОСКОСТЬ – любая плоскость, построенная на паре **векторов решетки** кристалла, т.е. содержащая его узлы. Таких различных плоскостей можно провести практически произвольное количество, но принципиально важными оказываются плоскости, наиболее плотно заполненные узлами, плоскости, проведенные через пару **основных векторов** решетки. См. разд. 1.2.1.3.

ЛОКАЛЬНЫЕ СОСТОЯНИЯ – электронные состояния, локализованные в пространстве взаимодействием с дефектными центрами, структурными дефектами или химическими примесями. Локальные состояния характеризуют их зарядами, энергиями и сечениями захвата носителей.

МНОГОДОЛИННЫЙ ПОЛУПРОВОДНИК – см. *долина*.

НАНОСТРУКТУРА – любая атомная структура, имеющая хотя бы в одном измерении ограниченный потенциальными барьерами размер порядка нескольких нанометров или менее. При таких размерах становится существенным размерное квантование.

НЕВЫРОЖДЕННЫЙ ПОЛУПРОВОДНИК – полупроводник, в котором уровень Ферми лежит в запрещенной зоне, "достаточно" далеко от ближайших разрешенных зон. В этом случае "достаточно" означает, что в обеих зонах концентрация носителей "достаточно" мала и учет принципа Паули не существенен. Распределение носителей по состояниям описывается максвелловским распределением. Обычно считается, что для этого достаточно $\Delta E \approx (3 \div 5)kT$. При этом ошибка составляет $(5 \div 0,7) \%$.

НЕПРЯМЫЕ ПЕРЕХОДЫ – переходы (возбуждение) электронов из v - в c -зону, сопровождающиеся изменением импульса. См. *прямые переходы*.

НЕЙТРОНОГРАФИЯ – исследование структуры кристаллов и фононного спектра методом дифракции медленных нейтронов.

Поскольку масса нейтронов велика, длины волн порядка постоянных решетки имеют нейтроны с тепловыми энергиями, составляющими доли электронвольта. Нейтрон, отразившийся от решетки, получает от нее импульс, т.е. порождает или захватывает фонон. Фононы имеют энергии, сравнимые с энергией нейтрона, так что это изменение энергии нейтрона может быть измерено. Измеряя полученные импульс и энергию, можно построить дисперсионную кривую для фононов кристалла.

НОСИТЕЛЬ ЗАРЯДА – квазичастица, или одно из элементарных возбуждений кристалла, – электрон в свободной, c -зоне или дырка, вакансия в состояниях заполненной, v -зоны. Состояния c - и v -зон делокализованы в кристалле, но в нормальном, не возбужденном состоянии полупроводника (при нулевой температуре) перенос заряда не возможен. Состояния c -зоны не заполнены, не содержат электронов, а состояния v -зоны полностью заполнены и потому, в соответствие с принципом Паули, не могут изменить распределения по состояниям (по импульсам) под действием слабого внешнего поля. Проводимость в полупроводниках возникает лишь если в нем будут созданы возбужденные состояния, носители заряда – электроны c -зоны или дырки v -зоны.

ОБРАТНАЯ РЕШЕТКА – периодическая решётка в обратном пространстве, пространстве квазиволновых векторов. Элементарные векторы трансляции которой b_j связаны с основными векторами трансляции a_i исходной решётки Браве (прямой решётки) условиями:

$$a_i b_j = \begin{cases} 2\pi & \text{при } i = j \\ 0 & \text{при } i \neq j \end{cases} \quad \text{См. раздел 1.2.2.}$$

ОБРАТНАЯ ЭФФЕКТИВНАЯ МАССА – см. *тензор обратной эффективной массы*.

ОГИБАЮЩАЯ ВОЛНОВАЯ ФУНКЦИЯ – волновая функция, полученная как решение уравнения Шредингера для случая воздействия медленно меняющегося потенциала $U(r)$ на частицу с эффективной массой, равной массе свободного электрона (дырки) близ экстремума зоны. В *приближении эффективной массы* волновая функция состояний при наличии возмущающего потенциала $U(r)$ ищется в виде произведения $\Psi_k(r, t) = \chi(r)\psi_k(r, t)$, где $\psi_k(r, t)$ – блоховская волновая функция, $\chi(r)$ – ее огибающая.

ПЛАЗМЕННАЯ ЧАСТОТА – собственная частота продольных колебаний электронной плазмы в кристаллах, см. разд. 1.6.4.6.

ПЛАЗМОН – квант плазменных колебаний, продольная волна коллективных колебаний электронной плазмы кристалла.

ПОВЕРХНОСТЬ ФЕРМИ – поверхность в k -пространстве 3D-кристалла, включающая состояния с одинаковой энергией электронов, равной энергии Ферми. В изотропном кристалле это – сфера, в анизотропном – эллипсоид. Во многих веществах поверхность постоянной энергии v -зоны представляет собой гофрированную сферическую поверхность.

ПОДЗОНА – в энергетической структуре квантовых ям и нитей – область разрешенных состояний выше каждого уровня размерного квантования, возникающих при свободном движении в пространственно не ограниченных направлениях.

ПОЛЯРОН – квазичастица, или одно из элементарных возбуждений кристалла, электрон-фононный комплекс. Образование поляронов возникает в веществах с малой подвижностью электронов

и "мягкой", легко деформируемой решеткой. В этих случаях решетка деформируется в поле заряда, уменьшая энергию электрона. Перемещение электрона в пространстве оказывается необходимо связанным с перемещением всего облака деформации. Эффективная масса носителей при этом может достигать более $1000m_0$.

ПОЛЯРИТОН - квазичастица, или одно из элементарных возбуждений кристалла, фотон-фононный комплекс. Возникает в полярных кристаллах как резонанс колебаний полярных фононов и электромагнитной волны. Скорость распространения поляритонной волны оказывается много меньше скорости света.

ПОСТОЯННЫЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ – см. *элементарные векторы трансляции*.

ПРИБЛИЖЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОЙ МАССЫ – способ расчета электронных состояний в кристалле при наличии возмущающего потенциала, медленно изменяющегося в пространстве. При этом задачу можно свести к анализу действия возмущающего потенциала на частицу с эффективной массой электрона, заданной периодическим потенциалом кристалла.

ПРИМИТИВНАЯ РЕШЕТКА – кристаллическая решетка с одним атомом в *элементарной ячейке*. См. рис. 1.2.1.

ПРЯМОЗОННЫЙ ПОЛУПРОВОДНИК – см. *долина*.

ПРЯМЫЕ ПЕРЕХОДЫ – переходы (возуждение) электронов из v - в c -зону, не сопровождающиеся изменением импульса. Обычно тип перехода (прямой-непрямой) важен при рассмотрении оптического поглощения в припороговой области. Если экстремумы обеих зон находятся в центре зоны Бриллюэна, то такой оптический переход называют прямым. В *многодолинном полупроводнике* оптические переходы на краю собственного поглощения не прямые, так что требуют участия фононов для выполнения закона сохранения импульса.

РЕНТГЕНОГРАФИЯ – исследование структуры кристаллов и поликристаллов методом дифракции рентгеновских лучей.

Кванты излучения с длиной волны порядка постоянной решетки имеют энергию в несколько килоэлектронвольт и проникают глубоко в кристалл. Поэтому дифракционная картина формируется объемом кристалла и ее легко расшифровать, поскольку можно с хорошей точностью считать, что модуль волнового вектора при отражении не изменяется.

РЕКОМБИНАЦИЯ НОСИТЕЛЕЙ – процесс исчезновения пары носителей, электрона и дырки. Рассматривают два основных типа рекомбинационных процессов: *прямая межзонная рекомбинация* с передачей выделяющейся энергии фотону (*излучательная рекомбинация*) или третьему носителю (*ударная рекомбинация*) и *рекомбинация через локальные центры*, включающая, по крайней мере, два последовательных акта захвата, сначала одного носителя, затем второго.

СЕЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ σ (например, частицы с точечными дефектами в кристалле или с атомами, молекулами) – величина, характеризующая вероятность взаимодействия, вероятность перехода системы двух сталкивающихся частиц в определенное конечное состояние. Величиной сечения удобно описывать вероятность поглощения, рассеяния, захвата частиц и т.д.

Измеряется в единицах площади, обычно – в см^2 . Иногда используют специальную единицу измерения сечения взаимодействия – Барн, $1 \text{ Б} = 10^{-24} \text{ см}^2$. В оптике чаще можно встретить *килобарн* или *мегабарн*: $1 \text{ кБ} = 10^{-21} \text{ см}^2$, $1 \text{ МБ} = 10^{-18} \text{ см}^2$.

Если вероятность элементарного взаимодействия не зависит от концентрации частиц n (закон Бера), т.е. коэффициент затухания пропорционален концентрации, то величину K в законе затухания потока в пространстве $I(x) = I(0) \cdot \exp(-Kx)$, законе Бугера-Ламберта, удобнее записать как $K = \sigma n$. Здесь σ

– коэффициент, имеющий размерность площади и численно характеризующий вероятность взаимодействия с единичным центром.

СИНГОНΙΑ КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ - подразделение кристаллов по симметрии формы их элементарной ячейки (элементарного параллелепипеда повторяемости), или, что то же самое, по точечной симметрии узлов кристаллической решётки. Сингония характеризуется определёнными соотношениями между длинами элементарных векторов a_i и углами между ними. Всего существует 7 сингоний, см табл. 1.2.1, стр. 32.

СЛАБАЯ ЛОКАЛИЗАЦИЯ – квантовая поправка к металлической проводимости, обусловленная волновыми свойствами электрона при большой концентрации упругих рассеивателей, которые делают его движение диффузионным. При упругом рассеянии сохраняется фаза волны. В результате интерференции первичной и рассеянной волн вероятность электрону оказаться в исходной точке $r=0$ вдвое превышает вероятность оказаться там при диффузном движении, с потерей фазы. Она проявляется в росте сопротивления с понижением температуры. Законы зависимости $\Delta\sigma(T)$ различны в системах разной размерности.

СТАЦИОНАРНОЕ СОСТОЯНИЕ (в квантовой механике) – состояние физической системы, в котором её энергия и средние значения всех характеризующих её физических величин, определены и остаются неизменными.

СТРУКТУРА С ВЕРТИКАЛЬНЫМ ПЕРЕНОСОМ, СВЕРХРЕШЕТКА – структура, состоящая из множества квантовых ям, разделённых барьерами малой толщины, при которой возможно туннелирование электронов между ямами.

СТРУКТУРНЫЙ ФАКТОР РАССЕЙНИЯ, СТРУКТУРНЫЙ ФАКТОР БАЗИСА – закон чередования интенсивностей дифракционных максимумов в кристаллах сложной структуры. При суммиро-

вании компонент, рассеянных различными атомами элементарной ячейки, могут возникнуть "правила отбора", исключаящие некоторые рефлексы или существенно уменьшающие их интенсивность. См. разд. 1.3.3.2.

ТЕНЗОР ОБРАТНОЙ ЭФФЕКТИВНОЙ МАССЫ – вторая производная

от энергии по импульсу, $\frac{1}{m_{ij}} = \frac{\partial^2 E}{\partial p_i \partial p_j} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j}$, в общем

случае является тензором. Если он приводится к диагональному виду, то получившиеся величины $\frac{1}{m_x}$, $\frac{1}{m_y}$, $\frac{1}{m_z}$ – коэффициенты

пропорциональности между ускорением и силой при движении в указанном направлении, аналог классической об-

ратной массы $\frac{1}{m} = \frac{a}{F}$.

ТЕТРАЭДРИЧЕСКИЙ УГОЛ – угол между 4-мя эквивалентными направлениями. Например, между связями С-Н в молекуле метана CH_4 или между связями С-С в алмазе. Равен $109,47^\circ$.

ТРАНСЛЯЦИОННАЯ СИММЕТРИЯ – основное свойство симметрии кристалла, симметрия по отношению к смещению.

УПРУГОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ – взаимодействие без потери энергии.

ФОНОН – квант колебаний решетки, один из видов *элементарных возбуждений*, см. разд. 1.4.

ХОЛЛОВСКИЙ ФАКТОР – отношение холловской и обычной подвижности, зависящих соответственно от среднего по энергии квадрата времени рассеяния и среднего времени рассеяния импульса в первой степени. Холловский фактор зависит, таким образом, от механизма рассеяния.

ЦИКЛОТРОННАЯ ЧАСТОТА – частота вращения свободного электрона в магнитном поле под действием силы Лоренца. Она зависит от напряженности магнитного поля и эффективной мас-

сы электрона, проявляющейся в циклотронном взаимодействии, называемой *циклотронной эффективной массой*.

ЦИКЛОТРОННЫЙ РЕЗОНАНС – резонансное поглощение высоко-частотной энергии на частоте ларморовской прецессии, циклотронной частоты.

ЭКСИТОН – квазичастица, или элементарное возбуждение, представляющее собой электронное возбуждение в диэлектрике или полупроводнике, мигрирующее по кристаллу и не связанное с переносом электрического заряда и массы. В молекулярных кристаллах экситон представляет собой элементарное возбуждение электронной системы отдельной молекулы, распространяющееся по кристаллу в виде волны за счет резонансных взаимодействий (экситон Френкеля). В атомных полупроводниках экситон представляет собой водородоподобное связанное состояние электрона проводимости и дырки (экситон Ванье-Мотта).

В более широком смысле экситон – любое нейтральное возбуждение в кристалле. В том числе и с участием дырок в остовных оболочках атомов.

ЭКСТРЕМАЛЬНЫЕ ОРБИТЫ – орбиты электронов на поверхности Ферми, перпендикулярные магнитному полю и имеющие экстремальные площади сечения S . Если магнитное поле направлено по оси z , то условие экстремальности выглядит как

$$dS/dk_z = 0.$$

ЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ В КРИСТАЛЛАХ – набор параметров, характеризующих состояние электронов (импульс, энергия, эффективная масса) в *одноэлектронном приближении*.

Каждое состояние квантовомеханической системы описывается своей волновой функцией и характеризуется полной энергией. Для такой большой системы как кристалл в волновую функцию должны входить параметры (координаты и им-

пульс) всех электронов, так что изменение параметров одного из них приводит к изменению полной волновой функции, в том числе – параметров остальных электронов. Но обычно это изменение оказывается небольшим, так что можно усреднить взаимодействие электронов с окружающими и пренебречь изменением этого взаимодействия при возбуждении кристалла.

В этом случае допустимо *одноэлектронное приближение*, в котором возможные *состояния электронов рассматриваются как стационарные, характеризуемые своими волновыми функциями*, не зависящими от степени возбуждения кристалла. А полная электронная энергия кристалла – сумма энергий всех занятых *электронных состояний*.

ЭЛЕКТРОНОГРАФИЯ – исследование структуры поверхности кристаллов методом дифракции электронов. Электроны, в отличие от рентгеновских лучей и нейтронов, эффективно взаимодействуют с кристаллом и не проникают на большую глубину. Можно считать, что наблюдаемая дифракционная картина формируется наружным монослоем атомов кристалла.

ЭЛЕМЕНТАРНАЯ ЯЧЕЙКА – воображаемый минимальный объем кристалла, параллельные переносы (трансляции) которого в трёх измерениях позволяют построить трёхмерную кристаллическую решетку.

Элементарная ячейка обычно выбирается в форме либо параллелограмма, либо ячейки Вигнера-Зейтца, см. разд. 1.2.1.2.

Элементарная ячейка содержит атом или группу атомов, образующих кристалл. Реальное наполнение ячейки является ее базисом.

ЭЛЕМЕНТАРНОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ, см. *квазичастица*.

ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ ВЕКТОРЫ ТРАНСЛЯЦИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ – три некопланарных наименьших по величине вектора трансляций, приводящих к совпадению решетки с преж-

ней, не транслированной. *Шаги периодичности решетки*. См. разд. 1.2.1.3.

ЭПИТАКСИАЛЬНЫЕ СЛОИ, ЭПИТАКСИАЛЬНЫЕ СТРУКТУРЫ – кристаллические слои веществ, имеющих существенно различные электронные свойства (гетероструктуры), но одинаковые кристаллографические решетки с близкими размерами ячеек. При наращивании из газовой фазы (или осаждении из жидкой) таких слоев на монокристаллическую подложку слой повторяет строение и ориентацию подложки. Вся структура в целом (иногда делают много чередующихся слоев) кристаллографически представляет собой монокристалл.

ЭФФЕКТИВНАЯ МАССА – в одноэлектронном приближении это, как и классическая "масса", коэффициент пропорциональности между силой и ускорением носителя. Но в кристалле из-за многочастичных взаимодействий она зависит не только от энергии и направления движения, но и от типа наблюдаемого эффекта.

Само понятие эффективной массы возникло из стремления описать, по возможности, свойства квантовой системы, – электронного ансамбля, в терминах, разработанных в классической физике. Оно применимо в тех случаях, когда закон дисперсии можно считать параболическим. Тогда "масса" описывает крутизну кривой дисперсии, а с ней и инерционность электрона, и плотность состояний. Но при различных внешних воздействиях различаются и взаимодействия отдельного электрона с окружением, и законы усреднения по координатам и по ансамблю. В результате приходится вводить отдельные понятия: термическая эффективная масса, эффективная масса плотности состояний, циклотронная эффективная масса...

Электронная и оптическая эффективные массы совпадают. В большинстве технически важных полупроводников она составляет доли, порядка 0,1 от m_0 , массы свободного электрона

или меньше. Но может достигать $1000m_0$, и больше из-за взаимодействия носителя с деформациями решетки (поляронные эффекты, см. *полярон*).

См. также *тензор обратной эффективной массы*.

ЭФФЕКТИВНАЯ ПЛОТНОСТЬ СОСТОЯНИЙ – расчетная плотность состояний, имеющих энергию края зоны (электронной или дырочной), при которой их заселенность равнялась бы заселенности соответствующей зоны. Это – отношение интеграла по всей ширине зоны от произведения плотности состояний и вероятности их заполнения, к вероятности заполнения состояния, находящегося на уровне края зоны.

ЯЧЕЙКА ВИГНЕРА-ЗЕЙТЦА – *элементарная ячейка* прямой или обратной решетки, ограниченная плоскостями, перпендикулярными к центрам отрезков, соединяющих данный узел решетки с соседними, см. рис. 1.2.3, 1.2.4, стр. 25, 26.

Ячейка Вигнера-Зейтца в обратной решетке – зона Бриллюэна.

1.2. СТРУКТУРА КРИСТАЛЛОВ

1.2.1. Кристаллическая решетка

Твердые тела могут состоять из частиц (атомов или молекул), "плохо" или "хорошо" упорядоченных в пространстве. Первые называются аморфными, вторые – кристаллическими. Ни в тех, ни в других атомы или молекулы не могут быть расположены относительно соседей уж совсем произвольным образом. Химическая связь между ними часто накладывает довольно жесткие ограничения на этот произвол. Например, в плавленом (аморфном) кварце (SiO_2) у большинства ионов Si ближайшие 4 иона кислорода расположены *почти* так же, как и в кристаллическом. Но неточности в расположении и наличие исключений, возможно – редких, приводит к тому, что взаимное расположение тетраэдров SiO_4 , отстоящих друг от друга на несколько межатомных расстояний, оказывается произвольным и по ориентации в пространстве, и по расстоянию между ионами Si. В кристалле же они все ориентированы одинаково, так что положения всех атомов строго определены и вычисляемы. Поэтому говорят, что аморфные вещества – те, у которых нет **ДАЛЬНОГО ПОРЯДКА**¹. **БЛИЖНИЙ ПОРЯДОК** при этом может быть.

В кристаллах есть и ближний, и дальний порядок. Это существенно упрощает рассмотрение всевозможных взаимодействий, да и сами *взаимодействия регулярны* (например, электронов с ионами), т.е. их характер воспроизводится от точки к точке в пространстве, что приводит к специфическим свойствам кристаллов. В частности, в них облегчен перенос заряда и потому электронные устройства делаются обычно на кристаллах.

Свойства кристаллов столь же существенно зависят от закона расположения атомов в пространстве, сколь и от атомного со-

¹ Прописными буквами будут выделены вводимые новые термины.

става. Классический пример – алмаз и графит. Оба состоят только из атомов углерода, но на этом, пожалуй, их сходство и кончается¹. Все остальные свойства существенно различны. Поэтому необходимо рассмотреть возможные законы упорядочивания атомов в пространстве. Сначала – на примере "пустой" решетки и уж потом наполним ее атомами.

1.2.1.1. Примитивная элементарная ячейка

Мысленно построим в пространстве *бесконечную решетку точек*, расположенных строго периодически, с шагами по осям \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3 . В дальнейшем такие решетки будем называть **ПРИМИТИВНЫМИ РЕШЕТКАМИ**, точки, составляющие решетку, – **УЗЛАМИ РЕШЕТКИ**, пространство между ними – **МЕЖДУУЗЛИЯМИ**, векторы \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3 – **ВЕКТОРАМИ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ТРАНСЛЯЦИЙ**, а их модули – **ПОСТОЯННЫМИ РЕШЕТКИ** (трансляционными постоянными).

Размеры векторов \mathbf{a}_i и их ориентация могут быть выбраны произвольно, лишь бы векторы не оказались компланарны. Для полноты описания нужно задать и углы между ними. Обычно углы обозначают α , β , γ , причем считают, что α расположен напротив вектора \mathbf{a}_1 , β – напротив \mathbf{a}_2 , γ – напротив \mathbf{a}_3 .

На рис. 1.2.1 изображена такая "пустая" решетка. Для простоты изображения все углы выбраны равными 90° . Здесь же выделен эле-

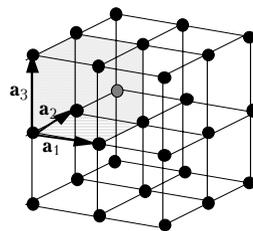


Рис. 1.2.1. Элементарные векторы трансляции и элементарная ячейка кристалла.

¹ Изменение структуры кристалла (фазовый переход) в той или иной мере связан с изменениями в характере химической связи. Приводимый пример с алмазом и графитом – яркое тому подтверждение.

мент пространства, приходящийся на один узел и называемый **ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКОЙ** кристалла. Он может быть построен как параллелепипед на векторах \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3 .

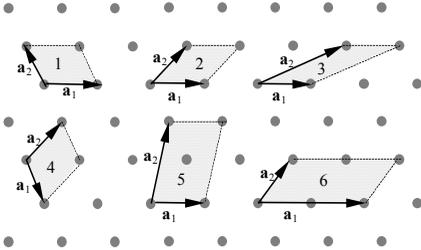


Рис. 1.2.2. Двумерная кристаллическая решетка.

Обычно все-таки приходится не строить решетку на заданных векторах \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3 , а решать обратную задачу — для заданной решетки найти элементарные векторы и построить элементарную ячейку. Легко видеть, что выбор их неоднозначен. Это иллюстрирует, на примере двумерного кристалла, рис. 1.2.2, где представлены четыре возможных "правильных" способа задания векторов и ячеек, а также два "совсем неправильных". Принципиальной разницы между способами 1-4 выбора векторов элементарных трансляций и элементарных ячеек нет. Способы 5 и 6 неверны, так как эти ячейки содержат по два узла, т.е. они не являются элементарными.

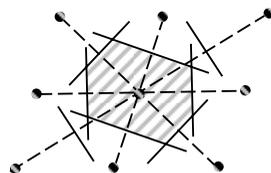
Площади четырех первых ячеек одинаковы и равны площади, приходящейся на один узел. Форма их такова, что, смещая ячейки последовательно на выбранные векторы элементарных трансляций \mathbf{a}_1 и \mathbf{a}_2 , можно заполнить *всю плоскость* без пробелов. Поэтому любая из них может быть выбрана как элементарная. Однако предпочтительнее оказывается первая, у которой длины векторов \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 минимальны, т.е. соответствующие оси наиболее плотно заполнены узлами и в реальном кристалле именно в этих направлениях наиболее сильны межатомные взаимодействия.

В трехмерном пространстве последовательная трансляция элементарных ячеек на векторы элементарных трансляций позволит заполнить без пробелов все пространство, занимаемое решеткой.

1.2.1.2. Ячейка Вигнера–Зейтца

Можно задать более однозначный способ построения *элементарной ячейки*. Ведь главных требований к ее построению всего два – чтобы объем был равен объему, приходящемуся на один узел решетки и чтобы, будучи составлены вместе, эти ячейки заняли все пространство. У структуры на рис. 1.2.3 штриховые линии указывают направления к ближайшим узлам и расстояния до них. Строить на них элементарную ячейку удобно, если мы описываем пространственную структуру кристалла. Если же нас интересуют особенности химической связи или потенциальный рельеф, удобнее рассматривать объем пространства, ближайший к узлу, т.е. ограничить элементарную ячейку плоскостями, проведенными перпендикулярно прямым, соединяющим ближайшие узлы, на середине расстояния между ними. Получим некую фигуру, называемую *ячейкой Вигнера–Зейтца*. Она полностью отражает симметрию пространства близ узла решетки.

Рис. 1.2.3 Ячейка Вигнера–Зейтца в двумерном кристалле – площадь, ограниченная перпендикулярами, проведенными к центрам отрезков, соединяющих ближайшие узлы.



Для примера трехмерной *ячейки Вигнера–Зейтца* на рис. 1.2.4 изображена элементарная ячейка одной из распространенных кристаллических структур, называемой *объемоцентрированной кубической* (ОЦК). Эту структуру можно представить себе

как пару кубических подрешеток с ребрами длиной c , вставленных одна в другую так, что узлы одной находятся в центрах ячеек другой подрешетки.

Она может быть изображена разными способами. Если выбрать элементарную ячейку в форме куба, то в ней должны находиться два узла, такая ячейка не примитивна. Но можно выбрать элементарную ячейку и так, чтобы она содержала один узел. Следуя правилам построения примитивных элементарных ячеек с узлами в вершинах параллелепипеда, мы получим в лучшем случае ромбоэдр.

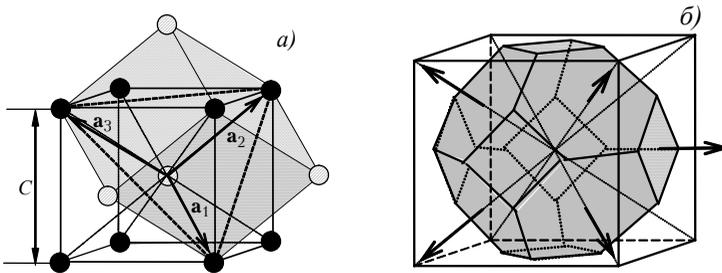


Рис. 1.2.4. Примитивные элементарные ячейки объемноцентрированного кубического (ОЦК) кристалла. Светлыми кружками изображены узлы в центрах изображенной и трех соседних ячеек.

a – параллелепипед (ромбоэдр), на векторах

$$|\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| = |\mathbf{a}_3| = c\sqrt{3}/2, \text{ с углами}$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 109,47^\circ,$$

b – ячейка Вигнера-Зейтца.

Это станет видно, если построение начать с изображения объемноцентрированного куба. Из центрального узла проведем три вектора к вершинам, находящимся на одинаковых расстояниях друг от друга, разделенным диагоналями граней куба. Построенный на них параллелепипед является ромбоэдром. Его ребра,

векторы элементарных трансляций полученной решетки, все равны $a_i = c\sqrt{3}/2$, а углы между ними $\alpha = \beta = \gamma = 109,47^\circ$ ¹.

При таких углах кристалл в целом упаковывается в структуру, имеющую более высокую симметрию², чем примитивный ромбоэдр. В частности, кристалл имеет три оси 4-го порядка, которых нет у ромбоэдра, но есть у ячейки Вигнера-Зейтца. Это видно на рис. 1.2.4а, сравните объемцентрированный куб и ромбоэдр.

Ячейка Вигнера-Зейтца, рис. 1.2.4б, содержит, как и ромбоэдр, один узел. Но она ограничена плоскостями, перпендикулярными к центрам отрезков, соединяющих центральный узел изображенной ОЦК-ячейки с его ближайшими соседями. Таких соседей 8 в первой *координационной сфере* (в вершинах изображенного куба) и 6 во второй (в центрах соседних кубов). Получившаяся фигура, поверхность которой состоит из 6-ти квадратов и 8-ми правильных шестиугольников (все ребра равны $c/2\sqrt{2}$), имеет все элементы симметрии решетки. Оси симметрии 3-го и 4-го порядков, проходящие через центры шестиугольников и квадратов соответственно, показаны стрелками.

¹ Такой угол называется *тетраэдрическим*. Он встречается во всех структурах с четырьмя идентичными валентными связями. Типичный пример – CH_4 .

² Операциями симметрии называются любые преобразования координат, приводящие к совпадению преобразованной структуры с исходной. Это – повороты, зеркальное отражение (изменение знака одной из координат), инверсия (изменение знака всех координат) и так далее. Трансляционной симметрией обладают только кристаллы и их одно- и двумерные аналоги, полимеры, поверхностные структуры. Понятия "высокая" или "низкая" симметрия качественны. Более высокой обычно считают симметрию с большим числом элементов симметрии и наличием осей более высокого порядка.

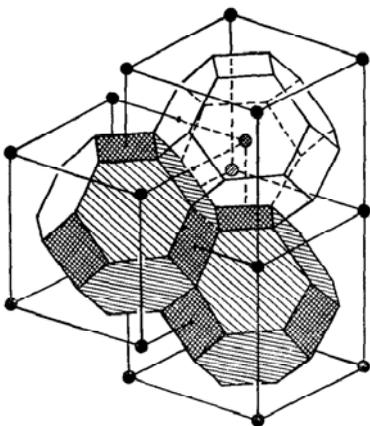


Рис. 1.2.5. Ячейка Вигнера-Зейтца ОЦК-структуры.

Объем ячейки равен $c^3/2$. Расстояния между параллельными шестиугольными гранями равны половине пространственной диагонали исходного куба, т.е. равны $|\mathbf{a}_i|$, так что смещениями этой ячейки на те же элементарные векторы трансляции мы заполним все пространство, что показано на рис. 1.2.5.

Итак, **ПРИМИТИВНАЯ ЭЛЕМЕНТАРНАЯ ЯЧЕЙКА КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ** – элементарная ячейка,

содержащая один атом. Из соображений удобства она выбирается либо в форме параллелепипеда, либо в форме ячейки Вигнера-Зейтца.

Так или иначе, но, построив одну элементарную ячейку, мы в любом случае получаем представление обо всем кристалле. Просто надо бесконечное число раз приставить к нарисованной ячейке другие, точно такие же.

1.2.1.3. Векторы и плоскости решетки. Индексы Вейса и Миллера.

Из **ВЕКТОРОВ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ТРАНСЛЯЦИЙ** можно составить произвольный вектор:

$$\mathbf{T} = n \cdot \mathbf{a}_1 + m \cdot \mathbf{a}_2 + l \cdot \mathbf{a}_3, \quad (1.2.1)$$

где n, m, l – целые числа. Такие (и только такие) векторы мы будем называть **ВЕКТОРАМИ ТРАНСЛЯЦИИ РЕШЕТКИ** или просто **ВЕКТОРАМИ РЕШЕТКИ**.

Очевидно, что, сместив любой узел на вектор решетки (1.2.1), мы попадем в такой же узел. Кроме того, подобрав соответствующий вектор из набора (1.2.1), мы можем сместиться из *любого* узла в *любой* другой. Эта периодическая воспроизводимость структуры при смещении в пространстве, т.е. **ТРАНСЛЯЦИОННАЯ СИММЕТРИЯ**, – *основное свойство симметрии кристалла*.

Наконец, третий существенный момент: смещение всей решетки как целого на любой вектор (1.2.1) ничего не изменит. Решетка бесконечна, все узлы идентичны и все они в смещенной решетке точно совпадут с узлами исходной. Важно бывает лишь обозначить направление смещения, если мы рассматриваем ориентацию кристалла или направление движения частицы в нем. Поэтому не имеет смысла различать кратные векторы.

Отсюда – естественный способ задания векторов решетки величинами коэффициентов в (1.2.1), причем минимальными из возможных, не кратными. Для указания вектора принято записывать только значения этих коэффициентов, помещая их в квадратные скобки. Например, [1,2,3] может обозначать вектор, равный сумме: $\mathbf{a}_1 + 2 \cdot \mathbf{a}_2 + 3 \cdot \mathbf{a}_3$. В общем случае вектор $[n,m,l]$ равен $\mathbf{T}_{nml} = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 + l\mathbf{a}_3$. Индексы n,m,l называются **ИНДЕКСЫ ВЕЙСА**. Они помещаются в прямые скобки и относятся именно к вектору решетки. Запятые между индексами не ставятся, так что используемые индексы Вейса имеют вид: $[nml]$.

Заметим, что чем меньше величины индексов, тем короче соответствующие векторы, т.е. тем плотнее заданное направление заполнено узлами. Такие направления "хорошо определены". Минимальные индексы – [100], [010] и [001]. Они означают направления \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 и \mathbf{a}_3 соответственно, т.е. направления к *ближайшим соседям*. А в направлении [523] вектор равен $\mathbf{d} = 5 \cdot \mathbf{a}_1 + 2 \cdot \mathbf{a}_2 + 3 \cdot \mathbf{a}_3$ и расстояние между ближайшими узлами (в кубической решетке) в 6,2 раза больше, чем между ближайшими

соседями. Поэтому *основными осями* (или просто *осями кристалла*) называют именно оси с минимальными индексами.

Вследствие наличия трансляционной симметрии в кристалле имеется бесконечное множество одинаковых векторов или параллельных осей. Поэтому в двух непараллельных направлениях всегда можно выбрать пары пересекающихся осей. Построенные на них плоскости (также бесконечное множество, причем все параллельны либо совпадают) будем называть **КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИМИ ПЛОСКОСТЯМИ**.

*Плоскости, построенные на парах основных кристаллографических осей (векторов \mathbf{a}_i), будем называть **ОСНОВНЫМИ ПЛОСКОСТЯМИ**. На рис. 1.2.1 они тонированы.*

Для обозначения плоскостей указывают **ИНДЕКСЫ МИЛЛЕРА**. Они выбираются следующим образом. Зададим начало координат на узле решетки и из семейства интересующих нас параллельных плоскостей выберем ближайшую к нему. Определим (в единицах постоянных решетки) координаты точек пересечения осей $[100]$, $[010]$ и $[001]$ этой плоскостью. Пусть это будут (не обязательно целочисленные) n_i . Затем возьмем обратные им величины: $1/n_1$, $1/n_2$ и $1/n_3$ и домножим их на произвольное число g , так, чтобы получить целые числа. Естественно, минимальные из возможных. Набор целочисленных значений $(g/n_1, g/n_2, g/n_3)$ и есть **ИНДЕКСЫ МИЛЛЕРА**. Они пишутся в круглых скобках и обозначают именно плоскости решетки.

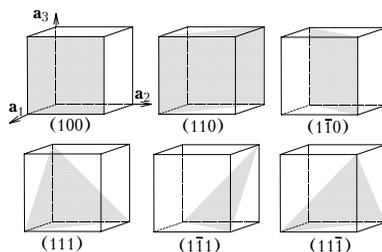
Такое определение способа обозначения плоскостей кажется поначалу слишком сложным и непонятным, но его логику и красоту Вы поймете, когда прочтете про **ОБРАТНУЮ РЕШЕТКУ**.

Если плоскость параллельна какой-либо оси (т.е. "пересекает ее на бесконечности"), то соответствующий индекс равен нулю.

В тех случаях, когда плоскость пересекает отрицательную полуось, знак "-" ставят над соответствующим индексом, см. рис. 1.2.6.

Плоскости (100), (010) и (001) – основные плоскости кристалла, это плоскости $\mathbf{a}_2\mathbf{a}_3$, $\mathbf{a}_1\mathbf{a}_3$ и $\mathbf{a}_1\mathbf{a}_2$. Они наиболее густо заполнены узлами. Соответственно, расстояния между двумя ближайшими параллельными плоскостями в этих наборах – максимальные из возможных в данном кристалле.

Рис. 1.2.6. *Некоторые из основных плоскостей кубического кристалла и их индексы Миллера.*



Действительно, если в кристалле объемом V имеется N атомов, то на каждый атом приходится объем $v = V/N = dS$, где S – площадь, приходящаяся на один атом в выбранной плоскости, а d – расстояние до ближайшей идентичной плоскости. Отсюда легко видеть, что чем меньше величины индексов Миллера, тем плотнее плоскость занята атомами и тем больше расстояния между плоскостями. Для кубического кристалла Вы легко проверите это элементарным расчетом, а для произвольного кристалла – лучше сначала прочесть про **ОБРАТНУЮ РЕШЕТКУ**.

1.2.1.4. Сингонии, решетки Браве, кристаллографические классы

Всевозможные операции преобразования координат пространственной структуры, которые приводят к ее совпадению с исходной, называются **операциями симметрии**. Не вдаваясь в подробный анализ возможных типов симметрии кристаллов (с ними можно ознакомиться по специальным монографиям или по учебникам [1], [2], [3]) и связанных с ними особенностей колебательных спектров и электронных состояний, отметим главное, – что по симметрии все кристаллические структуры можно разде-

лить на *конечное* количество типов. Тем более что *условие периодичности (наличие трансляционной симметрии) накладывает довольно жесткие ограничения на возможные типы симметрии*. Например, легко показать, что ни в какой из плоскостей кристалла атомы не могут быть расположены в вершинах равносторонних пяти-, семиугольников и т.д., так что осей вращения пятого, седьмого и более высоких порядков в кристалле быть не может. Могут быть только 2-го, 3-го, 4-го и 6-го. Анализ возможных типов симметрии в расположении узлов и атомов кристалла позволяет выделить во всем многообразии возможных форм 7 возможных (совместимых с требованиями трансляционной симметрии) точечных групп, 7 *СИНГОНИЙ* (кристаллографических систем), перечисленных в таблице 1.2.1.

Далее, можно выделить *14 РЕШЕТОК БРАВЕ, 32 КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИХ КЛАССА и 230 КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИХ ГРУПП* (группы Федорова). Поясим, что это такое.

При некоторых соотношениях между длинами *ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ВЕКТОРОВ ТРАНСЛЯЦИИ* и углов между ними в *ПРИМИТИВНОЙ РЕШЕТКЕ* могут возникать дополнительные элементы симметрии, в первую очередь – оси вращения, плоскости отражения и их комбинации. Например, в *ТРИКЛИННОЙ* системе, в которой все векторы имеют разную длину и все углы различны, кроме трансляционной симметрии имеется только одна операция симметрии, – инверсия, изменение знака всех трех координат. В *КУБИЧЕСКОЙ* – три оси вращения 4-го порядка, четыре оси 3-го порядка, плоскости отражения...

Всего в примитивных решетках могут быть выделены 7 различных *КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИХ СИСТЕМ*, различающихся набором операций симметрии. Они называются *СИНГОНИЯМИ*. Самой низкой симметрией обладают кристаллы *ТРИКЛИННОЙ СИНГОНИИ*, наиболее высокой – *ГЕКСАГОНАЛЬНЫЕ* и *КУБИЧЕСКИЕ*.

Таблица 1.2.1. Кристаллографические сингонии.

Кристаллографическая система (сингония)	Точечная группа симметрии	Число ячеек в системе	Символ ячейки	Соотношения параметров элементарной ячейки
Триклинная (<i>tr</i>)	S_2	1	<i>P</i>	$a_1 \neq a_2 \neq a_3, \alpha \neq \beta \neq \gamma$
Моноклинная (<i>m</i>)	C_{2h}	2	<i>P, C</i>	$a_1 \neq a_2 \neq a_3, \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Ромбическая (<i>o</i>) (ортогональная)	D_{2h}	4	<i>P, C, I, F</i>	$a_1 \neq a_2 \neq a_3, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Тригональная (<i>rh</i>) (ромбоэдрическая)	D_{3h}	1	<i>R</i>	$a_1 = a_2 = a_3, \alpha = \beta = \gamma < 120^\circ, \neq 90^\circ$
Тетрагональная (<i>t</i>) (квадратная)	D_{4h}	2	<i>P, I</i>	$a_1 = a_2 \neq a_3, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Гексагональная (<i>h</i>)	D_{6h}	1	<i>P</i>	$a_1 = a_2 \neq a_3, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Кубическая (<i>c</i>)	O_h	3	<i>P, I, F</i>	$a_1 = a_2 = a_3, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

На втором этапе рассмотрения можно заметить, что при некоторых частных соотношениях между величинами векторов и углов в *примитивных решетках* могут быть выделены элементы пространства с более высокой симметрией, чем исходная элементарная ячейка, если объединить два или четыре узла. На рис. 1.2.4 приведен один из примеров – кристаллическая структура, составленная из примитивных ячеек с $|\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| = |\mathbf{a}_3|$, $\alpha = \beta = \gamma = 109,47^\circ$ (один из возможных **РОМБОЭДРОВ**), обладает всеми элементами симметрии куба и даже некоторыми дополнительными. Например, винтовая ось, проходящая через центры соседних параллельных ребер куба. Смещение вдоль этой оси на $c/2$ с одновременным поворотом на 90° совмещает кристалл с исходным. Возникает новый тип симметрии – *симметрия объема*

центрированного куба. В этом случае разумно отказаться от начальной идеи построения элементарных ячеек, включающих только один узел и изображать элементарную ячейку такой структуры как **ОБЪЕМОЦЕНТРИРОВАННЫЙ** (в отличие от примитивного) **КУБ**.

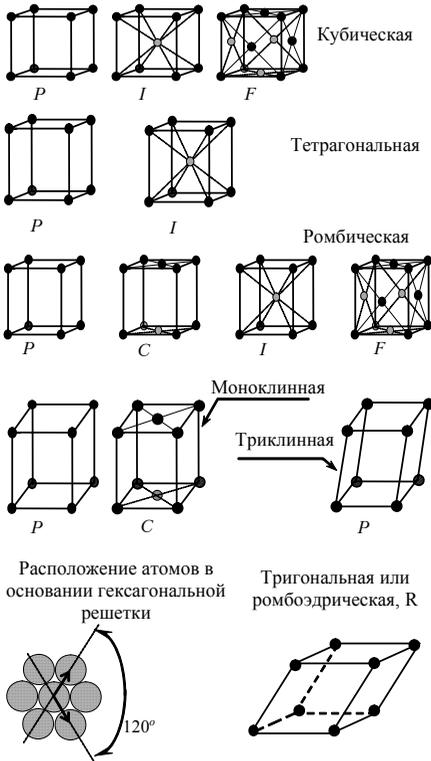


Рис. 1.2.7. Трехмерные решетки Браве.

Изображены 5 сингоний. Соотношения углов и сторон см. в таблице 1.2.1.

Гексагональная состоит из параллельных плотноупакованных слоев, расположенных друг над другом без смещения.

У каждой структуры написано название сингонии, к которой она относится и обозначение типа: примитивная (P), объемноцентрированная (I), гранецентрированная (F), с центрированными основаниями (C).

Если в ромбоэдре $\alpha = \beta = \gamma = 60^\circ$, то возникает симметрия **ГРАНЕЦЕНТРИРОВАННОГО КУБА**. Его элементарная ячейка содержит 4 узла. Всего возможны 7 различных частных случаев, в которых возникают элементы более высокой симметрии и которые по этой причине должны быть представлены особо. В 5-ти случа-

ях – ячейками, содержащими по 2 узла и в 2-х случаях – по 4 узла, см. таблицу 1.2.1 и рис. 1.2.7.

Всего получается 14 типов *примитивных ячеек*, приводящих к структурам различной симметрии, – 14 **РЕШЕТОК БРАВЕ**. Их изображают и обозначают как ячейки соответствующих сингоний, подразделяя на примитивные (*P*), объемоцентрированные (*I*), гранецентрированные (*F*), или с центрированными основаниями (*C*). В обозначениях выделена также ромбоэдрическая ячейка (*R*), хотя она также содержит один атом.

Далее, с учетом возможного реального наполнения решеток атомами (см. следующий раздел) можно детализировать структуры на наличие различных элементов симметрии. Отсюда получаются **КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ КЛАССЫ** (32 класса) и **ГРУППЫ ФЕДОРОВА**.

Подробнее со структурой кристаллов можно ознакомиться по уже упомянутым учебникам.

1.2.1.5. Базис. Ячейки с базисом

Теперь нужно наполнить наши "пустые" решетки реальным содержанием. В простейшем случае мы имеем дело с однокомпонентным атомным веществом. Все атомы одинаковы и каждая ячейка содержит один атом. Такие решетки не отличаются от изображенных выше. Просто теперь каждый узел является центром атома. Его реальные химические свойства и размер определяют тип решетки и размер ячейки. Полностью охарактеризовать такой кристалл можно, указав параметры ячейки и тип атома.

Если же кристалл содержит разные атомы, то это означает, что в каждый узел мы должны поместить не один атом, а тот комплект, который определен химическим составом вещества. Про каждый атом мы должны указать не только его "имя", но и координаты в ячейке. Все это вместе составляет **БАЗИС ЯЧЕЙКИ**.

За начало координат и за одну из вершин такой элементарной ячейки можно выбрать либо какой-то один из атомов базиса, либо просто произвольную точку между ними.

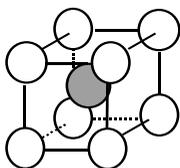


Рис. 1.2.8. Кристаллическая структура $CsCl$ – простая кубическая ячейка, базис которой состоит из атома Cs с координатами $0;0;0$ и атома Cl с координатами $1/2;1/2;1/2$. Элементарная ячейка содержит одну "молекулу" $CsCl$.

В ячейке $CsCl$ (рис. 1.2.8) два различных атома. Один из них мы поместим в вершину куба, второй окажется в центре. Получилась, в отличие от примитивной, **ЯЧЕЙКА С БАЗИСОМ**, в данном случае – обладающая симметрией объемноцентрированного куба (ОЦК).

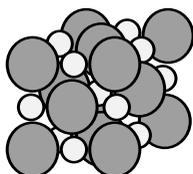


Рис. 1.2.9. Кристаллическая структура $NaCl$ – гранецентрированная кубическая (ГЦК) ячейка. Базис состоит из атома Cl с координатами $0;0;0$ и атома Na с координатами $1/2;0;0$. Элементарная ячейка содержит 8 атомов, 4 "молекулы" $NaCl$.

В базисе $NaCl$ (рис. 1.2.9) тоже два атома, но расположены они несколько иначе. Характер связей в обоих кристаллах одинаков, ионный. Силы притяжения – кулоновские. Различие структур определяется соотношениями ионных радиусов: Cl^- – 0.182; Cs^+ – 0.186; Na^+ – 0.092 нм. Энергетически выгодной оказывается наиболее плотная упаковка, она достигается в первом случае – при *восьми* ближайших соседях, во втором – при *шести*. Маленькие ионы Na^+ помещаются между почти плотно уложенными ионами Cl^- .

Число ближайших соседей называется **КООРДИНАЦИОННЫМ ЧИСЛОМ**.

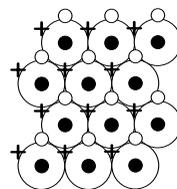
1.2.1.6. Полезные примеры элементарных ячеек

Плотнупакованные структуры – те, строение которых может быть наглядно продемонстрировано на примере плотно уложенной кучки равных шаров. Таких структур, как было сказано, две. Они различаются положением третьего слоя. Первый слой, см. рис. 1.2.7, 1.2.10, – плотно уложенные шары, с расстоянием между центрами – два радиуса (слой *A*, большие белые кружки).

Рис. 1.2.10. Плотнупакованные слои твердых шаров.

Слой, изображенный большими белыми кружками, назовем *A*, белыми маленькими – *B*, крестиками – *C*.

В каждом из них шары упакованы плотно и каждый слой плотно лежит на предыдущем. Так могут быть сложены ядра в пирамиде.



Второй слой положим, для определенности, как слой *B*. Он будет упакован так же, как слой *A*, и каждый шар ляжет в ямку между тремя шарами слоя *A*. Если третий слой окажется снова над *A* (черные кружки), получим гексагональную плотнупакованную (ГПУ) решетку, рис. 1.2.11, с чередованием слоев *ABA-BAB...* Если же он ляжет как слой *C* – гранецентрированную кубическую. При этом период чередования слоев равен трем: *ABCABCABC...* Плоскость плотной упаковки – (111), см. рис. 1.2.11.

Алмаз, германий, кремний имеют одинаковые решетки, которые называются "решетками алмаза", – две идентичные ГЦК-решетки (рис. 1.2.12), совмещенные так, что одна сдвинута относительно другой на четверть пространственной диагонали. Или иначе – это ГЦК-структура с базисом из двух атомов, в точках 000 и $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$, рис. 1.2.13.

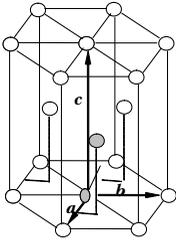


Рис. 1.2.11. Гексагональная плотноупакованная структура. Базис гексагональной решетки состоит из двух одинаковых атомов (тонированы).

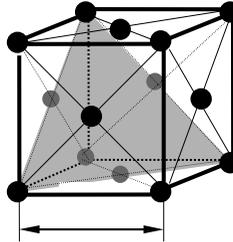
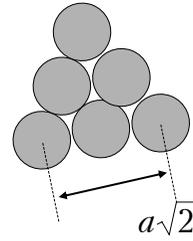


Рис. 1.2.12. Гранецентрированная кубическая структура. Базис кубической решетки состоит из четырех атомов (в какой-либо вершине и в центрах трех прилежащих к ней граней). Показаны элементарная ячейка и расположение атомов в плоскости (111).



Каждый атом имеет 4 тетраэдрически координированных ближайших соседа, углы между валентными связями равны $109,47^\circ$ (тетраэдрический угол).

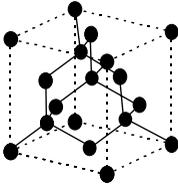


Рис. 1.2.13. Структура алмаза. Координационное число равно четырем, а в ГЦК-решетке – 12

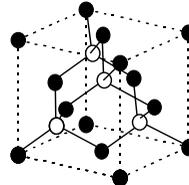


Рис. 1.2.14. Структура цинковой обманки (сульфид цинка) – базис гранецентрированной кубической решетки состоит из двух разных атомов, в данном случае – Zn и S.

Представим теперь структуру, которая по-прежнему составлена из двух ГЦК-решеток, как и алмаз, но эти две решетки состоят из разных атомов, рис. 1.2.14. Получили "структуру цинко-

вой обманки", ZnS. Подобную решетку имеют многие бинарные соединения. Но при наличии разных атомов в подрешетках (в отличие от алмаза, Ge, Si) возможно и несколько иное взаимное расположение атомов Zn и S в слоях, показанное на рис. 1.2.15.

1.2.1.7. Заключительные замечания

Из всего сказанного про пространственное строение кристалла надо выделить два основных момента:

1. Занятое кристаллом *пространство дискретно*.

2. *Пространство периодически*.

Главное, что хоть в кристалле потенциал в пространстве между атомами и не постоянен, но его ход воспроизводится от ячейки к ячейке.

Во-первых, отсюда вытекают все дифракционные эффекты взаимодействия кристаллов с волнами, – фотонами рентгеновской области длин волн, электронами, нейтронами и т.д.

Во-вторых, возникают специфические свойства волн возбуждения в кристаллах. Например, волна деформации (*фонон*). Любое выражение для нее оказывается избыточно в том смысле, что оно описывает закон смещения *всех точек пространства*, в то время как физический смысл имеет только смещение атомов, узлов решетки. Поэтому оказываются физически неразличимыми выражения, описывающие фононные волны разной длины, но дающие для узлов одинаковый закон смещения, см. рис. 1.2.16.

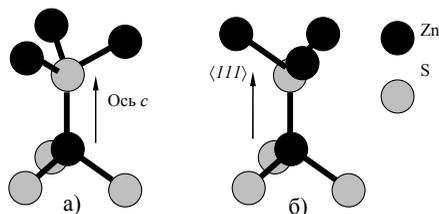


Рис. 1.2.15. Взаиморасположение атомов в вюрците (а) и в цинковой обманке (б).

И, наконец, **в-третьих**, периодичность кристалла и идентичность всех составляющих его ячеек позволит нам предположить, что в некоторой *далекой* от рассматриваемого центра точки кристалла все эффекты происходят точно так же, как и в исходной. Мы этим воспользуемся при выборе граничных условий, накладываемых на стационарные состояния электронов в кристаллах.

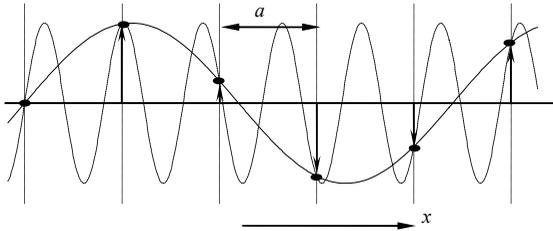


Рис. 1.2.16. Смещения узлов одномерной решетки при прохождении волн поперечной деформации с волновыми векторами $k_1 = \pi/2, 2a$ и $k_2 = k_1 + 2\pi/a$ ($\lambda_1 = 4,4a$, $\lambda_2 \cong 0,815a$). Смещения узлов одинаковы, различается только закон модуляции волны в междуузлиях.

1.2.2. Обратное пространство, обратная решетка

Для описания законов взаимодействия волн с кристаллическим полем удобно ввести понятие и определение **ОБРАТНОЙ РЕШЕТКИ**.

Построим на элементарных векторах *прямой решетки* \mathbf{a}_i элементарные векторы *обратной решетки* \mathbf{b}_i следующим образом:

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{[\mathbf{a}_2\mathbf{a}_3]}{(\mathbf{a}_1[\mathbf{a}_2\mathbf{a}_3])}; \quad \mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{[\mathbf{a}_3\mathbf{a}_1]}{(\mathbf{a}_1[\mathbf{a}_2\mathbf{a}_3])}; \quad \mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{[\mathbf{a}_1\mathbf{a}_2]}{(\mathbf{a}_1[\mathbf{a}_2\mathbf{a}_3])}. \quad (1.2.2)$$

В числителе выражений (1.2.2) – векторные произведения двух основных векторов прямой решетки. Величины этих произведений равны площадям соответствующих граней элементарной ячейки, а направления перпендикулярны к этим граням. В знаменателе – векторно-скалярное произведение всех трех векторов, т.е. объем элементарной ячейки Ω . Таким образом, *размерность* \mathbf{b}_i – обратная длина. Они перпендикулярны основным кристаллографическим плоскостям. Их величина равна $2\pi/d$, где d – расстояние между этими плоскостями. Коэффициент 2π введен просто для удобства, чтобы реже его писать в дальнейшем.

Если мы имеем кристалл со взаимно перпендикулярными осями, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, то направления векторов прямой и обратной решеток совпадают, иначе – нет. Но в любом случае вектор \mathbf{b}_i перпендикулярен векторам $\mathbf{a}_{k\neq i}$, т.е. для скалярных произведений векторов прямой и обратной решеток выполняются соотношения:

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_1\mathbf{b}_1 &= 2\pi, & \mathbf{a}_1\mathbf{b}_2 &= \mathbf{a}_1\mathbf{b}_3 = 0, \\ \mathbf{a}_2\mathbf{b}_2 &= 2\pi, & \mathbf{a}_2\mathbf{b}_1 &= \mathbf{a}_2\mathbf{b}_3 = 0, \\ \mathbf{a}_3\mathbf{b}_3 &= 2\pi, & \mathbf{a}_3\mathbf{b}_1 &= \mathbf{a}_3\mathbf{b}_2 = 0. \end{aligned} \quad (1.2.3)$$

На векторах \mathbf{b}_i в *обратном пространстве* можно построить решетку так же, как строили решетку кристалла в прямом пространстве. Получится *обратная решетка*, в которой так же, как и в прямой, можно определить *векторы трансляции*:

$$\mathbf{G} = g_1\mathbf{b}_1 + g_2\mathbf{b}_2 + g_3\mathbf{b}_3 \quad (g_i - \text{целые числа}), \quad (1.2.4)$$

кристаллографические плоскости и т.д. При этом всегда справедливо:

1. Произведение любых векторов прямой и обратной решеток кратно 2π :

$$\mathbf{G}\mathbf{T} = 2\pi m \quad (m = g_1n_1 + g_2n_2 + g_3n_3, \text{ целое число}), \quad (1.2.5)$$

так что $\exp(i\mathbf{G}\mathbf{T}) = \exp(i2\pi m) = 1$!!! (1.2.6)

Вектор обратной решетки с индексами g_1, g_2, g_3 перпендикулярен плоскостям прямой решетки с теми же индексами Миллера.

Действительно, плоскость, отсекающая на осях отрезки $\mathbf{a}_1, 2\mathbf{a}_2$ и $3\mathbf{a}_3$, имеет индексы Миллера $(g \frac{1}{1}, g \frac{1}{2}, g \frac{1}{3}) = (632)$, при $g = 6$. Векторы, равные разностям любой пары из векторов $[100]$, $[020]$, и $[003]$, лежат в этой плоскости. Легко видеть, что скалярное произведение вектора обратной решетки (632) на любой из этих векторов, например, $[\bar{1}20]$, равно нулю:

$$(\mathbf{a}_1 - 2\mathbf{a}_2)(6\mathbf{b}_1 + 3\mathbf{b}_2 + 2\mathbf{b}_3) = 2\pi(6 - 6) = 0.$$

Следовательно, любой вектор обратной решетки перпендикулярен плоскости прямой решетки с теми же индексами Миллера.

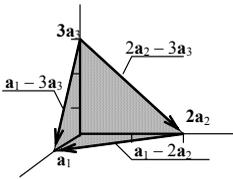


Рис. 1.2.17. Плоскость с индексами Миллера (632) отсекает на осях отрезки $\mathbf{a}_1, 2\mathbf{a}_2$, и $3\mathbf{a}_3$. Векторы, окаймляющие затемненную часть плоскости равны $[10\bar{3}]$, $[\bar{1}20]$ и $[02\bar{3}]$.

3. Точно так же любой вектор прямой решетки перпендикулярен плоскости обратной решетки с теми же индексами Вейса. Индексы Вейса и Миллера как бы "обратны" друг другу. Первые обозначают векторы прямой решетки и плоскости обратной. Вторые – векторы обратной решетки и плоскости прямой.

4. Как и в прямой решетке, мы можем построить произвольное число обратных векторов в выбранном направлении $(g_1 g_2 g_3)$. Они будут различаться только общими целочисленными множителями m в коэффициентах g_i . Их длины также будут в m раз больше минимального. Но длина минимального вектора равна двум π , деленным на межплоскостное расстояние. Следовательно-

но, произвольный вектор обратно пропорционален m -ой доле этого расстояния.

1.2.2.1. Обратная решетка гранецентрированного куба

Для примера рассмотрим построение решетки, обратной к гранецентрированной кубической структуре. Этот пример нам будет полезен, так как в дальнейшем свойства полупроводников мы будем рассматривать, в основном, на примерах Ge, Si, GaAs. Они имеют гранецентрированную кубическую ячейку, – решетку алмаза или цинковой обманки, рис. 1.2.12, 1.2.13, 1.2.14.

Из рис. 1.2.18 видно, что примитивная ячейка, дающая структуру гранецентрированного куба – ромбоэдр с углами $\alpha = \beta = \gamma = 60^\circ$. На рис. 1.2.18а он построен на векторах \mathbf{c}_i , проведенных из общей вершины к узлам, центрующим грани куба. Это – половины плоских диагоналей, так что грани ромбоэдра лежат в плоскостях, проходящих через диагонали трех пересекающихся граней и, соответственно, перпендикулярных одной из его пространственных диагоналей (на рис. 1.2.18а обозначены стрелками).

Площадь грани ромбоэдра $S = c^2 \sin 60^\circ = a^2 \sqrt{3}/4$, расстояние между гранями равно трети пространственной диагонали куба, $d = a/\sqrt{3}$, а объем $\Omega = a^3/4$.

Поскольку все векторы \mathbf{c}_i равны, и равны углы между ними, то векторы обратной решетки \mathbf{b}_i (см. определение векторов (1.2.2), стр. 40), тоже равны и ориентированы по нормальям к граням ромбоэдра, т.е. по пространственным диагоналям исходного куба. Углы между ними составляют $109,47^\circ$ (тетраэдрические). Следовательно, построенная на них обратная решетка имеет симметрию **объемоцентрированного куба**, причем ребра кубов прямой и обратной решеток параллельны.

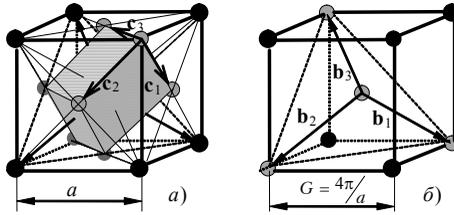


Рис. 1.2.18. Решетка, обратная к гранецентрированной кубической (а) – объемцентрированная кубическая (б). В кубическом объеме обратного (б) пространства векторы $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$, перпендикулярные плоскостям c_2c_3, c_3c_1, c_1c_2 , прямого (а) пространства, ориентированы как пространственные диагонали исходного куба.

Чтобы определить соотношение размеров прямой и обратной ячеек, вычислим длины векторов \mathbf{b}_i и ребра \mathbf{G} объемцентрированного куба в обратном пространстве.

$$|\mathbf{c}_i| = c = \frac{a}{\sqrt{2}}, \quad d = \frac{a}{\sqrt{3}},$$

$$|\mathbf{b}_i| = b = 2\pi \frac{[\mathbf{c}_k \mathbf{c}_l]}{\Omega} = 2\pi \frac{\sin 60^\circ \cdot a^2/2}{a^3/4} = \frac{2\pi\sqrt{3}}{a} = G \frac{\sqrt{3}}{2}, \quad (1.2.7)$$

откуда $b = \frac{2\pi\sqrt{3}}{a} = \frac{2\pi}{d}, \quad G = \frac{4\pi}{a}.$

На каждый узел в прямом и обратном пространстве приходится объемы

$$\Omega = \frac{a^3}{4}$$

и $Q = G^3/2 = \frac{1}{2} \left(\frac{4\pi}{a} \right)^3 = \frac{4}{a} (2\pi)^3 = \frac{(2\pi)^3}{\Omega},$

соответственно. Для дальнейшего важно отметить, что объем, приходящийся на один узел в обратном пространстве, равен именно величине $Q = \frac{(2\pi)^3}{\Omega}$, где Ω - объем, приходящийся на один узел в прямом пространстве.

1.2.2.2. Заключительные замечания

1. Обратное пространство – пространство волновых векторов. Соразмерность волнового вектора и постоянных решетки удобно анализировать, пользуясь образом кристаллической решетки в обратном пространстве – *обратной решеткой кристалла*.

2. *Обратная решетка строится на векторах элементарных трансляций \mathbf{b}_i , определенных соотношениями (1.2.2)*. Векторы и плоскости обратной решетки перпендикулярны соответственно плоскостям и векторам прямой решетки с теми же индексами Миллера и Вуйса соответственно. Длины векторов обратной решетки обратно пропорциональны расстояниям между соответствующими плоскостями прямой, либо *m-ой* доле этого расстояния, где *m* – общий делитель индексов Миллера.

3. Объем элементарной ячейки обратной решетки: $Q = \frac{(2\pi)^3}{\Omega}$, где Ω - объем, приходящийся на один узел в прямом пространстве.

4. Произведение векторов прямой и обратной решеток кратно 2π : $\mathbf{G}\mathbf{T} = 2\pi n$.

1.2.3. Вопросы

1. Построить ячейку Вигнера-Зейтца ГЦК- и ГПУ-решеток.
2. Построить обратные для ОЦК- и ГПУ- решеток.
3. Чем определяется структура ШГК (щелочногаллоидных кристаллов)? Почему у NaCl и CsI столь разные решетки?
4. Чем определяется структура ковалентных кристаллов? Почему у C, Si, Ge и соединений $A^{III}B^V$ структуры одинаковы?

1.3. ДИФРАКЦИЯ ВОЛН НА КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКЕ

Дифракции волн, пожалуй, важнейшее из легко наблюдаемых следствий регулярности расположения атомов в кристаллической решетке. Она была обнаружена в начале XX века и с тех пор успешно используется для изучения строения кристаллов. Эти наблюдения существенно помогли пониманию природы электронных свойств и особенностей электронных состояний.

Для структурного анализа используются, в основном, рентгеновское излучение, нейтроны и электроны. Первые два относительно слабо взаимодействуют с кристаллом и пронизывают его на большую глубину. Законы их дифракции определяются *пространственным строением* кристалла. Электроны же проникают на малую глубину и потому незаменимы для исследования *структуры поверхности*.

В разделе 2.2 пособия [4] Вы можете ознакомиться с законами дифракции излучения на плоской дифракционной решетке. Это – одномерный случай, чередование отражающих полосок задано только в одном направлении. Для рассмотрения дифракции на кристалле применимы все те же соображения и такой же подсчет фазовых сдвигов между различными компонентами рассеянной волны, только решетка уже не одно- а трехмерная.

1.3.1. Излучения, используемые для дифракционных исследований

Для наблюдения дифракционной картины длина волны и постоянная решетки должны быть соизмеримы и в этом случае, $\lambda \leq 2d$ где d – шаг решетки. Постоянные решеток кристаллов химических элементов лежат в диапазоне $0,2 \div 0,6$ нм. Длины волн излучений связаны с их энергией. Если в соответствующие соот-

ношения подставить необходимые константы, получим зависимости:

$$\begin{aligned} \text{для рентгеновского излучения:} \quad \lambda_{\text{фв}}(\text{нм}) &\approx \frac{1239,81}{h\nu(\text{эВ})} \\ \text{для электронов} \quad \lambda_{\text{эл}}(\text{нм}) &\approx \frac{1,2279}{\sqrt{E(\text{эВ})}} \\ \text{для нейтронов} \quad \lambda_{\text{нейтр}}(\text{нм}) &\approx \frac{0,028}{\sqrt{E(\text{эВ})}}. \end{aligned} \quad (1.3.1)$$

Длину волны 1 нм имеют:

- рентгеновское излучение с энергией фотона 1240 эВ;
- электроны с энергией 1,44 эВ;
- нейтроны с энергией около 0,8 мэВ.

Электроны и нейтроны с тепловыми энергиями (при комнатной температуре $kT \approx 25$ мэВ) имеют длины волн 76 нм и 0,18 нм.

1.3.2. Условие Вульфа–Брэгга

Для начала предположим, что:

1. Волна проникает "очень глубоко" в кристалл.
2. Кристалл построен из однотипных атомов.
3. Рассеяние упруго, т.е. происходит без обмена энергией.

Первое предположение позволит нам считать, что при суммировании волн, рассеянных на разных узлах разных плоскостей, лучи будут полностью гаситься во всех направлениях, в которых разность хода не точно равна целому числу длин волн.

Второе – что амплитуды всех суммируемых компонент одинаковы. Эффективность взаимодействия атомов с электромагнитной волной зависит от числа электронов в атоме, их пространственного распределения и длины волны излучения. Ее величина

характеризуется **АТОМНЫМ ФАКТОРОМ РАССЕЯНИЯ** или **ФОРМ-ФАКТОРОМ** (см. разд. 1.3.3.1)

Третье – что модуль волнового вектора \mathbf{k} (и длина волны λ) при отражении не изменяется. Изменяется только его направление.

В дальнейшем мы рассмотрим и случаи, в которых эти предположения не справедливы.

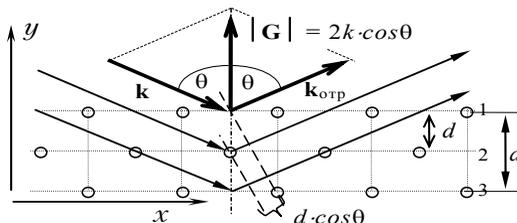


Рис. 1.3.1. Δ вычислению разности хода волн, отраженных от двух соседних кристаллографических плоскостей, и соотношения между \mathbf{k} и \mathbf{G}

При суммировании волн, рассеянных атомами одной плоскости, разность хода в направлении зеркального отражения всегда будет равна нулю, независимо от соотношения длины волны и постоянных решетки. При суммировании вкладов различных параллельных плоскостей (см. рис. 1.3.1) между ними "набегает" разность хода $\delta = 2d\cos\theta$, где θ – угол падения, d – межплоскостное расстояние. Дифракционный максимум будет наблюдаться в случае, если разность хода лучей, отраженных от двух соседних плоскостей будет кратна длине волны, т.е. если выполняется соотношение

$$2d \cos \theta = n\lambda, \quad (1.3.2)$$

где n – целое число, порядок рефлекса. Это соотношение называется *законом Брэгга*.

Если в (1.3.2) вместо λ подставить волновой вектор $k = 2\pi/\lambda$, ($k = |\mathbf{k}|$) и вместо d – перпендикулярный этим плоскостям минимальный вектор обратной решетки \mathbf{G}_1 , $|\mathbf{G}_1| = 2\pi/d$, то равенство (1.3.2) примет следующий вид:

$$2k \cos \theta = n |\mathbf{G}_1| = |\mathbf{G}|, \quad \text{или} \quad k \cos \theta = \frac{1}{2} |\mathbf{G}| \quad (1.3.3)$$

Здесь $|\mathbf{G}|$ – модуль произвольного вектора обратной решетки в рассматриваемом направлении. После домножения обеих частей (1.3.3) на $\frac{1}{2} |\mathbf{G}|$, получим:

$$\left| \frac{\mathbf{G}}{2} \right|^2 = k \cos \theta \left| \frac{\mathbf{G}}{2} \right| = \left(\frac{\mathbf{kG}}{2} \right). \quad (1.3.4)$$

Условие возникновения дифракционного максимума, записанное в такой форме, называется *условием Вульфа–Брэгга*.

1.3.3. Рентгеноструктурный анализ, рентгенография

Мы не ставим перед собой задачу изложить достаточно сведений для практической работы кристаллографа. Нам нужно знать и понимать суть явления дифракции волн на кристаллической решетке, поскольку это имеет прямое отношение и к состояниям электронов в ней. Здесь рассмотрены основы рентгенографии потому, что это – и самый простой в реализации, и самый наглядный метод исследования структуры вещества. Более полно ознакомиться с практическим применением этого метода можно по многим учебникам и руководствам. Например, [5], глава 17.

1.3.3.1. Атомный фактор рассеяния, форм-фактор

Представим себе атом как тяжелое ядро, окруженное облаком электронов. Если эта система попадает в поле электромагнитной волны (рентгеновское излучение с энергией фотонов не-

сколькo кэВ), то с неплохой точностью можно считать, что причина рассеяния – возбужденные этим полем колебания электронов. Следовательно, эффективность образования на атоме рассеянной волны определяется и может быть описана суммой вкладов отдельных электронов. У ядра отношение e/m примерно в 3600 раз меньше, так что колебаниями ядра можно с хорошей точностью пренебречь.

При наблюдении дифракции используется излучение с длиной волны порядка постоянной решетки. Т.е. и порядка размеров электронной оболочки атомов. Поэтому атомы никак нельзя считать точками и нужно учитывать сдвиги фаз между компонентами, рассеянными в различных точках электронного облака. Для этого вычислим сдвиг фаз между компонентами, рассеянными в двух точках с расстоянием между ними ρ .

На рис. 1.3.2 изображена геометрия этого процесса. Выбрана точка начала координат O , отмечены волновые векторы падающей и рассеянной волны \mathbf{k} и \mathbf{k}' , расстояние между точками рассеяния ρ и векторы, отделяющие точки рассеяния от точки наблюдения \mathbf{R} и \mathbf{r} .

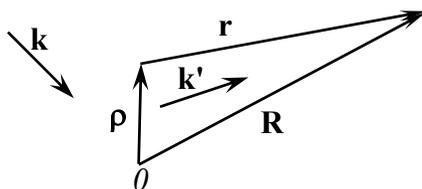


Рис. 1.3.2. К вычислению сдвига фаз между компонентами рассеянной волны.

Фазовый множитель плоской волны

$$E(\mathbf{r}) = E_0 \exp[i\mathbf{k}\mathbf{r} - i\omega t] \quad (1.3.5)$$

в точке O будем считать равным единице. Тогда в точке наблюдения фазовые множители волн, рассеянных в рассматриваемых точках, будут равны соответственно:

$$\exp[i\mathbf{k}'\mathbf{R}] \text{ и } \exp[i(\mathbf{k}\rho + \mathbf{k}'\mathbf{r})]. \quad (1.3.6)$$

Из рис. 1.3.2 видно, что $r^2 = R^2 + \rho^2 - 2R\rho \cos(\mathbf{R}, \boldsymbol{\rho})$. Считая, что $R, r \gg \rho$ и пренебрегая членом порядка $\left(\frac{\rho}{R}\right)^2$, получим отсюда:

$$r \approx R \left[1 - \frac{\rho}{R} \cos(\mathbf{R}, \boldsymbol{\rho}) \right] = R - \rho \cos(\mathbf{R}, \boldsymbol{\rho}).$$

Далее, по той же причине малости ρ , можно считать, что \mathbf{R} , \mathbf{r} и \mathbf{k}' параллельны, так что их скалярные произведения равны произведению модулей. Кроме того, поскольку для рентгеновского кванта, имеющего очень большую энергию при интересующих длинах волн, можно пренебречь изменением этой энергии при рассеянии и считать, что модули векторов падающей и рассеянной волн равны, $k' = k$. Поэтому

$$\mathbf{k}'\mathbf{r} = k'r = k'R - k'\rho \cos(\mathbf{R}, \boldsymbol{\rho}) = kr.$$

Если еще раз воспользоваться параллельностью \mathbf{R} и \mathbf{k}' , это выражение можно переписать в виде

$$\mathbf{k}'\mathbf{r} = k'R - k'\rho \cos(\mathbf{k}', \boldsymbol{\rho}) = k'R - \mathbf{k}'\boldsymbol{\rho}.$$

Теперь фазовые множители волн, отраженных в рассматриваемых точках запишутся как:

для луча, рассеянного в точке O –

$$\exp[i\mathbf{k}'\mathbf{R}] = \exp[ikR], \quad (1.3.7)$$

а для луча, рассеянного в точке $\boldsymbol{\rho}$ –

$$\begin{aligned} \exp[i(\mathbf{k}\rho + \mathbf{k}'\mathbf{r})] &= \exp[i(\mathbf{k}\rho + kR - \mathbf{k}'\boldsymbol{\rho})] = \\ &= \exp[ikR] \cdot \exp[i(\mathbf{k}\rho - \mathbf{k}'\boldsymbol{\rho})] = \exp[ikR] \cdot \exp[-i\boldsymbol{\rho} \cdot \Delta\mathbf{k}]. \end{aligned} \quad (1.3.8)$$

Здесь величина $\Delta \mathbf{k} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$ – *вектор рассеяния*. Импульс, полученный квантом от решетки, равен $\mathbf{p} = \hbar \Delta \mathbf{k}$.

Итак, амплитуда волны, рассеянной в точку \mathbf{R} из точки ρ , равна:

$$E_{\text{рас}}(\mathbf{R}, \rho) = E_0 C \frac{\exp[ikR - i\omega t]}{R} \exp[-i\rho \Delta \mathbf{k}]. \quad (1.3.9)$$

Здесь C – некоторая постоянная, определяемая свойствами рассеивателя, а величина R в знаменателе необходима для постоянства потока напряженности.

Амплитуда луча, рассеянного в точку \mathbf{R} атомом с распределением электронной плотности $n(\rho)$ – интеграл от (1.3.9) по всему объему занимаемому атомом:

$$E_{\text{рас}}(\mathbf{R}) = E_0 \frac{\exp[ikR - i\omega t]}{R} \int_V n(\rho) \exp[-i\rho \Delta \mathbf{k}] \cdot dV. \quad (1.3.10)$$

Интеграл по пространству, занятому электронами, величина

$$A_{\Delta \mathbf{k}} = \int_V n(\rho) \exp[-i\rho \Delta \mathbf{k}] \cdot dV \quad (1.3.11)$$

определяет амплитуду рассеяния на данном атоме. Она зависит от распределения электронной плотности и от вектора рассеяния $\Delta \mathbf{k}$.

Выражения (1.3.9), (1.3.10), (1.3.11) справедливы во всех случаях, когда можно считать, что $R, r \gg \rho$. В том числе и для определения амплитуд рефлексов от кристалла в целом.

Для оценки ожидаемого влияния этого эффекта на амплитуды наблюдаемых рефлексов предположим, что распределение электронов сферически симметрично. Радиальное распределение обозначим $n(\rho)$. Учтем также, что для образования максимума дифракционной картины от решетки должно выполняться усло-

вие $\Delta \mathbf{k} = \mathbf{G}$, см. (1.3.3), (1.3.4). Элемент объема равен $dV = 2\pi\rho^2 \cdot d\rho \cdot \sin \alpha \cdot d\alpha = 2\pi\rho^2 \cdot d\rho \cdot d(\cos \alpha)$, где α – угол между ρ и \mathbf{G} . Получим:

$$f_G = 2\pi \iint_{\rho, \cos \alpha} \rho^2 n(\rho) \exp[-i\rho G \cos \alpha] \cdot d\rho \cdot d(\cos \alpha)$$

$$= 2\pi \int_{\rho} \rho^2 n(\rho) \cdot \frac{\exp[i\rho G] - \exp[-i\rho G]}{i\rho G} \cdot d\rho,$$

или
$$f_G = 4\pi \int_{\rho} \rho^2 n(\rho) \cdot \frac{\sin \rho G}{\rho G} \cdot d\rho. \quad (1.3.12)$$

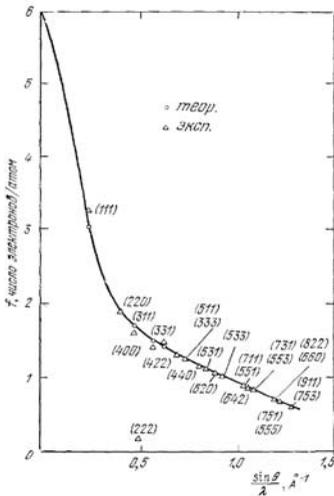


Рис. 1.3.3 Экспериментальные и теоретические атомные форм-факторы для рентгеновских отражений в кристалле алмаза.

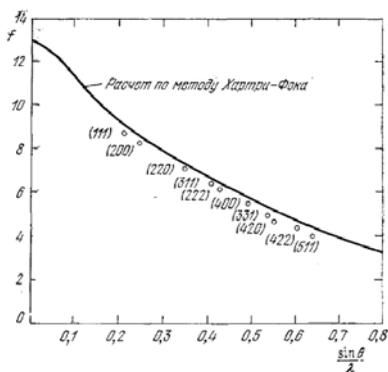
Здесь θ – угол скольжения, а не падения, как на рис. 1.3.1. [7]

Величина f_G называется атомным фактором рассеяния или форм-фактором.

Если не учитывать разность фаз при рассеянии в разных точках электронной оболочки, т.е. положить $\rho = 0$, получим $\frac{\sin \rho G}{\rho G} = 1$ и $f_G = Z$, числу электронов в атоме. Амплитуда рас-

сеяния пропорциональна количеству электронов, а форм-фактор – отношение реальной атомной амплитуды рассеяния к амплитуде рассеяния одиночного электрона. Из (1.3.12) видно, что при больших \mathbf{k} и \mathbf{G} , т.е. при малых длинах волн и больших углах отклонения θ , форм-фактор становится малой величиной. На рис. 1.3.3 представлены соответствующие данные для алмаза, экспериментальные данные и результаты расчета в предположении сферически симметричной электронной оболочки.

Рис. 1.3.4. Экспериментальные и расчетные атомные факторы рассеяния для алюминия. Помечено каждое наблюдавшееся отражение, $\lambda = 0,709 \text{ \AA}$ (Mo K α).
Здесь, также как и на рис. 1.3.3, θ – угол скольжения, а не падения. [7]



На рис. 1.3.4 – аналогичные зависимости для Al, причем автор особо подчеркивает, что отмечены все наблюдавшиеся отражения. Обратите внимание на то, что на обоих рисунках присутствуют отражения либо со всеми четными, либо со всеми нечетными индексами. На рис. 1.3.3 к тому же сильно выпало из общего закона отражение (222).

Обе эти закономерности объясняются эффектами интерференции типа рассмотренных в этом разделе, но не на распределении электронной плотности в атоме, а на пространственном расположении атомов, на структуре кристалла.

1.3.3.2. Структурный фактор рассеяния

Его часто называют также **СТРУКТУРНЫЙ ФАКТОР БАЗИСА** или **СТРУКТУРНАЯ АМПЛИТУДА**. Более полно структурный фактор рассмотрен, например, в [6].

Для вычисления амплитуды отражения нужно просуммировать (1.3.10) по всем освещаемым атомам кристалла с учетом f_G и сдвига фаз, определяемого координатами атомов.

Пусть каждая ячейка состоит из s атомов и положение ядра i -го атома ячейки определяется вектором

$$\mathbf{p}_j = x_j \mathbf{a} + y_j \mathbf{b} + z_j \mathbf{c},$$

который проведен из узла решетки с координатами

$$\mathbf{p}_{mnp} = m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c}.$$

Этот узел жестко связан с рассматриваемой ячейкой, так что последнюю можно обозначить mnp . Начало координат – точка $\mathbf{p}_{000} = 0$. Положение i -го атома в ячейке mnp определяется, следовательно, вектором $\mathbf{p}_{mnp} + \mathbf{p}_j$.

Как известно, электроны в атоме не концентрируются вблизи ядра, а располагаются в его окрестности. Распределение электронов в кристалле можно описать суммой электронных плотностей $n_j(\mathbf{p})$, связанных с отдельными атомами. Так, функция

$$n_j(\mathbf{p} - \mathbf{p}_{mnp} - \mathbf{p}_j)$$

определяет концентрацию электронов в точке \mathbf{p} вблизи j -го атома ячейки mnp . Таким образом, полная электронная плотность $n(\mathbf{p})$ в кристалле может быть записана в виде суммы

$$n(\mathbf{p}) = \sum_{mnp} \sum_{j=1}^s n_j(\mathbf{p} - \mathbf{p}_{mnp} - \mathbf{p}_j). \quad (1.3.13)$$

Это – в случае если допустимо пренебрежение перекрывани-
ем электронных оболочек. Правда, если не допустимо, то просто
фигурирующие здесь величины $n_j(\boldsymbol{\rho})$ будут отличны от распреде-
лений в свободных атомах. Амплитуда рассеяния (1.3.11) в этом
случае определится выражением:

$$A_{\Delta\mathbf{k}} = \int_V n(\boldsymbol{\rho}) \exp[-i\boldsymbol{\rho}\Delta\mathbf{k}] \cdot dV = \quad (1.3.14)$$

$$= \sum_{mnp} \sum_{j=1}^s \int n_j(\boldsymbol{\rho} - \boldsymbol{\rho}_{mnp} - \boldsymbol{\rho}_j) \exp[-i\boldsymbol{\rho}\Delta\mathbf{k}] \cdot dV.$$

Интеграл в (1.3.14) для единичного атома с координатами mnp , j
равен

$$\int n_j(\boldsymbol{\rho} - \boldsymbol{\rho}_{mnp} - \boldsymbol{\rho}_j) \exp[-i\boldsymbol{\rho}\Delta\mathbf{k}] \cdot dV =$$

$$= \int n_j(\boldsymbol{\rho}') \exp[-i\boldsymbol{\rho}'\Delta\mathbf{k}] \exp[-i(\boldsymbol{\rho}_j + \boldsymbol{\rho}_{mnp})\Delta\mathbf{k}] \cdot dV = \quad (1.3.15)$$

$$= f_j \exp[-i(\boldsymbol{\rho}_j + \boldsymbol{\rho}_{mnp})\Delta\mathbf{k}].$$

Здесь $f_j = \int n_j(\boldsymbol{\rho}') \exp[-i\boldsymbol{\rho}'\Delta\mathbf{k}] \cdot dV$ – атомный фактор рас-
сеяния (1.3.12) и использована подстановка $\boldsymbol{\rho}' = \boldsymbol{\rho} - \boldsymbol{\rho}_{mnp} - \boldsymbol{\rho}_j$.

Теперь (1.3.14) можно существенно упростить:

$$A_{\Delta\mathbf{k}} = \sum_{mnp} \sum_{j=1}^s f_j \exp[-i(\boldsymbol{\rho}_j + \boldsymbol{\rho}_{mnp})\Delta\mathbf{k}] = \quad (1.3.16)$$

$$= \left(\sum_{mnp} \exp[-i\boldsymbol{\rho}_{mnp}\Delta\mathbf{k}] \right) \cdot \left(\sum_{j=1}^s f_j \exp[-i\boldsymbol{\rho}_j\Delta\mathbf{k}] \right).$$

В этом выражении первый множитель, сумма по всем эле-
ментарным ячейкам, не равна нулю только в случае, если $\Delta\mathbf{k}$
равна вектору обратной решетки, $\Delta\mathbf{k} = \mathbf{G}$. При этом произведе-
ние векторов прямой и обратной решетки кратно 2π , все экспо-

ненты равны единице, а сумма – числу ячеек кристалла N . Она одинакова для всех наблюдаемых рефлексов и потому мало интересна.

Второй сомножитель, сумма по атомам ячейки,

$$\mathcal{P} = \sum_{j=1}^s f_j \exp[-i\rho_j \mathbf{G}_i] \quad (1.3.17)$$

и есть **СТРУКТУРНЫЙ ФАКТОР БАЗИСА**. Легко видеть, что эта сумма зависит от \mathbf{G}_i , т.е. различна для разных пиков в дифракционной картине.

Представим векторы в показателе экспоненты в (1.3.17) их разложениями по элементарным векторам, соответственно прямой и обратной решеток:

$\rho = x_{j1}\mathbf{a}_1 + x_{j2}\mathbf{a}_2 + x_{j3}\mathbf{a}_3$ (здесь x_{ji} – числа меньше единицы)

$\mathbf{G} = g_1\mathbf{b}_1 + g_2\mathbf{b}_2 + g_3\mathbf{b}_3$ (здесь g_i – целые числа),

Произведение этих векторов, с учетом (1.2.3), равно

$$\rho_j \mathbf{G} = 2\pi(x_{j1}g_1 + x_{j2}g_2 + x_{j3}g_3),$$

так что (1.3.17) удобно переписать в виде:

$$\mathcal{P} = \sum_{j=1}^s f_j \exp\{-i2\pi(x_{j1}g_1 + x_{j2}g_2 + x_{j3}g_3)\}. \quad (1.3.18)$$

СТРУКТУРНЫЙ ФАКТОР БАЗИСА ОБЪЕМОЦЕНТРИРОВАННОГО КУБА:

Этот базис содержит два атома, $\rho_1 = [000]$ и $\rho_2 = \left[\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right]$.

Сумма (1.3.18) в случае, если все атомы кристалла одинаковы (например, в металлическом натрии) примет вид:

$$\mathcal{P} = f \left[1 + \exp \left\{ -i\pi (g_1 + g_2 + g_3) \right\} \right]$$

и будет равна нулю, если $\exp \left\{ -i\pi (g_1 + g_2 + g_3) \right\} = -1$, т.е. если сумма индексов вектора обратной решетки нечетна. Если она четна, то интенсивность отражения будет $\mathcal{P} = 2f$.

Итак, в рентгенограмме будут отсутствовать все рефлексы с нечетным количеством нечетных индексов. Например, [100], [300], [111] и т.д.

Но это только при одинаковых атомах. В двухкомпонентных кристаллах со структурой ОЦК (многие щелочногаллоидные соединения) получим

$$\mathcal{P} = f_1 + f_2 \exp \left\{ -i\pi (g_1 + g_2 + g_3) \right\}, \quad f_1 \neq f_2.$$

Нулем такая сумма уже не будет. Если экспонента отрицательна, интенсивность рефлекса будет мала, но наблюдаема.

СТРУКТУРНЫЙ ФАКТОР БАЗИСА ГРАНЕЦЕНТРИРОВАННОГО КУБА:

Этот базис содержит четыре атома:

$$\rho_1 = [000], \quad \rho_2 = \left[0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right], \quad \rho_3 = \left[\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2} \right], \quad \rho_4 = \left[\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \right].$$

Сумма (1.3.18) для решетки одинаковых атомов,

$$\mathcal{P} = f \left[1 + \exp \left\{ -i\pi (g_2 + g_3) \right\} + \exp \left\{ -i\pi (g_1 + g_3) \right\} + \exp \left\{ -i\pi (g_1 + g_2) \right\} \right]$$

будет равна $4f$, если все индексы четны или все нечетны. И равна нулю, если присутствуют индексы различной четности, например, [100], [110] и т.д. В этом случае у двух экспонент показатели будут равны нечетному числу $i\pi$, у двух других – четному.

Поэтому на рис. 1.3.3, 1.3.4 присутствуют только рефлексы с индексами одной четности.

СТРУКТУРНЫЙ ФАКТОР БАЗИСА РЕШЕТКИ АЛМАЗА:

Это – две ГЦК-решетки, сдвинутые относительно друг друга на четверть пространственной диагонали. Элементарная ячейка включает 8 атомов, так что для этого случая получим:

$$\begin{aligned} \frac{\mathcal{P}}{f} = & 1 + \exp\{-i\pi(g_2 + g_3)\} + \exp\{-i\pi(g_1 + g_3)\} + \exp\{-i\pi(g_1 + g_2)\} + \\ & + \exp\left\{-\frac{i\pi}{2}(g_1 + g_2 + g_3)\right\} + \exp\left\{-\frac{i\pi}{2}(g_1 + 3g_2 + 3g_3)\right\} + \\ & + \exp\left\{-\frac{i\pi}{2}(3g_1 + g_2 + 3g_3)\right\} + \exp\left\{-\frac{i\pi}{2}(3g_1 + 3g_2 + g_3)\right\}. \end{aligned}$$

Здесь сумма последних четырех экспонент также равна нулю, если присутствуют индексы разной четности. Но в рентгенограмме исчезнут и некоторые рефлексы из числа разрешенных для ГЦК-решетки. Например, рефлекс [222]. Для него последние четыре экспоненты равны -1 , так что $\mathcal{P} = 0$. То, что на рис. 1.3.3 он, хоть и с малой интенсивностью, но виден, может быть объяснено несферичностью атомных электронных оболочек, заметная часть электронной плотности оттянута на C–C связь.

1.3.3.3. Влияние колебаний решетки. Фактор Дебая-Уоллера

До сих пор мы предполагали, что структура кристалла идеальна и все атомы расположены в центрах равновесия. Поскольку колебания всегда существуют, то реально в (1.3.11) вместо ρ нужно подставить

$$\rho(t) = \rho_0 + \mathbf{u}(t),$$

так что, считая колебания атомов некоррелированными, получим:

$$A_{\mathbf{G}}(t) = A_0 \exp[-i\mathbf{u}(t)\mathbf{G}].$$

В эксперименте можно измерить только средние величины,

$$\langle A_{\mathbf{G}} \rangle = A_0 \langle \exp[-i\mathbf{u}\mathbf{G}] \rangle. \quad (1.3.19)$$

Разложим здесь экспоненту в ряд и, считая и сами отклонения \mathbf{u} , и $(\mathbf{u}\mathbf{G})$ малыми величинами, ограничимся квадратичным членом:

$$\langle \exp[-i\mathbf{u}\mathbf{G}] \rangle \approx 1 - i\langle \mathbf{u}\mathbf{G} \rangle - \frac{1}{2}\langle (\mathbf{u}\mathbf{G})^2 \rangle. \quad (1.3.20)$$

Но $\langle \mathbf{u}\mathbf{G} \rangle = 0$, а при усреднении по углам получим

$$\langle (\mathbf{u}\mathbf{G})^2 \rangle = \frac{1}{3}\langle \mathbf{u}^2 \rangle \mathbf{G}^2.$$

Легко видеть, что разложение экспоненты

$$\exp\left(-\frac{1}{3}\langle \mathbf{u}^2 \rangle \mathbf{G}^2\right) = 1 - \frac{1}{6}\langle \mathbf{u}^2 \rangle \mathbf{G}^2 \quad (1.3.21)$$

дает те же первые два члена, что и (1.3.20). поэтому интенсивность дифракционного максимума, пропорциональная квадрату амплитуды, может быть записана как

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{1}{3}\langle \mathbf{u}^2 \rangle \mathbf{G}^2\right). \quad (1.3.22)$$

Экспоненциальный множитель в этом выражении называется *ФАКТОР ДЕБАЯ-УОЛЛЕРА*. С ростом \mathbf{u} , т.е. с ростом температуры, интенсивность рефлекса падает, причем это наиболее существенно для больших векторов \mathbf{G} .

Для того, чтобы явно записать здесь температурную зависимость, представим себе атомы как гармонические трехмерные осцилляторы, точки массой M в потенциальной яме с силовой постоянной C . В этом случае собственная частота равна

$\omega^2 = C/M$. Отклонение $\langle \mathbf{u}^2 \rangle$ определяет среднюю потенциальную энергию, равную $\frac{3}{2}kT$. Итого,

$$\langle U \rangle = \frac{1}{2}C\langle \mathbf{u}^2 \rangle = \frac{1}{2}M\omega^2\langle \mathbf{u}^2 \rangle = \frac{3}{2}kT, \quad \langle \mathbf{u}^2 \rangle = \frac{3kT}{M\omega^2}. \quad (1.3.23)$$

Фактор Дебая-Уоллера можно записать, следовательно, как

$$\exp\left(-\frac{kT}{M\omega^2}G^2\right). \quad (1.3.24)$$

Это выражение справедливо при высоких температурах. При $T \rightarrow 0$ он не будет равен единице, поскольку существуют нулевые колебания. Их средняя потенциальная энергия – половина от полной энергии трехмерного осциллятора, равной $\frac{3}{2}\hbar\omega$. Поэтому

$$\langle U \rangle = \frac{3}{4}\hbar\omega = \frac{1}{2}M\omega^2\langle \mathbf{u}^2 \rangle$$

и фактор Дебая-Уоллера при нулевой температуре равен

$$\exp\left(-\frac{\hbar}{2M\omega}G^2\right). \quad (1.3.25)$$

Полученные выражения достаточно хорошо описывают наблюдаемую зависимость интенсивности от температуры и вектора рассеяния. Но в принципе они применимы лишь в случаях, когда применима модель Эйнштейна для теплоемкости (см. разд. 1.4), т.е. когда движение атомов может быть удовлетворительно описано как колебания фиксированной частоты.

1.3.3.4. Построение Эвальда

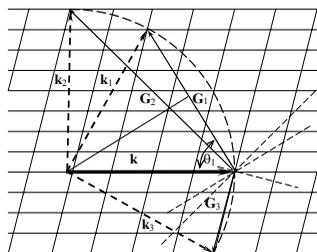
Это – простой способ построения дифракционной картины от известной кристаллической структуры.

Будем по-прежнему рассматривать упругое рассеяние волн на кристалле, так что длины волновых векторов падающего и рассеянных лучей одинаковы. Если построить их исходящими из общего центра, то их концы окажутся на поверхности сферы радиусом, равным волновому вектору падающей волны.

Рис. 1.3.5. Построение Эвальда.

В обратном пространстве кристалла изображена сфера радиуса $k = |\mathbf{k}|$.

Если сферу расположить так, чтобы волновой вектор падающей волны \mathbf{k} кончался на одном из узлов, то получим волновые векторы дифрагированных пучков \mathbf{k}_i как радиусы, проведенные во все узлы обратной решетки, оказавшиеся на поверхности этой сферы.



Учтем также, что $\mathbf{k}_{отр} = \mathbf{k} + \mathbf{G}$. В этом случае вся дифракционная картина может быть изображена так, как это сделано на рис. 1.3.5, где эта сфера изображена в обратном пространстве кристалла так, что конец вектора \mathbf{k} совмещен с одним из его узлов.

При рассмотрении этого построения нужно не забывать следующее:

1. взаимная ориентация прямой и обратной решеток однозначно определена соотношениями (1.2.2), так что и ориентация вектора \mathbf{k} относительно обратной решетки однозначно определена условиями проведения эксперимента и легко может быть найдена;

2. ориентация вектора \mathbf{k} определена только для плоской волны, фронт которой имеет макроразмеры. Поэтому параллельное

смещение \mathbf{k} -векторов ничего не изменяет и мы вправе изображать их в любом удобном нам месте;

3. в условии (1.3.4) \mathbf{G} – любой вектор обратной решетки, т.е. любой из векторов, соединяющих два узла обратной решетки, в том числе и изображенные \mathbf{G}_i . Каждый из них перпендикулярен каким-то плоскостям прямой решетки, ориентация которых изображена на рис. 1.3.5 тонкими штриховыми линиями.

4. при таком построении проекция \mathbf{k} на любой из изображенных \mathbf{G}_i , а также и проекции \mathbf{k}_i на порождающие их \mathbf{G}_i , действительно равны их половине, как это показано для \mathbf{G}_1 .

1.3.3.5. *Некоторые моменты, существенные для дальнейшего*

1. Условие Вульфа–Брэгга выведено для случая упругого рассеяния, когда энергии падающей и рассеянной волн одинаковы, т.е. одинаковы и длины волн (см. соотношения (1.3.1)), и волновые векторы \mathbf{k} (по модулю).

2. Направление распространения волны изменяется, выполняется соотношение

$$\mathbf{k}_{\text{отр}} = \mathbf{k} + \mathbf{G} . \quad (1.3.26)$$

Следовательно, волна получает от решетки дополнительный импульс, равный $\hbar\mathbf{G}$, а условие Вульфа–Брэгга есть условие неизменности энергии волны. Волна получила импульс, но не изменила энергии. Это естественно, если полученный импульс – импульс отдачи *всей* решетки. Дифрагированный луч возникает как сумма равных рефлексов от *всех узлов кристалла*. Если учесть соотношение масс кристалла и нейтрона, тем более – электрона или фотона, то ясно, что обменом энергии зачастую можно пренебречь, считать рассеяние упругим.

3. Соображения, приведенные в п.п. 1 и 2 не вполне верны. Здесь не учтен тот факт, что в реальном кристалле атомы колеблются относительно равновесных положений. А поскольку они

все связаны упругими силами, эти колебания не хаотичны. Возникшее почему-либо смещение одного атома вызывает смещение соседей, так что в результате рождаются волны смещений, называемые **фононами** (см. разд. 1.4), или звуковыми волнами. Это "колебательные кванты" кристалла. Как и все прочие кванты, они могут быть охарактеризованы волновым вектором (т.е. и импульсом, и длиной волны), и энергией. Энергии фононов малы, порядка 0,01 эВ и меньше.

Наличие колебаний порождает два эффекта:

- Сам факт некоторой неопределенности в расположении атомов в пространстве (зависящей от амплитуды колебаний и, следовательно, от температуры) приводит к частичному взаимному гашению рассеянных лучей в направлениях, для которых выполняются соотношения (1.3.4), (1.3.26). Это приводит к уменьшению интенсивности дифракционной картины, экспоненциально зависящему от температуры и квадрата вектора рассеяния. Соответствующий множитель называется **фактор Дебая-Уоллера** [7].

- **Рассеяние на фононах.** Предположение о том, что волна взаимодействует одинаково со всеми атомами кристалла не верно даже для слабо затухающих излучений, таких, как нейтроны и рентгеновские кванты. Она ослабевает по глубине кристалла, ослабевает и вклад атомов в формирование суммарного импульса отдачи. В результате в решетке кристалла возникает (или исчезает) квант колебаний, фонон. На это все-таки затрачивается (или потребляется от исчезнувшего фонона) некоторая энергия, порядка 0,01 эВ. Для рентгеновского кванта, имеющего собственную энергию в несколько кэВ, это изменение энергии пренебрежимо мало, но для нейтронов, с энергией доли эВ, оно существенно и может быть измерено. Условия эксперимента (энергии и направления падающего и дифрагированного лучей) известны, так что могут быть определены направление, величина

полученного импульса отдачи и энергия рождающегося (поглощаемого) фонона. Рассеяние тепловых нейтронов используется для изучения фононного спектра кристаллов, см., например, [9], глава 24.

4. Наблюдать дифракционную картину от объема можно только в том случае, если волна относительно слабо взаимодействует с кристаллом. Для дифрагированной волны выполняются все те же условия возникновения дифракционных максимумов, что и для падающей. Если волна возникла в кристалле (например, мы возбудили один из электронов проводимости кристалла в некоторое новое состояние) и эффективность ее взаимодействия с узлами решетки велика (у электрона действительно велика, т.к. он имеет заряд), то при выполнении условий (1.3.4) интенсивности "прямых" и "дифрагированных", отраженных волн, окажутся равны. Их сумма даст волну, не распространяющуюся в кристалле, стоячую волну.

Волны, изображенные на рис. 1.3.1, описываются функциями :

$$\Psi_{\text{пад}} = \exp(ik(\sin \theta \cdot x - \cos \theta \cdot y)) = \exp(ik_x x) \cdot \exp(-ik_y y)$$

$$\text{и } \Psi_{\text{отр}} = \exp(ik(\sin \theta \cdot x + \cos \theta \cdot y)) = \exp(ik_x x) \cdot \exp(+ik_y y),$$

где $k = |\mathbf{k}_{\text{пад}}| = |\mathbf{k}_{\text{отр}}|$, k_x, k_y – проекции k на оси x и y .

Сумма этих волн, при равных амплитудах, равна:

$$\begin{aligned} \Psi_{\text{пад}} + \Psi_{\text{отр}} &= 2 \exp(ik_x x) \cos(k_y y) = \\ &= 2 \exp(ik_x x) \cos\left(\frac{G_1}{2} y\right) = 2 \exp(ik_x x) \cos\left(\frac{\pi}{d} y\right), \end{aligned} \quad (1.3.27)$$

поскольку $k_y = \frac{1}{2} G_1 = \frac{\pi}{d}$. Это соответствует волне, распространяющейся вдоль оси x , но имеющей неизменное распределение

вдоль оси y , стоячей волне. При этом период y -компоненты равен $2d$, двойному межплоскостному расстоянию.

1.3.4. Зона Бриллюэна

Построим в обратном пространстве кристалла *все* волновые векторы, для которых выполняется условие Вульфа–Брэгга. Как и раньше, их начала совместим с началом координат, обозначаемом обычно как точка Γ . Концы векторов заполняют некоторую поверхность (вернее, множество поверхностей), форму которой легко получить из (1.3.4). Но сначала для удобства перепишем (1.3.4) в виде

$$|\frac{1}{2}\mathbf{G}|^2 = (\mathbf{k} \cdot \frac{1}{2}\mathbf{G}). \quad (1.3.28)$$

Это равенство выполняется всегда, когда проекция волнового вектора на какой–либо вектор обратной решетки равна его половине. Если учесть, что в обратной решетке существует бесконечное множество параллельных векторов, величины которых кратны некоторому минимальному для данного направления вектору G_1 , то окажется, что отражение возникает во всех случаях, когда проекция волнового вектора кратна половине G_1 . В том числе – на поверхности *ячейки Вигнера–Зейтца обратной решетки*, которую мы ограничили плоскостями, перпендикулярными к центрам векторов решетки (нас интересует в первую очередь внутренний объем, ограниченный плоскостями, ближайшими к началу координат, но не надо забывать, что имеются и удаленные плоскости, и объемы между ними). Внутренний объем включает только точки с такими координатами, проекция которых на основные оси обратного пространства не превышает $\pm \frac{1}{2}G_1$.

Ячейка Вигнера–Зейтца в обратном пространстве называется *зоной Бриллюэна*. Ее объем включает все физически значимые (для законов распространения волн) величины волновых векторов.

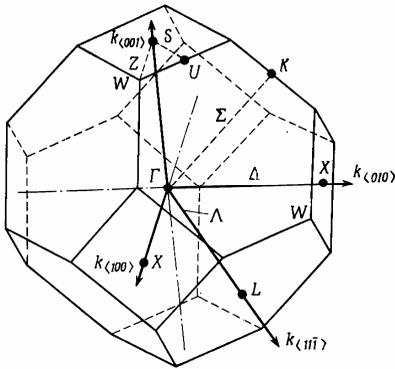


Рис. 1.3.6. Зона Бриллюэна границентрированной кубической решетки – ячейка Вигнера–Зейтца ОЦК–решетки в обратном пространстве.

Показаны основные направления и их обозначения.

ячейкой направления основных векторов обратной решетки совпадают с направлением основных векторов прямой решетки.

Центр зоны Бриллюэна всегда обозначается символом Γ (гамма). Точки на поверхности L , X , K – точки выхода осей вращения соответственно 3-го, 4-го и 2-го порядков. Это, как и точки U , W – точки с однозначно определенными координатами. Символами Λ , Δ , Σ , Z , S обозначаются произвольные точки на определенных направлениях, см. рис. 1.3.6.

В дальнейшем, если будет сказано, что "экстремум энергетической зоны находится в точке L ", это будет означать, что он соответствует движению электрона в направлении пространственной диагонали элементарной ячейки, с волновым вектором $|\mathbf{k}| = \pi\sqrt{3}/2a$ (a – постоянная ГЦК–решетки). Если же сказано,

На рисунке 1.3.6 изображена зона Бриллюэна границентрированной кубической решетки – ячейка Вигнера–Зейтца в обратной решетке ОЦК–структуры. Она соответствует таким кристаллам, как алмаз, Ge, Si, GaAs, ZnS (цинковая обманка) и многим другим. Там же отмечены принципиальные точки на ее поверхности и существенные оси симметрии. Полезно также иметь в виду, что, согласно определению векторов обратной решетки (1.2.2), в кристалле с прямоугольной элементарной

что "экстремум энергетической зоны находится в точке Δ ", то направление движения электрона с экстремальной энергией определено однозначно, вдоль одной из главных осей кристалла, а величина волнового вектора не определена. Ясно только, что она не равна ни нулю, ни π/a .

Это – первая зона Бриллюэна, соответствующая волновым векторам в пределах (1.3.3). В дальнейшем, при рассмотрении электронных свойств кристаллов, нам понадобится ввести представления о второй, третьей и т.д. зонах Бриллюэна. Они содержат большие волновые векторы. Большие k , как мы увидим, соответствуют и большей энергии – более высоким энергетическим зонам, но в законах сохранения импульса будет фигурировать только величина k , определенная с точностью до произвольного вектора обратной решетки. Поэтому для анализа энергетической структуры и закономерностей межзонных электронных переходов вполне допустимо приведение высоких зон Бриллюэна к первой. Объемы всех зон Бриллюэна равны. Изменением реальных соответствующих им \mathbf{k} на какой-либо вектор обратной решетки их удастся "привести" и к той же форме, которую имеет первая зона.

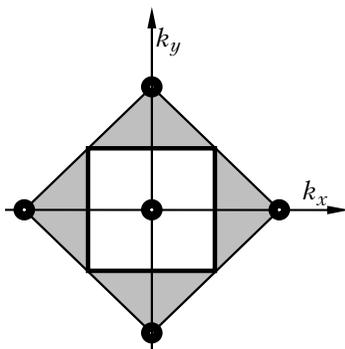


Рис. 1.3.7. Сечение первых двух зон Бриллюэна простой кубической ячейки.

Сказанное легко продемонстрировать в двумерном изображении. На рис. 1.3.7 показано сечение двух первых зон Бриллюэна кубического кристалла, которому в обратном пространстве также соответствует куб. Сместив заштрихованные области к

центру на одну постоянную обратной решетки (расстояние между жирными точками), мы как раз заполним площадь, занимаемую первой зоной Бриллюэна.

Отметим сразу еще один важный факт. Хотя частицу (например, электрон) в кристалле в общем случае нельзя рассматривать как свободную, в какой-то мере можно ожидать подобия их свойств. По крайней мере, представление о том, что энергия должна возрастать с увеличением волнового вектора, почти всегда справедливо. Тогда в первой зоне Бриллюэна центр (точка Γ) соответствует минимальной энергии, а поверхность – максимальной. Для второй зоны все оказывается наоборот – точки с максимальными \mathbf{k} после приведения к первой зоне оказываются в центре.

1.3.5. Вопросы

1. Чему равны длины волн тепловых электронов и нейтронов?
2. Как изменится рентгенограмма кубического кристалла, если куб: а) – центрировать? б) гранецентрировать?
3. Как изменится рентгенограмма кубического кристалла, если куб центрировать атомами иного типа?
4. Нарисовать построения Эвальда для методов Лауэ (монокристалл в ограниченном по ширине сплошном спектре рентгеновского излучения) и Дебая (вращающийся поликристалл, монохроматическое излучение).
5. В чем заключаются различия методов электроно-, нейтроно- и рентгенографии?
6. Чему равны волновые векторы и длины волн электронов на границе зоны Бриллюэна для решетки алмаза, в точках X и L при постоянной решетки равной a ?

1.4. КОЛЕБАНИЯ В КРИСТАЛЛАХ, ФОНОНЫ

Прежде чем перейти к рассмотрению электронных свойств полупроводников, нужно описать динамику решетки, в которой существует электронный ансамбль.

ФОНОНЫ – колебательные кванты, волны деформации решетки, ее ионного остова. Их называют **НОРМАЛЬНЫМИ КОЛЕБАНИЯМИ** потому, что все возможные колебания могут быть описаны ортонормированными волновыми функциями. Они ортогональны, независимы и *полная внутренняя энергия кристалла – сумма энергий всех возбужденных фононов.*

1.4.1. Теплоемкость диэлектриков, квантование колебаний

Представления о квантах колебаний возникли при попытке объяснить странный температурный ход теплоемкости и теплопроводности (вернее – теплового сопротивления) диэлектриков¹.

По закону Дюлонга и Пти, молярная теплоемкость кристаллов должна быть равна $C_p \approx C_v = 3N_A k_B \approx 25 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ (см. [8] и [9], т.2). Здесь N_A – число Авогадро, k_B – постоянная Больцмана.

Так "должно быть", поскольку каждый атом имеет три степени свободы и участвует в колебательном движении. Но реально теплоемкость приближается к этому значению только при высоких температурах, см. рис. 1.4.1.

При низких температурах теплоемкость стремится к нулю как $C_v = \text{Const} \cdot T^3$ и лишь при довольно высоких температурах,

¹ Все это справедливо и для металлов, но там к решеточной добавляется еще и электронная теплоемкость и теплопроводность, что маскирует вклад в наблюдаемые параметры именно решетки.

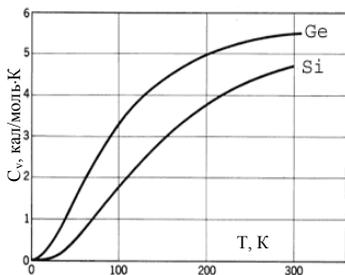


Рис. 1.4.1. Температурная зависимость теплоемкости германия и кремния.

в несколько сотен градусов, приближается к предельной величине $C_v = 3N_A k_B$. Эту зависимость $C_v(T)$ удалось объяснить только предположив, что **колебания квантованы** и вероятность возбуждения того или иного кванта определяется его энергией и температурой.

В 1907 г. Эйнштейн рассмотрел модель, по которой все осцилляторы в кристалле имеют фиксированную энергию $\hbar\omega$ и заселяются, подчиняясь статистике Бозе-Эйнштейна. В этом случае среднее значение их энергии составит не $\langle E \rangle = 3k_B T$, а

$$\langle E \rangle = \hbar\omega \left\{ \frac{1}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1} + \frac{1}{2} \right\}. \quad (1.4.1)$$

Эту величину нужно умножить на N , количество осцилляторов, и продифференцировать по температуре. Получится:

$$C_v = N \frac{d\langle E \rangle}{dT} = N k_B \left(\frac{\theta_\omega}{T} \right)^2 \frac{\exp(\hbar\omega/k_B T)}{[\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1]^2}, \quad (1.4.2)$$

где величину $\theta_\omega = \hbar\omega/k_B$ – называют температурой Эйнштейна.

Закон (1.4.2), как оказалось, удивительно хорошо описывает теплоемкость многих веществ при относительно высокой температуре, выше 200-300 К. Это демонстрирует рис. 1.4.2 для алмаза ($\theta_\omega = 1320$ К, $\hbar\omega \approx 0,114$ эВ). Но остался непонятым закон $C_v = \text{Const} \cdot T^3$ при низких температурах.

В 1912 г. П.Дебай предложил теорию, в которой также колебания решетки считаются квантованными, но их спектр включает не одну частоту, а набор частот, от нуля до некоторой предельной величины $\hbar\omega_D$, зависящей от плотности вещества. Колебания решетки предлагалось рассматривать как бегущие волны с длиной волны λ , зависящей от частоты колебаний ω , т.е. от энергии колебательного кванта $\hbar\omega$.

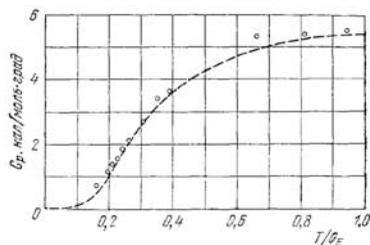


Рис. 1.4.2. Алмаз. Сопоставление экспериментальных данных с теорией Эйнштейна.

Поскольку скорость звука не зависит от частоты, $c_s = \frac{d\omega}{dk} = Const$, то ω линейно зависит от волнового вектора $k = \frac{2\pi}{\lambda}$, который может принимать любые значения, удовлетворяющие граничным условиям для бегущих волн, т.е. условиям Борна-Кармана (1.6.4). Шаг квантования, вытекающий из условий Борна-Кармана, равен $\frac{2\pi}{L}$ для линейной цепочки атомов (L — длина цепочки). При этом в трехмерном кристалле объемом V на одно квантовое состояние приходится объем k -пространства, равный

$$\Delta k = \frac{(2\pi)^3}{(L_1 L_2 L_3)} = \frac{(2\pi)^3}{V}. \quad (1.4.3)$$

Минимальное значение k равно, очевидно, нулю. Это значит, что длина волны бесконечна, вся решетка смещается синхронно и межатомные расстояния сохраняются. А максимальное k для изо-

тропного вещества можно определить, зная δk и полное число возможных колебаний. Оно равно N для каждой из трех колебательных мод, продольной и двух поперечных (N – количество атомов в кристалле).

Если в сферическом объеме k -пространства радиусом k_m "помещается" $N_1 = \frac{4}{3} \frac{\pi k_m^3}{\delta k}$ состояний, то в кристалле с N атомами получим $k_m = (6\pi^2 n)^{1/3}$ (n – концентрация атомов) и максимальную частоту колебаний $\omega_m = c_s k_m$.

Полная внутренняя энергия – интеграл по всем состояниям в интервале от нуля до k_m , умноженным на их энергию $\hbar\omega$ и на вероятность их заселения, также зависящую от энергии.

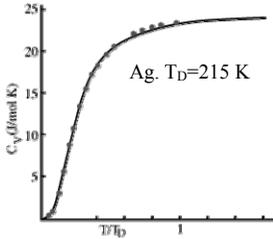


Рис. 1.4.3. Для серебра модель Дебая хорошо воспроизводит экспериментальные данные.

Используя обозначения: $x \equiv \frac{\hbar\omega}{kT}$ – переменная интегрирования, $T_D \equiv \frac{\hbar\omega_m}{k}$ – температура Дебая, $x_m \equiv \frac{T_D}{T}$ – верхний предел интегрирования, U – полная энергия кристалла, получим:

$$U = \frac{9NkT^4}{T_D^3} \int_0^{x_m} \frac{x^3}{e^x - 1} dx, \quad C_v = \frac{dU}{dT} = \frac{9Nk}{x_m^3} \int_0^{x_m} \frac{x^4 e^x}{[e^x - 1]^2} dx \quad (1.4.4)$$

или:
$$C_v = 9Nk \left[\frac{T}{T_D} \right]^3 \int_0^{T_D/T} \frac{x^4 e^x}{[e^x - 1]^2} dx . \quad (1.4.5)$$

Этот интеграл аналитически не берется.

На рис. 1.4.3 показано, что, например, для серебра закон (1.4.5) очень хорошо воспроизводит экспериментальные данные, если принять $T_D = 215$ К.

Величину теплоемкости из (1.4.4) можно определить только численно, но не трудно убедиться, что это выражение дает правильные экстраполяции для $T \rightarrow 0$ и $T \rightarrow \infty$.

При больших температурах $T \gg T_D$, $x \ll 1$, так что $e^x \approx 1 + x$ и

$$U = \frac{9NkT}{x_m^3} \int_0^{x_m} x^2 dx = \frac{9NkT}{x_m^3} \frac{x_m^3}{3} = 3NkT, \quad C = 3Nk, \quad (1.4.6)$$

так что справедлив закон Дюлонга и Пти.

Таблица 1.4.1

Температуры Дебая некоторых металлов.

Металл	Ag	Ca	Zn	Tl	Sn	Bi
T_D	215	219	200	94	140	107

При низких температурах верхний предел в (1.4.4)

$$x_m = T_D/T \rightarrow \infty \text{ и, поскольку } \int_0^{\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{\pi^4}{15}, \text{ получим:}$$

$$U = \frac{3\pi^4 NkT^4}{5T_D^3}, \quad C_v = \frac{12\pi^4 Nk}{5T_D^3} T^3, \quad (1.4.7)$$

т.е. закон $C_v = Const \cdot T^3$.

1.4.2. Фононы, нормальные колебания, законы дисперсии

Модели Дебая и Эйнштейна показали, что гипотеза о квантовании колебаний продуктивна, она позволяет описать теплоемкость кристаллов. Но неясной остается природа такого, например, явления, как теплопроводность, точнее – тепловое сопротивление. Поэтому имеет смысл подробнее разобраться в динамике кристалла, свойствах колебательных возбуждений.

Частоту колебаний материальной точки легко определить, если выполняется закон Гука и известна жесткость связи C , зависимость возвращающей силы F от величины ее **смещения от положения равновесия** x , $F = -Cx$. Тогда собственная частота колебаний $\omega = \sqrt{C/M}$.

Сложность нашей задачи заключается в том, что в кристалле не может быть однозначной взаимосвязи величин смещения атома и возвращающей силы. Все межатомные силы зависят от **расстояния** между атомами. А смещение одного атома неизбежно повлечет за собой и смещение соседей, таких же атомов, находящихся в полностью идентичных условиях. Возникает волна. Локальных колебаний, при которых один атом колеблется, а остальные нет, в кристалле быть не может¹. Колеблется вся решетка. Следовательно, такие величины, как **смещение из положения**

¹ Локальные колебания наблюдаются на примесных атомах, если их собственная частота существенно отличается от частот колебаний основной решетки. Классический пример – примесь водородных атомов. Но мы сейчас рассматриваем идеальную регулярную решетку.

равновесия и **изменение расстояния** до соседей – не одно и то же. Соотношение этих величин определяется сдвигом фаз.

Для упрощения задачи рассмотрим поперечную волну в одномерной цепочке атомов. Это не слишком грубое приближение, т.к. во-первых, линейная цепочка атомов не принципиально отличается от стопки (линейной цепочки) параллельных плоскостей кристалла. Во-вторых, продольные волны не принципиально отличаются от поперечных. Для этих волн будут, вероятно, различны жесткости связей, но нам достаточно только предположить, что эти жесткости известны или, во всяком случае, что они просто определены природой кристалла.

Итак, возвращающая сила определяется не смещением атома, а изменением его расстояния до соседей, так что при синфазном движении соседних атомов расстояние между ними не изменяется вообще. Возвращающей силы не возникает и частота колебаний, очевидно, равна нулю. При противофазном движении изменение расстояния оказывается вдвое больше величины смещения. Этой волне соответствует максимальная частота.

Пронумеруем атомы в цепочке. Пусть энергия взаимодействия 2-х атомов, находящихся на расстоянии p ячеек друг от друга, равна:

$$U_p(R) = U_p(R_0) + \left. \frac{dU_p(R)}{dR} \right|_{R_0} \Delta R + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2U_p(R)}{dR^2} \right|_{R_0} (\Delta R)^2 + \dots, \quad (1.4.8)$$

где $R_0 = pa$ – равновесное расстояние между ними, a – постоянная решетки.

Сила их взаимодействия:

$$F_p(R) = -\frac{dU_p(R)}{d(\Delta R)} = -\left. \frac{dU_p(R)}{dR} \right|_{R_0} - \left. \frac{d^2U_p(R)}{dR^2} \right|_{R_0} \Delta R - \dots \quad (1.4.9)$$

Здесь первый член можно не учитывать, поскольку во-первых, этот член не зависит от ΔR , а во-вторых, при суммировании по всей цепочке эти вклады от "правых" и "левых" узлов в равновесии обнулятся. В выражении $F_p = -C_p \Delta R$ останется, в первом приближении,

$$C_p = \left. \frac{d^2 U_p(R)}{dR^2} \right|_{R_0}.$$

Обозначим u_s величину смещения s -го атома из положения равновесия и просуммируем все действующие на него силы, по $-\infty < p < \infty$:

$$M\ddot{u}_s = \sum_p C_p (u_{s+p} - u_s) \quad (1.4.10)$$

В плоской волне зависимость $u_s(t)$ имеет вид:

$$u_s(t) = u \exp(iKas - i\omega t), \quad (1.4.11)$$

где K – волновой вектор, $K = 2\pi/\lambda$, λ – длина волны.

Подставив (1.4.10) в (1.4.9), получим:

$$-\omega^2 M \exp(iKas - i\omega t) = \sum_p C_p (\exp(iKa(s+p) - i\omega t) - \exp(iKas - i\omega t)),$$

или:
$$\omega^2 M = -\sum_p C_p [\exp(iKap) - 1]. \quad (1.4.12)$$

В примитивной решетке $C_p = C_{-p}$. Выражение (1.4.11) в этом случае преобразуется:

$$\omega^2 M = -\sum_{p>0} C_p [\exp(iKap) + \exp(-iKap) - 2], \quad (1.4.13)$$

откуда получается **ЗАКОН ДИСПЕРСИИ**:

$$\omega^2 = \frac{2}{M} \sum_{p>0} C_p [1 - \cos(Kap)] = \frac{4}{M} \sum_{p>0} C_p \sin^2 \frac{Kap}{2}. \quad (1.4.14)$$

При учете взаимодействия только ближайших соседей получим:

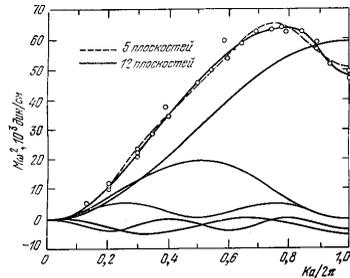
$$\omega = \sqrt{\frac{2C_p}{M} [1 - \cos(Ka)]} = \sqrt{\frac{2C_p}{M}} \cdot \left| \sin \frac{Ka}{2} \right|, \quad (1.4.15)$$

и максимальную частоту:

$$\omega_m = \sqrt{\frac{2C_p}{M}}, \quad (1.4.16)$$

в полном соответствии с ожидаемыми частотами гармонических колебаний. Если доминирует взаимодействие лишь ближайших соседей, спектр колебаний – синусоида. В общем случае получим волновой пакет, сумму гармоник.

Рис. 1.4.4. Продольная акустическая ветвь в направлении [100] в свинце. Показаны первые 5 гармоник выражения (1.4.13) и их сумма (штриховой линией). Для лучшего воспроизведения экспериментальных данных понадобилось учесть 12 слоев.



Если существенны и дальние действия, то спектр может иметь более сложную форму. Для примера на рис. 1.4.4 изображены экспериментальные фоновые ветви свинца (точки) и результаты расчета с учетом первых пяти или двенадцати гармоник. Для удовлетворительного описания ветви понадобилось просуммиро-

вать по 12-ти плоскостям. Экспериментально фононные ветви могут быть исследованы дифракционными методами. В основном, это – рассеяние тепловых нейтронов и Мандельштам-Бриллюэновское рассеяние фотонов. См. [7], глава 5.

Итак, гипотезы о том, что колебания в кристаллах описываются волнами деформации и их волновые векторы квантуются с шагом, зависящим от размеров кристалла, полностью оправданы тем, что позволили вполне точно описать основные наблюдаемые закономерности, см. рис. 1.4.2, 1.4.3, 1.4.4. Иными словами, колебания кристалла можно описывать потоком волн деформации. Очевидно, граничные условия (1.6.4) приведут, как мы это видели для электронных волн, к квантованию и волн деформации, колебаний.

И, поскольку они квантованы, их и следует рассматривать как некие новые **ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ**, которые названы **ФОНОНАМИ**.

Во всех приведенных рассмотренных негласно предполагалось, что фононы независимы. Вероятности заселения и сам фононный спектр никак не зависят от температуры, от заселенности колебательных мод. Следовательно, фононы можно считать **ОРТОГОНАЛЬНЫМИ, НОРМАЛЬНЫМИ ВОЗБУЖДЕНИЯМИ** кристалла и описывать внутреннюю энергию кристалла как сумму энергий **ФОНОНОВ**.

К этому виду **ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ** уж совсем трудно отнести термин **ЧАСТИЦА**. У **ФОНОНОВ** нет реального материального содержания, как, например, у фотона или электрона. Это – **КВАЗИЧАСТИЦЫ**. В данном случае "квази" означает, что хоть никаких реальных частиц в кристалле и не возникает при нагревании, но описывать тепловые свойства мы можем тем же аппаратом, который разработан для описания частиц. Термины "рождение" и "уничтожение" этих **КВАЗИЧАСТИЦ** имеют точно тот же смысл, что и при описании фотонов. В законах сохранения

так же нужно учитывать и энергию $E = \hbar\omega$, и импульс $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ **ФОНОНА**.

1.4.3. Акустические и оптические фононные ветви

Все приведенные соображения и рассуждения справедливы и для поперечных, и продольных волн колебаний в любых кристаллах. Всего в примитивной решетке возможны три типа волн, три **ФОНОННЫЕ ВЕТВИ** в зоне Бриллюэна, одна продольная (L) и две поперечных (T). Обычно жесткость связей для поперечных смещений атомов меньше, чем для продольных, так что и энергии поперечных ветвей должны быть ниже.

Колебания описаного типа и соответствующие им фононные ветви будем называть **АКУСТИЧЕСКИМИ** и обозначать LA и TA . Все физически различные волновые векторы находятся в интервале $\pi/a < K \leq \pi/a$.

В решетках с базисом (см. разд. 1.2.1.5) значения $K > \pi/a$, оказывается, тоже имеют самостоятельный смысл. На рис. 1.4.5 изображены, как и на рис.

1.2.16, две волны, с $k_1 = \pi/2, 2a$ и с $k_2 = k_1 + 2\pi/a$. Они совершенно одинаково описывают движение отмеченных квадратами "основных" узлов решетки, но по-разному – движение точек внутри ячейки. Здесь второй атом в ячейке помещен по середине между "основными". Вектор k_1 описывает

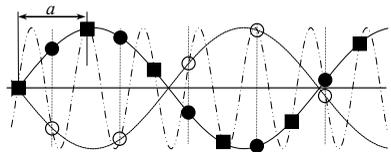


Рис. 1.4.5. Волны поперечной деформации с волновыми векторами $k_1 = \pi/2, 2a$ (сплошная линия) и $k_2 = k_1 + 2\pi/a$ (штрихпунктирная линия) в цепочке с двумя узлами в ячейке.

Штриховой линией обозначена волна, противофазная к k_1 .

синфазное смещение обоих атомов ячейки (черные квадраты и черные кружки), а вектор k_2 – противофазное (черные квадраты и белые кружки).

Энергия колебаний k_2 должна быть выше, чем k_1 , т.к. в этом случае больше коэффициент пропорциональности между смещением каждого атома и возвращающей силой. То же видно и из (1.4.9). Коэффициент C_1 при любом типе связи больше, чем остальные, а при противофазном движении ближайших соседей в скобке в (1.4.9) стоит сумма модулей смещений.

Но самое существенное свойство колебаний такого типа – то, что в решетке, ячейка которой содержит два различных атома, имеющих заряды¹, такое противофазное их смещение обычно создает и осциллирующий дипольный момент. По этой причине колебания такого типа могут быть оптически активны. Отсюда их название – **ОПТИЧЕСКИЕ КОЛЕБАНИЯ, ОПТИЧЕСКИЕ ФОНОННЫЕ ВЕТВИ**. Их тоже три, продольная (LO) и две поперечных (TO).

Очевидно, максимальная частота оптических колебаний должна достигаться при $\lambda = a$, т.е. $k = 2\pi/a$. В этом случае атомы ячейки колеблются точно в противофазе. В первом приближении:

$$\omega_{O \max} = \sqrt{2C_1 \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)}, \quad (1.4.17)$$

где M_1 и M_2 – массы атомов.

¹ В сложных соединениях атомы, обладающие различными **ЭЛЕКТРОТРИЦАТЕЛЬНОСТЯМИ**, оказываются хотя бы частично заряжены. Меры и шкалы *электроотрицательностей* применяются разные. В одной из них **ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТЬ** – полусумма **ПОТЕНЦИАЛА ИОНИЗАЦИИ** и **СРОДСТВА К ЭЛЕКТРОНУ**.

Минимальной частота оптической моды должна быть при $k = \pi/a$ и здесь, возможно, оптическая и акустическая ветви сливаются. Но это не так, если в базе ячейки два разных атома. В этом случае $\lambda = 2a$, т.е. узлы, изображенные на рис. 1.2.16, колеблются точно в противофазе. Имеем стоячую волну, а в предполагаемом месте размещения одного из атомов ячейки – пучность. Второй атом остается неподвижным! Правда, при наличии двух атомов становится не очень ясно, который из них должен быть неподвижен. Стоячая волна с $\lambda = 2a$ может с равным успехом иметь узлы либо на одном, либо на другом атоме. И если эти атомы различны по массе, то и частоты этих двух колебаний будут различаться. При $M_1 > M_2$ получим частоты:

$$\omega_{A \max} = \sqrt{\frac{2C_1}{M_1}} \quad \text{и} \quad \omega_{O \min} = \sqrt{\frac{2C_1}{M_2}}.$$

Если в элементарной ячейке $N > 2$ атомов, то рассмотрение становится менее наглядным, но приводит просто к увеличению числа оптических мод. Акустических ветвей всегда три¹, а оптических – $3(N - 1)$.

Поскольку фононы – волны возбуждений, то, согласно теореме Блоха (см. **ПРЕДПОЛОЖЕНИЕ 1**, стр. 93), волновая функция фонона имеет вид

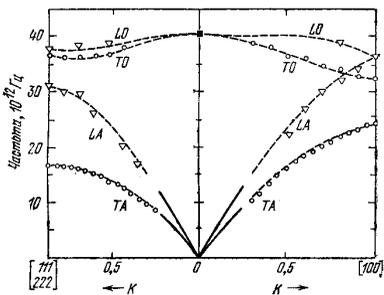


Рис. 1.4.6. Фононные ветви в алмазе.

¹ В кристаллах высокой симметрии две поперечных ветви вырождаются, так что на рисунках достаточно отображать одну из них.

$$\psi_k(\mathbf{r}) = u_k(\mathbf{r}) \cdot \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}),$$

где $u_k(\mathbf{r})$ – функция, периодичная с шагом постоянной решетки. Т.е. $\psi_k(\mathbf{r})$ периодична не только в прямом, но и в обратном пространстве. Шаг периодичности по k равен вектору обратной решетки, $2\pi/a$. Следовательно, для фононов, как и для электронов, правомочны представления в приведенной и периодической зонных схемах, см. разд. 1.3.3.5 и 1.6.1.7. В приведенной зонной схеме фононные ветви могут выглядеть примерно так, как показано на рис. 1.4.6 для алмаза.

Энергии колебательных квантов невелики. Алмаз, представленный на рис. 1.4.6, имеет максимальную энергию оптического фонона $\cong 0,16$ эВ. Алмаз состоит из относительно легких атомов, образующих очень жесткую связь. У большинства кристаллов предельные энергии колебаний в $3\div 10$ раз меньше.

1.4.4. Заключительные замечания

В дальнейшем, рассматривая электронные состояния, нужно иметь в виду следующие особенности колебательных возбуждений в кристаллах:

1. Колебания в кристаллах существуют в форме плоских волн, квантованных по волновому вектору k . Каждому волновому вектору соответствует 3 типа волн – одна продольная (L) и две поперечных (T). Общее название всех колебательных мод – **ФОНОНЫ**.

2. Если в элементарной ячейке имеется N атомов, то каждому типу волн соответствуют N типов относительного движения атомов в ячейке. Они движутся либо синфазно (акустические волны, LA и TA), либо со сдвигом фаз (оптические волны, LO и TO). Акустические моды присутствуют во всех кристаллах, количество оптических мод равно $3(N - 1)$.

3. Одному фоновому состоянию в k -пространстве соответствует объем $\Delta \mathbf{k} = (2\pi)^3 / V$, зависящий от размеров кристалла. Таким образом, число разрешенных колебательных состояний в зоне Бриллюэна равно числу элементарных ячеек G , а полное число различных колебаний – $3NG$, по 3 моды на каждый атом кристалла.

4. Каждой колебательной моде соответствуют свой импульс $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$, частота ω и энергия $\hbar \omega$. Частоты акустических мод изменяются от нуля (при $k = 0$) до некоторой предельной величины, обычно – на границе зоны Бриллюэна. Частоты оптических мод больше акустических, но лежат в относительно узком диапазоне, см. рис. 1.4.6. Максимальные частоты (и энергии) имеют оптические продольные колебания при $k = 0$. Обычно эти частоты не превышают 10^{13} Гц (≈ 40 мэВ).

5. Фононы – бесспиновые квазичастицы, подчиняющиеся статистике Бозе-Эйнштейна:

$$n = \frac{1}{\exp(\hbar\omega/kT) - 1}. \quad (1.4.19)$$

Величина n определяет вероятность заполнения соответствующего состояния, и ее часто называют **ФОНОННОЙ ПЛОТНОСТЬЮ**. Она может превышать единицу. При $\hbar\omega = kT$ получим $n \approx 0,58$, а при $\hbar\omega = kT/2$ – $n \approx 1,54$.

1.4.5. Вопросы

1. Каков механизм уменьшения теплоемкости при понижении температуры? Приведите пример подобной зависимости в молекулярной физике.

2. В чем заключается различие акустических и оптических фононов?

3. Какими методами можно исследовать фононный спектр кристалла?

4. Модели Эйнштейна и Дебая. Чем определяются области их применимости, в чем сходство и в чем различие между ними и реальными фононными спектрами?

5. Почему рассматривается только теплоемкость диэлектриков? Насколько полученные результаты переносимы на полупроводники и металлы?

1.5. НЕКОТОРЫЕ СВЕДЕНИЯ ИЗ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

Описывать процессы в любой микросистеме следует на языке квантовой механики, с которой Вы уже ознакомились. Тем не менее, имеет смысл напомнить некоторые ее положения, особенно существенные для дальнейшего. В первую очередь это – понятия *ВОЛНОВОЙ ФУНКЦИИ*, *СТАЦИОНАРНОГО СОСТОЯНИЯ* и *ЗАМКНУТОЙ СИСТЕМЫ* частиц.

Квантовая (или волновая) механика создана в начале века для описания состояний микрочастиц и их ансамблей. К микрочастицам неприменимо понятие траектории движения, по крайней мере – в том виде, в каком оно нам знакомо из классической механики. Их состояние в каждый момент времени можно характеризовать пространственными координатами и импульсами, но ни те, ни другие не могут быть определены однозначно, а лишь с некоторой вероятностью. Ее следует понимать как вероятность *обнаружить данные значения координат в результате измерения*, т.е. при взаимодействии частицы с измерительным прибором.

Психологически трудно представить себе, будто электрон "размазан" в форме некоего облака, имеющего макроскопические размеры, а при захвате локализуется в точку атомных размеров. Как фотон. Но опыты по дифракции электронов и взаимодействиям частиц показывают, что такое представление позволяет точно предсказать результаты эксперимента.

1.5.1. Волновая функция

Электрон (любая микрочастица) ведет себя как волна, поэтому и описывать его надо как волну – выражением, задающим ее амплитуду и фазу в зависимости от координат и времени. *Это выражение и называется ВОЛНОВОЙ ФУНКЦИЕЙ.*

Например, волновая функция плоской монохроматической волны частотой ω имеет следующий вид:

$$\Psi(\mathbf{x}, t) = \exp[i(\mathbf{k}\mathbf{x} - \omega t)], \quad (1.5.1)$$

где \mathbf{k} – волновой вектор волны, $k = 2\pi/\lambda$, $= 2\pi\omega/v$, так что $k = \omega/v$. Если это фотон, то $v = c$ и $k = \omega/c$.

Основные свойства волновой функции:

1. Вероятность обнаружения частицы в элементе пространства $dV = dx \cdot dy \cdot dz = d^3\mathbf{r}$, в интервале времени dt равна

$$\Psi(\mathbf{r}, t)\Psi^*(\mathbf{r}, t) \cdot d^3\mathbf{r} \cdot dt = |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 \cdot d^3\mathbf{r} \cdot dt. \quad (1.5.2)$$

2. Поскольку мы описываем *частицу*, т.е. нечто реально существующее, то её наверняка можно обнаружить где-нибудь и когда-нибудь, так что интеграл от (1.5.1) необходимо нормировать на единицу:

$$\int \Psi(\mathbf{r}, t) \cdot \Psi^*(\mathbf{r}, t) \cdot d^3\mathbf{r} \cdot dt = 1. \quad (1.5.3)$$

Однако этот интеграл не всегда сходится и тогда (1.5.2) можно использовать только для нахождения соотношения вероятностей найти частицу в различных точках пространства и времени.

3. Если для частицы определены (существуют) различные состояния $\psi_i(\mathbf{r}, t)$, каждое из которых в отдельности дало бы свой собственный достоверный результат измерения, то полное описание состояния частицы дается выражением

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \sum_i c_i \psi_i(\mathbf{r}, t) \quad (c_i - \text{постоянные}). \quad (1.5.4)$$

Здесь величины c_i^2 определяют вероятность получения i -го результата в одном конкретном измерении, а $|\psi_i(\mathbf{r}, t)|^2$, как и

прежде, – его распределение по координатам. Ясно, что должно выполняться

$$\sum_i c_i^2 = 1. \quad (1.5.5)$$

4. Если имеется система, состоящая из двух *не взаимодействующих* между собой частиц с волновыми функциями $\psi_1(\mathbf{r}_1, t)$ и $\psi_2(\mathbf{r}_2, t)$, то вероятность обнаружить некоторое состояние системы равна произведению вероятностей соответствующих состояний для частиц, т.е.

$$\Psi_{1,2}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) = \psi_1(\mathbf{r}_1, t)\psi_2(\mathbf{r}_2, t). \quad (1.5.6)$$

Состояния *взаимодействующих* частиц в будущие моменты времени определяются не только их собственными координатами. Поэтому справедливо лишь

$$\Psi_{1,2}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2). \quad (1.5.7)$$

Утверждения (1.5.6), (1.5.7) справедливы для ансамблей (систем) любых размеров.

Для примера рассмотрим систему из двух одинаковых атомов, один из которых возбужден. Пусть $\psi_1^0(\mathbf{r}_1)$ и $\psi_2^0(\mathbf{r}_2)$ – волновые функции основных, а $\psi_1^1(\mathbf{r}_1)$ и $\psi_2^1(\mathbf{r}_2)$ – возбужденных состояний атомов, $\Psi_{1,2}^1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ – первое возбужденное состояние системы. Поскольку возбуждение с равной вероятностью может находиться на любом атоме, то полная волновая функция такой системы должна быть записана в виде

$$\Psi_{1,2}^1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\psi_1^0(\mathbf{r}_1)\psi_2^1(\mathbf{r}_2)\psi_1^1(\mathbf{r}_1)\psi_2^0(\mathbf{r}_2) \right]. \quad (1.5.8)$$

Здесь явно использованы выражения (1.5.7), (1.5.4), (1.5.5).

1.5.2. Система и подсистема

Мы уже использовали интуитивно очевидные понятия *система* и *подсистема*, дадим их определение.

СИСТЕМА – любой ансамбль частиц, существующих в рассматриваемой области пространства.

ПОДСИСТЕМА – часть системы, выделенная по некоторому существенному для нас признаку. Признаки, разделяющие электронную и ионную подсистемы, очевидны. В первую очередь – масса (инерционность) и знак заряда.

При исследовании свойств любой системы в первую очередь возникает вопрос о ее взаимодействии с внешним миром, окружающей *средой*. Мы будем называть **ЗАМКНУТОЙ СИСТЕМОЙ** систему частиц, изолированную от внешнего мира. Ее полная энергия всегда остается постоянной. Возможны лишь перераспределения энергии между частицами внутри нее.

Если система *не замкнута*, т.е. взаимодействует и обменивается энергией с внешней средой, то в любой момент времени ее состояние зависит не только от внутренних координат, но и от внешних, характеризующих среду. В этом случае говорят, что система "*не имеет волновой функции*". Ее состояние можно описать только в терминах распределения плотности вероятности тех или иных состояний, тех или иных превращений – в терминах **МАТРИЦЫ ПЛОТНОСТИ** (см. [10], §14).

1.5.3. Стационарное состояние

СТАЦИОНАРНОЕ СОСТОЯНИЕ – одно из возможных состояний, в котором *замкнутая система* остается неизменной в течение времени, большого по сравнению с периодом ее колебаний или временем протекания процессов ее перестройки. Для нас это – время электронных переходов или время, за которое уста-

навливается равновесное распределение в пространстве электронной плотности (порядка 10^{-16} с).

Для примера рассмотрим возможные состояния такой *замкнутой системы*, как изолированная молекула. В основном состоянии молекула может находиться сколь угодно долго, так что это состояние *стационарно*. А что произойдет при воздействии фотона? Здесь возможны два варианта:

1. Фотон поглотился, молекула перешла в одно из *разрешенных* возбужденных состояний. Возбуждение в молекуле живет долго и в ней даже успеют произойти процессы релаксации – перераспределение, в соответствии с новым энергетическим состоянием, электронной плотности, изменение межатомных расстояний, перераспределение энергии по колебательным степеням свободы молекулы. Такое возбужденное состояние тоже *стационарно* с квантовомеханической точки зрения. В дальнейшем, через 10^{-9} с или больше, молекула может излучить квант люминесценции и вернуться в основное состояние.

2. Фотон не поглощается (не попали в полосу поглощения), но в поле электромагнитной волны электронная система молекулы возмущается. На "нормальное" распределение в пространстве электронной плотности накладывается смещение, вызванное внешним кратковременным воздействием. Это возмущенное распределение неустойчиво и может существовать только пока есть фотон, а затем вернется либо к исходному, либо почти к исходному (произойдет или рэлеевское, или комбинационное рассеяние). Такое возбужденное состояние *не может существовать* при наличии только внутримолекулярных взаимодействий и, если мы его искусственно создали, то оно моментально распадается. Оно *нестационарно*. Его называют еще *виртуальным*.

1.5.4. Электронная и ионная подсистемы в кристалле

В атомах, составляющих твердое тело, число электронов велико, но распределены они по орбиталям, имеющим существенно разные энергии и радиусы орбит. Для отрыва от атома одного электрона наружной орбитали требуется энергия 5–24 эВ (потенциалы ионизации атомов), а самого внутреннего – до десятков тысяч электронвольт. Например, даже у легких атомов – углерода, азота, кислорода (имеются два электрона на первой от ядра орбитали и 4–6 электронов на второй) энергия связи наружного электрона порядка 10 эВ, а внутреннего – 300–500 эВ. Поэтому в образовании химической связи участвуют только наружные электроны, что позволяет весь *электронный ансамбль* разделить на две группы – *валентные* и *остовные электроны*. Соответственно, атомы твердого тела мы будем считать состоящими из *ионных остовов* (ядро плюс остовные электроны) и *валентных электронов*. Иными словами, твердое тело состоит из двух *подсистем*, – ядерной и электронной, причем в электронную входят только *валентные электроны*, число которых можно считать равным номеру столбца таблицы Менделеева. (Это не совсем верно для элементов переходных групп, но нам пока и не придется иметь с ними дела.)

1.6. ОДНОЭЛЕКТРОННАЯ ЗОННАЯ МОДЕЛЬ ТВЕРДОГО ТЕЛА

В данном разделе изложена (с минимальным использованием квантовой механики) схема построения простейшей модели электронного строения твердых тел, которую называют "*одноэлектронная зонная модель*". Она хороша тем, что во-первых, при максимальной простоте во многих случаях вполне удовлетворительно описывает и объясняет экспериментальные факты, а во-вторых, позволяет выработать основы языка описания электронных свойств.

Для построения модели примем всего четыре предположения.

Предположение 1

Твердое тело – бесконечный идеальный кристалл.

Будем считать, что составляющие его атомы расположены строго периодически, в соответствии с законами, изложенными в разделе 1.2. Ни примесей, ни других дефектов структуры нет. Нет и колебаний атомов относительно равновесных положений.

Для простоты изложения будем считать, что векторы \mathbf{a}_i ортогональны и что элементарная ячейка содержит только один атом. Это – не принципиальное упрощение, но удобное.

Из условия периодичности вытекает, в частности, что волновые функции всех существующих в кристалле возбуждений также периодичны, т.е. должны иметь вид $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \cdot \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})$ ¹, где \mathbf{k} – *волновой вектор*, определяющий закон изменения фазы волны при ее смещении в пространстве, $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ – некоторая функция, зависящая от \mathbf{k} и периодичная с шагом решетки. Вектор \mathbf{k} правильнее называть *квазиволновым*, так как он не описывает ис-

¹ Это равенство доказывает *теорема Блоха*, см. раздел 0.

тинного закона модуляции волны, а лишь определяет **трансляционный** закон изменения ее фазы. Не вдаваясь пока в полный анализ формы волны, мы можем говорить о **длине волны**, определяющей ее период, $\lambda = 2\pi / |\mathbf{k}|$.

Предположение 2

Электронную и ядерную подсистемы можно рассматривать раздельно и представить волновую функцию всего кристалла как произведение волновых функций этих подсистем:

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \Phi(\mathbf{R})\varphi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (1.6.1)$$

(\mathbf{R} и \mathbf{r} – координаты ядер и электронов соответственно).

В разделе 1.5.1, оговаривая суть и свойства волновых функций, мы отмечали (4-е свойство), что полная волновая функция может быть представлена в виде произведения волновых функций ее составных частей (подсистем) *только в случае, если эти подсистемы не взаимодействуют.*

Мы можем считать, что волновая функция ядерной подсистемы $\Phi(\mathbf{R})$ существует и не зависит от электронных координат, поскольку электроны безынерционно отслеживают все смещения ионов. Координаты электронов не являются независимыми и за любыми изменениями ядерных координат следует *немедленная* адекватная перестройка электронных. Естественно, здесь мы имеем в виду лишь область низких частот возбуждения, характерных для движения ядер. Обычно это частоты, соответствующие дальней ИК–области оптического диапазона, длинам волн в десятки или сотни микрон.

На высоких частотах оказывается, что ядра относительно малоподвижны. Их пространственные координаты и импульсы не успевают измениться за время электронных переходов. Значит, в первом приближении не изменяется энергия ядер и, следовательно, вся поглощенная энергия остается в электронной подсистеме.

Получается так, что электронная и ядерная подсистемы не обмениваются энергией по крайней мере, в течение времени, большего по сравнению со временем протекания электронных процессов. Это позволяет электронную подсистему также считать замкнутой и описывать ее стационарные состояния собственной волновой функцией $\varphi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$. Ядерные координаты входят в нее как параметры, так что их можно опустить и не указывать явно. Но не надо забывать, что \mathbf{r} – полный набор координат всех электронов, \mathbf{r}_i . К тому же следует учесть, что электрон в кристалле подвижен и его состояние следует характеризовать не только координатами \mathbf{r}_i , но и параметром движения – импульсом $\mathbf{p}_i = \hbar \mathbf{k}_i$ или волновым вектором \mathbf{k}_i , так что правильнее было бы записать полную электронную волновую функцию в виде $\Psi_{el}(\mathbf{r}_1, \mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{r}_i, \mathbf{k}_i, \dots, \mathbf{r}_n, \mathbf{k}_n)$.

Это предположение о неизменности ядерных координат при электронном переходе носит название **адиабатического приближения** (приближения Борна–Оппенгеймера). Оно основано на различии масс электронов и ионов, из которого вытекает существенное различие их собственных частот и, как следствие, возможность пренебрежения взаимодействием этих двух подсистем. По крайней мере, при описании их основных характеристик в области их собственных частот возбуждения. При описании электронных состояний и переходов между ними мы будем считать, что решетка идеальна и ионы неподвижны.

В реальных случаях, при описании, например, электропроводности, выделения джоулева тепла и т.д. пренебречь взаимодействием электронной и ионной подсистем невозможно, так что мы очень скоро введем и учтем среднее время между двумя последовательными столкновениями электрона с решеткой (**время свободного пробега электрона**) как параметр, характеризующий это взаимодействие. Ясно, что такое описание взаимодействия тоже упрощенно и может считаться удовлетворительным лишь

пока нас не интересуют детали механизма рассеяния. Это – просто очередной шаг на пути последовательного приближения к описанию того, что можно назвать *природой вещей*. Если он окажется удачным и позволит описать основные закономерности, наблюдаемые в эксперименте, можно идти дальше ...

Математические обоснования адиабатического приближения и оценка точности, достижимой в этом приближении, хорошо рассмотрены в [2], глава IV.

Предположение 3

Полную волновую функцию электронной подсистемы можно представить как произведение одноэлектронных волновых функций:

$$\Psi_{el}(\mathbf{r}_1, \mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{r}_i, \mathbf{k}_i, \dots, \mathbf{r}_n, \mathbf{k}_n) = \prod_{i=1 \dots n} [\varphi(\mathbf{r}_i, \mathbf{k}_i)], \quad (1.6.2)$$

т.е. *рассматривать отдельный электрон как замкнутую систему*, не взаимодействующую с остальными. Каждый из них дает в полную энергию всей электронной подсистемы свой аддитивный вклад:

$$E_{el} = \sum E_i \quad (1.6.3)$$

В такой записи не учтены явно электрон–электронные взаимодействия. Оказывается, их можно учесть введением некоего усредненного ***эффективного потенциала***, действующего на рассматриваемый электрон со стороны всех остальных.

Например, ***эффективный самосогласованный потенциал Хартри–Фока***. Самосогласованный, поскольку процедура его расчета строится итерационно и на каждом шаге итераций уточняется вид и волновой функции, и потенциала, а ***эффективный***, поскольку он не описывает реального распределения потенциала в пространстве, а строится только для описания фиксированного

электронного состояния. Сам эффективный потенциал зависит от того, в каком состоянии (энергия, импульс) находится "наш" электрон.

Этот подход позволяет уменьшить размер рассматриваемой замкнутой системы до одной частицы и пользоваться волновой функцией, в которой явно учитываются только ее собственные координаты и импульс.

Саму идею построения эффективного потенциала можно проиллюстрировать следующим образом. Предположим, что, рассчитывая детально и точно взаимодействия всех частиц твердого тела (порядка 10^{23} см⁻³), мы нашли минимум энергии системы, т.е. равновесное распределение всех частиц по пространству и импульсам. Значит, нам известен потенциал в любой точке и, вычтя из него тот вклад, который вносит электрон в интересующем нас состоянии, получим искомый *эффективный потенциал* для него.

Электроны, находящиеся в различных (по энергии и импульсу) состояниях, и в пространстве распределены по-разному (имеют разные волновые функции, различающиеся в первую очередь, длиной волны или импульсом). Следовательно, различаются их вклады в общее равновесное распределение потенциала и различаются *эффективные потенциалы* для них. Но это не катастрофично. Главное для нас то, что, работая таким образом, можно описать все возможные состояния электронов, т.е. построить их волновые функции, найти **ЗАКОН ДИСПЕРСИИ** – зависимости энергии электрона от импульса (волнового вектора) и отсюда – определить законы поведения электронов в силовых полях и закономерности переходов между различными электронными состояниями.

Обратите внимание (!), что, поступая таким образом, мы потеряли право ожидать, будто возбуждение электрона будет происходить по законам, характерным для свободных частиц, для

которых, в отсутствие внешних полей, потенциал пространства никак не зависит от их собственной энергии, координат или направления движения. В кристалле электрон – часть ансамбля. Его полная энергия складывается из кинетической (пропорциональна квадрату импульса $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$), потенциальной энергии взаимодействия с *неподвижными* ионными остовами¹ и потенциальной энергией взаимодействия с остальными электронами, которую мы описали *эффективным потенциалом*. Он тоже как-то зависит от импульса. Полная энергия и импульс электрона в кристалле могут быть связаны параболическим законом только в той области изменения \mathbf{p} , где оно сопровождается либо совсем незначительным, либо тоже квадратичным изменением потенциальной энергии. Можно показать, что это выполняется обычно в нешироких областях близ экстремумов энергетических зон, но коэффициент пропорциональности уже не определяется массой свободного электрона. Приходится вводить понятие *эффективной массы*, зависящей и от энергии (или импульса) и от направления движения, а сам электрон – уже не частица, а *квазичастица*, свойства которой изменяются даже если она просто изменит направление движения, сохранив прежнюю энергию.

Предположение 4

Можно считать неразличимыми состояния u , следовательно, волновые функции электронов в далеко отстоящих друг от друга точках кристалла:

$$\varphi(\mathbf{r}) = \varphi(\mathbf{r} + N\mathbf{a}_i) , \quad (1.6.4)$$

¹ Эта величина зависит от \mathbf{p} , поскольку с \mathbf{p} связана длина волны $\lambda = 2\pi\hbar/p$, а от соотношения λ и постоянной решетки a зависит распределение амплитуды электронной волны относительно узлов и, следовательно, потенциальная энергия их взаимодействия.

где N – большое целое число, количество узлов вдоль i -го направления в выбранной области кристалла. Это – так называемые **циклические граничные условия Борна–Кармана**.

Они соответствуют нашему интуитивному представлению о том, что в большом кристалле все точки объема равноправны. К тому же они дают возможность абстрагироваться от такой неприятности, как наличие поверхности и не рассматривать ее специфики. В макроскопическом кристалле длина волны даже медленного электрона – пренебрежимо малая величина и если в некоторой начальной элементарной ячейке имеется электрон в определенном состоянии, с определенной фазой волны, то вдалеке он также может быть обнаружен, причем в той же фазе. Дальше этой точки волна будет распространяться *точно так же*, как и близ начала координат. Мы как бы "зациклили" кристалл по всем трем декартовым осям и поверхности нет вообще.

Предположение о периодичности в восстановлении не только амплитуды, но и фазы волны позволяет подсчитать число (плотность) разрешенных состояний.

Выводы из сделанных предположений

а) электроны можно рассматривать как квазичастицы, имеющие собственную волновую функцию, энергию и импульс, массу;

б) электроны кристалла находятся в периодическом потенциальном поле, создаваемом ионными остовами и остальными электронами;

в) полная энергия и импульс электронной подсистемы являются суммой энергий и импульсов всех электронов и в первом приближении любые электронные возбуждения, т.е. изменения состояния *электронной подсистемы* в целом, можно рассматривать как переходы *отдельных электронов* из одних разрешенных состояний в другие. В простейшем случае (поглощение фотона) –

переход одного электрона. При этом, конечно, как-то изменится его влияние на весь ансамбль частиц, но это изменение можно считать пренебрежимо малым и считать, что все остальные электроны при этом никак не изменяют своего состояния. Следовательно, не изменяется и реальное пространственное распределение потенциала для состояния, в котором существует интересующий нас возбужденный электрон. Хотя волновая функция "нашего" электрона, а вместе с ней – распределение в пространстве его плотности и *эффективный потенциал его взаимодействия со всем ансамблем*, изменяются при возбуждении, переход происходит в состояние, параметры которого никак не зависят от того, какой именно электрон мы сюда возбудили. Ясно, что для решения вопроса о том, в каких случаях какие электронные переходы возможны (т.е. в первую очередь – выполняются ли законы сохранения энергии и импульса), необходимо заранее определить закон взаимосвязи энергии и импульса, определить **ЗАКОН ДИСПЕРСИИ**;

г) **ЗАКОН ДИСПЕРСИИ** в общем случае не может быть параболическим, коэффициент пропорциональности между энергией и квадратом волнового вектора (или импульса) – величина, зависящая и от энергии, и от направления движения электрона, что заставляет нас вводить такие понятия как **КВАЗИЧАСТИЦА** и **ЭФФЕКТИВНАЯ МАССА**;

д) так или иначе, но мы пришли к тому, что свойства электронной подсистемы можно описывать, рассматривая **состояния отдельных электронов**. Полная реакция электронной системы на внешнее воздействие – сумма реакций отдельных электронов.

Теперь, наверное, Вам понятен смысл термина **ОДНОЭЛЕКТРОННАЯ МОДЕЛЬ**.

Степень обоснованности сделанных предположений достаточно высока, так что область применимости выводов этой теории включает интересующие нас эффекты в интересующих нас

веществах – металлах и ковалентных полупроводниках. Более того, выводы этой теории дают основу для общего понимания энергетической структуры и свойств электронной подсистемы. Большое количество эффектов, в которых существенны отклонения от сделанных предположений, могут быть описаны просто как возмущения, наложенные на эту идеальную картину, например – в результате взаимодействия квазичастиц.

Так, во II физической лаборатории поставлена работа по исследованию спектра *экситона* в кристалле. Экситон – простейший пример состояния, для которого существенно межэлектронное взаимодействие и его полное описание не может быть одноэлектронным. Но основные свойства экситона могут быть описаны как свойства *пары одноэлектронных частиц* – электрона и дырки, взаимодействие которых приводит к образованию нового устойчивого **ЭЛЕМЕНТАРНОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ** с водородоподобным спектром состояний.

Во многих веществах для описания законов переноса заряда невозможно пренебречь взаимодействием электронной и ядерной подсистем, приближение Борна–Оппенгеймера несправедливо. Если движение электрона медленно, оно сопровождается деформацией решетки. Но и в этом случае удается описать наблюдаемые эффекты введением новой *квазичастицы* – *полярона*, т.е. устойчивого комплекса электрона (дырки) и облака фононов (волн деформации кристаллической решетки).

1.6.1. Основные характеристики электронных состояний

Итак, электрон, находящийся в потенциальном поле твердого тела, является *КВАЗИЧАСТИЦЕЙ*, то есть, "не совсем частицей". Правда, во многом его свойства похожи на свойства "истинных частиц", например – свободных электронов в вакууме. Его нужно

рассматривать просто как один из видов **ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ** твердого тела.

Эти названия возникли потому, что, как мы видели раньше (см. предположение 3 на стр. 96), при изменении импульса и (или) энергии электрона в кристалле изменяется и энергия его взаимодействия со всеми остальными частицами, изменяется результирующее эффективное потенциальное поле, в котором движется электрон.

У классической частицы между энергией и импульсом имеется четкое соответствие – параболическая зависимость с неизменным коэффициентом пропорциональности, определяемым ее массой. Поскольку и потенциал взаимодействия с ионным остовом, и эффективный потенциал электрон-электронного взаимодействия оказываются зависящими от импульса электрона, то и полная энергия электрона уже не обязательно параболически зависит от импульса. А в тех случаях, когда параболический закон выполняется, коэффициент пропорциональности в общем случае не определяется массой свободного электрона. Вслед за *эффективным потенциалом* приходится вводить понятие **ЭФФЕКТИВНОЙ МАССЫ** и считать, что она сама зависит от энергии электрона и направления его движения. Так что понятие *электрон в твердом теле* действительно не очень соответствует понятию *частица*. Отсюда и термин – **КВАЗИЧАСТИЦА**.

Кроме того, на практике нас интересует не состояние покоя системы, соответствующее нулевой абсолютной температуре и отсутствию взаимодействия с внешней средой, а процессы, которые могут протекать в ней при наличии возбуждения. Мы всегда будем считать, что возбуждение лишь незначительно изменяет состояние кристалла. Настолько незначительно, что можно пренебречь изменением внутрикристаллических полей и, следовательно, спектра разрешенных состояний электронов. Тогда термин *возбужденные состояния*, которым мы будем широко

пользоваться, будет означать не изменение параметров каких-либо состояний, разрешенных в невозбужденной системе, а просто состояния в неизменном спектре, *не занятые в нормальных условиях*. В одноэлектронной модели все возбуждения электронной подсистемы рассматриваются как сумма возбуждений отдельных электронов. Следовательно, каждый из них есть ни что иное, как носитель **ЭЛЕМЕНТАРНОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ**, возможного в данной системе. Отсюда – второй из приведенных терминов.

Но вообще термин **ЭЛЕМЕНТАРНОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ** справедлив не только в одноэлектронной модели. В дальнейшем Вы узнаете, что при взаимодействии электронов между собой, с колебаниями решетки, с электромагнитной волной и т.д. могут образовываться относительно устойчивые ансамбли, которые тоже можно описать как некоторые "частицы" (а правильнее – "квазичастицы") со своими, довольно точно определенными свойствами. Определенными они могут быть, если время их существования в состоянии, не возмущенном взаимодействием с внешней средой, существенно превышает время установления равновесного взаимодействия внутри ансамбля. Таким образом, в физике твердого тела появились, кроме электрона, **квазичастицы или элементарные возбуждения**, несколько странные, но очень полезные для понимания и описания процессов, происходящих в твердых телах: **дырки, экситоны, поляроны, поляритоны, солитоны, биэкситоны, биполяроны** и т.д.

О существовании **дырок** Вы, конечно, знаете, и знаете, что это – полный аналог электрона в твердом теле. Но дырке уж вовсе нет аналога среди классических частиц. Просто в определенных условиях весь ансамбль электронов ведет себя так же, как *вела бы себя положительно заряженная частица в том же самосогласованном поле, если бы она существовала*.

Теперь попробуем описать поведение и свойства электрона в твердом теле. Для этого возможны два существенно различных подхода:

– *либо* мы считаем, что удобно отправляться от хорошо известных свойств свободных электронов (теория Друде) и уточнить картину, рассмотрев влияние периодического (в пространстве) потенциала,

– *либо* мы изучим состояние электронов в атомах, а потом посмотрим, что получится при сближении атомов на столь малые расстояния, что становится существенным их взаимодействие.

Первый подход называется **ПРИБЛИЖЕНИЕ СЛАБОЙ СВЯЗИ** или **ПРИБЛИЖЕНИЕ СВОБОДНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ** (слабо связанных с ионными остовами), второй – **ПРИБЛИЖЕНИЕ СИЛЬНОЙ СВЯЗИ**. Имеется в виду сильная связь электронов с ионами.

Оба эти подхода продуктивны и должны приводить (при последовательном и безошибочном развитии) к одним и тем же результатам. Выбор подхода диктуется обычно тем, какой путь быстрее и проще приведет к описанию интересующих нас эффектов.

Если исходить из представлений о том, что электроны в кристалле свободны, т.е. перемещению от узла к узлу не мешают потенциальные барьеры между атомами (**МОДЕЛЬ СЛАБОЙ СВЯЗИ** или **МОДЕЛЬ СВОБОДНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ**), то просто из факта периодичности кристаллического потенциала и из граничных условий Борна–Кармана (см. (1.6.4)) следует ряд очень существенных выводов, которые мы и рассмотрим.

Будем исходить из приближения слабой связи. Приведенные в данном разделе характеристики состояний отдельных электронов и электронной системы в целом – прямые следствия сделанных предположений.

1.6.1.1. Квантование разрешенных состояний, число состояний, плотность состояний

Чтобы выполнялись граничные условия Борна–Кармана (1.6.4) для плоской волны или волновых функций Блоха (1.6.20), проекция k на какую-либо из главных осей должна быть кратна $\frac{2\pi}{Na}$, где N – число элементарных ячеек кристалла вдоль этой оси (большое целое число), a – постоянная решетки в этом направлении. Следовательно, волновые векторы (или их проекции) могут иметь только значения, кратные $2\pi/(Na)$:

$$k = 0, \frac{2\pi}{Na}, 2\frac{2\pi}{Na}, 3\frac{2\pi}{Na} \text{ (и т.д.)} \quad (1.6.5)$$

Таким образом, размер зоны Бриллюэна имеет ширину $2\pi/a$ (см. разд. 1.3.4, стр. 67), зависящую только от постоянной решетки, а шаг квантования зависит только от размеров кристалла. В результате в кубическом элементе кристалла с линейным размером $L = Na$ имеется ровно N разрешенных значений \mathbf{k} в проекциях на каждую декартову ось, а всего в объеме кристалла – N^3 узлов и N^3 разрешенных значений \mathbf{k} . Так как существует еще спиновое квантовое число, то в каждой зоне, с учетом принципа Паули, может находиться $2N^3$ электронов, по 2 на каждый узел (элементарную ячейку) кристалла.

Все эти состояния как-то распределены по энергиям и только от энергии и полного числа электронов в системе зависит вероятность их заполнения. Значит, заселяться они будут с разными вероятностями и для расчета равновесного количества электронов в зоне удобно ввести понятие **ПЛОТНОСТИ СОСТОЯНИЙ**.

Плотностью состояний называется количество разрешенных состояний в единице объема кристалла, приходящихся на единичный энергетический интервал.

Поскольку для изотропного кристалла в кубике со стороной $L = Na$ шаг квантования по каждому из направлений равен $2\pi/Na = 2\pi/L$, то в \mathbf{k} -пространстве каждое \mathbf{k} -состояние занимает объем $(2\pi/L)^3 = (2\pi)^3/V$ и в нем могут находиться одновременно два электрона с различными спинами. Следовательно, в сфере радиусом k (в обратном пространстве) могут находиться

$$N(k) = 2 \frac{4\pi k^3}{3} \frac{V}{(2\pi)^3} \quad (1.6.6)$$

электронов. Если закон дисперсии – параболический, т.е. $E = \hbar^2 k^2/2m$, то для количества состояний в единице объема n получим:

$$n = \frac{N}{V} = \frac{8\pi}{3} \frac{(2m)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} E^{3/2} \quad (1.6.7)$$

Плотность состояний с энергией E есть просто производная от этой величины по энергии:

$$D = \frac{\partial n}{\partial E} = \frac{3n}{2E} = 4\pi \frac{(2m)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} \sqrt{E} = \frac{m^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{2E} \quad (1.6.8)$$

При параболическом законе дисперсии плотность состояний пропорциональна корню квадратному из энергии!!! Имеется в виду кинетическая энергия носителя в зоне.

Поскольку в полупроводниках *близ краев зон* параболический закон выполняется, мы в дальнейшем всегда будем считать, что в трехмерных полупроводниках *зависимость плотности состояний* от энергии, отсчитанной от края зоны, – *корневая*. Это оправдано, так как ширины зон составляют несколько электрон-вольт, а нас будут интересовать, в основном, лишь энергетические интервалы шириной порядка $k_B T$. При комнатной темпера-

туре это примерно $1/39$ эВ (k_B – постоянная Больцмана; далее мы не будем писать нижний индекс "в").

Полный спектр плотности состояний имеет обычно нетривиальную форму, так как законы дисперсии в средней части разрешенной зоны могут быть самыми различными, в том числе и немонотонными, см. рис. 1.6.7. Кроме того, различные зоны могут перекрываться на энергетической шкале. У металлов уровень Ферми (см. пункт 1.6.1.2) может приходиться на область с высокой плотностью состояний (классический пример – никель), либо – с низкой (золото). Можно показать, что различие плотностей состояний на уровнях Ферми двух контактирующих металлов или полупроводников приводит к возникновению термоэлектрических эффектов, например, термо-ЭДС.

Отметим также, что поскольку в 1 см^3 находится $10^{22} - 10^{23}$ атомов, то в каждой зоне примерно такое же количество состояний. Даже если ширина зоны равна 10 эВ (это широкая зона), то энергетические интервалы между состояниями столь ничтожны, что в макрокристаллах зону можно считать квазинепрерывной, а \mathbf{k} – непрерывным квантовым числом. К нанокристаллам это допущение неприменимо.

1.6.1.2. Импульс и скорость электрона. Эффективная масса

Импульс однозначно связан с волновым вектором \mathbf{k} :

$$\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}, \quad (1.6.9)$$

а скорость – с законом дисперсии:

$$v = \nabla_{\mathbf{k}} \omega(\mathbf{k}) = \nabla_{\mathbf{p}} E(p) = p/m^* - \text{групповая скорость.} \quad (1.6.10)$$

Здесь m^* – "эффективная масса", $\nabla_{\mathbf{p}} E(p)$ – градиент энергии в пространстве импульсов.

Последнее равенство в (1.6.10) – известное из волновой оптики выражение для групповой скорости. Для одномерного кристалла

$$v_{gp} = d\omega/dk = dE/dp,$$

поскольку $E = \hbar\omega$, $p = \hbar k$.

В дальнейшем мы получим выражение (1.6.35) для эффективной массы, которое хорошо поясняет причины различия мер инерции в свободном пространстве и в периодическом поле кристалла. Там мы тоже получим, что коэффициент пропорциональности между силой и ускорением, который называют массой, не равен массе свободного электрона. Но выражение (1.6.35) получено в грубой модели, а более общее выражение для нее может быть получено из довольно простых соображений.

Ускорение электрона, очевидно, равно

$$\frac{dv}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{dE}{dp} \right) = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2 E}{dt dk} = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2 E}{d^2 k} \frac{dk}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{d^2 k} \frac{dp}{dt},$$

где $dp/dt = F$ – сила, действующая на электрон, ибо $F\delta t = \delta p$.

Отсюда сразу получаем:

$$\frac{dv}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{d^2 k} F = \frac{d^2 E}{d^2 p} F = \frac{F}{m^*}$$

и

$$\frac{1}{m^*} = \frac{\partial^2 E}{\partial^2 p} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial^2 k} \quad (1.6.11)$$

– **ОБРАТНАЯ ЭФФЕКТИВНАЯ МАССА.**

Это выражение хорошо для кубического изотропного кристалла. В общем случае мы имеем дело с кристаллом анизотропным и тогда закон дисперсии зависит от направления движения.

Поэтому целесообразно ввести **ТЕНЗОР ОБРАТНОЙ ЭФФЕКТИВНОЙ МАССЫ**:

$$\frac{1}{m^*_{ij}} = \frac{\partial^2 E}{\partial p_i \partial p_j} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j}. \quad (1.6.12)$$

Чему окажется равна эффективная масса – вопрос, который определяется законом дисперсии $E(p)$. А он, в свою очередь, определяется взаимодействиями, не имеющими отношения к гравитационным. Поэтому не следует ожидать, что эффективная масса окажется равна гравитационной, которую мы будем обозначать как m_0 . Она может быть и много больше, и много меньше m_0 . В классических полупроводниковых кристаллах, таких как Ge, Si, GaAs, она много меньше m_0 .

Эффективную массу можно считать постоянной, не зависящей от энергии, только если удовлетворительно выполняется параболическое приближение. Но из рисунков 1.6.4, 1.6.5, 1.6.7 видно, что близ верхнего края разрешенных зон вторая производная от энергии по k отрицательна. Следовательно, и **эффективная масса электрона отрицательна**. Энергия электронов в этом состоянии уменьшается с ростом k .

1.6.1.3. Распределение Ферми, энергия Ферми

Энергия Ферми – одна из важнейших характеристик электронного ансамбля. *Ее можно определить как энергию связи электрона в кристалле. Или как энергию, связанную с термодинамически равновесным переходом электрона из кристалла во внешнюю среду.*

Обозначим F некоторую среднюю энергию, которую необходимо затратить для теплового "испарения" электрона, удаления его в вакуум. Соответственно, при обратном переходе эта энергия будет выделена.

Мысленно представим себе термодинамически равновесную систему кристалл/вакуум, в которой установилось распределение электронов по всем состояниям системы, в том числе и в вакууме, и в кристалле. Сколько электронов испаряется из кристалла, столько же в него и возвращается. Переход в вакуум – переход в состояния с идеально параболическим законом дисперсии, в котором справедливо выражение (1.6.8) для плотности состояний $D(E_k)$. Число электронов, возбужденных в состояние с энергией E_k с уровня Ферми F равно, очевидно, $n(E_k) = D(E_k) \exp\left(-\frac{E_k - F}{kT}\right)$. В реальных условиях испарившиеся электроны возвращаться не смогут¹. Следовательно, интеграл по энергии $E_k > 0$ от числа электронов, падающих на поверхность в нашей модели, и есть полный термоэлектронный ток с поверхности твердого тела в реальных условиях:

$$\begin{aligned}
 j &= \frac{1}{4} e \int_0^{\infty} v(E_k) n(E_k) dE_k = \\
 &= \frac{1}{4} e \int_0^{\infty} v(E_k) \cdot D(E_k) \exp\left(-\frac{E_k - F}{kT}\right) dE_k = \quad (1.6.13) \\
 &= \frac{1}{4} e \int_0^{\infty} \left\{ \sqrt{\frac{2E_k}{m_0}} \cdot 4\pi \cdot \frac{(2m_0)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} \sqrt{E_k} \cdot \exp\left(-\frac{E_k - F}{kT}\right) dE_k \right\}.
 \end{aligned}$$

Введя для интегрирования обозначение $x \equiv E_k/kT$, получим:

¹ В том случае, конечно, если мы приложим вытягивающее поле.

$$j = \frac{4\pi m_0 e k^2 T^2}{(2\pi\hbar)^3} \exp\left(\frac{F}{kT}\right) \int_0^\infty x e^{-x} dx = AT^2 \cdot \exp\left(\frac{F}{kT}\right), \quad (1.6.14)$$

где
$$A = \frac{4\pi m_0 e k^2}{(2\pi\hbar)^3} \approx 120 \frac{A}{\text{см}^2 \text{К}^4} \cdot$$

Выражение (1.6.14) – известная формула Ричардсона-Дэшмана. Энергия F вошла в нее как параметр. Величина $\Phi_T = -F$ – **ТЕРМОЭЛЕКТРОННАЯ РАБОТА ВЫХОДА**.

В данном случае мы вправе были предполагать, что $E_k - F \gg kT$, концентрация электронов в вакууме мала по сравнению с плотностью разрешенных состояний, так что можно не учитывать принцип Паули и считать, что вероятность возбуждения определяется бoльцмановским фактором. В распределении электронов по состояниям *внутри кристалла* принцип Паули необходимо учесть. Это просто сделать, признав, что каждое квантовое состояние может быть либо свободно, либо занято **одним электроном**. Тогда, обозначив $f(E, T)$ вероятность заполнения состояний с энергией E при температуре T , можно записать *концентрацию заполненных состояний* как произведение $D(E)f(E, T)$, а *концентрацию свободных* как $D(E) \cdot [1 - f(E, T)]$. С другой стороны, отношение концентраций занятых и свободных состояний определяется бoльцмановским фактором $\exp\left(-\frac{E - F}{kT}\right)$. Здесь F – уже введенная ранее средняя энергия верхних (по энергии) электронов кристалла.

Получим равенство

$$\frac{D(E)f(E, T)}{D(E)[1 - f(E, T)]} = \exp\left(-\frac{E - F}{kT}\right)$$

и отсюда:

$$f(E, T) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - F}{kT}\right)}. \quad (1.6.15)$$

Это – *распределение Ферми* или *статистика Ферми*. Величина F также входит в него как параметр и называется *энергией Ферми*.

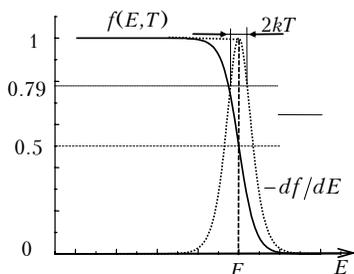


Рис. 1.6.1. График фермиевской функции заполнения электронных состояний $f(E, T)$ и ее производной по энергии. При $T=0$ $f(E, T)$ принимает значения 0 или 1. При $T \neq 0$ и $E=F$ $f(E, T)=0.5$. Ширина производной на уровне 0.7865 равна $2kT$.

Вид распределения представлен на рис. 1.6.1. При $T = 0$ это просто ступенчатая функция, а при $T > 0$ она "расплывается" симметрично относительно уровня Ферми. При $E = F$ вероятность заполнения $f(E, T) = 1/2$ всегда. Так что энергию Ферми можно трактовать либо как максимальную энергию электронов при нулевой температуре, либо как энергию состояний, вероятность заполнения которых равна 1/2, либо как центр энергетической области, в которой вероятность заполнения зависит от энергии. Но правильнее – как энергию, связанную с обменом электроном между кристаллом и средой.

Отметим, что если в (1.6.15) принять $E - F \gg kT$, то распределение Ферми действительно вырождается в больцмановское.

Вернемся теперь к модели свободных электронов. Будем считать, что в некотором потенциальном поле существует доста-

точно широкая непрерывная область разрешенных состояний, нижние из которых заняты электронами.

Предположим также, что во всей интересующей нас области энергий справедлив параболический закон дисперсии (зависимости энергии от волнового вектора) и эффективная масса электрона определяется однозначно. Тогда из выражения (1.6.6), подставив в левую его часть N , полное число электронов, и разделив на V , мы можем найти максимальное значение $|\mathbf{k}|$ (при абсолютном нуле) для *занятых* электронных состояний как функцию концентрации электронов n :

$$k_{\max} = (3\pi^2 n)^{1/3} \quad (1.6.16)$$

и максимальную кинетическую энергию электронов:

$$E_{\max} = \frac{\hbar^2 k_{\max}^2}{2m^*} = \frac{\hbar^2}{2m^*} (3\pi^2 n)^{2/3} = F_0. \quad (1.6.17)$$

В этом подходе энергия Ферми F_0 определяется как максимальная кинетическая энергия электронов, а уровень Ферми – граница (энергетическая) между областями свободных и занятых состояний, что справедливо только при $T = 0$. При конечной температуре энергия Ферми может быть определена лишь как параметр распределения (1.6.15) при сохранении необходимого условия равенства числа заполненных состояний концентрации электронов. При этом оказывается, что в случае, если две первых производных от плотности состояний $D(E)$ по энергии не равны нулю, энергия Ферми зависит от температуры как:

$$F_T - F_0 = \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \frac{d^2 D(E)/dE^2|_F}{dD(E)/dE|_F},$$

см. [11], глава 4, §6.

Теперь можно ввести еще несколько полезных определений.

ВОЛНОВОЙ ВЕКТОР ФЕРМИ – максимальный волновой вектор в электронном ансамбле, $k_F = k_{\max}$, см. (1.6.16).

ЭНЕРГИЯ ФЕРМИ – энергия электронов с максимальным волновым вектором.

ФЕРМИЕВСКИЙ ИМПУЛЬС – импульс электрона, имеющего энергию Ферми:

$$p_F = \hbar k_F \quad (1.6.18)$$

СКОРОСТЬ ФЕРМИ

$$v_F = \nabla_p E|_{E=F} = P_F / m^* \quad (1.6.19)$$

СФЕРА ФЕРМИ – сфера в k -пространстве с радиусом $k = k_F$ и с центром при $k = 0$. При нулевой температуре (в металлах) она целиком заполнена электронами и включает *все* электроны. Здесь, конечно, предполагается, что кристалл изотропен и эффективная масса одинакова для электронов, движущихся в любом направлении, так что понятие "сфера Ферми" имеет в основном учебно–демонстрационный смысл.

ПОВЕРХНОСТЬ ФЕРМИ – это либо поверхность сферы Ферми, либо (в более общем случае) *поверхность постоянной энергии* в k -пространстве, соответствующая верхним занятым состояниям. Зачастую она имеет довольно причудливую форму, анализ которой во многих случаях позволяет понять природу несколько необычных свойств ряда металлов. Например, величину и знак постоянной Холла, величину термо-ЭДС и т.д.

1.6.1.4. Волновая функция и волновое уравнение

Волновая функция электрона, движущегося в периодическом поле, должна также быть периодична и иметь вид *функции Блоха*:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}), \quad (1.6.20)$$

где \mathbf{k} – волновой вектор электрона; $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ – множитель, определяющий закон модуляции амплитуды волны в пределах элементарной ячейки. Он периодичен с шагом решетки \mathbf{a} :

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{a}). \quad (1.6.21)$$

То, что волновая функция свободного электрона в периодическом поле должна иметь вид (1.6.20), вытекает хотя бы из того, что поле ионного остова должно модулировать волну. В приближении сильной связи мы получим, что $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ – просто несколько возмущенная атомная волновая функция. В рамках приближения свободных электронов (см. [7], глава 9 или [2], §II.9) можно показать, что если в разложении волновой функции по обратному пространству:

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}} C(\mathbf{K}) \cdot \exp(i\mathbf{K}\mathbf{r}), \quad (1.6.22)$$

(справедливого для любой функции, периодичной в прямом пространстве) некоторый коэффициент $C(\mathbf{K}) \neq 0$, то все $C(\mathbf{k}) = 0$, если $\mathbf{k} \neq \mathbf{K} + \mathbf{G}$, где \mathbf{G} – произвольный вектор обратной решетки (см. раздел 1.2.2). Таким образом, ряд (1.6.22) существенно сокращается, суммирование можно вести не по всему \mathbf{k} -пространству, а только по векторам обратной решетки.

Доказательство сводится к рассмотрению уравнения Шредингера (для линейной цепочки) для функции вида (1.6.22) в периодическом потенциальном поле $U(x) = U(x + a)$. Его Фурье-образ – ряд по векторам обратной решетки:

$$U(x) = \sum_G U_G \exp(iGx). \quad (1.6.23)$$

Из вещественности и четности потенциала $U(x)$ следует вещественность и четность U_G :

$$U_G = U_G^*, \quad U_G = U_{-G}. \quad (1.6.24)$$

Уравнение Шредингера $\hat{H}\psi(x) = E\psi(x)$ в таком потенциале имеет вид:

$$\begin{aligned} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(x) \right] \psi(x) &= \\ &= \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \sum_G U_G \exp(iGx) \right] \psi(x) = E\psi(x) \end{aligned}$$

Выпишем раздельно члены кинетической и потенциальной энергии, представив $\psi(x)$ в виде (1.6.22):

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \left[\sum_K C(K) \cdot e^{iKx} \right] = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_K K^2 C(K) \cdot e^{iKx}, \quad (1.6.25)$$

$$\left[\sum_G U_G e^{iGx} \right] \psi(x) = \sum_G \sum_K C(K) U_G e^{i(K+G)x}. \quad (1.6.26)$$

Волновое уравнение получим, подставив (1.6.25) и (1.6.26) в уравнение Шредингера:

$$\begin{aligned} \frac{\hbar^2}{2m} \sum_K K^2 C(K) \cdot e^{iKx} + \sum_G \sum_K C(K) U_G e^{i(K+G)x} &= \\ &= E \sum_K C(K) \cdot e^{iKx}. \end{aligned} \quad (1.6.27)$$

Теперь предположим, что в решении присутствует компонента с волновым вектором k , $C(k) \neq 0$. Умножим (1.6.27) слева на $\exp(-ikx)$ и проинтегрируем по x , учтя ортогональность

Фурье-компонент (см. закон квантования волновых векторов, (1.6.5)):

$$\int_0^L e^{i(K-k)x} dx = \begin{cases} \frac{e^{i(K-k)L} - 1}{i(K-k)} = 0 & \text{при } K \neq k \\ L & \text{при } K = k \end{cases}.$$

При интегрировании в рядах (1.6.27) исчезнут все члены с $K \neq k$ и мы получим волновое уравнение с существенно меньшим количеством членов, чем в (1.6.22) или в (1.6.27):

$$\frac{\hbar^2}{2m} k^2 C(k) + \sum_G U_G C(k - G) = EC(k). \quad (1.6.28)$$

Здесь кроме выбранного нами $C(k) \neq 0$ присутствуют только компоненты с волновыми векторами, отличающимися от k на векторы обратной решетки. В состоянии, в котором присутствует компонента k , все $C(K) = 0$, если $K \neq k - G$. Следовательно, и волновая функция имеет вид:

$$\psi_k(x) = \sum_G C(K - G) \cdot e^{i(K-G)x}$$

В трехмерной записи:

$$\begin{aligned} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= \sum_G C(\mathbf{k} - \mathbf{G}) \cdot e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{G})\mathbf{r}} = \\ &= \left\{ \sum_G C(\mathbf{k} - \mathbf{G}) \cdot e^{-i\mathbf{G}\mathbf{r}} \right\} \cdot e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \end{aligned} \quad (1.6.29)$$

или:
$$\underline{\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \cdot e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}}, \quad (1.6.30)$$

где
$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \equiv \sum_G C(\mathbf{k} - \mathbf{G}) \exp(-i\mathbf{G}\mathbf{r}). \quad (1.6.31)$$

Легко видеть, что замена в (1.6.31) $\mathbf{r} \Rightarrow \mathbf{r} + \mathbf{T}$, где \mathbf{T} – любой вектор трансляции прямой решетки, не изменит величины $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, ибо обратное пространство строится так, что всегда $\mathbf{G}\mathbf{T} = 2\pi\mathbf{l}$:

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = \sum_{\mathbf{G}} C(\mathbf{k} - \mathbf{G}) e^{-i\mathbf{G}\mathbf{r}} e^{-i\mathbf{G}\mathbf{T}} = e^{-i\mathbf{G}\mathbf{T}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}).$$

Функция $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ периодична с шагом решетки.

Сдвиг самой волновой функции на вектор трансляции \mathbf{T} изменяет фазу волны на $\mathbf{k}\mathbf{T}$:

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

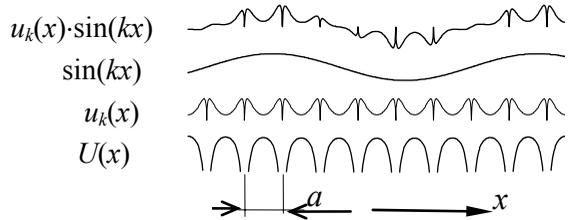
В одномерной цепочке экспонента в (1.6.30) преобразуется в синус и, с точностью до множителя, получим $\psi_k(x) = u_k(x) \sin(kx)$. Вид этой одномерной функции показан на рис. 1.6.2.

В волновой функции (1.6.30) явно записан волновой вектор \mathbf{k} . Но с тем же успехом мы могли бы вынести из-под суммы экспоненту с любым $(\mathbf{k} + \mathbf{G}_i)$. При этом, конечно, изменился бы множитель $u_{\mathbf{k} + \mathbf{G}_i}(\mathbf{r}) \neq u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, но он будет так же периодичен с шагом решетки, ничего не изменилось бы. Отсюда вытекают два весьма существенных момента:

1. Волновую функцию электрона в периодическом поле не определяет какой-либо один волновой вектор. Мы получили волновой пакет. Применение оператора импульса к нему не даст однозначного значения. Бесконечный набор уравнений (1.6.28) не имеет единственного решения для заданного вектора \mathbf{k} и для всех решений оператор импульса будет давать свои значения, как взвешенную сумму бесконечного числа гармоник. Так что никакой из векторов $(\mathbf{k} + \mathbf{G}_i)$ действительно не характеризует состоя-

ние электрона. Отсюда – названия *квазиволновой вектор* и *квазиимпульс*.

Рис. 1.6.2. Пример хода потенциала решетки $U(x)$, блоховской функции $u_k(x) \sin(kx)$ и ее составляющих.



Но все же они определяют довольно существенные особенности электронного состояния. В частности, присутствуют в правилах отбора по импульсу. Обычно для обозначения состояния используют векторы из первой зоны Бриллюэна, но это только из соображений удобства. Эту гармонику иногда называют "сглаживающей функцией".

2. Во всех решениях (1.6.29) можно выделить один или два члена с наибольшими коэффициентами разложения. Для состояний, у которых наибольшие амплитуды имеют разные члены, различен вид функции $u_k(\mathbf{r})$. Но она определяет закон модуляции волны в пределах элементарной ячейки. Следовательно, и энергию взаимодействия электрона с ионным остовом, что приводит к возникновению состояний разной энергии при одинаковых квазиимпульсах.

Теперь покажем, что в волновых функциях (1.6.29) действительно доминируют одна, максимум две гармоники.

Перепишем волновое уравнение (1.6.28) в виде:

$$C(k) = \frac{\sum_G U_G C(k-G)}{E - \frac{\hbar^2}{2m} k^2} = \frac{\sum_G U_G C(k-G)}{E - \lambda_k}, \quad (1.6.32)$$

где для кинетической энергии k -ой гармоники использовано обозначение $\lambda_k \equiv \frac{\hbar^2}{2m} k^2$.

При сравнении коэффициентов $C(k)$ в одном каком-нибудь решении числитель (1.6.32) изменяется мало, а знаменатель, в общем, минимален при каком-то одном k . Правда, возможна такая ситуация, когда окажется, что $k^2 = (k - G_i)^2$. Тогда будут одинаковы и энергии двух компонент, и коэффициенты $C(k) = C(k - G_i)$. Легко видеть, что для этого нужно, чтобы выполнялось: $k = G_i/2$, т.е. состояние должно находиться на границе зоны Бриллюэна.

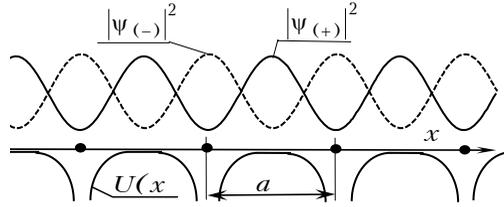
Значит, в состояниях на границе зоны Бриллюэна доминируют две компоненты волнового пакета, имеющие векторы k и $k - G_i$.

Обратите внимание на то, что *волновая функция* определена везде, она *делокализована* в кристалле и, следовательно, в любой точке кристалла мы можем (с некоторой вероятностью) обнаружить электрон в данном состоянии. Отсюда не следует, что электрон находится одновременно везде. Он может находиться где угодно. Так же дело обстоит и со свободными частицами в вакууме.

1.6.1.5. Разрешенные и запрещенные энергетические зоны

Для простоты рассмотрим плоскую волну в линейной цепочке атомов или, что то же самое, в одном из главных направлений кубического кристалла.

Рис. 1.6.3. *Ход потенциальной энергии электрона $U(x)$ в одномерной цепочке и распределение плотности вероятности $\rho \sim |\psi|^2$ для волновых функций $\psi_+ \sim \cos(\pi x/a)$ и $\psi_- \sim \sin(\pi x/a)$.*



При волновых векторах, равных или кратных π/a , выполняются условия Вульфа–Брэгга 1.2.12, 1.2.15 для отражения электрона от кристаллографических плоскостей. Вместо бегущих вправо и влево волн $\exp(i\pi x/a)$ и $\exp(-i\pi x/a)$ получаем две стоячие волны:

$$\begin{aligned} \psi_+ &= e^{i\pi x/a} + e^{-i\pi x/a} = 2 \cos \frac{\pi x}{a}, \\ \psi_- &= e^{i\pi x/a} - e^{-i\pi x/a} = 2i \sin \frac{\pi x}{a}. \end{aligned} \tag{1.6.33}$$

Длина волны равна $2a$, так что период чередования узлов и пучностей функции $|\psi_{\pm}|^2$ равен a , постоянной решетки. Энергии этих волн различны, ибо они по-разному расположены относительно ионных остовов. Их пучности приходятся либо на узлы решетки (максимум потенциала, т.е. минимум потенциальной энергии электрона), либо на междуузлия (минимум потенциала),

см. рис. 1.6.3. Различие в энергиях этих состояний определяется в модели слабой связи амплитудой модуляции потенциала.

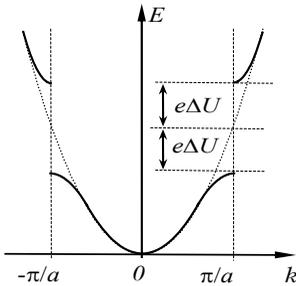


Рис. 1.6.4. Закон дисперсии для свободного электрона, $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ и его искажения в периодическом потенциальном поле амплитудой ΔU .

Для электрона с энергией, промежуточной между этими двумя предельными значениями, окажется, что пучности придутся на точки пространства, в которых потенциал имеет не экстремальное значение, т.е. отличен от нуля градиент потенциала и на электрон со стороны решетки действует сила. Такое состояние неустойчиво, *запрещено*. Образуются **ЗАПРЕЩЕННЫЕ ЗОНЫ** в энергетическом спектре, который мы изначально считали непрерывным. Оказывается, что дискретность пространства и наличие пространственной модуляции потенциала с неизбежностью приводит к возникновению чередующихся областей (зон) разрешенных и запрещенных энергий.

Возникает расщепление энергетических состояний, соответствующих одному и тому же значению, $|k| = \pi/a$. На рис. 1.6.4 показаны парабола, – закон дисперсии для свободного электрона, и ее искажения, *неизбежно* возникающие из-за пространственной модуляции потенциала и отражения электронной волны от кристаллографических плоскостей при k , кратном π/a .

Состояние с энергией, соответствующей запрещенной зоне, может быть описано комплексным значением волнового вектора $\mathbf{k} = \mathbf{k}_1 + i\mathbf{k}_2$. наличие мнимой части определяет затухание волны в пространстве по закону $\exp(-\mathbf{k}_2 \mathbf{r})$.

Вещественная часть волнового вектора равна π/a (или кратна ей), величина мнимой части определяется силой взаимодействия с решеткой, которая в свою очередь зависит от энергии. Если принять, что закон модуляции потенциала – гармонический, с амплитудой U_1 , то максимальным значение \mathbf{k}_2 оказывается в середине запрещенной зоны (так как там градиент потенциала максимален) и спадает с увеличением расстояния до середины энергетической щели [7]:

$$|\mathbf{k}_2|^2 \cong \frac{2m}{\hbar^2} \frac{U^2 - \sigma^2}{\hbar^2 G_1^2 / 2m}, \quad (1.6.34)$$

где G_1 – минимальный вектор обратной решетки.

Если кристалл анизотропен, то для движения электронов в различных направлениях могут сильно различаться и величины "граничных" значений $|k| = \pi/a_i$, и соответствующие им энергии. Энергия, запрещенная для электрона, движущегося в направлении x , может быть разрешена для направлений y , z или по диагонали. Но часто в полном спектре остаются все-таки энергетические области, запрещенные для любых направлений.

1.6.1.6. Закон дисперсии (зависимости E от k) близ краев энергетических зон

Энергия электрона при k , близких к нулю или к π/a , пропорциональна квадрату k или $\delta k = |k - \pi/a|$. Отправляясь от модели свободного электрона, имеющего массу m и параболический закон дисперсии, для плоской волны получим:

1. Величина энергетического расщепления в точке $k = G_1/2$ (ширина запрещенной зоны) равна $2U_1$.

2. Закон дисперсии близ $k = G_1/2$ имеет вид

$$E_{\pm} = E_{1\pm} + \frac{\hbar^2 \delta k^2}{2m} \left(1 \pm \frac{2\lambda_1}{eU_1} \right), \quad (1.6.35)$$

где $\lambda_1 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(G_1/2 \right)^2$, $\delta k = \left| k - \pi/a \right|$, E_{1+} и E_{1-} – энергии краев зон, $E_{1\pm} = \lambda_1 \pm eU_1$.

Здесь дополнительно предполагается только, что:

– потенциал в кристалле промодулирован по гармоническому закону $U = U_1 \cos(2\pi x/a)$;

– вблизи края первой зоны Бриллюэна кинетическая энергия λ_1 много больше амплитуды модуляции потенциальной энергии eU_1 .

Если eU_1 отрицательно, то в (1.6.35) знак "+" соответствует области близ нижнего края запрещенного интервала, знак "-" – близ верхнего.

Из (1.6.35) кроме параболического закона дисперсии близ края зоны явно следует очень существенный вывод, ранее обоснованный лишь интуитивно – коэффициент пропорциональности между E и δk не определяется массой свободного электрона m . Нужно помнить, что параболичность закона дисперсии мы получили в предположении малости амплитуды модуляции потенциала. Она выполняется обычно лишь в узкой области энергий.

Теперь можно видеть, что **ЭФФЕКТИВНАЯ МАССА** m_{\pm}^* для электронов близ краев зон:

$$\frac{1}{m_{\pm}^*} = \frac{1}{m} \cdot \left(1 \pm \frac{2\lambda_1}{eU_1} \right). \quad (1.6.36)$$

Близ границ запрещенного интервала, как следует из (1.6.35), в соседних разрешенных энергетических зонах **ЭФФЕК-**

ТИВНАЯ МАССА, во-первых, имеет разные знаки (поскольку $2\lambda_1 > eU_1$), и, во-вторых, различна по модулю.

Отметим также, что в принятой простой модели, предполагающей гармонический закон модуляции потенциала, экстремальные значения энергии в разрешенной зоне достигаются в точках $k = 0$ или $k = n\pi/a$. Реальный закон модуляции сложнее (его Фурье–образ содержит высокочастотные составляющие) и экстремумы зон поэтому не обязательно находятся в этих точках. Но параболическая зависимость E от k или δk близ экстремумов и близ точек $k = 0$ или $k = \pi/a$ сохраняется.

1.6.1.7. Приведенная зонная схема кристалла, зона Бриллюэна

Полный спектр разрешенных состояний электронов должен, очевидно, включать неограниченно широкий диапазон изменения \mathbf{k} . Но в блоховской волновой функции (1.6.20) мы можем считать физически различными только квазиволновые векторы \mathbf{k} в пределах зоны Бриллюэна. Если мы изменим \mathbf{k} на какой–либо вектор обратной решетки \mathbf{G}_i , то в (1.6.20) просто появится дополнительный множитель $\exp(i\mathbf{G}_i\mathbf{r})$, который может быть внесен в функцию $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, поскольку не нарушит условия периодичности (1.6.21) для него (см. раздел 1.6.1.4, стр. 114). Отсюда – возможность построения **ПРИВЕДЕННОЙ ЗОННОЙ СХЕМЫ**, в которой обычно и изображают зависимость энергии электронов от величины квазиволнового вектора для различных разрешенных зон.

Способ построения *приведенной зонной схемы* иллюстрирует рис. 1.6.5, где показаны первые четыре энергетические зоны, расщепленные в точках $k = \pm n\pi/a$. Они нарисованы в обычном представлении, называемом **РАСШИРЕННОЙ ЗОННОЙ СХЕМОЙ**, а также – в **ПРИВЕДЕННОЙ** и **ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СХЕМАХ**. *Приведенная схема* получается из *расширенной* просто переносом дисперсионных ветвей к началу координат на целое число минимальных

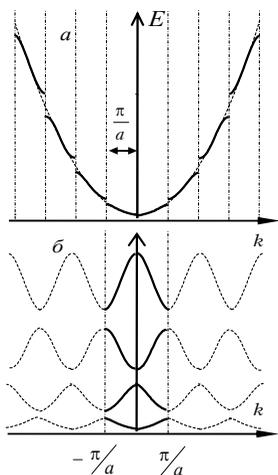


Рис. 1.6.5. Три первые энергетические зоны в линейной цепочке. Расширенная, приведенная и периодическая зонные схемы

векторов обратной решетки, равных $2\pi/a$. Эта схема компактна и тем удобнее других. Периодическая схема получается из приведенной добавлением к приведенной схеме смещений на величины, кратные вектору обратной решетки.

Следует помнить, что любое электронное состояние мы вправе характеризовать любым вектором из набора $\mathbf{k} \pm \mathbf{G}_i$, см. (1.6.29). Поэтому все три показанные зонные схемы эквивалентны и вопрос о том, какую использовать, - вопрос только удобства и наглядности. Чаще всего пользуются приведенной схемой. На ней проще показать всю энергетику кристалла.

В приведенной схеме при фиксированном \mathbf{k} отображаются все возможные энергетические состояния, содержащие одинаковые наборы компонент $\mathbf{k} \pm \mathbf{G}_i$. Следовательно, для них различны ряды (1.6.31). При одинаковом наборе гармоник различаются их амплитуды, различаются множители $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$. Отсюда – различия в энергии.

Принимая приведенную зонную схему за основную, т.е. характеризуя все состояния квазиволновыми векторами в пределах $-\pi/a < k \leq \pi/a$, мы должны записывать блоховскую функцию (1.6.20) с явным указанием и номера зоны l , к которому она относится:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}). \quad (1.6.37)$$

В разделе 1.3.4, стр. 67, было введено понятие *зоны Бриллюэна* как *ячейки Вигнера–Зейтца* в обратном пространстве, пространстве квазиволновых векторов. Ее объем равен объему, приходящемуся на один узел обратной решетки. Каждую точку обратного пространства мы трактуем как координаты конца одного из возможных квазиволновых векторов, проведенного из начала координат. Таким образом, первая зона Бриллюэна включает волновые *векторы*, имеющие проекции на оси не более π/a .

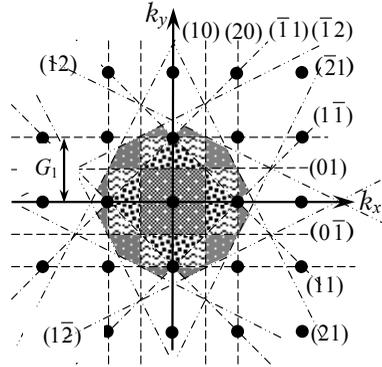


Рис. 1.6.6. Построение первых четырех зон Бриллюэна в плоской квадратной решетке.

Способ построения ячейки Вигнера–Зейтца в 2D и 3D-пространствах см. в разделе 1.2.1.2, рис. 1.2.3, 1.2.4. Понятие *обратное пространство* и правила его построения – в разделе 1.2.2. Форма зоны Бриллюэна для ГЦК-решетки и обозначения основных направлений и принципиальных точек в ней показаны на рис. 1.3.6, стр. 68.

Рис. 1.6.5 отображает структуру зоны Бриллюэна в одномерной цепочке или, что то же самое, в одном из направлений в кристалле. Здесь изображены четыре зоны, которые, по удаленности от центра на расширенной зонной схеме, будем называть первой, второй и т.д.

Построим теперь зонную схему для двух измерений, рис. 1.6.6. Здесь в обратной решетке, узлы которой отмечены точками,

выделены четыре наименьших по модулю вектора G_1, G_2, G_3, G_4 и штриховыми или штрихпунктирными линиями проведены нормали к их серединам. Если эта двумерная картина – сечение трехмерной, то эти нормали соответствуют плоскостям (100), (110), (200), (210) и т.д. На рисунке указаны только два индекса Миллера, третий в этом сечении неизменен.

Области, ограниченные этими нормальями относятся, по мере удаления от центра, к первой, второй, третьей и четвертой зонам. Они по-разному залиты.

Первая зона – центральный квадрат. Зоны с высокими номерами не образуют единого пространства, состоят из четырех, восьми или шестнадцати фрагментов. Но легко видеть, что суммарная площадь этих фрагментов равна площади первой зоны. Смещением к центру на векторы обратной решетки мы можем их совместить с некоторыми участками первой зоны так, что они не будут перекрываться, а в сумме займут весь квадрат.

На такой двумерной диаграмме невозможно отобразить еще и энергии состояний, но и так ясно, что чем дальше точка от центра, тем больше энергия. Это правило, правда, может быть нарушено близ границ зон из-за расщепления.

Рисунок 1.6.6 иллюстрирует еще один очень существенный факт, а именно, перекрывание состояний разных зон на шкале энергий. Про модули векторов в высоких зонах можно сказать только, что чем больше номер зоны, тем больше длины максимального и минимального векторов в ней. Но диапазоны их изменения в соседних зонах перекрываются довольно значительно. Так, первым трем зонам соответствуют диапазоны:

$$0 \leq |\mathbf{k}| \leq G_1/\sqrt{2}, \quad G_1/2 \leq |\mathbf{k}| \leq G_1, \quad \text{и} \quad G_1/\sqrt{2} \leq |\mathbf{k}| \leq G_1\sqrt{5}/2.$$

Вторая зона целиком наложена на 1-ю или 3-ю. В ней нет состояний с квазиимпульсами (и энергиями), присущими только ей одной.

Не трудно сообразить, что в трехмерном кристалле эта ситуация еще усугубится. Так что при чисто параболическом законе дисперсии, $E = \frac{\hbar^2 |k|^2}{2m}$, энергии электронов в разных зонах занимают перекрывающиеся диапазоны. Для возникновения "энергетической щели", т.е. области энергий, запрещенных для всех направлений движения, необходимы существенные возмущения идеального закона дисперсии, которые приведут к увеличению разрывов на границах зон. В модели слабой связи это возникает при большой амплитуде модуляции внутрикристаллического потенциала, в модели сильной связи (см. разд. 1.6.2, стр. 140) – слабым перекрыванием электронных оболочек соседних атомов, малыми интегралами переноса.

На поверхности любой из зон Бриллюэна, построенных таким образом, выполняется условие Вульфа–Брэгга для отражения волны от какой-либо из кристаллографических плоскостей, и, как следствие, возникает разрыв в законе дисперсии, как это описано в разделе 1.6.1.5.

Наглядное отображение энергетической структуры существенно упрощается сведением всей зонной схемы к первой зоне Бриллюэна. Но изобразить на листе можно только закон дисперсии для какого-то выбранного направления квазиволнового вектора.

Поэтому обычно рисуют схемы, подобные изображенной на рис. 1.6.7б. Здесь приведено сразу несколько сечений: от центра зоны (точка Γ) в направлении Λ , к точке L (пространственная диагональ, точка L – центр шестиугольной грани зоны Бриллюэна) и в направлении Δ , к точке X (по одной из трех эквивалентных главных осей кристалла). Оттуда – к точке K (середица ребра, общего для двух шестиугольных граней) и снова – к центру, по направлению, обозначаемому символом Σ . Изображены, конечно, не все энергетические зоны, а только главные. Ге – полу-

проводник, т.е. у него при нулевой температуре одни зоны полностью заняты электронами (на рис. 1.6.7 валентные зоны – те, энергия которых меньше нуля), другие (зоны проводимости, расположенные выше), полностью свободны. Обычно, при рассмотрении процессов, определяющихся проводимостью, представляет интерес знание энергетической структуры в небольшой окрестности близ потолка верхней валентной зоны и дна нижней зоны проводимости. На рис. 1.6.7б изображен существенно более широкий интервал, охватывающий состояния, определяющие его оптические свойства. На рисунке отмечены поэтому и особые точки в спектре Ge, вертикальные переходы: точки 1-го рода (E_0 и E'_0 , между экстремумами зон) и точки 2-го рода, и так называемые седловые (E_1 , E'_1 и E_2 , области равных наклонов дисперсионных кривых в нижней и верхней зонах).

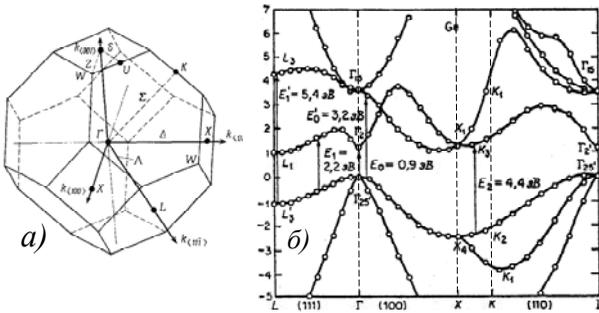


Рис. 1.6.7. Форма первой зоны Бриллюэна (а) и структура энергетических зон Ge (б).

В дальнейшем мы будем неоднократно возвращаться к подобным зонным схемам, а сейчас отметим наиболее существенные моменты, иллюстрируемые рисунком 1.6.7б.

1. В Ge энергетический зазор между точками Γ_{25} и L_1 – единственный промежуток, запрещенный при всех направлениях движения электронов. При больших и меньших энергиях разрешенные зоны перекрываются.

2. Максимальной энергии валентной зоны соответствует состояние с $k = 0$, в центре зоны Бриллюэна. Минимальную энер-

гию в зоне проводимости имеет состояние в точке L_1 , т.е. для возбуждения электрона из максимума валентной зоны в минимум зоны проводимости мы должны одновременно изменить его импульс ($\delta p = \hbar \delta k$). Для "прямого" перехода (E_0), не сопровождающегося изменением импульса, необходимо затратить энергию, заметно превышающую ширину запрещенной зоны.

3. В центре зоны Бриллюэна валентная зона вырождена. При отклонении от центра в направлении X (ось 4-го порядка) и L (ось 3-го порядка) она расщепляется на 2 компоненты. В направлении K (ось 2-го порядка) – на 3. Мы не будем анализировать причины возникновения (в точке Γ) и снятия вырождения. Этот вопрос хорошо рассмотрен, например, в [2], гл. II. Отметим только, что если мы хотим для описания движения электронов по-прежнему пользоваться понятием "масса", хотя бы и "эффективная", то этим двум или трем зонам мы должны соотнести разные эффективные массы. Возникают понятия "легких" и "тяжелых" носителей. В данном случае – дырок.

4. При расчете числа термически равновесных **дырок** (см. следующий раздел) необходимо учитывать факт наложения нескольких зон, здесь полная плотность состояний – сумма состояний всех перекрывающихся зон. При расчете числа термически равновесных **электронов** оказывается очень существенен тот факт, что минимум с-зоны находится не в центре, а таких минимумов у Ge восемь! Поэтому нам придется ввести такое понятие как *эффективная масса плотности состояний*.

1.6.1.8. Заполнение зон электронами в металлах

В металлах поверхность Ферми находится в области разрешенных состояний энергии. Реально оказывается, что без существенного расщепления состояний на границах зоны Бриллюэна это всегда должно быть так, независимо от количества валентных электронов в атомах.

Кроме того, из рассмотрения закономерностей заполнения зон в приближении свободных электронов вытекают некоторые закономерности в характере поведения электронов разных состояний, существенные и в полупроводниках.

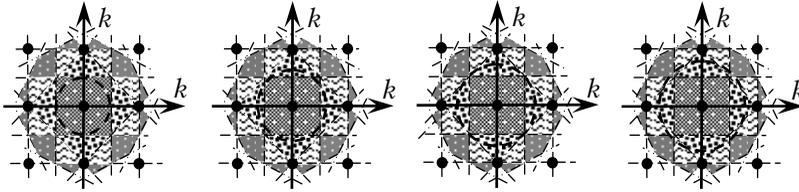


Рис. 1.6.8. Заполнение электронами зон в простой кубической решетке при количестве электронов $n = 1, 2, 3$ и 4 на элементарную ячейку.

На рис. 1.6.8 воспроизведено двумерное сечение расширенной зонной схемы, рис. 1.6.6, и проведены окружности – сечения сферы Ферми при одном, двух, трех и четырех электронах на элементарную ячейку. Радиусы сфер равны, соответственно, $0,49G_1 = 0,49\frac{2\pi}{a}$, $0,62G_1$, $0,71G_1$, $0,78G_1$.

При $n = 1$ диаметр сферы Ферми несколько меньше G_1 , первая зона Бриллюэна заполнена лишь на половину, все более высокие свободны.

При $n = 2$ диаметр сферы Ферми больше G_1 , но меньше даже диагонали грани кубической зоны Бриллюэна, $\sqrt{2}G_1$. В этом случае уже заполнена часть состояний 2-й зоны, но первая еще занята не полностью. Так что есть одна не полностью занятая, а вторая – не совсем заполнена.

При $n = 3$ диаметр сферы Ферми чуть больше $\sqrt{2}G_1$, т. е. слегка захватывает области и 3-й, и 4-й зон Бриллюэна. Но он все еще меньше, чем $\sqrt{3}G_1$, так что первая зона опять-таки не полно-

стью занята. Итого, в этом случае частично заняты 4 первых зоны Бриллюэна.

При $n = 4$ диаметр сферы Ферми также меньше диагонали куба. Все 4 зоны заняты частично.

1.6.1.9. Форма поверхности Ферми. Электронные, дырочные и открытые орбиты

В приближении свободных электронов в одновалентном металле сфера Ферми не достигает границ зоны Бриллюэна. В периодическом же потенциале возникает расщепление зон. Близ границы 1-й зоны энергия существенно меньше, чем это следует из параболического закона дисперсии. Получается так, что при $k \approx \frac{\pi}{a}$ в направлении главных осей кристалла энергия меньше, чем при тех же k в направлении плоской, тем более – пространственной диагоналей. Поэтому состояния на границах зоны Бриллюэна в направлении главных осей заполняются, в то время как в диагональных направлениях поверхность Ферми находится при $k < 0,49G_1$. Эта картина отображена на рис. 1.6.9. В периодической зонной схеме не возникает разрывов. Эта ситуация близка к наблюдаемому в щелочных металлах, имеющих ОЦК-структуру. Если представить себе, что расщепление зон на границах зоны Бриллюэна стало несколько больше, то занятые состояния "слипнутся", образуя в k -пространстве непрерывную занятую область. В сечении этой фигуры образуются непересекающиеся "островки" свободных состояний. В благородных металлах (Cu, Ag, Au, имеющих ГЦК-структуру) такое перекрытие возникает в направлении (111), см. рис. 1.6.13 на стр. 137.

В двухвалентном металле сфера Ферми достигает границ 2-й зоны Бриллюэна, заполняя в ней область, по форме напоминаю-

шую половинку чечевицы, см рис. 1.6.8. В периодической зонной схеме эти половинки соединятся, получится целая чечевица, см рис. 1.6.10. В этом случае, в противоположность 1-й зоне, занятые состояния образуют отдельные островки, окруженные свободными состояниями.

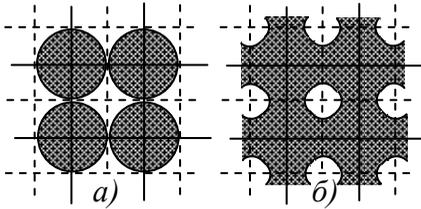


Рис. 1.6.9. Периодическая зонная схема одновалентного металла с кубической решеткой без (а) и с учетом (б) расщепления зон на границе зоны Бриллюэна.

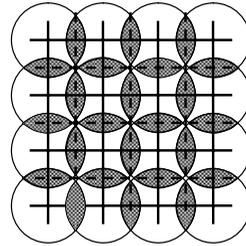


Рис. 1.6.10. Периодическая схема 2-й зоны двухвалентного металла с кубической решеткой.

Учет расщепления зон на границах зоны Бриллюэна просто скруглит острые углы этой картины, но основная ее суть, - наличие занятых "островков" в окружении свободных состояний, сохранится.

Эти две ситуации, замкнутые поверхности, ограничивающие занятые состояния в окружении свободных или наоборот, свободные в окружении занятых, оказываются существенно различными. Например, по характеру движения в k -пространстве под действием магнитного поля.

Скорость электронов – градиент энергии по импульсу, см. соотношение (1.6.10). Следовательно, она перпендикулярна поверхности постоянной энергии и направлена в сторону увеличения энергии. На поверхности Ферми – от занятых к свободным состояниям.

На рис. 1.6.11 отображены эти две ситуации и векторы скорости электронов на поверхности Ферми. В магнитном поле, перпендикулярном плоскости рисунка, от нас, сила Лоренца направлена вправо. Видно, что

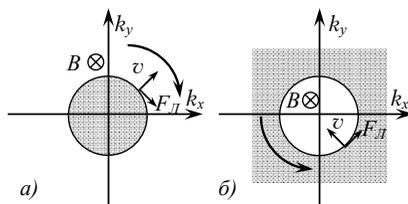


Рис. 1.6.11. Электронные (а) и дырочные (б) орбиты.

состояние электрона смещается в k -пространстве по замкнутой орбите, в первом случае (а) – по часовой стрелке, а во втором (б) – против. В первом случае скорость электрона изменяется в направлении действующей силы. Во втором – наоборот. Сила действует вправо, скорость поворачивается влево. Так, будто движется частица с положительным зарядом.

Первая ситуация соответствует случаю, когда поверхность Ферми находится близ дна разрешенной зоны, **такая орбита называется электронной**. Вторая – близ потолка зоны. **Такая орбита называется дырочной**.

Оказывается возможным и третий тип орбит, на которых траектория электрона в магнитном поле вообще оказывается не замкнутой. Двигаясь по ней, электрон изменяет скорость то в направлении действия силы, то против него. **Такие орбиты называют открытыми**.

Они наблюдаются, например, в структурах, зона Бриллюэна в которых – не куб, а параллелепипед¹. В сечении плоскостью получим прямоугольник. На рис. 1.6.12а изображена расширенная зонная схема для этого случая и в ней – сфера Ферми, диаметр которой больше G_y , но меньше G_x . На рис. 1.6.12б – то же в

¹ Например, в ромбической или тетрагональной сингонии, см. табл. 1.2.1.

периодической схеме, в присутствии такого же магнитного поля, как и на рис. 1.6.11. Видно, что траектории движения электронов, скорости которых лежат в плоскости xy , не замкнуты. Они показаны волнистыми стрелками.

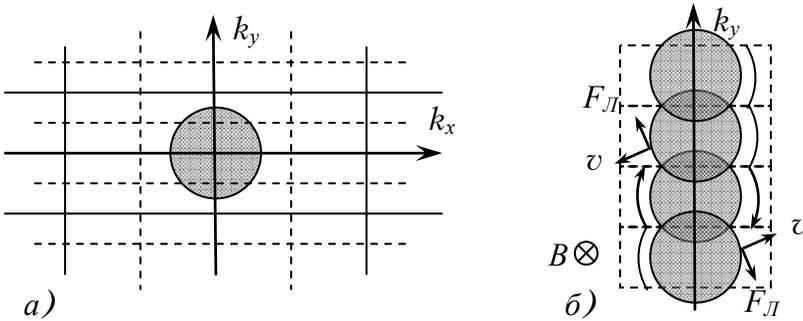


Рис. 1.6.12. Заполнение электронами 1-й зоны Бриллюэна при различных G_x и G_y . а) – расширенная зонная схема, б) – периодическая зонная схема. Открытые орбиты указаны волнистыми стрелками.

Если учесть, что из-за расщепления зон поверхность Ферми в изображенном сечении будет не ломаной линией, а просто волнистой, то при движении в k -пространстве скорость будет изменяться плавно, то по часовой стрелке, то против.

На рис. 1.6.13 показано, как выглядит периодическая зонная схема благородных металлов, имеющих ГЦК-структуру и зону Бриллюэна, изображенную на рис. 1.6.7а. Поверхность Ферми достигает границ зоны Бриллюэна в направлениях (111), близ точки L , так что по форме она близка к шаровой, но имеет 8 выступов, соединяющих ее с соседними зонами. При этом в периодической схеме видно, что на поверхности Ферми присутствуют все три типа орбит: 1 – электронная, 2 – дырочная (ее называют "собачья кость") и 3 – открытая.

Большое количество иллюстраций, показывающих возможные формы поверхности Ферми и типы электронных орбит на них, представлено в [1] и [9], т.1, откуда и взят рис. 1.6.13.

Мы не будем детально рассматривать особенности проявления открытых орбит в магнитных свойствах вещества. Подробнее с этим вопросом можно ознакомиться, например, по [9], глава 12.

1.6.1.10. Дырки, дырочные состояния

Мы видели (см. п.1.6.1.6 на стр. 123), что *эффективная масса электрона близ верхнего края разрешенной зоны отрицательна*. Это не просто математический казус. В магнитном поле такие электроны действительно ведут себя так, будто их масса отрицательна, т.е. они отклоняются в сторону, противоположную ожидаемой для отрицательного заряда. То же поведение можно описать, предположив, что движутся не электроны, а частицы с положительной эффективной массой, но и с положительным зарядом. На самом деле движутся **ДЫРКИ** в электронном ансамбле, как пузырьки в воде.

В металлах такая ситуация может возникнуть только в том случае, если уровень Ферми находится близ потолка разрешенной зоны, т.е. если зона *почти заполнена*. Если же она *почти свободна*, то уровень Ферми находится близ дна зоны. Вторая производная от энергии по импульсу положительна (см. (1.6.11), (1.6.12)), и электроны ведут себя "нормально", как и следует для частиц с положительной массой и отрицательным зарядом.

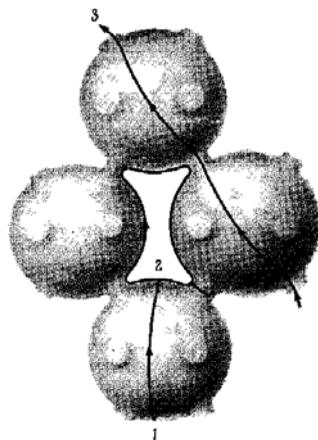


Рис. 1.6.13. Три типа электронных орбит в периодической зонной схеме одновалентных металлов.

Получается, что возможны две вполне симметричных ситуации:

– почти свободная зона, т.е. зона, лишь частично занятая электронами, **ЭЛЕКТРОННАЯ ЗОНА**;

– почти заполненная зона, т.е. зона, лишь частично занятая дырками, **ДЫРОЧНАЯ ЗОНА**.

В первом случае внешним воздействием (например, электрическим полем) можно изменить распределение имеющихся электронов по импульсам. Принцип Паули не препятствует этому, т.к. есть незанятые состояния с той же или практически той же энергией. В равновесии это распределение симметрично, так что суммарный поток заряда равен нулю. Любое изменение равновесного распределения нарушает симметрию. Возникает направленное движение зарядов, т.е. электрический ток.

Во втором случае распределение электронов так же может быть изменено полем, поскольку среди разрешенных состояний есть свободные места, вакансии. Направленность движения получают опять-таки электроны, но если этих вакансий мало, то весь электронный ансамбль ведет себя так, что его свойства проще **могут быть описаны** законами перемещения этих вакансий, свойствами ансамбля неких новых **КВАЗИЧАСТИЦ** – положительно заряженных **ДЫРОК**. Понятно, что реально никаких *дырок* в природе не существует. Они нам нужны лишь для удобства описания явления проводимости в почти заполненной зоне. При этом параметры электрона и дырки, если они занимают одно и то же квантовое состояние, соотносятся следующим образом:

$$k_h = -k_e, \quad p_h = -p_e, \quad (1.6.38)$$

$$q_h = -q_e, \quad (1.6.39)$$

$$E_h(p_h) = -E_e(p_e), \quad (1.6.40)$$

$$m_h^* = -m_e^*, \quad (1.6.41)$$

но скорости электронов и дырок равны,

$$v_h(p_h) = v_e(p_e), \quad \text{так как } v(p) = \nabla_p E(p). \quad (1.6.42)$$

Это можно пояснить с помощью рис. 1.6.14.

В исходном состоянии v -зона полностью занята, c -зона совершенно свободна. Полный импульс всего ансамбля электронов равен нулю. Если один электрон, имеющий импульс $\hbar k$, возбудить в c -зону без изменения его импульса, то импульс v -зоны изменится, станет равным $-\hbar k$. Именно его мы должны приписать дырке, образованной в v -зоне. Отсюда (1.6.38).

В электрическом поле E электроны будут двигаться в направлении действующей на них силы $F_e = -eE$. На рисунке – влево. Соответственно, дырка будет перемещаться вправо. Следовательно, $F_h = -F_e = eE$, т.е. дырка имеет положительный заряд, см. (1.6.39).

Энергия перехода электрона в c -зону – сумма ширины запрещенной зоны и энергий образовавшихся квазичастиц, электрона в c -зоне и дырки в v -зоне:

$$h\nu = E_g + E_{ec} + E_{hv}.$$

Она тем больше, чем меньше была энергия возбужденного электрона, находившегося ниже потолка v -зоны E_v . На рисунке она обозначена как $-E_{ev}$ у электрона, находящегося в симметричном по k состоянии. Отсюда (1.6.40), энергия дырки растет с удалением от потолка v -зоны.

Эффективная масса – вторая производная по импульсу. Знак производной, следовательно, не зависит от знака импульса, так что

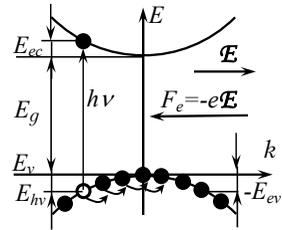


Рис. 1.6.14. Образование и движение дырки во внешнем электрическом поле.

не важно, что у электрона и дырки они различны. Но энергия дырки – отрицательна по отношению к энергии электрона. Следовательно, и эффективная масса отрицательна, см. (1.6.41).

Скорости электрона и дырки равны. Скорость – градиент энергии по импульсу. Если у обоих изменить знаки, то результат знака не изменит.

То же можно пояснить и без математики. В полностью заполненной зоне ток отсутствует потому, что у каждого электрона есть симметричный, движущийся с той же скоростью в противоположном направлении. Если образовалась дырка в электронном состоянии с импульсом k_e и скоростью v_e , то остался нескомпенсированный электрон, движущийся со скоростью $-v_e$. Во внешней цепи возник ток. Его можно описать либо движением этого электрона, либо движением положительного заряда, дырки, в обратном направлении. Т.е. с той же скоростью, которую имел удаленный электрон:

$$j = ev_h = -e(-v_e).$$

Отсюда – (1.6.42).

Таким образом, **дырки – положительно заряженные квазичастицы, имеющие положительную эффективную массу. Их кинетическая энергия отсчитывается от потолка зоны вниз** на обычной энергетической шкале, где за положительное направление (вверх) принято направление увеличения энергии электронов.

1.6.2. Модель сильной связи

Представления о зонной структуре электронных состояний: волновом векторе как квантовом числе, нетривиальных законах дисперсии (зависимости энергии электрона от волнового вектора) имеют гораздо более широкую область применимости, чем это следует из исходных постулатов модели слабой связи. Практиче-

ски то же мы получим исходя из *модели сильной связи*, полагающей, что состояние электронов в твердых телах удобнее описать как атомные состояния, несколько возмущенные взаимодействием с соседями. Здесь нет начального предположения о подвижности зарядов, оно появляется при учете взаимодействия. Волновой вектор \mathbf{k} электронного состояния вводится при построении базисных орбитальных кристаллических волновых функций $\chi_{\mathbf{k},n}(\mathbf{r})$ из атомных $\psi_n(\mathbf{r})$ как параметр, определяющий сдвиг фаз, возникающий при взаимодействии орбиталей соседних атомов:

$$\chi_{\mathbf{k},n}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{p}} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{p}) \psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{p}) \quad (1.6.43)$$

Здесь n – тип симметрии атомных функций, s , p , d и т.д., \mathbf{p} – радиус-вектор атома в моноатомном кристалле, состоящем из N атомов.

Тогда одноэлектронная волновая функция в общем случае является линейной комбинацией базисных:

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_n c_n \chi_{\mathbf{k},n}(\mathbf{r}) \quad (1.6.44)$$

Далее, можно рассчитать энергию взаимодействия орбиталей (она зависит от этого сдвига фаз) и просуммировать ее по всем ближайшим соседям. В кристалле с G^3 атомами вместо набора из G^3 идентичных (вырожденных) атомных состояний мы получим зону, содержащую G^3 подуровней. Каждый из них имеет энергию, зависящую от \mathbf{k} . Полная ширина зоны определяется удвоенной (поскольку может добавляться, либо вычитаться из энергии исходного атомного терма) энергией парного взаимодействия данных состояний, умноженной на координационное число, число ближайших соседей.

Законы дисперсии зависят от формы атомных орбиталей и строения кристалла, так что в изоструктурных кристаллах они в основных чертах воспроизводятся, но на энергетической шкале относительное положение экстремумов различных зон может изменяться, так что в результате мы можем получить и существенное различие электронных свойств. Это наглядно видно при сравнении зонных структур Ge, Si и GaAs, которые будут приведены в разделе 1.7.

Подробнее с построением волновых функций электронов в модели сильной связи можно ознакомиться по [1], §5.4 или [2], §IV.7.

1.6.3. Металлы, полупроводники, диэлектрики

Мы уже часто пользовались такими терминами, как "металл" или "полупроводник", полагая, что нам хватало и общих представлений о том, что это такое. Теперь уточним эти понятия.

Возможны два принципиально различных варианта заполнения разрешенных состояний электронами. Граница между заполненными и свободными состояниями проходит либо в области (зоне) разрешенных состояний, либо – запрещенных.

Мы видели, что состояния электронов квантуются. Каждая зона в кристалле с N элементарными ячейками содержит $2N$ разрешенных состояний. В разделе 1.6.1.8 мы рассматривали законы распределения электронов по энергетическим зонам, пренебрегая расщеплением состояний на границе зоны Бриллюэна. Получилось, что частично заполненные зоны в этом приближении будут всегда, поверхность Ферми пройдет по области разрешенных состояний.

Но это приближение грубо, расщеплением зон пренебрегать нельзя. Пример – алмаз, Si, Ge. Эти атомы содержат по 4 электрона и в пренебрежении расщеплением, электроны распределились бы по четырем зонам и при этом только одна, первая, была

бы целиком заполнена. Но Si и Ge – полупроводники, а алмаз – хороший¹ диэлектрик.

Электроны целиком заполненной зоны не могут переносить заряд. Если все состояния заняты, а они симметричны по направлениям скоростей, то внешнее поле ничего в этом симметричном распределении изменить не может. Причина – принцип Паули. Картина смещения в пространстве импульсов, изображенная на рис. 1.6.16, в данном случае неприменима.

В пустой зоне просто нечему проводить.

Если же граница между занятыми и свободными состояниями (поверхность Ферми) лежит в области разрешенных состояний, то рис. 1.6.16 достаточно точно демонстрирует процессы, происходящие во внешнем поле. В таком веществе электроны "свободны" набирать энергию даже при слабом внешнем воздействии, при любой температуре. Причем в проводимости принимают участие все электроны зоны. Изменение температуры на это никак не влияет. Такой характер проводимости называется **МЕТАЛЛИЧЕСКИМ**, а вещества – **МЕТАЛЛАМИ**.

Но с ростом температуры увеличиваются амплитуды тепловых колебаний атомов, увеличивается **степень дефектности** структуры кристалла, увеличивается вероятность рассеяния электронов на решетке. Уменьшаются и время рассеяния импульса, и длина свободного пробега, τ_p и l_p . Поэтому **проводимость металлов падает с ростом температуры**.

Ситуация, когда одни разрешенные зоны полностью заняты, а другие абсолютно свободны, принципиально отлична от металлической. При нулевой температуре и без внешнего воздействия (например – освещения) проводимость отсутствует. Но может возникнуть, если температура достаточна для теплового возбуж-

¹ В данном случае "хороший" означает, что он проводит очень плохо.

дения электронов из верхней занятой зоны, называемой **валентной**, или **v-зоной**, в нижнюю свободную называемую свободной или **зоной проводимости**, **c-зоной**. Тогда в нижней зоне появляются вакансии, **дырки**, а с ними и возможность перераспределения по состояниям оставшихся в ней электронов. А в верхней зоне электроны "свободны", ибо они находятся в окружении не занятых состояний. И те, и другие (дырки и электроны c-зоны) способны переносить заряд, потому и называются "носители заряда". А вещества, в которых проводимость возникает только по этому механизму, – **ПОЛУПРОВОДНИКАМИ**.

Проводимость у них имеет, как правило, две составляющие, – электронную (по c-зоне) и дырочную (по v-зоне), и будет тем выше, чем больше электронов возбуждено из v- в c-зону, чем больше концентрация **НОСИТЕЛЕЙ**. В кристалле, не содержащем дефектов, при ширине запрещенной зоны E_g концентрация свободных электронов равна концентрации дырок и примерно пропорциональна $\exp(-E_g/2kT)$, т.е. экспоненциально растет с температурой. Время свободного пробега уменьшается значительно медленнее. Поэтому **проводимость полупроводников растет с температурой**.

Теперь мы можем дать определения таким понятиям, как **МЕТАЛЛ** и **ПОЛУПРОВОДНИК**.

МЕТАЛЛЫ – вещества, у которых проводимость падает с увеличением температуры.

ПОЛУПРОВОДНИКИ – вещества, у которых проводимость растет с увеличением температуры.

ДИЭЛЕКТРИКИ не отличаются принципиально от полупроводников. Обычно диэлектриками называют вещества с большой шириной запрещенной зоны и малым τ_p . К ним также относят вещества, к которым неприменима модель свободных

электронов. Например, органические молекулярные кристаллы, в которых проводимость имеет перескоковый механизм, т.е. две ближайшие молекулы обмениваются электроном. Но это тоже условно. Имеется целый класс (уже довольно представительный) органических металлов. В том числе – с проводимостью, не уступающей меди. Существуют и органические сверхпроводники, правда, с довольно низкой температурой перехода в сверхпроводящее состояние.

1.6.4. Кинетические эффекты в Фермиевском газе свободных электронов

Свободные электроны описываются плоской волной. Электроны в кристалле – функцией Блоха, которая включает модулирующий множитель $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, см. (1.6.31). Наличие этого множителя, т.е. зависящий от \mathbf{k} закон модуляции волновой функции в пределах элементарной ячейки, приводит к существенным отклонениям закона дисперсии, $E(\mathbf{k})$, от параболического, а если в какой-либо области энергий этот закон и остается параболическим, то его крутизна (обратная эффективная масса) уже не равна обратной массе свободного электрона.

Тем не менее, в ансамбле электронов твердого тела точно так же, как и в ансамбле свободных электронов, справедливы принцип Паули и статистика Ферми. Поэтому не безынтересно рассмотреть свойства такого газа, тем более, что во многих металлах и в невыврожденных полупроводниках¹ можно считать па-

¹ Вырожденными называют полупроводники, у которых уровень Ферми находится в одной из разрешенных зон. Такие полупроводники обладают металлическими свойствами. Близкими к вырождению – те, в которых концентрация носителей (электронов или дырок) столь велика, что становятся существенными ограничения, накладываемые принципом Паули. При комнатной температуре распределение Ферми обычно

параболический закон дисперсии справедливым. Все свойства электронного газа, которые будут рассмотрены в этом разделе так же свойственны и ансамблю свободных электронов полупроводников.

А чему равна масса (или эффективная масса) не очень важно. Главное, что ее можно считать неизменной во всем диапазоне интересующих нас энергий.

1.6.4.1. Теплоемкость вырожденного электронного газа Ферми

Теплоемкость электронного газа, естественно, не равна $\frac{3}{2}kn$,

где n – число электронов в единице объема.

Будем считать, что электроны твердого тела находятся в потенциальном ящике с плоским дном. В этом случае плотность состояний дается выражением (1.6.8). Вероятность их заполнения - (1.6.15). Энергия Ферми определяется концентрацией электронов, см. (1.6.17).

На рис. 1.6.15 для этой модели показаны плотность состояний $D(E)$, функция Ферми $f(E,T)$ и энергетический спектр электронов

$$n(E,T) = D(E)f(E,T) \tag{1.6.45}$$

при $T = 0$ и $T \neq 0$. В первом случае заняты все состояния с $E < F$, где F – энергия Ферми, отсчитанная от дна потенциальной ямы. Граница между занятыми и свободными состояниями резкая. Состояния, занятые при нулевой температуре, заштрихованы горизонтальными линиями.

дает заметное заполнение состояний, в которых параболический закон уже не справедлив. Принцип Паули не существен, если уровень Ферми отстоит от ближней разрешенной зоны на $(5...6)kT$ или больше.

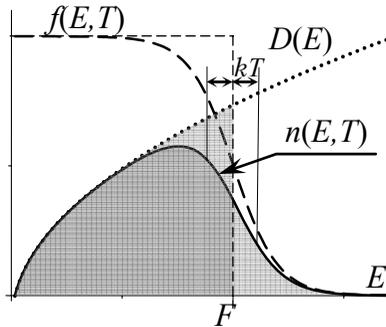


Рис. 1.6.15 Плотность состояний, распределение Ферми и энергетический спектр электронов при $T = 0$ и $T \neq 0$.

При нагревании функция Ферми расплывается и соответственно изменяется спектр $n(E, T)$, см. область, заштрихованную вертикальными линиями.

Из рисунка видно, что большая часть электронов (область, в которой получилась штриховка клеточками) вообще не изменяют своего состояния и, соответственно, энергии. Нагрев лишь несколько изменил распределение электронов близ уровня Ферми. Интуитивно отсюда ясно, что теплоемкость должна быть пропорциональна доле электронов, изменяющих свое состояние. Это – полоса шириной порядка kT , так что:

$$C_{el} \sim \frac{kT}{F} = \frac{T}{T_F}, \quad (1.6.46)$$

где введено обозначение **ТЕМПЕРАТУРЫ ФЕРМИ**, $T_F \equiv F/k$.

Теплоемкость – производная от энергии газа по температуре. Энергия – интеграл:

$$W(T) = \int_0^{\infty} E \cdot n(E, T) dE. \quad (1.6.47)$$

Здесь $n(E, T)$ – спектр электронной плотности,

$$n(E, T) = D(E)f(E, T). \quad (1.6.48)$$

Отсюда получаем:

$$C_{el}(T) = \frac{dW(T)}{dT} = \int_0^{\infty} E \cdot \frac{dn(E, T)}{dT} dE = \int_0^{\infty} E \cdot D(E) \frac{df(E, T)}{dT} dE \quad (1.6.49)$$

Производная от $f(E, T)$ по температуре:

$$\frac{d}{dT} f(E, T) = \frac{d}{dT} \frac{1}{1 + e^{\frac{E-F}{kT}}} = \frac{(E-F)}{kT^2} \frac{e^{\frac{E-F}{kT}}}{\left(1 + e^{\frac{E-F}{kT}}\right)^2} \quad (1.6.50)$$

Для удобства дальнейших вычислений введем подстановку

$$x \equiv \frac{E-F}{kT}$$

и в (1.6.47), (1.6.49) под интегралом заменим E на $E-F$, т.е. вычтем постоянную величину

$$Const = F \int_0^{\infty} n(E, T) dE = Fn,$$

где n – концентрация электронов в системе. Кроме того, считая, что $kT \ll F$, а под интегралом в (1.6.49) существенна только эта узкая область, заменим $D(E)$ постоянной величиной

$$D(F) = \frac{3n}{2F} = \frac{3n}{2kT_F}.$$

Тогда (1.6.49) преобразуется к виду:

$$C_{el}(T) = D(F) \int_0^{\infty} (E-F) \frac{df(E, T)}{dT} dE = D(F) \int_{-F/kT}^{\infty} x^2 \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} dx.$$

Этот интеграл аналитически не берется. Но, поскольку $kT \ll F$, то близ нижнего предела, при $x \rightarrow -F/kT$, подынтегральное выражение становится очень малым. Поэтому нижний предел интегрирования можно заменить на $-\infty$ и получим известный определенный интеграл:

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^2 \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} dx = \frac{\pi^2}{3}.$$

Окончательно:

$$C_{el}(T) = \frac{\pi^2}{3} D(F) k^2 T = \frac{\pi^2}{2} nk \frac{kT}{F} = \frac{\pi^2}{2} nk \frac{T}{T_F}. \quad (1.6.51)$$

Таким образом, подтвердилось наше предположение (1.6.46). Электронная теплоемкость пропорциональна температуре. Это наиболее точно должно выполняться при низких температурах, когда справедливо наше предположение $kT \ll F$. Решеточная теплоемкость при низких температурах пропорциональна T^3 , см. (1.4.7). Следовательно, суммарная теплоемкость металлов должна быть равна:

$$C(T) = C_v(T) + C_{el}(T) = Nk \frac{12\pi^4}{5T_D^3} T^3 + nk \frac{\pi^2}{2T_F} T = AT^3 + BT. \quad (1.6.52)$$

Экспериментальная зависимость $C(T)/T$ от T^2 даст прямую, наклон которой определяется решеточной теплоемкостью, а величина, полученная экстраполяцией $T \rightarrow 0$, – электронной. В [7], глава 7, приведены некоторые результаты, полученные таким методом. Из приведенных данных видно, что полученные значения B существенно отличаются от вычисленных по (1.6.51) для свободных электронов. Возможная причина этого – отличие от m_0 эффективной массы электронов кристалла, проявляющейся в накоплении энергии.

Энергия Ферми, см. (1.6.17), обратно пропорциональна эффективной массе:

$$F = \frac{\hbar^2}{2m^*} (3\pi^2 n)^{2/3},$$

следовательно:

$$\frac{B_{obs}}{B_{free}} = \frac{m_{th}^*}{m_0}, \quad (1.6.53)$$

где m_{th}^* - термическая эффективная масса. Она больше m_0 почти для всех металлов, кроме Ве, и доходит до $m_{th}^* = 2m_0$ у Sr.

Возможных причин такого большого значения m_{th}^* может быть несколько и одна из них – поляризация решетки движущимся электроном. В щелочногаллоидных кристаллах (чисто ионных) это взаимодействие существенно сказывается на механизме переноса заряда, образуются электрон-фононные комплексы, называемые **ПОЛЯРОНОМ**.

1.6.4.2. Электропроводность электронного газа

Механизм процесса электропроводности может быть пояснен рисунком 1.6.10. Под действием внешнего поля весь электронный ансамбль смещается в пространстве импульсов,

$$\mathcal{F} = -e\mathcal{E} = \frac{dp}{dt}. \quad (1.6.54)$$

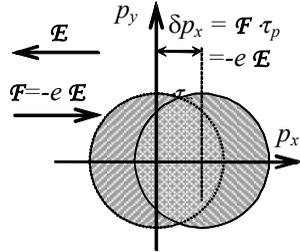
В результате уменьшается количество электронов, движущихся в одну сторону, увеличивается – в другую. Изменения захватывают, естественно, малую часть электронов близ поверхности Ферми. На рис. 1.6.16 это смещение утрировано.

Если среднее изменение импульса равно δp , то возникшая плотность тока будет равна:

$$\mathbf{j} = -en\delta v = -en \frac{\delta p}{m^*}. \quad (1.6.55)$$

Рис. 1.6.16. Смещение электронного ансамбля в пространстве импульсов под действием внешнего электрического поля \mathbf{E} .

При наличии вакантных состояний близ поверхности Ферми смещается весь ансамбль.



Из того, что плотность тока не зависит от времени и его равновесное значение устанавливается очень быстро, следует, что электроны очень недолго свободно движутся в приложенном поле. Затем, столкнувшись с решеткой, они передают ей накопленный импульс. Будем считать, что в результате таких соударений электроны полностью хаотизируются, т.е. направление движения становится произвольным. Тогда можно ввести такое понятие как **СРЕДНЕЕ ВРЕМЯ РАССЕЙЯНИЯ ИМПУЛЬСА**, τ_p , как величину, определяющую среднее изменение импульса электронов:

$$\delta \mathbf{p} = \mathbf{F} \tau_p = -e \mathbf{E} \tau_p. \quad (1.6.56)$$

Тогда выражение для плотности тока запишется в виде:

$$\mathbf{j} = \frac{e^2 n \tau_p}{m^*} \mathbf{E} = \sigma \mathbf{E}, \quad (1.6.57)$$

где
$$\sigma \equiv \frac{e^2 n \tau_p}{m^*} \quad (1.6.58)$$

– проводимость металла.

Вслед за временем рассеяния импульса можно ввести понятие средней длины пробега электрона по отношению к рассея-

нию. Считая, что столкнуться с решеткой могут только электроны близ уровня Ферми¹, получим:

$$l_p = v_F \tau_p. \quad (1.6.59)$$

Проводимость легко может быть измерена, эффективная масса получена из независимых измерений² и отсюда определены величины l_p и τ_p .

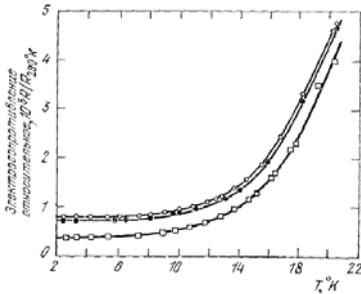


Рис. 1.6.17. Температурная зависимость электросопротивления трех различных образцов Na.

Типичный ход температурной зависимости электросопротивления иллюстрирует³ рис. 1.6.17 на примере Na. Для всех трех образцов температурный ход одинаков, но различны величины остаточного сопротивления, при $T \rightarrow 0$. Эта картина объясняется тем, что рассеяние электронов возможно только на флуктуациях потенциала в кристалле, для которых имеются две принципиально различные

причины возникновения: наличие примесей или дефектов структуры кристалла и колебания ионных остовов. В хорошем приближении можно считать, что ни концентрация, ни амплитуда потенциала близ дефектов от температуры не зависят. Но нагрев приводит к возбуждению колебаний решетки, увеличению слу-

¹ Для других не найдется свободных состояний с необходимой энергией.

² Например, по циклотронной частоте, пропорциональной e/m^* . См. разд. 2.4.2.1.

³ Рисунки взяты из [7].

чайных флуктуаций потенциала и увеличению вероятности рассеяния. Именно этим объясняется рост сопротивления, т.е. уменьшение электропроводности при нагреве. Этот эффект проявляется в уменьшении времени рассеяния и длины свободного пробега в чистых металлах. Например, у меди при комнатной температуре $l_p \approx 3 \cdot 10^{-6}$ см., а при гелиевой (4,2 К) $l_p \approx 0,3$ см.

Различие – 6 порядков!

Представленные три образца Na просто несколько различны по степени дефектности, но динамика решетки у них одинакова и одинаков температурный ход сопротивления.

1.6.4.3. Теплопроводность электронного газа

Газокинетическая теория для теплопроводности известно:

$$K = \frac{1}{3} C v l.$$

Считая, что в теплопроводности, как и в теплоемкости, существенны только электроны с энергией близ энергии Ферми, подставим сюда теплоемкость из (1.6.51), заменив F на $\frac{m^* v_F^2}{2}$, получим:

$$K = \frac{\pi^2}{3} \frac{nk^2 T}{m^* v_F^2} v_F l_p = \frac{\pi^2}{3} \frac{nk^2 T}{m^*} \tau_p. \quad (1.6.60)$$

Этот закон очень хорошо выполняется для многих металлов.

1.6.4.4. Закон Видемана-Франца, число Лоренца

Возьмем отношение полученных выражений для тепло- и электропроводности:

$$\frac{K}{\sigma} = \frac{\pi^2}{3} \frac{k^2}{e^2} T. \quad (1.6.61)$$

Оно зависит только от температуры и пропорционально ей. Это – закон Видемана-Франца. Он утверждает, что отношение тепло- к электропроводности должно быть пропорционально температуре, а коэффициент пропорциональности не должен зависеть от индивидуальных свойств металла.

Его называют постоянной Лоренца, ее обозначают L :

$$\frac{K}{\sigma T} = \frac{\pi^2}{3} \frac{k^2}{e^2} \equiv L = 2,45 \cdot 10^{-8} \text{ Вт} \cdot \text{Ом}/\text{К}^2 . \quad (1.6.62)$$

То, что этот закон хорошо выполняется при не очень низких температурах для многих хорошо проводящих металлов, в свое время послужило серьезным подтверждением правомочности представленной здесь простейшей теории.

С другой стороны, отклонения иногда оказываются довольно значительны, особенно при существенно низких температурах. Дело в том, что механизмы рассеяния электронов по-разному проявляются в этих двух процессах и времена релаксации, которые мы сократили в (1.6.61), у них различны.

1.6.4.5. Диэлектрическая реакция электронного газа

Одно из принципиальных различий между металлами и диэлектриками – наличие или отсутствие передачи энергии электрического поля решетке, выделение Джоулева тепла. Электрон в любом состоянии будет взаимодействовать с электрическим и магнитным полями. Но если в металлах он, набрав энергию, при соударении теряет ее, "забывает" об испытанном ранее ускорении, то в диэлектриках эта энергия приводит лишь к образованию диполя, к поляризации, а не к изменению скорости движения. Передачи энергии к решетке не происходит, так что в переменном поле она будет полю возвращена уже на следующем полупериоде колебаний. В диэлектрике электроны можно рассматривать как осцилляторы, совершающие вынужденные колебания.

В свободном электронном газе Ферми подобные осцилляции могут возникнуть в том случае, если период колебаний электромагнитной волны меньше времени между двумя последовательными соударениями с решеткой. В этом случае электрон за полу-период "не успеет" передать решетке накопленную энергию и будет совершать колебательные движения, как в диэлектрике, будет "диэлектрически" реагировать на электромагнитное излучение.

Взаимодействие электромагнитного излучения со средой описывают уравнения Максвелла:

$$\operatorname{rot}\mathbf{E} = -\frac{\partial\mathbf{B}}{\partial t}, \quad (1.6.63)$$

$$\operatorname{rot}\mathbf{H} = \sigma\mathbf{E} + \frac{\partial\mathbf{D}}{\partial t}, \quad (1.6.64)$$

$$\operatorname{div}\mathbf{D} = 0, \quad \operatorname{div}\mathbf{B} = 0. \quad (1.6.65)$$

Разделение токов на свободные и связанные заряды теряет смысл на высоких частотах, здесь удобнее все движение зарядов описать электрической индукцией:

$$\mathbf{D} \equiv \varepsilon_0\mathbf{E} + \mathbf{P} = \varepsilon \cdot \varepsilon_0\mathbf{E} \quad \Rightarrow \quad \operatorname{rot}\mathbf{H} = \frac{\partial\mathbf{D}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_0\mathbf{E} + \mathbf{P}). \quad (1.6.66)$$

Здесь \mathbf{P} – поляризация среды в электрическом поле. Ее можно вычислить из механики свободной частицы:

Уравнение движения электрона:

$$m\ddot{\mathbf{x}} = -e\mathbf{E}. \quad (1.6.67)$$

В переменном поле и x , и \mathbf{E} пропорциональны $e^{-i\omega t}$, откуда:

$$-m\omega^2\mathbf{x} = -e\mathbf{E}, \Rightarrow \mathbf{x} = \frac{e\mathbf{E}}{m\omega^2}, \Rightarrow \mathbf{p} = -e\mathbf{x} = -\frac{e^2\mathbf{E}}{m\omega^2}. \quad (1.6.68)$$

Поляризация единицы объема:

$$\mathbf{P} = n\mathbf{p} = -en\mathbf{x} = -\frac{ne^2}{m\omega^2}\mathbf{E}, \quad (1.6.69)$$

откуда для диэлектрической проницаемости свободного электронного газа получаем:

$$\varepsilon(\omega) = \frac{\mathbf{D}(\omega)}{\varepsilon_0\mathbf{E}(\omega)} = 1 + \frac{\mathbf{P}(\omega)}{\varepsilon_0\mathbf{E}(\omega)} = 1 - \frac{ne^2}{m\omega^2\varepsilon_0} \equiv 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}. \quad (1.6.70)$$

Здесь введена новая величина ω_p размерности частоты – собственная частота электронной плазмы, **плазменная частота** :

$$\omega_p \equiv \sqrt{\frac{ne^2}{\varepsilon_0 m}} \text{ – в СИ,} \quad \omega_p \equiv \sqrt{\frac{4\pi ne^2}{m}} \text{ – в СГСЭ.} \quad (1.6.71)$$

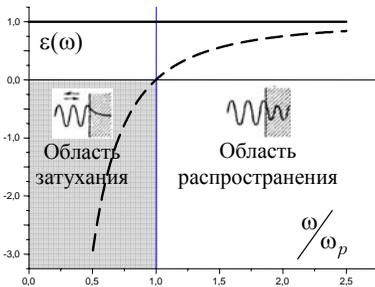


Рис. 1.6.18. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости свободного электронного газа.

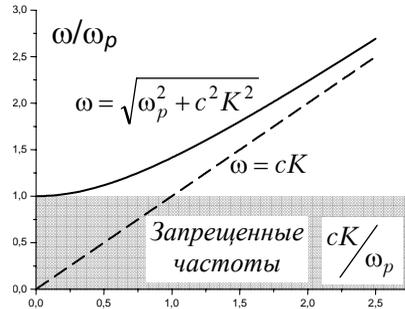


Рис. 1.6.19. Дисперсия электромагнитной волны в вакууме (штриховая прямая) и в среде, содержащей электронный газ.

Спектр диэлектрической проницаемости $\varepsilon(\omega)$ свободного электронного газа представлен на рис. 1.6.19. Она всегда меньше единицы. При $\omega = \omega_p$ обращается в ноль, а на меньших частотах – отрицательна.

1.6.4.6. Электронная плазма, плазмоны

Закон дисперсии электромагнитной волны в электронной плазме:

$$c^2 K^2 = \omega^2 \varepsilon(\omega) = \omega^2 \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \right) \Rightarrow$$
$$\Rightarrow \omega^2 = \omega_p^2 + c^2 K^2, \quad (1.6.72)$$

здесь K – волновой вектор электромагнитной волны. Этот закон дисперсии изображен на рис. 1.6.19.

Следовательно, на низких частотах, когда $\varepsilon(\omega) < 0$ получаем:

$$K = \frac{\omega}{c} \sqrt{\varepsilon(\omega)} = i|K|, \quad (1.6.73)$$

т.е. такая волна затухает в пространстве:

$$\exp(iKx) = \exp(-x|K|). \quad (1.6.74)$$

При $\omega = \omega_p$ $\varepsilon(\omega) = 0$. Это – один из корней уравнения Максвелла:

$$\operatorname{div} \mathbf{D} = 0 \Rightarrow \varepsilon(\omega) \operatorname{div} \mathbf{E} = 0. \quad (1.6.75)$$

Если $\varepsilon(\omega) = 0$, то не обязательно должно выполняться $\operatorname{div} \mathbf{E} = 0$, т.е. не обязательно $\mathbf{E} \perp \mathbf{K}$, возможно существование продольной волны. Действительно, у **продольной волны** нет магнитной компоненты, т.е. должно выполняться:

$$\operatorname{rot} \mathcal{H} = \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} = -i\omega \varepsilon(\omega) \varepsilon_0 \mathbf{E} = 0, \quad (1.6.76)$$

что возможно только при $\varepsilon(\omega) = 0$.

У поперечной волны закон дисперсии:

$$\omega^2 \varepsilon(\omega) = c^2 K^2,$$

так что при $\varepsilon(\omega) = 0$ и $K = 0$. Такая волна распространяться не может.

На рис. 1.6.20 показан спектр отражения пленки калия, полученный независимо двумя авторами. У калия $\lambda_p = 2\pi \frac{c}{\omega_p} \approx 315$ нм. При меньших длинах волн значительная часть излучения проходит сквозь пленку. При больших – отражается почти полностью.

Подобная зависимость отражения от длины волны наблюдается, более или менее четко на всех металлах. Эту область спектра называют **плазменным краем отражения**.

У щелочных металлов плазменные края лежат в диапазоне 155÷360 нм. У серебра – в ближнем ультрафиолете, так что серебряное зеркало очень хорошо отражает видимый свет.

Полученная нами характерная частота продольных колеба-

ний, $\omega_p \equiv \sqrt{ne^2/m\varepsilon_0}$ – собственная частота колебаний электронного облака в поле неподвижных ионных остовов кристалла. В поле волны \mathbf{E} электроны смещаются из положений равновесия, возникает возвращающая сила, возникают коллективные колебания с частотой ω_p , которые являются неотъемлемым свойством любой плазмы, в том числе и плазмы твердотельной. Эти колебания квантованы и **квант плазменных колебаний называется плазмоном**. Энергия кванта колебаний,

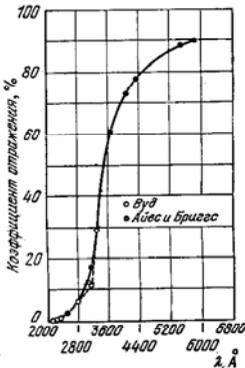


Рис. 1.6.20. Плазменный край отражения калия.

$E_p = \hbar\omega_p$, может быть определена по потерям энергии электронов. Если на поверхность металла падают электроны, представляющие собой также продольное возмущение, то они эффективно возбуждают плазмоны, теряя в каждом акте взаимодействия энергию $E_p = \hbar\omega_p$. Таким образом, в монохроматическом электронном пучке с энергией E_0 после отражения или прохождения сквозь тонкую пленку появляются электроны, имеющие энергии $E = E_0 - E_p$, $E = E_0 - 2E_p$ и т.д.

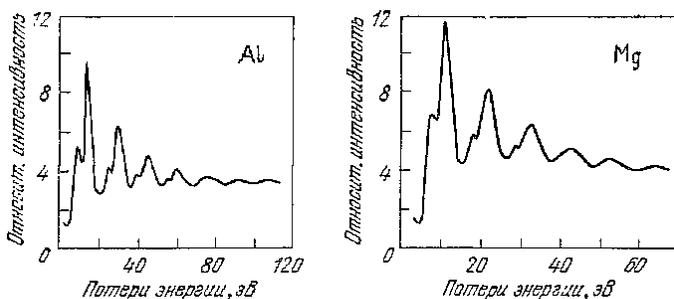


Рис. 1.6.21. спектры характеристических потерь энергии электронов при отражении от поверхности алюминия и магния.

Подобные спектры отражения от алюминия и магния показаны на рис. 1.6.21. В обоих спектрах четко видны серии повторяющихся потерь. Но кроме них присутствуют и пики потерь меньшего кванта энергии. Это – поверхностные плазмоны, колебания электронов вдоль поверхности пленки. Оценить их энергию можно, вспомнив, что для поверхностной волны плазма существует только в полупространстве, с другой стороны – вакуум. Значит, средняя электронная плотность в этом случае вдвое меньше объемной и, в соответствии с выражением (1.6.71), получим частоту поверхностных плазмонов

$$\omega_{sp} = \frac{\omega_{vp}}{\sqrt{2}}, \quad (1.6.77)$$

в $\sqrt{2}$ раз меньше объемной частоты. Как ни удивительно, это соотношение очень хорошо выполняется.

1.6.4.7. Электростатическое экранирование

Наличие подвижного электронного облака должно приводить к эффективному экранированию постоянного электрического поля. Но эта эффективность тоже оказывается ограничена принципом Паули, из которого вытекают, в частности, законы распределения электронов по состояниям.

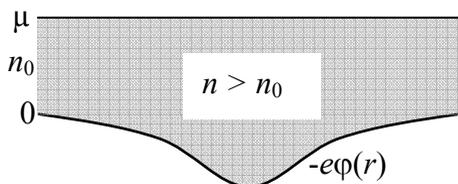


Рис. 1.6.22. К расчету радиуса экранирования.

На рис. 1.6.22 изображена энергетическая диаграмма близ положительного точечного заряда. Потенциал вдали от заряда принят за ноль. Близ заряда он описывается функцией $\varphi(r)$, которую предстоит

определить. Соответственно, близ заряда электронная плотность увеличится, но, в то же время, максимальная энергия электронов во всем пространстве должна быть одинакова. Она обозначена как химический потенциал μ . Энергия Ферми, определяющая концентрацию электронов при известной эффективной массе – сумма химического потенциала и энергии электрона в потенциале $\varphi(r)$ ¹.

¹ Мы считаем, что химический потенциал, как обычно, выражен в энергетических единицах.

Потенциал и концентрация электронов связаны уравнением Пуассона:

$$\nabla^2 \varphi = -\frac{\rho}{\varepsilon_0} = \frac{e}{\varepsilon_0} [n(r) - n_0] \quad (1.6.78)$$

и условием постоянства химического потенциала:

$$\begin{aligned} \mu = \varepsilon_F^0 &= \frac{\hbar^2}{2m} [3\pi^2 n_0]^{2/3} = \varepsilon_F(r) - e\varphi(r) \approx \\ &\approx \frac{\hbar^2}{2m} [3\pi^2 n(r)]^{2/3} - e\varphi(r). \end{aligned} \quad (1.6.79)$$

Здесь n_0 – концентрация электронов вдали от заряда, $n(r)$ – их концентрация вблизи заряда, зависящая от расстояния.

Из (1.6.79) получим выражение для $\varphi(r)$:

$$\begin{aligned} \frac{\hbar^2}{2m} [3\pi^2 n(r)]^{2/3} - e\varphi(r) &= \frac{\hbar^2}{2m} [3\pi^2 n_0]^{2/3} \quad \Rightarrow \\ \Rightarrow \frac{\hbar^2}{2m} [3\pi^2 n(r)]^{2/3} - \frac{\hbar^2}{2m} [3\pi^2 n_0]^{2/3} &= e\varphi(r). \end{aligned} \quad (1.6.80)$$

Раскладывая (1.6.80) в ряд Тейлора по зависимости $\varepsilon_F(n)$, получим:

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial \varepsilon_F(n)}{\partial n} \right|_{n_0} [n(r) - n_0] &\approx e\varphi(r) \\ \text{или, т.к.} \quad \left. \frac{\partial \varepsilon_F(n)}{\partial n} \right|_{n_0} &= \frac{2}{3} \frac{\varepsilon_F(n)}{n_0}, \\ n(r) - n_0 &\approx \frac{3}{2} n_0 \frac{e\varphi(r)}{\varepsilon_F}. \end{aligned} \quad (1.6.81)$$

Теперь уравнение Пуассона можно привести к виду:

$$\nabla^2 \varphi = \frac{e}{\varepsilon_0} [n(r) - n_0] = \frac{3n_0 e^2}{2\varepsilon_0 \varepsilon_F} \varphi = \lambda^2 \varphi, \quad (1.6.82)$$

параметр λ - *длина экранирования*:

$$\begin{aligned} \lambda^2 &= \frac{3n_0 e^2}{2\varepsilon_0 \varepsilon_F} = \frac{3n_0 e^2 \cdot 2m}{2\varepsilon_0 \hbar^2 [3\pi^2 n_0]^{2/3}} = \\ &= 4 \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \frac{n_0^{1/3} \cdot m e^2}{4\pi \varepsilon_0 \hbar^2} \approx 4 \frac{n_0^{1/3}}{r_B}, \end{aligned} \quad (1.6.83)$$

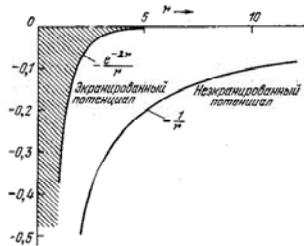
где $r_B \approx 0,0529$ нм – боровский радиус.

Решение уравнения (1.6.82) есть выражение для *экранированного кулоновского потенциала*:

$$\varphi(r) = \frac{q}{r} e^{-\lambda r}. \quad (1.6.84)$$

Рис. 1.6.23. Сравнительный вид классического, незэкранированного и экранированного кулоновских потенциалов.

К обычному кулоновскому потенциалу добавляется экспоненциальный множитель, зависящий от равновесной концентрации электронов.



1.6.5. Вопросы

1. Как должна зависеть от температуры энергия Ферми газа свободных электронов при чисто параболическом законе дисперсии?

2. Объясните, используя материал п. 1.6.3.2, почему для измерения высоких температур в эксперименте часто используют катушки из медного провода и почему металлы со стабильным сопротивлением (например, константан, нихром) столь плохо проводят.

1.7. ЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ В НАНОСТРУКТУРАХ

К наноструктурам относятся любые атомные или молекулярные структуры, в которых хотя бы одно измерение имеет наноразмеры. Для движения в этом направлении неприменимо первое из наших предположений, принятое при построении одноэлектронной зонной модели твердого тела (см. разд. 1.6, стр. 93)], предположение о бесконечности кристалла. В этом случае квантовые эффекты, в первую очередь – граничные условия, приводят, в частности, к тому, что разрешенные состояния для движения в узкой потенциальной яме разделены значительными энергетическими интервалами. Разрешенные энергетические зоны образуются только при наличии протяженных систем (плоскости, нити) и образуют **подзоны**, идентичные энергетические зоны, минимальная энергия в которых равна энергии какого-либо из квантованных состояний.

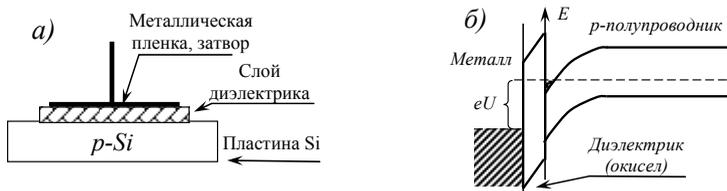


Рис. 1.7.1. Структура (а) и энергетическая схема (б) МДП-структуры с кремнием *p*-типа. При достаточно большом приложенном к затвору положительном напряжении смещения U на поверхности полупроводника возникает слой инверсной (*n*-типа) или даже металлической проводимости.

Исследования низкоразмерных структур начались с висмута, качественные тонкие пленки которого могут быть легко получены просто напылением в вакууме. Они имеют достаточно гладкие поверхности, электроны в них обладают высокой подвижностью

и вполне пригодны для изучения поведения двумерного электронного газа.

Позже начались исследования тонких пленок (слоев) электронного газа в МДП-структурах и гетероструктурах.

МДП – аббревиатура названия системы "металл-диэлектрик-полупроводник", изображенной на рис. 1.7.1. Чаще встречается такая разновидность МДП, как **МОП – структура**. Это то же самое, но диэлектриком является окисел. Его очень легко можно создать окислением поверхности кремния.

В **МОП-структуре** тонкий слой проводника создается приложенным полем. Изменяя потенциал U , можно изменять и ширину, и глубину ямы, а вместе с ними – концентрацию носителей. Одно из существенных ее отличий от свободной тонкой пленки – отсутствие наружной, дефектной поверхности. Концентрация дефектов на границах квантовой ямы в МОП-структурах может составлять 10^8 см^{-2} , тогда как на внешних поверхностях она достигает 10^{13} см^{-2} и выше. Это существенно увеличивает время рассеяния импульса и подвижность носителей.

В **гетероструктурах** плоская потенциальная яма создается либо на контакте двух полупроводников с разными ширинами запрещенных зон и разными типами проводимости, см. рис. 1.7.2, либо изготовлением чередующихся тонких слоев полупроводников с различными ширинами запрещенных зон. Наиболее широко исследуются эпитаксиальные слои GaAs/Al_xGa_{1-x}As. Арсениды галлия и алюминия имеют практически одинаковые решетки, а ширины запрещенных зон различаются примерно в полтора раза.

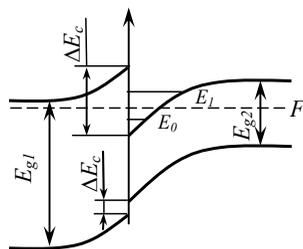


Рис. 1.7.2 Квантовая яма на одиночном гетеропереходе.

К особому классу следует отнести структуры, состоящие из нескольких чередующихся квантовых ям, разделенных барьерами нанотолщины. При этом возможен туннельный перенос электронов между соседними ямами. Обычно в эксперименте образцы располагаются горизонтально, и потому такие структуры называют *сверхрешетками* или *структурами с вертикальным переносом*.

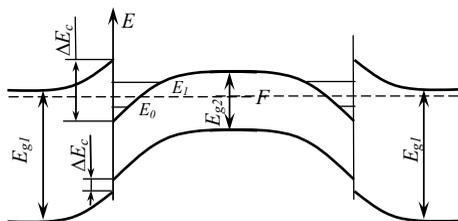


Рис. 1.7.3. Два встречных гетероперехода.

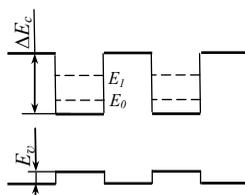


Рис. 1.7.4. Чередующиеся гетеропереходы при толщине слоев много меньше длины экранирования.

Один из перспективных способов создания двумерных структур – технология нанесения *молекулярных слоев по методу Ленгмюра-Блоджетт*. Длинные линейные молекулы, обычно – цепочечные полимеры, алифатические кислоты и их производные, могут быть выстроены на поверхности воды плотным монослоем¹, образуя двумерный кристалл. Все молекулы в нем выстроены параллельно, перпендикулярно поверхности и, поскольку выбираются молекулы, содержащие на концах функциональные группы с существенно разной гидрофильностью, однонаправленно. Эта мономолекулярная пленка толщиной, равной длине молекул, переносится затем на подложку, образуя твердую

¹ Мономолекулярные пленки бензина или масла на поверхности луж видели, вероятно, все.

кристаллическую двумерную структуру. Количество наносимых слоев, т.е. толщина структуры, может быть велико.

Эта техника позволяет также создавать системы тех же типов, что и в распространенных неорганических гетероструктурах и структурах с вертикальным переносом. Например, если в середину алифатической цепочки вставлены какие-либо функциональные группы (например, бензольное кольцо), то полученный монослой молекул по электронным свойствам будет представлять собой три различных монослоя: алифатическая цепочка – бензол – алифатическая цепочка. Осадив на поверхность несколько таких монослоев, получим структуру с вертикальным переносом.

Одномерные структуры, квантовые нити, могут быть получены методами нанолитографии, вытравливанием тонких полос на МОП-структурах или гетероструктурах.

Другой пример квантовых нитей – линейные молекулы и цепочечные полимеры в матрицах или в пленках Ленгмюра-Блоджетт. В двумерных кристаллах таких веществ перенос электронов в плоскости пленки как правило, затруднен. Сами молекулы образованы ковалентными связями, а друг с другом соединены существенно более слабыми Ван-дер-Ваальсовыми.

Точечные, нуль-мерные структуры, квантовые точки – атомные кластеры малых размеров. Изготавливать кластеры фиксированных размеров довольно сложно и техники изготовления разрабатываются специально для изготовления желательного типа кластеров. Очень часто используется зависимость растворимости вещества от размеров кластера. С ростом кластера уменьшается поверхностное натяжение и увеличивается растворимость.

1.7.1. Размерное квантование

1.7.1.1. Одномерное движение

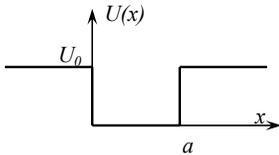


Рис. 1.7.5. Одномерная квантовая яма шириной a .

На рис. 1.7.5 изображен профиль одномерной потенциальной ямы, зависимость энергии электрона от координаты. Глубина ямы U_0 , ширина a . Будем рассматривать только одномерное движение электрона. В первую очередь нас будут интересовать электронные состояния с энергией $E < U_0$. Это – "собственные" электроны, локализованные в потенциальной яме. Описать их состояние можно только стоячей волной, суммой волн, бегущих вправо и влево.

Описать их состояние можно только стоячей волной, суммой волн, бегущих вправо и влево.

Поскольку потенциал в яме считаем равным нулю, то уравнение Шредингера для электрона в пределах $0 < x < a$, имеет вид:

$$\psi'' + k^2\psi = 0, \quad \text{где} \quad k = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2mE}. \quad (1.7.1)$$

Здесь дифференцирование – только по координате x .

Вне ямы, при $x < 0$ и $x > a$, имеем:

$$\psi'' - \kappa^2\psi = 0, \quad \text{где} \quad \kappa = \frac{i}{\hbar}\sqrt{2m(E - U_0)}. \quad (1.7.2)$$

На границах ψ' и ψ должны быть неразрывны, причем вне ямы волновая функция должна стремиться к нулю при удалении на бесконечность, так что волновая функция вне ямы имеет вид:

$$\psi_1(x) = \alpha_1 \exp(\kappa x) \quad \text{и} \quad \psi_3(x) = \alpha_3 \exp(-\kappa(x - a)), \quad (1.7.3)$$

соответственно слева и справа.

В пределах ямы:

$$\psi_2(x) = \text{Const} \cdot [\exp(ikx) + \exp(-ikx)]. \quad (1.7.4)$$

Здесь удобно потребовать сшивки ψ и отношения $\frac{\psi'}{\psi}$, производной от логарифма ψ . На границах оно будет равно:

$$\left. \frac{\psi'}{\psi} \right|_{\text{гр}} = \mp \kappa. \quad (1.7.5)$$

В пределе ямы бесконечной глубины, $U_0 \rightarrow \infty$, получим $\kappa \rightarrow \infty$, т.е.

$$\psi|_{\text{гр}} = 0. \quad (1.7.6)$$

Фиксированные значения на концах промежутка имеет стоячая волна, общее выражение для которой имеет вид:

$$\psi = \text{Const} \cdot \sin(kx + \delta). \quad (1.7.7)$$

Для равенства ее нулю на левой границе ямы д.б. $\delta = 0$, а на правой:

$$\sin(ka) = 0, \quad \text{т.е.} \quad ka = (n - 1)\pi, \quad (1.7.8)$$

где $n = 1, 2, \dots$ – номер состояния, номер уровня¹.

Отсюда, поскольку

$$E = \frac{(\hbar k)^2}{2m}, \quad (1.7.9)$$

энергии уровней электрона в глубокой потенциальной яме:

¹ Уровни энергии иногда нумеруют не с единицы, а с нуля. Тогда в выражениях (1.7.10), (1.7.11) фигурирует $(n+1)$, а не n .

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} n^2. \quad (1.7.10)$$

Нормированная волновая функция этих состояний имеет вид:

$$\Psi_n = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi}{a} x. \quad (1.7.11)$$

Это – состояния в бесконечно глубокой яме. Выводы, очевидно, применимы и для реальных ям, если получающиеся величины энергий E_n достаточно малы по сравнению с eU_0 . Для этого "должна быть" достаточно велика ширина ямы a . Для нижних уровней это условие можно записать в виде:

$$a > \frac{\pi}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{\hbar^2}{mU_0}}. \quad (1.7.12)$$

Для ямы глубиной 1 эВ, при $m = 0,1m_0$ получим $a > 1,85$ нм.

Но эти условия выполняются далеко не всегда. Чаще приходится иметь дело с ямой конечной глубины. В этом случае из условия (1.7.5) для стоячей волны (1.7.7) получим на левом и правом крае:

$$\frac{k \cos \delta}{\sin \delta} = -\frac{k \cos(ka + \delta)}{\sin(ka + \delta)} = \kappa = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} U_0 - k^2}. \quad (1.7.13)$$

Отсюда:

$$\sin \delta = -\sin(ka + \delta) = \frac{k\hbar}{\sqrt{2mU_0}}, \quad (1.7.14)$$

$$\Rightarrow \delta = \arcsin \frac{k\hbar}{\sqrt{2mU_0}}, \quad ka + \delta = -\arcsin \frac{k\hbar}{\sqrt{2mU_0}}. \quad (1.7.15)$$

$$\Rightarrow \quad ka = n\pi - 2 \arcsin \frac{k\hbar}{\sqrt{2mU_0}}, \quad (1.7.16)$$

причем $n = 1, 2, \dots$ и $\arcsin \frac{k\hbar}{\sqrt{2mU_0}}$ берется в интервале $0 \div \pi/2$.

Это выражение можно несколько упростить:

$$\begin{aligned} \frac{ka}{2} &= \frac{\pi}{2}n - \arcsin \left[\frac{ka}{2} \frac{\hbar}{a} \sqrt{\frac{2}{mU_0}} \right] \Rightarrow \\ \Rightarrow \xi &= \frac{\pi}{2}n - \arcsin [\xi\gamma], \end{aligned} \quad (1.7.17)$$

где введены обозначения:

$$\xi \equiv \frac{ka}{2}, \quad \gamma \equiv \frac{\hbar}{a} \sqrt{\frac{2}{mU_0}}. \quad (1.7.18)$$

Решения этого уравнения:

$$\cos \xi = \pm \xi\gamma \quad \text{— для нечетного } n; \quad (1.7.19)$$

$$\sin \xi = \pm \xi\gamma \quad \text{— для четного } n. \quad (1.7.20)$$

Здесь нужно брать корни, для которых $tg\xi > 0$ — для нечетного n , $tg\xi < 0$ — для четного n . Для четных n нет корней при $\gamma > 1$, т.е. состояние с $n = 1$ возможно только при

$$a > \sqrt{2} \sqrt{\frac{\hbar^2}{mU_0}}. \quad (1.7.21)$$

Если яма настолько мелка (или узка), что $U_0 \ll \frac{\hbar^2}{ma^2}$ (сравни с (1.7.12)), то $\gamma \gg 1$ и уравнение (1.7.20) вообще не имеет

корней. При малых ξ $\sin \xi \approx \xi$. Но при малых ξ есть один положительный корень u (1.7.19), равный

$$\xi \approx \frac{1}{\gamma} \left(1 - \frac{1}{2\gamma^2} \right). \quad (1.7.22)$$

Следовательно, один уровень все же есть. Его энергия равна:

$$E_0 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{2\hbar^2 \xi^2}{ma^2} \approx U_0 \left(1 - U_0 \frac{ma^2}{2\hbar^2} \right), \quad (1.7.23)$$

т.е. он находится несколько ниже потолка барьера. Его волновой вектор:

$$k = \sqrt{\frac{2mU_0}{\hbar^2} \left[1 - \frac{2mU_0}{\hbar^2} \left(\frac{a}{2} \right)^2 \right]}. \quad (1.7.24)$$

1.7.1.2. Двух- и трехмерный потенциальный ящик (квантовые нити и точки)

Если потенциальная яма ограничена во всех трех направлениях размерами a , b , c , то все проекции волнового вектора квантуются и энергии уровней равны (см. (1.7.10)):

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left[\frac{n_1^2}{a^2} + \frac{n_2^2}{b^2} + \frac{n_3^2}{c^2} \right] \quad n_i = 1, 2, 3, \dots \quad (1.7.25)$$

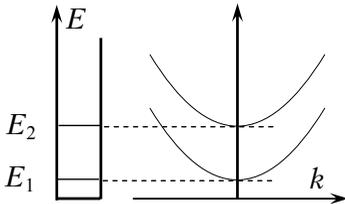


Рис. 1.7.6 Энергетические зоны в квантовой яме.

Чем больше размеры ящика, тем меньше интервалы между состояниями. Но они растут с увеличением номера состояния.

Выражение (1.7.25) справедливо в любом случае. И для квантовых нитей, и для квантовых ям (случай, разобранный выше). Определяя состояние в квантовых нитях или точках мы должны, очевидно, указывать номера квантовых состояний по всем наноразмерным координатам. Например, E_{mn} , E_{mnl} . Нижние, основные состояния, будут отмечаться, соответственно, индексами (11) или (111).

1.7.2. Энергетические зоны в наноструктурах.

Плотность состояний

Одномерная квантовая яма – система, в которой только один из размеров в (1.7.25) существенно мал. Чаще всего это – тонкие пленки, послойно наращиваемые гетероструктуры или наведенные полем поверхностные слои инверсной проводимости.

Если размеры b и c велики, то просто подстановка этих больших величин в (1.7.25) оказывается не совсем верна¹, но наглядно показывает, что при учете движения в этих направлениях возникают энергетические зоны с крайне малыми энергетическими интервалами между состояниями. Здесь все так же, как в трехмерных кристаллах, только энергия движения по одной из координат квантована с большим интервалом между состояниями:

$$E = E_n + \frac{p_y^2}{2m_y} + \frac{p_z^2}{2m_z} = E_n + \frac{\hbar^2 k_y^2}{2m_y} + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_z}. \quad (1.7.26)$$

¹ При больших размерах нужно рассматривать не стоячие, а бегущие волны.

Получается сразу несколько перекрывающихся зон. Причем, если энергия электрона меньше, чем E_2 , то при любых актах рассеяния измениться могут только импульсы в направлениях y и z . Это – истинно двумерный электронный газ.

Для трехмерного электронного газа при параболическом законе дисперсии мы получили, что плотность состояний пропорциональна корню квадратному из энергии, см. рис. 1.7.7а и разд. 1.6.1.1, выражение (1.6.8). эта зависимость была получена как производная по энергии от числа состояний в единице объема.

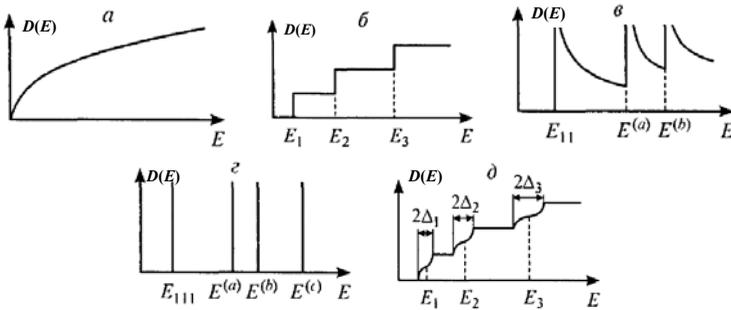


Рис. 1.7.7. Спектры плотности состояний в трехмерном полупроводнике (а), в квантовой яме (б), квантовой нити (в), квантовой точке (г) и в сверхрешетке (д). E_1, E_{11}, E_{111} – уровни основного состояния, $E^{(n)}$ – более высоко лежащие уровни размерного квантования в квантовых нитях и точках.

В двумерной системе важно число состояний на единицу площади:

$$n(k) = 2g_v \frac{\pi k_{\perp}^2}{(2\pi)^2} = 2g_v \frac{2\pi m}{(2\pi\hbar)^2} \frac{\hbar^2 k_{\perp}^2}{2m} = g_v \frac{m}{\pi\hbar^2} (E - E_n), \quad (1.7.27)$$

где k_{\perp}^2 – квадрат импульса в плоскости ямы, E_n – энергия дна зоны, энергия движения перпендикулярно плоскости, g_v – кратность долинного вырождения.

Дифференцируя (1.7.27) по энергии, получим:

$$D(E) = g_v \frac{m}{\pi \hbar^2}, \quad (1.7.28)$$

т.е. величину, не зависящую от энергии.

Такой сплошной спектр плотности имеют все состояния с фиксированными энергиями квантования E_n . Полная плотность состояний имеет поэтому вид ступенчатой функции, см. рис. 1.7.7б.

В квантовых нитях свободное движение возможно только в одном направлении, так что

$$n(k) = 2 \cdot \frac{k}{2\pi} = \frac{2}{\pi \hbar} \sqrt{2m(E - E_{mn})} \quad (1.7.29)$$

и
$$D(E) = \frac{\sqrt{2m}}{\pi \hbar \sqrt{2m(E - E_{mn})}}. \quad (1.7.30)$$

Плотность состояний спадает с увеличением энергии, см. рис. 1.7.7в.

В квантовых точках нет возможности для свободного трансляционного движения. Шаги квантования здесь велики по всем трем направлениям, так что спектр квантовой точки дискретен, см. рис. 1.7.7г.

Изображенная картина не учитывает рассеяния носителей, которое приводит к ограничению времен жизни τ и, следовательно, к уширению ступенек на рис. 1.7.7б, ограничению амплитуды скачков на рис. 1.7.7в и 1.7.7г, уширению резких фронтов на величину порядка \hbar/τ .

В сверхрешетках межслойное взаимодействие приводит к образованию минизон, ширина которых определяется энергией этого взаимодействия Δ_n , зависящей от номера состояния n . Область перехода близ n -го состояния составляет $2\Delta_n$ и плотность состояний в сверхрешетках:

$$D(E) = \frac{m}{\pi\hbar^2} \left(n - \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \arcsin \frac{E - E_n}{\Delta_n} \right) \quad (1.7.31)$$

при $E_n - \Delta_n < E < E_n + \Delta_n$ и

$$D(E) = \frac{m}{\pi\hbar^2} n \quad (1.7.32)$$

при $E_n + \Delta_n < E < E_{n+1} - \Delta_{n+1}$.

Получается опять-таки ступенчатая функция, но с плавными переходами между ступеньками.

Литература

- 1 Анималу А. Квантовая теория кристаллических твердых тел, М., Мир, 1981
- 2 Ансельм А.И. Введение в теорию полупроводников, М., Наука, 1978
- 3 Жданов Г.С. Физика твердого тела. М., Изд-во МГУ, 1962,
- 4 Заглубский А.А., Цыганенко Н.М., Чернова А.П., Пособие "Спектральные приборы", СПб, Соло, 2007.
- 5 Драго Р. Физические методы в химии, т.2, М., Мир, 1981
- 6 Алешина Л.А., Шиврин О.Н., Рентгенография кристаллов,
<http://dssplab.karelia.ru/sources/BOOK/index.html>, часть 2
- 7 Киттель Ч., Введение в физику твердого тела, М., Наука, 1978
- 8 Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М., Статистическая физика, М., Наука, 1969
- 9 Ашкрофт Н., Мермин Н., Физика твердого тела, т.1, 2, М., Мир, 1979
- 10 Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М., Квантовая механика, М., Наука, 1969.
- 11 Пайерлс Р., Кватовая теория твердых тел, М., ИИЛ, 1956.