

Кафедра твердотельной электроники и радиофизики МФТИ
Курс лекций для студентов IV курса ФФКЭ

"Электронные свойства твердых тел"

профессор С.Н.Артеменко

Текст лекций был набран в 2000 — 2001 гг. усилиями студентов ФФКЭ:

1. Деменцова Александра
2. Иванова Михаила
3. Чугурова Анатолия
4. Труфанова Андрея
5. Дронова Александра
6. Файзулина Романа
7. Коломейченко Игоря
8. Малышева Дмитрия

2007 г.

Глава 1

Основные методы и приближения для описания электронных состояний в твердом теле.

1.1 Адиабатическое приближение.

Твердое тело — сложная многочастичная система, состоящая из ядер и электронов. Его можно представить себе как совокупность сблизившихся атомов так что электронные волновые функции стали перекрываться. При этом электроны внешних оболочек перестают быть локализованными около своего атома.

Многочастичное уравнение движения нельзя точно решить как в квантовой механике, так и в классической. Поэтому применяют приближения.

Первое приближение, которое мы изучим, позволяет отделить движение электронов от движения ядер. Это приближение называется адиабатическим. Оно основано на том, что масса электронов $m \ll M$, массы ионов ($m/M \sim 10^{-4} \div 10^{-5}$).

Мы не будем учитывать релятивистские и спиновые эффекты (парамагнитный и ядерный спиновые резонансы и т.д.). Тогда надо решить уравнение Шредингера:

$$\hat{H}\tilde{\Psi} = E\tilde{\Psi}; \quad \tilde{\Psi}(\{\mathbf{R}\}, \{\mathbf{r}\}) \quad (1.1)$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_J \frac{\hbar^2 \nabla_J^2}{2M_J} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq k} \frac{e^2}{r_{ik}} + \frac{1}{2} \sum_{J \neq K} \frac{Z_J Z_K e^2}{R_{JK}} - \sum_{J,i} \frac{Z_J e^2}{r_{iJ}},$$

$$r_{ik} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k| \quad \mathbf{R}_{JK} = |\mathbf{R}_J - \mathbf{R}_K| \quad r_{iJ} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_J|, \quad (1.2)$$

где m — масса электрона, M — масса иона, Z — заряд иона. Адиабатическое приближение состоит в том, что мы рассматриваем сначала движение электронов, считая ядра в силу $m \ll M$ неподвижными. Тогда в (1.2) можно пренебречь кинетической энергией ядер (2 слагаемое в гамильтониане \hat{H}):

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right] \tilde{\Psi} = \varepsilon \tilde{\Psi}, \quad (1.3)$$

где R является параметром, который входит в $\tilde{\Psi}$ и в $\varepsilon \rightarrow \tilde{\Psi}(\{\mathbf{R}\}, \{\mathbf{r}\}), \varepsilon(\mathbf{R})$. Полную волновую функцию ищем в виде

$$\tilde{\Psi}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \Phi(\mathbf{R})\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (1.4)$$

Подставив (1.4) в (1.1), используя (1.2) и (1.3), получим

$$-\frac{\hbar^2}{2} \sum_J \frac{1}{M_J} [\Psi \nabla_J^2 \Phi + 2(\nabla_J \Psi \nabla_J \Phi) + \Phi \nabla_J^2 \Psi] + \varepsilon \Phi \Psi = E \Psi \Phi. \quad (1.5)$$

Используя условие нормировки $\int d^3\mathbf{r} |\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})|^2 = 1$ и $\nabla_J \int d^3\mathbf{r} |\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})|^2 = 2 \int d^3\mathbf{r} \Psi \nabla_J \Psi = 0$ (Ψ всегда можно выбрать вещественной), умножим (1.5) на Ψ и проинтегрируем по всем \mathbf{r} . Получим

$$-\frac{\hbar^2}{2} \sum_J \frac{1}{M_J} \nabla_J^2 \Phi + \left[\varepsilon(\mathbf{R}) - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2} \sum_J \frac{1}{M_J} \int d^3\mathbf{r} \Psi \nabla_J^2 \Psi}_{\text{мало}} \right] \Phi = E \Phi \quad (1.6)$$

Второе слагаемое в [] мало, и в адиабатическом приближении отбрасывается. Оценим его в двух противоположных случаях, полагая, что его величина ограничена полученными при оценке предельными значениями. Если электроны почти свободны, их волновая функция почти не зависит от R и $\nabla_J^2 \Psi \rightarrow 0$. В худшем случае, когда электроны жестко связаны со своими ионами $\Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_J) = \Psi(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_J)$

$$\frac{1}{2M_J} \int d^3\mathbf{r} \Psi \nabla_J^2 \Psi = \frac{m_i}{M_J} \underbrace{\int d^3\mathbf{r} \Psi \frac{\nabla_i^2}{2m_i} \Psi}_{\text{мало}} = \frac{m_i}{M_J} \varepsilon_{el}. \quad (1.7)$$

Т.е. слагаемое неадиабатичности можно отбросить по параметру m/M . Итак, из (1.7) получим

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2} \sum_J \frac{\nabla_J^2}{M_J} + \varepsilon(\mathbf{R}) \right] \Phi = E \Phi \quad (1.8)$$

Таким образом, получим уравнение для волновых функций ядер, движущихся в потенциале $\varepsilon(\mathbf{R})$, созданном только ядрами. Т.е. приближение по m/M оказалось замкнутым. ε включает в себя энергию электронной системы при заданных координатах ядер R и кулоновскую энергию ядер. Таким образом, в адиабатическом приближении в силу $m/M \ll 1$ движение электронов определяется мгновенным положением ионов, тогда как на медленное движение ионов влияет усредненное распределение электронов и поэтому задача разбивается на 2 этапа: 1) решение уравнений (1.3) для электронов; 2) затем – уравнения (1.8) для ядер.

1.2 Приближение самосогласованного поля, метод Хартри-Фока.

Задача после адиабатического приближения все равно остается многочастичной, а электронные переменные в уравнении Шредингера не разделяются. Приближение самосогласованного поля состоит в предположении, что каждый электрон "чувствует" некоторое среднее поле, созданное всеми остальными электронами, то есть в замене многоэлектронного взаимодействия эффективным самосогласованным полем U_{eff} . Это поле следует вычислить при помощи самосогласованной процедуры.

Таким образом система взаимодействующих электронов сводится к системе невзаимодействующих частиц, находящихся в эффективном поле U_{eff} , а гамильтониан системы распадается на сумму одноэлектронных гамильтонианов. В результате уравнение Шредингера имеет решения в виде произведения одноэлектронных функций. Но для вычисления этих одноэлектронных функций надо знать U_{eff} , который сам зависит от электронных волновых функций $\psi_i(n)$, где для краткости буквой n обозначена совокупность координат \mathbf{r}_n и спинов электрона номер n . Потенциал U_{eff} находят с помощью самосогласованной процедуры.

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{H}_i, \quad \hat{H}_i = -\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + V(\mathbf{r}_i) + U_{eff}(\mathbf{r}_i), \quad (1.9)$$

где $V(\mathbf{r}_i)$ — потенциальная энергия в поле ядер.

Согласно принципу Паули, волновую функцию нельзя брать в виде произведения функций $\psi_i(n)$, так как такое произведение не обладает свойством менять знак на противоположный при перестановке двух частиц. В качестве решения следует брать антисимметризованную линейную комбинацию произведений в виде определителя Слетера

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) & \dots & \psi_1(N) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) & \dots & \psi_2(N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_N(1) & \psi_N(2) & \dots & \psi_N(N) \end{vmatrix}, \quad (1.10)$$

где снова $1 = \{\mathbf{r}_1, \mathbf{s}_1\}$, ψ — одночастичная функция.

Мы будем искать $\psi_i(n)$ и U_{eff} вариационным методом, согласно которому решение уравнения Шредингера можно найти с помощью минимизации выражения для энергии системы. Вычислим энергию системы с помощью (1.10) и исходного гамильтониана

$$\begin{aligned} \varepsilon = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle &= \sum_{i=1}^N \sum_{s_1} \int \psi_i^*(1) \left[-\frac{\hbar^2}{2m_1} \nabla_{\mathbf{r}_1}^2 + V(\mathbf{r}_1) \right] \psi_i(1) d^3 \mathbf{r}_1 + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \sum_{s_1, s_2} \int d^3 \mathbf{r}_1 d^3 \mathbf{r}_2 |\psi_i(1)|^2 \frac{e^2}{r_{12}} |\psi_j(2)|^2 - \\ &- \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \sum_{s_1, s_2} \int d^3 \mathbf{r}_1 d^3 \mathbf{r}_2 \psi_i^*(1) \psi_j(1) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_i(2) \psi_j^*(2). \end{aligned} \quad (1.11)$$

Здесь использовано условие ортогональности функций $\{\psi_i\}$. Во второе слагаемое дадут вклад только электроны с параллельными спинами. Это видно из того, что $\frac{e^2}{r_{12}}$ не зависит от спина, а $\psi_i = \psi_n \nu(s)$ и при суммировании по спину $\sum_{s \uparrow, \downarrow} \nu_i^*(s) \nu_j(s) = \delta_{ij} (\nu_1(\frac{1}{2}) = 1, \nu_1(-\frac{1}{2}) = 0; \nu_2(\frac{1}{2}) = 0, \nu_2(-\frac{1}{2}) = 1)$. В этом можно убедиться и другим способом, перемножив волновые функции, представленные в виде спиноров $\psi_n \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \psi_n \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$.

Первый интеграл в (1.11) — кулоновский — описывает кулоновскую энергию взаимодействия распределений зарядов с плотностями $|\psi_i|^2$ и $|\psi_j|^2$. Второй — обменный — не имеет аналогии в классическом пределе, он возникает из-за принципа Паули. Наилучшими приближениями для ψ_i являются те, что дают минимум ε при выполнении условий ортогональности $\int \delta \psi_i(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r} = 0$. Для того, чтобы найти условный экстремум проварируем по ψ_i функционал $\varepsilon + \sum_i \varepsilon_i \int \delta \psi_i(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r}$, где ε_i — неопределенные множители Лагранжа (то есть сделаем замену $\psi_i \rightarrow \psi_i + \delta \psi_i$ и линеаризуем функционал по $\delta \psi_i$). Получим

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 + V(r) + \sum_j' \int \frac{e^2 \psi_j^*(\mathbf{r}') \psi_j(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 \mathbf{r}' \right] \psi_i(\mathbf{r}) - \sum_j' \psi_j(\mathbf{r}) \int \frac{e^2 \psi_j^*(\mathbf{r}') \psi_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 \mathbf{r}' = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (1.12)$$

(1.12) и есть уравнение самосогласованного поля с

$$U_{eff} = \sum_j' \int \frac{e^2 |\psi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 \mathbf{r}' - \sum_j' \frac{\psi_j(\mathbf{r})}{\psi_i(\mathbf{r})} \int \frac{e^2 \psi_j^*(\mathbf{r}') \psi_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 \mathbf{r}'. \quad (1.13)$$

Видно, что ε_i имеет смысл одноэлектронной энергии. Причем полная энергия не является суммой энергий ε_i , соответствующих одночастичным состояниям. Видно также, что U_{eff} само зависит от $\psi_j(\mathbf{r})$, поэтому

найти его — непростая задача. Обычно пользуются приближениями, чаще всего теорией возмущений. Надо помнить, что самосогласованное поле — это приближение, существуют также вклады от корреляций (корреляционная энергия). Приближение самосогласованного поля, называемое также приближением Хартри-Фока, хорошо работает в приближении плотного газа, когда кулоновская энергия не доминирует над кинетической.

Можно показать, что кулоновская энергия $E_{Coul} \sim \frac{1}{r_s} Ry$, где $r_s = \frac{r_0}{a_0}$ — безразмерное расстояние между электронами, измеренное в единицах a_0 (a_0 — боровский радиус $a_0 = \hbar^2/mc^2 = 5.29 \times 10^{-9}$ см, r_0 — среднее расстояние между электронами, которое находится из условия $1/n = \frac{4}{3}\pi r_0^3$, n — концентрация электронов, $Ry = \frac{me^4}{2\hbar^2} \simeq 13.5$ эВ — Ридберг), а кинетическая энергия $E_{kin} \sim \frac{1}{r_s^2} Ry$. Это видно из структуры соответствующих членов, так как кулоновская энергия содержит в знаменателе расстояние между частицами, а кинетическая энергия — вторую производную по координатам. (Еще имеется энергия нулевых колебаний $\frac{1}{r_s^{3/2}} Ry$).

При малых r_s (плотный электронный газ) кинетическая энергия больше, а при достаточно больших r_s (разреженный газ) кинетическая энергия становится пренебрежимо малой. Вигнер показал, что в этом случае электроны располагаются упорядоченным образом — в Вигнеровский кристалл (такой кристалл был впервые обнаружен в разреженном двумерном электронном газе на поверхности жидкого гелия).

В реальных металлах типичное значение r_s составляет несколько единиц, то есть приближение самосогласованного поля применимо качественно, но не количественно, то есть корреляционные поправки не малы.

Какой характер носит движение электрона в приближении Хартри-Фока? Электрон окружен облаком других электронов, при этом электроны с тем же спином из-за принципа Паули будут стремиться уйти с его пути (образуется "обменная дырка" вокруг каждого электрона). Такие "модифицированные" электроны называются *квазичастицами*.

Нормальными возбуждениями в системе взаимодействующих частиц являются *квазичастицы*, волновые функции которых представляют собой суперпозицию волновых функций многих электронов. Свойства квазичастиц описываются с помощью теории ферми-жидкости Ландау. Энергия квазичастиц может иметь мнимую часть (это означает конечное время жизни возбуждений). Как следует из теории ферми-жидкости Ландау, квазичастицы хорошо определены (затухание мало) в металле только вблизи энергии Ферми. *Квазичастицы* обладают многими свойствами обычных частиц.

1.3 Волновая функция электрона в периодическом поле.

Обсудим общие свойства одноэлектронной волновой функции, вытекающие из того, что потенциал в уравнении Шредингера является периодической функцией координат.

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}) = \varepsilon\Psi(\mathbf{r}), \quad \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r}). \quad (1.14)$$

Гамильтониан \hat{H} инвариантен относительно сдвига решетки на период решетки: $V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{a}_n)$, \mathbf{a}_n — любой вектор решетки. Заменим в (1.14) \mathbf{r} на $\mathbf{r} + \mathbf{a}_n$, получим, что $\psi(\mathbf{r} + \mathbf{a}_n)$ удовлетворяет тому же уравнению, что и $\psi(\mathbf{r})$. Если $\psi(\mathbf{r})$ — невырожденное состояние, то

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{a}_n) = c(\mathbf{a}_n)\psi(\mathbf{r}) \quad (1.15)$$

В силу условия нормировки $\int |\psi(\mathbf{r})|^2 d^3\mathbf{r}$ и (1.15), $\psi(\mathbf{r})$ может отличаться от периодической функции только фазовым множителем

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{i\varphi(\mathbf{r})}u(\mathbf{r}); \quad c(\mathbf{a}_n) = e^{i[\varphi(\mathbf{r}+\mathbf{a}_n)-\varphi(\mathbf{r})]} \quad (1.16)$$

Так как $\psi(\mathbf{r} + \mathbf{a}_n + \mathbf{a}_m) = c(\mathbf{a}_n + \mathbf{a}_m)\psi(\mathbf{r})$, но с другой стороны

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{a}_n + \mathbf{a}_m) = c(\mathbf{a}_n) (c(\mathbf{a}_m)\psi(\mathbf{r})), \quad (1.17)$$

из (1.16) и (1.17) следует

$$e^{i[\varphi(\mathbf{r} + \mathbf{a}_n + \mathbf{a}_m) - \varphi(\mathbf{r})]} = c(\mathbf{a}_n + \mathbf{a}_m) = c(\mathbf{a}_n)c(\mathbf{a}_m) = e^{i[\varphi(\mathbf{r} + \mathbf{a}_n) + \varphi(\mathbf{r} + \mathbf{a}_m) - 2\varphi(\mathbf{r})]}.$$

Отсюда видно, что $\varphi(\mathbf{r})$ — линейная функция: $\varphi = \hbar\mathbf{k}\mathbf{r}$. Величина $\hbar\mathbf{k}$ является квантовым числом, которое называется квазиимпульс. Таким образом волновая функция электрона в периодическом поле имеет вид

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (1.18)$$

Соотношение (1.18) называется теоремой Блоха. Теорема Блоха доказывается и для вырожденных состояний, при этом вместо (1.15-1.16) следует иметь дело с линейными суперпозициями волновых функций для состояний с одинаковой энергией.

Глава 2

Спектр электронов в твердом теле, зонная структура.

2.1 Спектр электронов в твердом теле.

Итак, мы показали, что волновая функция одноэлектронного состояния имеет вид

$$\psi_{m\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_{m\mathbf{k}}(\mathbf{r}); \quad \mathbf{k} = \frac{\mathbf{p}}{\hbar}, \quad (2.1)$$

где \mathbf{p} — квазиимпульс, m — другие квантовые числа (номер зоны), $u_{m\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ — периодическая функция координат \mathbf{r} с периодом кристаллической решетки. Из (2.1) следует, что электрон в кристалле не обладает определенным импульсом. Действительно, состояние с заданным импульсом описывается плоской волной $\exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})$, а (2.1) может быть разложено в ряд Фурье

$$\psi_{m\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \sum_n u_{\mathbf{G}_n} e^{i\mathbf{G}_n\mathbf{r}} = \sum_n u_{\mathbf{G}_n} e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}_n)\mathbf{r}}, \quad (2.2)$$

где $u_{\mathbf{G}_n}$ — коэффициенты разложения $u_{m\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ в трехмерный ряд Фурье. Формулу (2.2) можно проиллюстрировать на примере одномерного пространства

$$\psi_{nk}(x) = e^{ikx} \sum_n u_{G_n} e^{iG_n x},$$

где $G_n = \frac{2\pi}{a}n$, a — период вдоль оси x для простого кубического кристалла. В трехмерном пространстве $\mathbf{G}_n = 2\pi \left(\frac{n_x}{a_x}, \frac{n_y}{a_y}, \frac{n_z}{a_z} \right)$, a_i — периоды по осям x, y, z . Векторы \mathbf{G}_n называются векторами обратной решетки. Их множество образует множество точек, называемых узлами обратной решетки.

Итак, согласно (2.2), блоховский электрон является суперпозицией состояний с импульсами, отличающимися на величину векторов обратной решетки \mathbf{G}_n .

Для произвольного кристалла с набором основных векторов прямой решетки $(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3)$, обратную решетку образуют вектора $\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{[\mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3]}{(\mathbf{a}_1, [\mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3])}$; остальные вектора получаются циклической перестановкой $\mathbf{b}_i = 2\pi \frac{[\mathbf{a}_{i+1}, \mathbf{a}_{i-1}]}{(\mathbf{a}_i, [\mathbf{a}_{i+1}, \mathbf{a}_{i-1}])}$. Построение обратной решетки рассматривалось в прошлогоднем курсе по физике твердого тела. В частности, было показано, что для объемноцентрированной кубической решетки обратная решетка являлась кубической гранецентрированной.

Из (2.2) также видно, что значения \mathbf{k} , отличающиеся на один из векторов обратной решетки \mathbf{G}_n , описывают ту же самую волновую функцию. Поэтому вектор \mathbf{k} достаточно выбрать в пределах одной

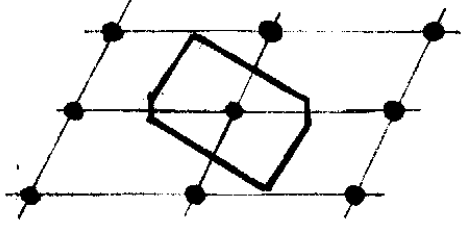


Рис. 2.1: Простой пример ячейки Вигнера-Зейца

элементарной ячейки обратной решетки. Чаще всего выбирают элементарную ячейку в виде *ячейки Вигнера-Зейтца*. Ячейка Вигнера-Зейтца (ЯВЗ) — это область пространства, лежащая к данной точке обратной решетки ближе, чем к какой-либо другой точке решетки.

Чтобы построить ЯВЗ, необходимо соединить один узел со всеми соседними и провести перпендикулярные прямые через середины прямых, соединяющих узлы. Область, ограниченная перпендикулярами и есть ЯВЗ. ЯВЗ обладает симметрией решетки. ЯВЗ для обратной решетки называют первой зоной Бриллюэна (из чего следует, что аналогичным образом можно определить вторую, третью и следующие зоны Бриллюэна). В задачах квантовой механики часто использовались периодические граничные условия Борна-Кармана для волновых функций свободного электрона — плоских волн. Эти периодические условия часто используются и для функций Блоха. Если число элементарных ячеек в кристалле $N = N_x N_y N_z$ (где N_i — число ячеек по оси i), то из условий Борна-Кармана следует

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + N_i a_i) = e^{i N_i k_i a_i} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}).$$

Таким образом $e^{i N_i k_i a_i} = 1$ и допустимыми значениями k являются

$$\mathbf{k} = \left\{ \frac{m_i 2\pi}{N_i a_i} \right\}.$$

Так как разница между соседними значениями k мала, порядка $1/N_i$, суммирование по k можно заменить интегрированием

$$\sum_k \rightarrow V \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3}.$$

2.2 Модель почти свободных электронов.

Изучим, какой вид имеет энергетический спектр электронов и его основные свойства на примере простейших моделей.

Рассмотрим электроны в слабом периодическом потенциале $V(\mathbf{r})$, который можно учитывать по теории возмущений.

В отсутствии взаимодействия, когда электрон свободен, его энергия и волновая функция имеют вид

$$\varepsilon^0(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad \psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}. \quad (2.3)$$

Отметим, что $\psi(\mathbf{r})$ в (2.3) может рассматриваться как удовлетворяющая теореме Блоха с $u(\mathbf{r}) = 1$.

По теории возмущений, по потенциалу $V(\mathbf{r})$ спектр описывается в виде

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \varepsilon^0(\mathbf{k}) + \langle \mathbf{k} | V | \mathbf{k} \rangle + \sum_{\mathbf{k}'} \frac{|\langle \mathbf{k} | V | \mathbf{k}' \rangle|^2}{\varepsilon_{\mathbf{k}}^0 - \varepsilon_{\mathbf{k}'}^0} = \varepsilon^0(\mathbf{k}) + V_0 + \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \frac{|V_{\mathbf{G}}|^2}{\varepsilon_{\mathbf{k}}^0 - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}^0}, \quad (2.4)$$

где мы учли, что $\langle \mathbf{k}' | V | \mathbf{k} \rangle = \int V(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{k} - \mathbf{k}')\mathbf{r}} d^3\mathbf{r} = \int \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G} + \mathbf{k} - \mathbf{k}')\mathbf{r}} d^3\mathbf{r} \neq 0$ только, если $\mathbf{k} - \mathbf{k}'$ равен одному из векторов обратной решетки.

Из (2.4) видно, что даже при самом малом потенциале V поправка второго порядка расходится при $\varepsilon_{\mathbf{k}}^0 = \varepsilon_{\mathbf{k} - \mathbf{G}}^0$, т.е. при $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k} - \mathbf{G}|$. Поэтому надо использовать теорию возмущений для вырожденных состояний. Ищем волновую функцию в виде

$$\Psi_{\mathbf{k}} = a_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} + a_{\mathbf{k} - \mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k} - \mathbf{G})\mathbf{r}}. \quad (2.5)$$

Подставим (2.5) в уравнение Шредингера

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \right] \Psi_{\mathbf{k}} = \varepsilon(\mathbf{k}) \Psi_{\mathbf{k}},$$

умножим уравнение Шредингера сначала на $e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}$, а потом на $e^{-i(\mathbf{k} - \mathbf{G})\mathbf{r}}$ и проинтегрируем. Получим два уравнения на коэффициенты a :

$$\begin{cases} [\varepsilon^0(\mathbf{k}) - \varepsilon(\mathbf{k})] a_{\mathbf{k}} + V_{\mathbf{G}} a_{\mathbf{k} - \mathbf{G}} = 0 \\ V_{-\mathbf{G}} a_{\mathbf{k}} + [\varepsilon^0(\mathbf{k} - \mathbf{G}) - \varepsilon(\mathbf{k})] a_{\mathbf{k} - \mathbf{G}} = 0 \end{cases} \quad (2.6)$$

Решение существует, когда определитель (2.6) равен нулю.

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \frac{1}{2} [\varepsilon^0(\mathbf{k}) + \varepsilon^0(\mathbf{k} - \mathbf{G})] \pm \frac{1}{2} \sqrt{[\varepsilon^0(\mathbf{k}) + \varepsilon^0(\mathbf{k} - \mathbf{G})]^2 + 4|V_{\mathbf{G}}|^2} \quad (2.7)$$

На рис. 2.2. представлен спектр для 1D случая. При малых $V_{\mathbf{G}}$ вдали от границы зоны Бриллюэна $\varepsilon(\mathbf{k}) \approx \varepsilon^0(\mathbf{k})$, а возле границы, вследствие брэгговского отражения, возникает запрещенная зона (энергетическая щель) шириной $2V_{\mathbf{G}}$. Энергетическая щель возникает на границе всех зон Бриллюэна. Можно ограничиться описанием спектра только в пределах первой зоны Бриллюэна, сместив куски, отвечающие следующим зонам, на соответствующий вектор обратной решетки (см. рис.2.2).

2.3 Приближение сильной связи.

Приближение сильной связи (*tight-binding approximation*) применимо к случаям, когда перекрытие атомных волновых функций в кристалле достаточно мало, то есть когда вблизи атома волновая функция электрона в кристалле мало отличается от атомной (применимо для многих диэлектриков и частично заполненных d -оболочек переходных металлов).

Итак, пусть связанные электронные состояния атома в начале координат описываются уравнением Шредингера:

$$\hat{H}_{at} \Psi_n(\mathbf{r}) = E_n \Psi_n(\mathbf{r}), \quad \text{где} \quad \hat{H}_{at} = -\frac{1}{2m} \nabla^2 + \sum_n \hat{U}_{at}(\mathbf{r}). \quad (2.8)$$

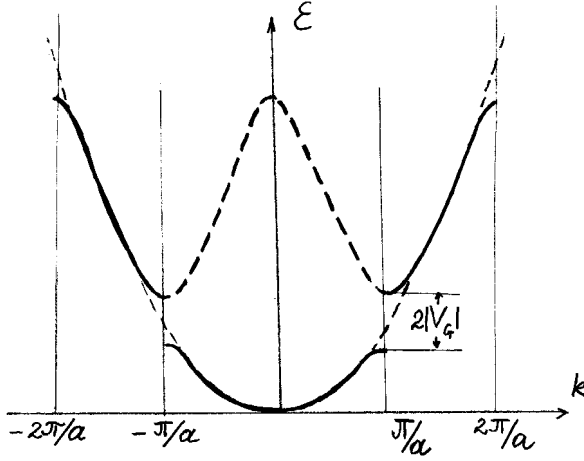


Рис. 2.2: Электронный спектр в приближении слабой связи для 1D случая

Полный гамильтониан уравнения Шредингера, описывающего электронные состояния кристалла, отличается от атомного

$$\hat{H} = \hat{H}_{at}(\mathbf{r}) + \Delta U(\mathbf{r}) \approx -\frac{1}{2m} \nabla^2 + \sum_{\mathbf{R}} \hat{U}_{at}(\mathbf{r} - \mathbf{R}), \quad \hat{H}\Psi = \varepsilon\Psi, \quad (2.9)$$

где $\Delta U(\mathbf{r})$ является разницей между потенциалом атома и периодическим потенциалом кристалла, а знак примерного равенства используется потому, что в $\Delta U(\mathbf{r})$ кроме потенциалов других атомов входят также поправки, связанные с изменением потенциала при сближении атомов, например, вследствие деформации электронных оболочек и других причин. Величина $\Delta U(\mathbf{r})$ мала в области локализации Ψ_n из (2.8), а там, где потенциал $\Delta U(\mathbf{r})$ велик, малы Ψ_n , поэтому его матричные элементы на Ψ_n , локализованных на разных атомах, малы. Используя эти обстоятельства, можно построить теорию возмущений.

В пренебрежении перекрытиями волновых функций спектр состоит из N -кратно вырожденных уровней с волновыми функциями $\Psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R})$, где N — число атомов в кристалле.

Действуя в духе теории возмущений, для вырожденных состояний функции нулевого приближения следует искать в виде линейных комбинаций атомных функций:

$$\Psi_{nk}^{(0)}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \Psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad (2.10)$$

Функций (2.10) всего N штук (по числу допустимых значений \mathbf{k}), причем функция вида (2.10) удовлетворяет условию Блоха:

$$\Psi_{nk}(\mathbf{R} + \mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \Psi_{nk}(\mathbf{r}),$$

поскольку

$$\Psi_{nk}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \sum_{\mathbf{R}'} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}'} \Psi_n(\mathbf{r} + \mathbf{R}' - \mathbf{R}) = \sum_{\tilde{\mathbf{R}}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\tilde{\mathbf{R}}} \Psi_n(\mathbf{r} - \tilde{\mathbf{R}}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \Psi_{nk}(\mathbf{r}),$$

где $\tilde{\mathbf{R}} = \mathbf{R}' - \mathbf{R}$ Вообще говоря, любую блоховскую функцию можно представить в виде, похожем на (2.10), а именно

$$\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \varphi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad (2.11)$$

Эта формула соответствует разложению функции от \mathbf{R} в трехмерный ряд Фурье по \mathbf{k} , где $\varphi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ являются коэффициентами разложения, которые можно найти по обычной формуле обращения:

$$\varphi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = \frac{1}{V_0} \int e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}} \Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} = \frac{1}{V_0} \int e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r} - \mathbf{R})} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3}, \quad (2.12)$$

где V_0 - объем первой зоны Бриллюэна в k -пространстве. Функции $\varphi_n(\mathbf{r})$ называются *функциями Ваннье*. Непосредственным интегрированием можно показать, что функции Ваннье ортонормированы (и, следовательно, образуют полную систему функций)

$$\int \varphi_n^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \varphi_m(\mathbf{r} - \mathbf{R}') d^3\mathbf{r} = \delta_{nm} \delta_{\mathbf{R}\mathbf{R}'}$$

Функции Ваннье локализованы. Это видно из (2.12), так как при больших $|\mathbf{r} - \mathbf{R}|$ последний интеграл содержит быстро осциллирующую функцию от k и поэтому мал. Из формулы (2.10) следует, что в нулевом приближении по взаимодействию между атомами функция Ваннье совпадает с атомной функцией.

Приступим теперь к решению уравнения Шредингера. Естественно, его решение надо искать в форме, которая сохраняет общий вид решения (2.11)

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}). \quad (2.13)$$

При этом нам надо будет найти функцию ϕ_n , которую мы будем искать в виде ряда по атомным функциям:

$$\phi(\mathbf{r}) = \sum_m b_m \Psi_m(\mathbf{r}) \quad (2.14)$$

Умножим теперь уравнение (2.9) на $\Psi_n^*(\mathbf{r})$, проинтегрируем по всем \mathbf{r} и используем то обстоятельство, что

$$\int \Psi_n^*(\mathbf{r}) \hat{H}_{at} \Psi(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = \int [\hat{H}_{at} \Psi_n(\mathbf{r})]^* \Psi(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = E_n \int \Psi_n^*(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}.$$

Получим

$$(\varepsilon(k) - E_n) \int \Psi_n^*(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = \int \Psi_n^*(\mathbf{r}) \Delta U(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (2.15)$$

Подставив (2.13) и (2.14) в (2.15) и используя ортонормированность атомных волновых функций

$$\langle m|n \rangle = \delta_{mn},$$

приходим к задаче на собственные значения

$$(\varepsilon(k) - E_n) b_n = -(\varepsilon(k) - E_n) \sum_m \left(\sum_{\mathbf{R} \neq 0} \int \Psi_n^*(\mathbf{r}) \Psi_m(\mathbf{r} - \mathbf{R}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} d^3\mathbf{r} \right) b_m +$$

$$\begin{aligned}
 & + \sum_m \left(\int \Psi_n^*(\mathbf{r}) \Delta U(\mathbf{r}) \Psi_m(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} d^3\mathbf{r} \right) b_m + \\
 & + \sum_m \left(\sum_{\mathbf{R} \neq 0} \int \Psi_m^*(\mathbf{r}) \Delta U(\mathbf{r}) \Psi_m(\mathbf{r} - \mathbf{R}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} d^3\mathbf{r} \right) b_m
 \end{aligned} \tag{2.16}$$

Видно, что первый и третий интегралы в правой части (2.16) малы, т.к. содержат интегралы, содержащие волновые функции, относящиеся к разным атомам. Второй интеграл мал, т.к. содержит потенциал $\Delta U(\mathbf{r})$, который не мал только в той части пространства, где малы $\Psi_n(\mathbf{r})$. Таким образом левая часть $(\varepsilon(k) - E_n) b_n$ всегда мала. То есть мало либо $\varepsilon(k) - E_n$, либо b_n . Иными словами, если энергия ε_k близка к энергиям атомного уровня E_n , то b_n может быть не мало. Если $\varepsilon(k) - E_n$ велико, то соответствующее b_n можно выбросить за малостью. Итак, выбросим b_m с $m \neq n$. Это соответствует тому, что в методе сильной связи функция Ваннье заменяется атомной функцией.

В случае, если имеется несколько вырожденных уровней или уровней с близкой энергии, наша задача свелась бы к системе уравнений. Мы для простоты ограничимся случаем, когда имеется единственный невырожденный атомный уровень. В этом случае получим довольно простую формулу для энергии

$$\varepsilon_n(\mathbf{k}) = E_n - \frac{\sum_{\mathbf{R} \neq 0} \gamma(\mathbf{R}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} + \beta}{1 + \sum_{\mathbf{R} \neq 0} \alpha(\mathbf{R}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}}} \tag{2.17}$$

$$\beta = - \int d^3\mathbf{r} \Delta U(\mathbf{r}) |\Psi_n(\mathbf{r})|^2; \quad \gamma(\mathbf{R}) = \int d^3\mathbf{r} \Psi_n^*(\mathbf{r}) \Delta U(\mathbf{r}) \Psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R});$$

$$\alpha(\mathbf{R}) = \int d^3\mathbf{r} \Psi_n^*(\mathbf{r}) \Psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}).$$

Взяв в (2.17) \mathbf{R} , относящиеся к ближайшим соседям, получим результат в приближении сильной связи. Например, пренебрегая малыми поправками с α , получим

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = E_n - \beta - \sum_{\text{ближ.соседи}} \gamma(\mathbf{R}) \cos \mathbf{k}\mathbf{R} \tag{2.18}$$

Спектр $\varepsilon(\mathbf{k})$ в (2.18) зависит от структуры кристалла. Например, для простой кубической решетки, сумма в (2.18) включает 6 атомов

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = E_n - \beta - 2\gamma (\cos_x a + \cos_y a + \cos_z a) \tag{2.19}$$

В объемно-центрированной кубической решетке, суммируя вклады от всех ближайших соседей, мы получим из (2.18)

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = E_n - \beta - 8\gamma \cos \frac{k_x a}{2} \cos \frac{k_y a}{2} \cos \frac{k_z a}{2} \tag{2.20}$$

Обратим внимание на то, что спектр $\varepsilon(\mathbf{k})$ обладает той же симметрией, что и сам кристалл. Например, если кристалл обладает центром симметрии, то выполняется соотношение $\varepsilon_s(-\mathbf{k}) = \varepsilon_s(\mathbf{k})$. Как видно из (2.18), а также из приближения слабой связи (2.7), закон дисперсии имеет нулевой наклон $\partial\varepsilon/\partial\mathbf{k}$ вблизи границы зоны Бриллюэна. Это является общим правилом, не зависящим от приближения, и следует из того, что состояния, отличающиеся по импульсу на вектор обратной решетки, эквивалентны.

Вывод из двух противоположных подходов к вычислению спектра одинаков:

— в приближении сильной связи, при сближении атомов, атомные уровни расщепляются в разрешенные энергетические зоны;

— в приближении слабой связи появляются запрещенные зоны энергии, разделяющие разрешенные зоны.

Таким образом спектр имеет зонный характер: чередуются запрещенные зоны энергии и разрешенные зоны энергии с законом дисперсии $\varepsilon(\mathbf{k})$. Отличия спектров в двух рассмотренных предельных случаях являются не качественными, а всего лишь количественными: при слабой связи разрешенные зоны оказываются больше запрещенных, а в пределе сильной связи, наоборот, разрешенные зоны меньше запрещенных.

Глава 3

Свойства блоховских электронов

3.1 Металлы, диэлектрики, полупроводники.

Итак, при сближении атомов, уровни энергии расщепляются и образуются зоны. Становится ясным откуда возникают понятия $2s$ -зона, $3p$ -зона и т.д., это указания на атомные термы, из которых произошла данная зона.

Различные зоны могут перекрываться или оставаться разделенными зонами запрещенных энергий. Пусть зоны не перекрываются. Тогда из полностью заполненных (полностью пустых, частично заполненных) атомных термов образуются полностью заполненные (соответственно, полностью пустые или частично заполненные) зоны. Если же зоны перекрываются (гибридизация зон), то из атомного терма, занятого электроном, и терма с незаполненным состоянием может образоваться частично заполненная электронами полоса энергии. Согласно принципу Паули, при $T = 0$ в зоне будут заняты $ZN/2$ энергетических состояний с наименьшей энергией, где N — число атомов, Z — число электронов на соответствующих уровнях в атоме, 2 возникла из-за спина. Всего же в одной зоне Бриллюэна содержится N состояний с различными значениями \mathbf{k} . Таким образом, по заряду иона Z можно судить о характере заполнения зоны. Например, при нечетном Z заведомо появятся частично заполненные зоны. И действительно, такая ситуация имеет место, например, в щелочных металлах, где на верхнем заполненном уровне имеется один электрон ($Z = 1$).

В зависимости от степени заполнения зоны кристалл можно поделить на металлы и неметаллы. Дело в том, что на основе вида зонной структуры можно судить о характере отклика кристалла на электрическое поле. Характерная величина электрического поля в атоме $eE_a \sim V_{char}/a$, где a — межатомное расстояние $\sim 10^{-8} \div 10^{-7}$ см, а V_{char} — характерные атомные энергии $\sim 1 \div 10$ эВ. Таким образом, атомное поле — огромное, $E_a \sim 10^7 \div 10^8$ В/см. Если приложенное внешнее поле $E \ll E_a$ (что бывает почти всегда), его влияние можно учитывать по теории возмущений, согласно которой, вероятность перехода между состояниями с энергией $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ и $\varepsilon_m(\mathbf{k}')$ равна

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle n, \mathbf{k} | V | m, \mathbf{k}' \rangle|^2 \delta(\varepsilon_n(\mathbf{k}) - \varepsilon_m(\mathbf{k}') - \hbar\omega)$$

где ω — частота поля. В слабых $V(\mathbf{r})$, плавно изменяющихся в пространстве (то есть мало изменяющихся на масштабе a) и имеющих частоты $\omega \ll \varepsilon_G/\hbar$ (ε_G — запрещенные зоны), согласно (3.1), переходы возможны только между состояниями одной зоны и близкими \mathbf{k} . Кроме того, согласно принципу Паули, в одном квантовом состоянии не может находиться более одного электрона, поэтому переходы возможны только из заполненного состояния в пустое. Таким образом, если все зоны либо полностью заполнены, либо полностью пустые, переходов между состояниями, вызванных электрическим полем, не будет. Такой кристалл является диэлектриком. Если же зона заполнена частично, в ней возможны переходы между состояниями с разными p . Это — металл.

Если ε_G не очень велика и возможны перебросы из заполненной зоны в пустую вследствие термической активации (тепловых забросов), то появляется возможность для небольшого числа переходов — это полупроводник (как бы частный случай диэлектрика). При слабом перекрытии пустой и заполненной зон образуется металл с малым количеством заполненных состояний в верхней зоне и пустых в нижней. Это — полуметалл.

3.2 Динамика блоховского электрона.

Выясним теперь, как связана скорость электрона ($\dot{\mathbf{r}}$) со спектром $E(\mathbf{k})$.

Вычислим сначала вид оператора $\hat{\mathbf{r}}$ в импульсном представлении, для чего разложим произвольную функцию ψ , на которую действует оператор $\hat{\mathbf{r}}$, по блоховским функциям, $\psi = \sum_s \int c_{s\mathbf{k}} \psi_{s\mathbf{k}} d^3\mathbf{k}$.

$$\mathbf{r}\psi = \sum_s \int c_{s\mathbf{k}} \mathbf{r}\psi_{s\mathbf{k}} d^3\mathbf{k} = \sum_s \int c_{s\mathbf{k}} \left(-i \frac{\partial \psi_{s\mathbf{k}}}{\partial \mathbf{k}} + i e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \frac{\partial u_{s\mathbf{k}}}{\partial \mathbf{k}} \right) d^3\mathbf{k}, \quad (3.1)$$

Затем первый член проинтегрируем по частям, а во втором разложим периодическую функцию $\partial u_{s\mathbf{k}}/\partial \mathbf{k}$ по $u_{s\mathbf{k}}$ с тем же \mathbf{k} :

$$\frac{\partial u_{s\mathbf{k}}}{\partial \mathbf{k}} = -i \sum_{s'} \langle s\mathbf{k} | \hat{\Omega} | s'\mathbf{k} \rangle u_{s'\mathbf{k}}.$$

Тогда

$$\mathbf{r}\psi = \sum_s \int \left[i \frac{\partial c_{s\mathbf{k}}}{\partial \mathbf{k}} + \sum_{s'} \langle s\mathbf{k} | \hat{\Omega} | s'\mathbf{k} \rangle c_{s'\mathbf{k}} \right] \psi_{s\mathbf{k}} d^3\mathbf{k}. \quad (3.2)$$

Так как по определению

$$\mathbf{r}\psi = \sum_s \int (\mathbf{r}c_{s\mathbf{k}}) \psi_{s\mathbf{k}} d^3\mathbf{k},$$

то

$$\hat{\mathbf{r}} = i \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} + \hat{\Omega}, \quad (3.3)$$

где $\hat{\Omega}$ задается матрицей $\langle s\mathbf{k} | \hat{\Omega} | s'\mathbf{k} \rangle$. Оператор $\hat{\Omega}$ диагонален по \mathbf{k} поэтому коммутирует с $\hat{\mathbf{k}}$.

Вычислим оператор скорости: $\hat{\mathbf{v}} = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}\hat{\mathbf{r}} - \hat{\mathbf{r}}\hat{H}]$. Вычисляя коммутатор, получим:

$$\hat{\mathbf{v}} = -\frac{1}{\hbar} \left(\varepsilon_s(\mathbf{k}) \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} - \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} \varepsilon_s(\mathbf{k}) \right) + \frac{i}{\hbar} [\varepsilon_s(\mathbf{k}) - \varepsilon_{s'}(\mathbf{k})] \langle s\mathbf{k} | \hat{\Omega} | s'\mathbf{k} \rangle. \quad (3.4)$$

Первое слагаемое дает $\partial \varepsilon_s(\mathbf{k})/\hbar \partial \mathbf{k}$, а второе обращается в нуль при $s = s'$. Значит средняя скорость в зоне s , которая описывается диагональным матричным элементом, имеет вид

$$\bar{\mathbf{v}}_s = \frac{\partial \varepsilon_s(\mathbf{k})}{\hbar \partial \mathbf{k}} = \frac{\partial \varepsilon_s(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{p}}, \quad (3.5)$$

как в классической физике. Более того, в квазиклассическом пределе, в (3.4) $\partial/\partial \mathbf{k}$ велико, так как характерные изменения волнового вектора $\Delta \mathbf{k}$ малы в случае плавных и медленных возмущений, не

вызывающих межзатомные переходы. То есть $\hat{\Omega}$ можно отбросить по сравнению с $\partial/\partial\mathbf{k}$. В результате в квазиклассическом пределе получаем для блоховского электрона такую же связь квазиимпульса с координатой, как для импульса с координатой для обычного электрона. Отсюда, в частности, следуют правила коммутации как в обычной квантовой механике и возможность рассматривать $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ как оператор. В \mathbf{r} - пространстве кинетическая энергия имеет вид $\varepsilon_n(-i\nabla)$, а уравнение Шредингера:

$$[\varepsilon_n(-i\nabla) + U_{ext}(\mathbf{r})]\psi = E\psi. \quad (3.6)$$

Конечно, формула (3.6) справедлива тогда и только тогда, когда $U_{ext}(\mathbf{r})$ — плавная функция, мало меняющаяся на межзатомных расстояниях.

Можно учесть и влияние слабого магнитного поля (такого, что радиус циклотронной орбиты $\gg a$). Известно, что при градиентных преобразованиях векторного потенциала $\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{A} + \nabla f$, меняется волновая функция $\psi \rightarrow \psi \exp(\frac{ie}{\hbar c} f)$. В слабом поле \mathbf{H} медленно меняется в пространстве $\mathbf{A}(\mathbf{r})$. В пределе $\mathbf{H} \rightarrow 0$ $\mathbf{A} = const \equiv \mathbf{A}_0$. Переход от $\mathbf{A} = 0$ к $\mathbf{A} = \mathbf{A}_0$ соответствует преобразованию с $f = \mathbf{A}_0\mathbf{r}$, поэтому из функций $\psi_{s\mathbf{k}} = u_{s\mathbf{k}}e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$ получается $u_{s\mathbf{k}} \exp(i(\mathbf{k} + \frac{e}{\hbar c}\mathbf{A}_0)\mathbf{r})$. $\mathbf{K} = \mathbf{k} + \frac{e}{\hbar c}\mathbf{A}_0$ можно назвать обобщенным квазиимпульсом. Таким образом волновые функции имеют вид $\psi_{s,\mathbf{K}-e\mathbf{A}_0/\hbar c} \exp(i(\mathbf{K}\mathbf{r}))$, а соответствующие им значения энергии $\varepsilon_s(\mathbf{k}) = \varepsilon_s(\mathbf{K} - e\mathbf{A}/\hbar c)$. При непостоянном, но плавном \mathbf{A} , такие ψ являются волновыми функциями нулевого приближения по \mathbf{H} , причем $u_{s\mathbf{k}}$ из-за $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ уже не периодичны. Энергии $\varepsilon_s(\mathbf{K} - e\mathbf{A}/\hbar c)$ можно рассматривать как оператор, образующий гамильтониан в \mathbf{K} — представлении $\hat{\mathbf{r}} = i\partial/\partial\mathbf{K}$

$$\hat{H}_s = \varepsilon_s(\mathbf{K} - \frac{e\mathbf{A}}{\hbar c}) + U(\mathbf{r}) \quad \hat{\mathbf{r}} = i\frac{\partial}{\partial\mathbf{K}}$$

или в \mathbf{r} - представлении:

$$\hat{H}_s = \varepsilon_s(-i\hbar\nabla - \frac{e\mathbf{A}}{\hbar c}) + U(\mathbf{r}) \quad \hbar\omega \ll \varepsilon_G \quad (3.7)$$

Операторы $\hat{\mathbf{r}} = i\partial/\partial\mathbf{K}$ и $\hat{\mathbf{K}} \equiv \mathbf{K}$ имеют те же правила коммутации, что и координаты, и обобщенные импульсы свободных частиц. Поэтому сохраняются все обычные правила квантовой механики, в частности,

$$\hbar\hat{\mathbf{K}} = -\frac{\partial\hat{H}}{\partial\mathbf{r}}, \quad \hbar\hat{\mathbf{r}} = \frac{\partial\hat{H}}{\partial\mathbf{K}} \quad (3.8)$$

и в квазиклассическом пределе имеет смысл понятие траектории частицы, а также импульса и энергии, зависящих от координат. В этом случае справедливы обычные уравнения движения:

$$\hbar\dot{\mathbf{K}} = \dot{\mathbf{p}} = \mathbf{F}, \quad \mathbf{v} = \frac{\partial\varepsilon}{\partial\mathbf{p}}. \quad (3.9)$$

Можно также говорить, например, что дно зоны проводимости и потолок валентной зоны зависят от координат и рисовать диаграммы, в которых уровни энергии зависят от координат (не путать с законом дисперсии $E(\mathbf{p})$!) Важно помнить, что такой подход справедлив лишь в квазиклассическом пределе, когда отбрасывается недиагональный по номеру зоны оператор $\hat{\Omega}$!

3.3 Эффективная масса.

В металлах, где зона заполнена на величину порядка половины зоны, играют роль электроны вблизи энергии, соответствующей границе между заполненными и незаполненными состояниями в зоне — энергия Ферми. Характерная величина ε_F — порядка атомных энергий $\sim 1 \div 10$ эВ $\rightarrow 10^5 K$. Электронное

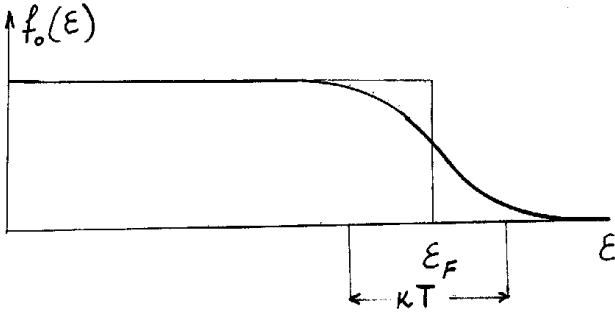


Рис. 3.1: Функция распределения Ферми

распределение Ферми $f = 1/(\exp(\frac{\epsilon - \epsilon_F}{kT}) + 1)$ — ступенька, размытая на величину порядка T ($T < 10^3 K \ll \epsilon_F/k$) (см. рис. 3.1).

Поэтому все интересные процессы, в том числе проводимость, происходят за счет электронов с энергиями вблизи ϵ_F и можно забыть о наличии других зон. Именно вблизи ϵ_F хорошо определены квазичастицы и хорошо работает теория ферми-жидкости Ландау. В этом причина того, что очень часто качественно хорошо работает и модель свободных электронов Зоммерфельда, в которой металл рассматривается как состоящий из свободных, невзаимодействующих электронов. Отклонения от модели Зоммерфельда, связанные с взаимодействиями квазичастиц, не включенными в приближение самосогласованного поля, приводят к таким эффектам, как сверхпроводимость.

В полупроводниках имеется небольшое число занятых и (или) пустых максимумов вблизи экстремума зоны Бриллюэна. Поэтому важную роль в процессах переноса играет именно эта область энергий. Но вблизи экстремума, в невырожденной зоне, $E(\mathbf{p})$ можно разложить в ряд:

$$E_n(\mathbf{p}) = E_n(\mathbf{p}_0) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} m_{\alpha\beta}^{-1} (p - p_0)_\alpha (p - p_0)_\beta, \quad m_{\alpha\beta}^{-1} = \frac{1}{\hbar^2} \left. \frac{\partial^2 E_n(\mathbf{p})}{\partial p_\alpha \partial p_\beta} \right|_{\mathbf{p}=\mathbf{p}_0}. \quad (3.10)$$

Коэффициенты разложения $m_{\alpha\beta}^{-1}$ образуют тензор эффективной массы. Вблизи экстремума в главных осях эта формула приобретает совсем простой вид:

$$E_n(\mathbf{p}) - E_n(\mathbf{p}_0) = \sum_{\alpha} \frac{(p - p_0)_\alpha^2}{2m_\alpha},$$

а скорость электрона определяется как $v_\alpha = \partial E / \partial p_\alpha = p_\alpha / m_\alpha$.

Эффективную массу можно вычислить и связать с шириной запрещенной зоны. Это делается с помощью подхода, называемого **kp**-методом.

Запишем уравнение Шредингера для блоховской волновой функции в виде уравнения для периодической функции $u_{\mathbf{p}n}(\mathbf{r})$:

$$\frac{1}{2m} (-i\hbar\nabla + \mathbf{p})^2 u_{\mathbf{p}n}(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) u_{\mathbf{p}n}(\mathbf{r}) = E_n(\mathbf{p}) u_{\mathbf{p}n}(\mathbf{r}) \quad (3.11)$$

Уравнение для волновой функции $u_{\mathbf{0}n}(\mathbf{r})$, относящейся к экстремуму энергетической зоны имеет вид

$$\left[\frac{1}{2m} (-i\hbar\nabla)^2 + V(\mathbf{r}) \right] u_{\mathbf{0}n}(\mathbf{r}) = E_n(\mathbf{0}) u_{\mathbf{0}n}(\mathbf{r}). \quad (3.12)$$

Формула (3.11) отличается от (3.12) членами $-i\hbar\mathbf{p}\nabla/m + p^2/2m$, которые вблизи экстремумов малы и их можно вычислить по теории возмущений.

Во втором порядке теории возмущений из уравнения (3.11) получим

$$E_n(\mathbf{p}) = E_n(\mathbf{0}) + \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{m^2} \sum_m \frac{|\mathbf{p}\langle u_{m0} | - i\hbar\nabla | u_{n0} \rangle|^2}{E_n(0) - E_m(0)} \quad (3.13)$$

Так как по определению эффективной массы

$$E_n(\mathbf{p}) = E_n(\mathbf{0}) + \frac{1}{2} m_{\alpha\beta}^{-1} p_\alpha p_\beta, \quad (3.14)$$

из уравнения (3.13) находим

$$m_{\alpha\beta}^{-1} = \frac{\delta_{\alpha\beta}}{m} + \frac{2}{m^2} \sum_l \frac{\langle u_{n0} | - i\hbar\nabla_\alpha | u_{l0} \rangle \langle u_{l0} | - i\hbar\nabla_\beta | u_{n0} \rangle}{E_n(0) - E_l(0)} \quad (3.15)$$

Матричные элементы по порядку величины равны \hbar/a , поэтому для эффективной массы получаем оценку

$$m^{*-1} = m^{-1} \left[1 + O\left(\frac{2\hbar^2}{ma^2 \Delta E}\right) \right],$$

При $\hbar^2/(ma^2) \sim 10$ eV, и $\Delta E \sim 0.2$ eV получим $m^* \sim 10^{-2}m_0$. Таким образом, в веществах с малой E_G мала эффективная масса.

3.4 Зонная структура типичных полупроводников.

1) Полупроводники InSb, GaSb, GaAs имеют кубическую структуру и в зоне проводимости $\mathbf{p}_0 = \mathbf{0}$, а $m_x = m_y = m_z$;

2) У полупроводников Ge, Si в зоне проводимости $\mathbf{p}_0 \neq \mathbf{0}$. В этом случае существует несколько экстремумов, расположенных симметрично. Изоэнергетическая поверхность состоит из нескольких эллипсоидов. В Ge дно зоны проводимости находится на объёмных диагоналях куба [111] (всего 6 штук), а в Si на оси [100] (8 штук) и ей эквивалентных. Изоэнергетические поверхности — эллипсоиды вращения с осью вращения вдоль [111] у Ge и [100] в Si.

$$E(\mathbf{p}) = \frac{p_1^2 + p_2^2}{2m_1} + \frac{p_3^2}{2m_3}$$

В Ge $m_1 = m_2 = 0.082m_0$, $m_3 = 1.58m_0$ Во многих полупроводниках валентная зона имеет довольно сложный характер, связанный с вырождением, снятым спин - орбитальным взаимодействием. Так и в Ge, и в Si вблизи $\mathbf{p} = 0$ в валентной зоне

$$E_{1,2}(\mathbf{p}) = -\frac{1}{2m_0} \left\{ Ap^2 \pm \sqrt{B^2 p^4 + C^2 (p_x^2 p_y^2 + p_y^2 p_z^2 + p_z^2 p_x^2)} \right\}; \quad E_3(\mathbf{p}) = -E_{s0} - \frac{1}{2m_0} Ap^2$$

$$Ge : E_{s0} = 0.28 \text{ eV} \quad A = 13, \quad B = 8.7, \quad C = 11.4$$

$$Si : E_{s0} = 0.035 \text{ eV} \quad A = 4.1, \quad B = 1.4, \quad C = 3.7$$

Изоэнергетические поверхности гофрированы (эффективная масса зависит от направления).

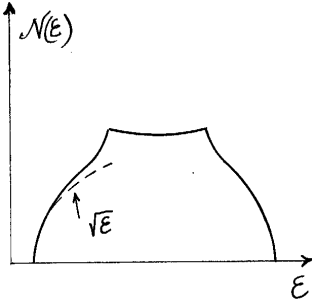


Рис. 3.2: Плотность состояний в приближении сильной связи для кубической решетки

3.5 Плотность состояний.

Плотность состояний $N(E)$ определяется таким образом: $N(E)dE$ — это число квантовых состояний в единице объема в маленьком интервале энергий от E до $E + dE$.

Мы знаем, как найти число состояний в элементе объема в фазовом пространстве, поэтому можем вычислить, сколько состояний находится в интервале энергий dE :

$$\sum_n \int_{E < E_n(\mathbf{k}) < E + dE} \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \equiv N(E)dE \quad (3.16)$$

Если выбрать элемент объема в \mathbf{k} - пространстве $d^3\mathbf{k} = dsd\mathbf{k}_\perp$, где ds — элемент изоэнергетической поверхности, а $d\mathbf{k}_\perp$ — приращение \mathbf{k} по нормали к этой поверхности, то

$$N(E) = \frac{1}{(2\pi)^3} \sum_n \int_{E_n(\mathbf{k})=E} \frac{ds}{|\nabla_{\mathbf{k}} E_n(\mathbf{k})|} \quad (3.17)$$

В простейшем случае сферической изоэнергетической поверхности $N(E)$ вычисляется путем простой замены переменных $k \rightarrow E$) в (3.16):

$$E = \hbar^2 k^2 / 2m, \quad d^3\mathbf{k} = 4\pi k^2 dk, \quad dE = \hbar^2 k dk / m,$$

$$N(E) = \frac{\sqrt{2}m^{*3/2}}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{E}.$$

В простой кубической решетке (в приближении сильно связанных электронов):

$$N(E) = \frac{1}{16\pi^3 \gamma a} \int_S \frac{ds}{\sqrt{\sin^2 ak_x + \sin^2 ak_y + \sin^2 ak_z}},$$

где интегрирование ведется по поверхности

$$E = -2\gamma(\cos ak_x + \cos ak_y + \cos ak_z)$$

Точки излома на зависимости $N(E)$ называются сингулярностями Ван - Хофа (см.рисунок).

Глава 4

Приближение эффективной массы.

4.1 Электроны и дырки.

Ток, создаваемый одним электроном в состоянии \mathbf{k} есть:

$$-e\mathbf{v}(\mathbf{k}).$$

Сумма всех токов, создаваемых электронами в полностью заполненной зоне,

$$\mathbf{j} = -e \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \mathbf{v}(\mathbf{k}) = -eV \sum_{\sigma} \int \mathbf{v}(\mathbf{k}) \frac{d\mathbf{k}}{2\pi^3} = 0, \quad (4.1)$$

где интеграл обращается в ноль из-за того, что он представляет собой интеграл от производной от периодической функции по периоду,

$$\mathbf{v}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \frac{dE(\mathbf{k})}{d\mathbf{k}}.$$

Если вероятность заполнения данного состояния \mathbf{k}, σ электроном (называемая функцией распределения электронов) есть $n_e(\mathbf{k}, \sigma)$, то выражение для тока

$$\mathbf{j} = -e \sum_{\mathbf{k}, \sigma} n_e(\mathbf{k}, \sigma) \mathbf{v}(\mathbf{k}) = -e \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \mathbf{v}(\mathbf{k}) + e \sum_{\mathbf{k}, \sigma} n_h(\mathbf{k}, \sigma) \mathbf{v}(\mathbf{k}) = e \sum_{\mathbf{k}, \sigma} n_h(\mathbf{k}, \sigma) \mathbf{v}(\mathbf{k}), \quad (4.2)$$

где $n_h(\mathbf{k}) = 1 - n_e(\mathbf{k})$ называется функцией распределения дырок, то есть состояний, не занятых электронами. Видно, что ток можно описать, как результат движения положительных зарядов — дырок. Аналогично можно вычислить поток энергии \mathbf{W} при наличии электрического потенциала $\varphi(x)$

$$\begin{aligned} \mathbf{W} &= \sum_{\mathbf{k}, \sigma} n_e(\mathbf{k}, \sigma) [E(\mathbf{k}) + e\varphi] \mathbf{v}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} [1 - n_h(\mathbf{k}, \sigma)] [E(\mathbf{k}) + e\varphi] \mathbf{v}(\mathbf{k}) = \\ &= \sum_{\mathbf{k}, \sigma} [E(\mathbf{k}) + e\varphi] \mathbf{v}(\mathbf{k}) - \sum_{\mathbf{k}, \sigma} n_h(\mathbf{k}, \sigma) [E(\mathbf{k}) + e\varphi] \mathbf{v}(\mathbf{k}), \end{aligned} \quad (4.3)$$

где $\sum_{\mathbf{k}, \sigma} [E(\mathbf{k}) + e\varphi] \mathbf{v}(\mathbf{k}) = 0$, поскольку $E(\mathbf{k}) \mathbf{v}(\mathbf{k}) = \nabla E^2(\mathbf{k}) / (2\hbar)$, так что суммирование дает ноль по тем же причинам, что и в (4.1). Последнее слагаемое в (4.3) может быть интерпретировано как поток энергии дырок — частиц с энергией $-E(\mathbf{k})$ и зарядом $|e|$.

Вблизи максимума $E_{\mathbf{k}} = E_{\mathbf{k}_0} + \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2 k_{\alpha}^2}{2|m_{\alpha}|}$, где $|m_{\alpha}|$ — эффективная масса дырки. Мы раньше пришли к выводу, что в классическом приближении

$$\hbar \dot{\mathbf{k}} = \dot{\mathbf{p}} = \mathbf{F} = \frac{e}{c} [\mathbf{v}, \mathbf{H}] + e\mathbf{E},$$

где $\mathbf{v} = \frac{\partial E(\mathbf{k})}{\hbar \partial \mathbf{k}}$. Это уравнение вблизи максимума зоны также можно интерпретировать как уравнение движения частицы с положительной массой $-1/\frac{\partial^2 E}{\partial p_\alpha \partial p_\beta}$, положительным зарядом и положительной энергией, отсчитанной вниз от максимума. Вычисление эффективной массы вблизи экстремума можно провести с помощью $\mathbf{k}\mathbf{p}$ метода (см. 3.11 - 3.15).

4.2 Уравнение приближения эффективной массы.

Как было показано, в случае плавно меняющихся на межатомных расстояниях полей приближенно справедливы уравнения, аналогичные квантовой механике свободного электрона, в которых квазиимпульс играет роль импульса:

$$\hat{\mathbf{r}} = i \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}}, \quad \text{и} \quad \hat{\mathbf{K}} = -i \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}},$$

а гамильтониан для электронов в зоне n в пренебрежении межзонными переходами (слагаемыми типа Ω) имеет вид (см. (3.6), (3.7))

$$[\varepsilon_n(-i\hbar\nabla_{\mathbf{r}}) + U_{ext}(\mathbf{r})]\psi = E\psi, \quad (4.4a)$$

в \mathbf{r} -представлении или

$$[\varepsilon_n(\mathbf{p}) + U_{ext}(i\hbar\nabla_{\mathbf{p}})]\psi = E\psi, \quad (4.4b)$$

в \mathbf{p} -представлении.

Вблизи экстремума $\varepsilon_n(\mathbf{p})$ можно разложить в ряд

$$\varepsilon_n(\mathbf{p}) = \varepsilon_n(\mathbf{p}_0) + \sum_{\alpha\beta} \frac{(\mathbf{p} - \mathbf{p}_0)_\alpha (\mathbf{p} - \mathbf{p}_0)_\beta}{2m_{\alpha\beta}} \quad (4.5)$$

Обозначим $E = \varepsilon_n(\mathbf{p}) + \varepsilon$, где ε — энергия, отсчитанная от экстремума. Подставив (4.5) в (4.4b), получим

$$\left[\sum_{\alpha\beta} \frac{(\mathbf{p} - \mathbf{p}_0)_\alpha (\mathbf{p} - \mathbf{p}_0)_\beta}{2m_{\alpha\beta}} + U_{ext}(i\hbar \frac{\partial}{\partial (\mathbf{p} - \mathbf{p}_0)}) \right] \psi(\mathbf{p}) = \varepsilon \psi(\mathbf{p}). \quad (4.6)$$

То есть для $\psi(\mathbf{p})$ получено почти обычное уравнение Шредингера, которое отличается от обычного заменой массы электрона на эффективную. Это уравнение записано в квазиимпульсном представлении. Можно вычислить $\psi(\mathbf{r})$, для чего разложим ее по блоховским функциям $\Psi_{n\mathbf{p}}(\mathbf{r})$:

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{n\mathbf{p}} \Phi_n(\mathbf{p}) \Psi_{n\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = \sum_{n,\mathbf{p}} \Phi_n(\mathbf{p}) e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}} u_{n\mathbf{p}}(\mathbf{r}). \quad (4.7)$$

Так как мы всюду пренебрегали межзонными переходами, то вклад других зон надо опустить и в (4.7). Получим, что

$$\psi(\mathbf{r}) \simeq \sum_{\mathbf{p}} \Phi_n(\mathbf{p}) e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}} u_{n\mathbf{p}}(\mathbf{r}). \quad (4.8)$$

Так как в сумму по \mathbf{p} входят только малые $\mathbf{p} - \mathbf{p}_0$, то в $u_{n\mathbf{p}}(\mathbf{r})$ можно в главном приближении не учитывать также и зависимость от \mathbf{p} и вынести $u_{n\mathbf{p}_0}(\mathbf{r})$ за знак суммы

$$\psi(\mathbf{r}) \simeq u_{n\mathbf{p}_0}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{p}_0\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{p}} \Phi_n(\mathbf{p}) e^{i(\mathbf{p} - \mathbf{p}_0)\mathbf{r}} \equiv \Phi_n(\mathbf{r}) \Psi_{n\mathbf{p}_0}(\mathbf{r}), \quad (4.9)$$

где $\Phi_n(\mathbf{r})$ и $\Phi_n(\mathbf{p})$ связаны друг с другом преобразованием Фурье.

Вычислим теперь, какой вид имеет функция $\psi(\mathbf{r})$ в квазиимпульсном представлении, используя ее приближенный вид (4.9).

$$\begin{aligned} \psi(\mathbf{p}) &\equiv \int d\mathbf{r} \psi(\mathbf{r}) \Psi_{n\mathbf{p}}^*(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r} \Phi_n(\mathbf{r}) \Psi_{n\mathbf{p}_0}(\mathbf{r}) \Psi_{n\mathbf{p}}^*(\mathbf{r}) = \\ &= \int d\mathbf{r} \Phi_n(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{p}_0 - \mathbf{p})\mathbf{r}} u_{n\mathbf{p}_0}(\mathbf{r}) u_{n\mathbf{p}}^*(\mathbf{r}) \approx \int d\mathbf{r} \Phi_n(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{p}_0 - \mathbf{p})\mathbf{r}} u_{n\mathbf{p}_0}(\mathbf{r}) u_{n\mathbf{p}_0}^*(\mathbf{r}) \approx \\ &\approx \sum_{r_n} \Phi_n(\mathbf{r}_n) e^{i(\mathbf{p}_0 - \mathbf{p})\mathbf{r}_n} \int d\mathbf{r} u_{n\mathbf{p}_0}(\mathbf{r}) u_{n\mathbf{p}_0}^*(\mathbf{r}) = \sum_{r_\nu} \Phi_n(\mathbf{r}_\nu) e^{i(\mathbf{p}_0 - \mathbf{p})\mathbf{r}_\nu} \approx \Phi_n(\mathbf{p}), \end{aligned} \quad (4.10)$$

где мы вынесли часть подынтегрального выражения, медленно меняющуюся в пределах одной элементарной ячейки, в точках \mathbf{r}_ν , относящихся к элементарной ячейке номер ν и учли нормировку функций $\Psi_{n\mathbf{p}_0}(\mathbf{r})$.

Так как $\psi_n(\mathbf{p})$ удовлетворяет уравнению Шредингера (4.6) в импульсном представлении, то подставив (4.10) в (4.6) и сделав обратное преобразование Фурье над (4.6), мы получим уравнение Шредингера вида

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha\beta} \frac{\nabla_\alpha \nabla_\beta}{m_{\alpha\beta}} + U_{ext}(\mathbf{r}) \right] \Phi_n(\mathbf{r}) = \varepsilon \Phi_n(\mathbf{r}). \quad (4.11)$$

Таким образом функция $\Phi_n(\mathbf{r})$, которая называется *огibaющей функцией*, удовлетворяет уравнению Шредингера с эффективной массой в координатном пространстве, причем это уравнение не содержит периодического потенциала. Учет периодического потенциала свелся к появлению эффективной массы электрона вместо массы свободного электрона. Полная волновая функция, согласно (4.9), вычисляется как произведение огibaющей функции на блоховскую функцию, относящуюся к экстремуму зоны.

Уравнение (4.11) называется уравнением Шредингера в приближении эффективной массы. Следует помнить, что приближение эффективной массы применимо только в том случае, если $U_{ext}(\mathbf{r})$ и, соответственно, $\Phi_n(\mathbf{r})$ — плавные функции, которые мало меняются на расстояниях порядка межатомных, и когда характерные энергии $\sim p^2/2m^*$ малы по сравнению с расстояниями до других зон. Только в этом случае можно пренебречь межзонными матричными элементами типа $\langle m|\Omega|n \rangle$.

В дальнейшем мы будем опускать индекс n у огibaющей, чтобы не было путаницы с другими квантовыми числами, которые характеризуют функцию Φ и энергию ε .

4.3 Примесные атомы.

Различные точечные дефекты (вакансии, лишние атомы в междоузлиях, примеси замещения и т.д.) создают отклонение от периодического потенциала — помимо периодического потенциала появляется внешний потенциал $U(\mathbf{r})$ в уравнении Шредингера. Если этот потенциал плавный, то изменения в спектре можно найти по методу эффективной массы. Важным примером такого случая являются примесные атомы, создающие кулоновский потенциал. Например, элементы III (B, Al, Ga, ...) и V (P, As, Sb, ...) групп, добавленные к Ge и Si, образуют твердый раствор замещения, замещая атом вещества-хозяина. В результате у элемента V группы (донор) остается "лишний" электрон, не участвующий в ковалентных связях. У элемента III группы, наоборот, будет не хватать электрона для заполнения связей. При удалении лишнего электрона (в случае III группы — дырки) ионизированный примесный атом будет создавать кулоновское поле. Причем на расстояниях больше межатомных кулоновское поле будет ослабляться поляризацией кристалла, что учитывается введением макроскопической диэлектрической проницаемости κ

$$U(r) = -\frac{e^2}{\kappa r}, \quad (4.12)$$

где потенциал $U(r)$ (4.12) надо вставить в уравнение приближения эффективной массы. Для лишнего электрона (донорный атом) уравнение Шредингера в приближении эффективной массы записывается как

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha\beta} \frac{\nabla_\alpha \nabla_\beta}{m_{\alpha\beta}} + \frac{e^2}{\kappa r} \right] \Psi(\mathbf{r}) = \varepsilon \Psi(\mathbf{r}). \quad (4.13)$$

Решение (4.13) легко найти для случая изотропной эффективной массы $m_{\alpha\beta} = m^* \delta_{\alpha\beta}$. Тогда (4.13) сводится к уравнению Шредингера для атома водорода с массой m^* и зарядом $e^* = e/\sqrt{\kappa}$ и можно получить решение (4.13), подставив m^* и e^* в известные из квантовой механики решения. Для спектра получим

$$\varepsilon_n = -\frac{m^*(e^*)^4}{2\hbar^2 n^2} = -\frac{m^*}{m} \frac{1}{\kappa^2} \frac{me^4}{2\hbar^2 n^2} = -\frac{13.5}{n^2} \left(\frac{m^*}{m} \frac{1}{\kappa^2} \right) eV, \quad (4.14)$$

где n — главное квантовое число. Так как энергия отсчитывается от дна зоны проводимости, образуются связанные состояния в запрещенной зоне. Типичные значения κ велики, а m^*/m малы. Например, в Ge $\kappa = 16$, $m^* \approx 0.2m_0$. Поэтому энергии связи примесного атома на 3-4 порядка меньше ширины запрещенной зоны. Такие примеси называют мелкими водородоподобными примесями.

Волновая функция в основном состоянии ($n = 1$) имеет вид:

$$f_0 = \frac{1}{\sqrt{\pi a_B}} e^{-\frac{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_c|}{a_B}}, \quad (4.15)$$

где \mathbf{R} — узел, в котором сидит примесь, а

$$a_B = \frac{\hbar^2}{m^*(e^*)^2} = \left(\frac{\hbar^2}{me^2} \right) \left(\frac{m}{m^*} \right) \kappa = 0.53 \times 10^{-8} \left(\frac{m}{m^*} \kappa \right) \text{ cm},$$

где a_B — боровский радиус, $a = \hbar^2/me^2$ — боровский радиус в атоме M . Видно, что $a_B \gg a$ за счет фактора $\left(\frac{m}{m^*} \right) \kappa$ примерно на 2 порядка. А так как волновая функция (4.15) экспоненциально спадает на расстояниях больше a_B , то получится, что она локализована на расстояниях много больше постоянной решетки. Это означает, что приближение эффективной массы действительно применимо, поскольку возмущение является плавным по сравнению с межатомным расстоянием, а энергия мала по сравнению с шириной запрещенной зоны. Это является также оправданным для использования макроскопической диэлектрической проницаемости κ .

Аналогично мы могли бы рассуждать о спектре дырки у акцепторного атома, надо только отсчитывать энергию в противоположном направлении и связанные состояния появятся в запрещенной зоне выше максимума валентной зоны.

Мелкие примеси играют огромную роль в полупроводниках. Так как ширина запрещенной зоны E_G обычно велика (~ 1 eV) по сравнению с kT (так как 300 K ~ 0.025 eV), термические забросы электронов из валентной зоны в зону проводимости из-за малой вероятности не приведут к заметной плотности свободных электронов и дырок. А энергии ионизации примесных атомов (4.14) сравнимы с kT , поэтому электроны или дырки связанных состояний могут с большой вероятностью переходить в непрерывный спектр (то есть в зону проводимости или валентную зону), определяя проводимость кристалла.

На самом деле всё не так просто. Потенциал примеси не является чисто кулоновским и отличается у разных атомов. Это приводит к так называемому потенциалу центральной ячейки и химическому сдвигу локальных уровней. Химический сдвиг важен особенно для основного состояния, так как оно более локализовано и волновая функция в возбужденных состояниях обращается в ноль в начале координат

(и не чувствует потенциал центра ячейки). Примеры энергии основного состояния трех доноров и трех акцепторов (в электрон-Вольтах):

Примесь	Ge	Si
P	0,0120	0,044
As	0,0127	0,049
Sb	0,0096	0,039
B	0,0104	0,045
Al	0,0102	0,057
Ga	0,0108	0,065

До сих пор мы считали примесь изолированной. Если же имеется много примесей с концентрацией N , то среднее расстояние между ними $\bar{r} \sim 1/N^{1/3}$. Ясно, что примеси можно считать изолированными при $\bar{r} \gg a_B$, или при $Na_B^3 \ll 1$. В противном случае волновые функции начинают перекрываться и уровни расщепляются, образуя внутри запрещенной зоны разрешенную примесную зону. Так как она образована атомами, расположенными не периодически, её нельзя описывать блоховскими функциями и пользоваться квазиимпульсом. В ней много локализованных состояний.

Ещё одно усложняющее обстоятельство — это анизотропия эффективной массы. В этом случае уже нельзя свести решение к задаче об атоме водорода и изменяется даже систематика состояний, например, квантовое число ℓ , определяющее момент перестаёт быть "хорошим" квантовым числом. А если зона вырождена в экстремуме, как это часто бывает в полупроводниках $A^{III}B^V$, то надо учитывать сразу две зоны и решать матричное уравнение Шредингера.

Ещё один вид отклонений от простого случая водородоподобного атома — это случай, когда число валентных электронов примесного атома отличается больше чем на единицу. Тогда возникает несколько различных уровней энергии и возникают глубокие уровни энергии, которые, строго говоря, не описываются в методе эффективной массы. Например в Ge атом меди может существовать в четырех зарядовых состояниях: $Cu^0, Cu^-, Cu^{2-}, Cu^{3-}$.

4.4 Экситоны Ваннье-Мотта.

В рамках метода эффективной массы можно выйти за пределы приближения самосогласованного поля и исследовать взаимодействие электрона и дырки, концентрация которых предполагается маленькой. Электрон с дыркой могут образовывать связанное состояние, которое называется *экситоном*. Если размер экситона велик по сравнению с межатомными расстояниями, он называется *экситоном Ваннье - Мотта* и описывается в приближении эффективной массы. Противоположный случай — *экситон Френкеля* — мы рассматривать не будем. Пусть \mathbf{r}_n и \mathbf{r}_p — радиус-векторы электрона и дырки. Тогда уравнение Шредингера для них

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_n} \nabla_n^2 - \frac{\hbar^2}{2m_p} \nabla_p^2 - \frac{e^2}{\kappa |\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_p|} \right] \Psi(\mathbf{r}_n \mathbf{r}_p) = E \Psi(\mathbf{r}_n \mathbf{r}_p). \quad (4.16)$$

Введем координату центра тяжести и расстояния между электроном и дыркой

$$\mathbf{R} = \frac{m_n \mathbf{r}_n + m_p \mathbf{r}_p}{m_n + m_p}, \quad \rho = \mathbf{r}_n - \mathbf{r}_p.$$

В новых координатах (4.16) принимает вид

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_R^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_\rho^2 - \frac{e^2}{\kappa |\rho|} \right] \Psi(\mathbf{R}, \rho) = E \Psi(\mathbf{R}, \rho), \quad (4.17)$$

где $M = m_n + m_p, \mu^{-1} = m_n^{-1} + m_p^{-1}$.

В уравнении (4.17) разделяются переменные

$$\Psi(\mathbf{R}, \rho) = \chi(\mathbf{R})\varphi(\rho) \quad E = W + \varepsilon.$$

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_{\mathbf{R}}^2\chi(\mathbf{R}) = W\chi(\mathbf{R}), \quad (4.18)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_{\rho}^2 - \frac{e^2}{\kappa|\rho|} \right] \varphi(\rho) = \varepsilon\varphi(\rho), \quad (4.19)$$

Очевидно, что (4.18) описывает свободное трансляционное движение центра тяжести (то есть экситона как целого) частицы с массой M и энергией W . (Решение — плоская волна, $W = \hbar^2 k^2 / 2M$) Уравнение (4.19) описывает водородоподобную структуру (структуру экситона), в которой роль массы играет приведённая масса μ . Собственные значения внутренней энергии экситона равны $\varepsilon_n = -\frac{1}{n^2} \left(\frac{\mu}{m} \right) \frac{1}{\kappa^2} \frac{me^4}{2\hbar^2} \approx -\frac{1}{n^2} \left(\frac{\mu}{m} \right) \frac{1}{\kappa^2}$.

13.5 эВ, а радиус равен $\frac{m}{\mu} \kappa \frac{\hbar^2}{me^2} = \frac{m}{\mu} \kappa a_B$.

Численные оценки для Ge дают $\varepsilon_n \sim 0.001$ эВ, а размер экситона $\sim 42 \text{ \AA}$, то есть много больше межатомных расстояний. Таким образом, приближение эффективной массы применимо. В типичных полупроводниках экситоны Ваннье-Мотта существуют, но только при очень низких температурах, при температурах больше энергии экситонов последние ионизованы, то есть распадаются на свободные электрон и дырку. В диэлектриках, где диэлектрическая проницаемость невелика (почему — будет видно из следующих лекций), энергия экситона увеличивается, а радиус уменьшается и мы приходим к экситону Френкеля, к которому неприменимо приближение эффективной массы.

Глава 5

Статистика носителей заряда в металлах и полупроводниках.

5.1 Распределение Ферми-Дирака.

В приближении самосогласованного поля носителями заряда являются невзаимодействующие одноэлектронные возбуждения — квазичастицы: электроны и дырки. Их часто называют электронным газом. Так как спин электронов равен $1/2$, эти квазичастицы описываются в равновесном случае (т.е. в отсутствие диссипации, в частности, в отсутствие электрического тока) статистикой Ферми-Дирака. Пусть данное квантовое состояние характеризуется номером зоны j , спином σ и квазиимпульсом $\mathbf{p} = (p_x, p_y, p_z)$. Тогда среднее число электронов в этом состоянии определяется функцией распределения :

$$f_0(\varepsilon_{\mathbf{k}}^j) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon_{\mathbf{k}}^j - \mu}{kT}\right) + 1}, \quad (5.1)$$

зависящей только от энергии состояния, здесь μ — энергия Ферми (синонимы: химический потенциал, уровень Ферми).

Функция (5.1) экспоненциально приближается к 1 при $\varepsilon - \mu < kT$ и к 0 при $\varepsilon - \mu > kT$. Т.е. все состояния, находящиеся на расстояниях много больше kT от энергии Ферми, либо практически полностью пусты, либо практически полностью заняты. Поэтому все самые существенные и интересные эффекты связаны с состояниями, находящимися в области $|\varepsilon - \mu| \lesssim kT$.

Формула (5.1) позволяет найти полное число электронов в объёме кристалла:

$$N = \sum_{j, \mathbf{k}, \sigma} f_0(\varepsilon_{\mathbf{k}, \sigma}^j). \quad (5.2)$$

В кристалле макроскопических размеров (много больше межатомных размеров) спектр энергии квазинепрерывен и суммирование в (5.2) можно заменить интегрированием, воспользовавшись тем, что плотность состояний в объёме фазового пространства $d^3\mathbf{k}$ есть $\frac{V d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3}$, где V — объём кристалла. Поэтому для концентрации электронов $n = N/V$ получим:

$$n = \sum_{j, \sigma} \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} f_0(\varepsilon_{\mathbf{k}, \sigma}^j) = \int_0^{\infty} d\varepsilon N(\varepsilon) f_0(\varepsilon), \quad (5.3)$$

где $N(\varepsilon)$ — плотность состояний в интервале $d\varepsilon$. Для случая, когда $\varepsilon = p^2/2m^* = \hbar^2 k^2/2m^*$ из (5.3) следует $N(\varepsilon) = \frac{\sqrt{2}m^{*3/2}\sqrt{\varepsilon}}{2\pi^2\hbar^3}$ и

$$n = \frac{\sqrt{2}(m^*kT)^{3/2}}{\hbar^3} \int_0^\infty \frac{dx\sqrt{x}}{1+e^{x-z}}, \quad (5.4)$$

где $z = \frac{\mu}{kT}$ и в интеграле сделана подстановка $x = \frac{\varepsilon}{kT}$.

Интеграл (5.4) может быть вычислен в элементарных функциях в предельных случаях $z \gg 1$ и $z \ll 0$.

5.2 Вырожденный электронный газ. Металл.

Вырожденным называется газ, в котором $\mu \gg kT$, ($z \gg 1$). В этом случае вид функции Ферми похож на ступеньку, а её производной на δ -функцию. В первом приближении в (5.4) $\frac{1}{1+e^{x-z}} \rightarrow \theta(z-x)$ и

$$n = \frac{\sqrt{2}(m^*kT)^{3/2}}{\hbar^3} \int_0^z \sqrt{x} dx = \frac{2\sqrt{2}}{3} \frac{(m^*\mu)^{3/2}}{\hbar^3}, \quad (5.5a)$$

или

$$\mu(T=0) = \frac{\hbar^2}{2m^*} (3\pi^2 n)^{2/3}. \quad (5.5b)$$

Следующей поправка квадратична по $1/z$ к (5.5b) и с ее учетом химический потенциал приобретает вид

$$\mu = \mu_0 \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 \right], \quad (5.6)$$

где $\mu_0 = \mu(0)$.

Условие вырождения можно записать в виде

$$\frac{\mu_0}{kT} = \frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{(3\pi^2 n)^{2/3}}{kT} \gg 1. \quad (5.7)$$

Видно, что вырождению способствует большая концентрация электронов. В металлах, где $n \sim 10^{22} \text{ см}^{-3}$, для $m^* \sim 10^{-27} \text{ г}$ получим $\mu_0 \sim 10^4 \div 10^5 \text{ К}$ (или $\mu_0 \sim 1 \div 10 \text{ эВ}$). В первом случае энергия измерена в градусах, т.е. фактически приведена не энергия μ_0 , а μ_0/k . Такая большая величина μ_0 означает, что в металлах электроны вырождены при всех температурах, вплоть до температуры плавления. В полупроводниках электроны тоже могут быть вырождены при низких температурах, но электронов в полупроводнике значительно меньше, чем в металлах, поэтому для того, чтобы получить вырожденный полупроводник, требуется большая концентрация мелких примесей в полупроводнике.

5.3 Невырожденный электронный газ.

Этот случай соответствует статистике Больцмана $|z| \gg 1$ и $z < 0$. ($\mu < 0$).

$$f_0 \simeq \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon}{kT}\right).$$

Интегрируя (5.4) в этом приближении, получим:

$$n = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} \frac{(m^*kT)^{3/2}}{\hbar^3} e^{\frac{\mu}{kT}} \int_0^{\infty} dx \sqrt{x} e^{-x}$$

или

$$n = \frac{(2\pi m^*kT)^{3/2}}{4\pi^3 \hbar^3} \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right) \equiv N_C \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right), \quad (5.8)$$

$$\mu = kT \ln \left[\frac{4\pi^3 \hbar^3 n}{(2\pi m^*kT)^{3/2}} \right] \equiv kT \ln \frac{n}{N_C}. \quad (5.9)$$

Критерий применимости классической статистики:

$$\frac{(2\pi m^*kT)^{3/2}}{4\pi^3 \hbar^3 n} \gg 1.$$

Видно, что невырожденности газа способствует малая концентрация n , высокая температура и большая эффективная масса m^* . Для $n = 10^{17} \text{ см}^{-3}$, $m^* = 10^{-27} \text{ г}$ и $T \approx 300 \text{ К}$ получим $\exp(-\mu/kT) = 300 \gg 1$, газ не вырожден.

Оценим величину N_C , которая называется *эффективной плотностью состояний* в зоне проводимости (не путать с плотностью электронных состояний):

$$N_C = (2.5) \left(\frac{m^*}{m}\right)^{3/2} \left(\frac{T}{300\text{К}}\right)^{3/2} \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}. \quad (5.10)$$

Формула (5.8) не даёт в явном виде концентрацию электронов в полупроводнике, она лишь выражает n через неизвестную величину μ . Для явного вычисления n , μ и их температурных зависимостей надо воспользоваться условием нейтральности, включив в рассмотрение электроны и дырки как в зонах, так и на примесных уровнях. При этом снова заметим, что дырки можно описывать как ферми-частицы, энергия которых отсчитывается в отрицательном направлении. Вероятность того, что состояние не занято электроном (т.е. занято дыркой) есть

$$f'_0(\varepsilon) = 1 - f_0(\varepsilon) = \frac{1}{\exp\frac{\mu - \varepsilon}{kT} + 1} = \frac{1}{\exp\frac{\varepsilon' - \mu'}{kT} + 1}, \quad (5.11)$$

где $\mu' = \varepsilon_G - \mu$, $\varepsilon' = -\varepsilon - \varepsilon_G$ — химический потенциал и энергия, соответственно, отсчитанные от потолка валентной зоны в отрицательном направлении (ε_G — ширина запрещённой зоны). Видно, что в таком виде функция распределения дырок $f'_0(\varepsilon')$ описывается распределением Ферми. Формула (5.11) позволяет получать все результаты для дырок заменой обозначений в формулах, полученных для электронов.

Условие нейтральности запишем в виде:

$$n + N_A^- = p + N_D^+, \quad (5.12)$$

где n и p — концентрации электронов и дырок в зонах, N_A^- — концентрация ионизованных акцепторов (т.е. захвативших электрон), N_D^+ — концентрация ионизованных доноров (отдавших электрон в зону проводимости).

Концентрации n и p задаются формулой (5.8):

$$n = N_C \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right); \quad p = N_V \exp\left(\frac{-\varepsilon_G - \mu}{kT}\right). \quad (5.13)$$

Найдём теперь плотность донорных состояний, с которых ушли электроны: $N_d^+ = N_d(1 - n_d)$. Можно было бы предположить, что n_d описывается функцией распределения Ферми $n_d = 1/(1 + \exp(\frac{\varepsilon_D - \mu}{kT}))$, однако это было бы неверно, так как распределение Ферми применимо для невзаимодействующих электронов, а примесные состояния нельзя рассматривать без учёта кулоновского взаимодействия. Всего с примесным уровнем связано 4 состояния: 0 электронов, 1 электрон со спином вверх, 1 электрон со спином вниз и 2 электрона с противоположными спинами. Однако последнее состояние имело бы огромную энергию из-за кулоновского отталкивания электронов, помещённых на один атом, поэтому вероятность его заполнения $\propto \exp\left(\frac{-E_j - \mu N_j}{kT}\right) \ll 1$ (здесь N_j — число частиц в состоянии j , а E_j — энергия состояния).

Согласно принципам статистической физики, среднее число частиц определяется как

$$n_D = \frac{\sum_j N_j \exp\left(\frac{-(E_j - \mu N_j)}{kT}\right)}{\sum_j \exp\left(\frac{-(E_j - \mu N_j)}{kT}\right)} = \frac{2 \exp\left(\frac{-(\varepsilon_D - \mu)}{kT}\right)}{1 + 2 \exp\left(\frac{-(\varepsilon_D - \mu)}{kT}\right)}$$

Следовательно,

$$N_D^+ = \frac{N_D}{1 + 2 \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon_D}{kT}\right)} \quad (5.14)$$

Аналогично можно получить плотность ионизованных акцепторов

$$N_A^+ = \frac{N_A}{1 + 2 \exp\left(\frac{\varepsilon_A - \mu}{kT}\right)} \quad (5.15)$$

Подставляя (5.13 - 5.15) в (5.12) получим уравнение для величины $x = \exp(\mu/(kT))$:

$$N_C x + \frac{N_a}{2 \exp\left(\frac{\varepsilon_A}{kT}\right) \frac{1}{x} + 1} = N_V \exp\left(\frac{-\varepsilon_G}{kT}\right) \frac{1}{x} + \frac{N_D}{2 \exp\left(\frac{|\varepsilon_D|}{kT}\right) x + 1}. \quad (5.16)$$

Уравнение (5.16) — уравнение 4-ой степени относительно x . В общем случае его решение слишком громоздко, поэтому мы рассмотрим несколько предельных случаев.

1. Собственный полупроводник. Этот случай соответствует отсутствию примесей или достаточно высоким температурам, когда свободных носителей заряда так много, что примесями можно пренебречь в силу условия $N_C, N_V, \gg N_A, N_D$, выполняющегося в достаточно чистых полупроводниках при достаточно высоких температурах. Тогда при $x \gg \frac{|N_D - N_A|}{\sqrt{N_C N_V}}$ вторыми слагаемыми в обеих частях (5.16) можно пренебречь. В результате получим:

$$x = \sqrt{\frac{N_V}{N_C}} \exp\left(-\frac{\varepsilon_G}{2kT}\right) = \left(\frac{m_p}{m_n}\right)^{3/4} \exp\left(-\frac{\varepsilon_G}{2kT}\right);$$

$$p = n = \sqrt{N_C N_V} \exp\left(-\frac{2\varepsilon_G}{kT}\right); \quad \mu = -\frac{\varepsilon_G}{2} + \frac{3}{4} kT \ln \frac{m_p}{m_n} \quad (5.17)$$

2. Рассмотрим теперь, что происходит при понижении температуры. Предположим, что $N_D \gg N_A$ (*нескомпенсированный полупроводник донорного типа*). В этом случае можно пренебречь влиянием акцепторов и дырок. Тогда (5.16) сводится к квадратному уравнению

$$N_C x \left(2x e^{\frac{|\varepsilon_D|}{kT}} + 1 \right) = N_D,$$

или

$$x^2 + \frac{1}{2}e^{-\frac{|\varepsilon_D|}{kT}}x - \frac{N_D}{2N_C}e^{-\frac{|\varepsilon_D|}{kT}} = 0$$

$$x = -\frac{1}{4}e^{-\frac{|\varepsilon_D|}{kT}} + \sqrt{\frac{1}{16}e^{-\frac{2|\varepsilon_D|}{kT}} + \frac{N_D}{2N_C}e^{-\frac{|\varepsilon_D|}{kT}}}. \quad (5.18)$$

2а. При $\frac{N_C}{N_D} \exp\left(-\frac{|\varepsilon_D|}{kT}\right) \gg 1$ (что возможно при не слишком низких температурах), первый член под корнем в (5.18) доминирует и

$$x \approx -\frac{1}{4}e^{-\frac{|\varepsilon_D|}{kT}} + \frac{1}{4}e^{-\frac{|\varepsilon_D|}{kT}} \left(1 + 4\frac{N_D}{N_C}e^{-\frac{|\varepsilon_D|}{kT}}\right) = \frac{N_D}{N_C}$$

$$n = xN_C = N_D, \quad \mu = kT \ln \frac{N_D}{N_C}. \quad (5.19)$$

Согласно (5.19) практически все доноры при таких относительно высоких температурах ионизованы ($n = N_D$) и химпотенциал находится ниже донорного уровня.

2б. $\frac{N_C}{N_D} \exp\left(-\frac{|\varepsilon_D|}{kT}\right) \ll 1$, что возможно при более низких температурах. Под корнем в (5.18) доминирует 2-ое слагаемое.

$$x \approx \sqrt{\frac{N_D}{2N_C}} \exp\left(-\frac{|\varepsilon_D|}{2kT}\right); \quad n = xN_C = \sqrt{\frac{N_CN_D}{2}} \exp\left(-\frac{|\varepsilon_D|}{2kT}\right) \quad (5.20)$$

$$\mu = -\frac{|\varepsilon_D|}{2} + \frac{kT}{2} \ln \frac{N_CN_D}{\sqrt{2}}.$$

Таким образом, концентрация электронов уменьшается при понижении температуры, а уровень Ферми лежит посередине между донорным уровнем и зоной проводимости.

2в. Отметим, однако, что в реальных материалах всегда имеется какое-то количество компенсирующих примесей (то есть $N_A \neq 0$), которые расположены очень низко (при $\varepsilon \sim -\varepsilon_G$) и, поэтому должны быть заполнены электронами. Это означает, что часть электронов перейдет на них с доноров, т.е. часть доноров окажется ионизованной. Т.е. при $T \rightarrow 0$ уровень Ферми будет проходить по границе пустых и заполненных состояний, находящейся на донорных уровнях. В результате при самых низких температурах

$$n \propto \exp\left(-\frac{|\varepsilon_D|}{kT}\right). \quad (5.21)$$

Зависимости вида $n \propto \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)$, как в (5.17), (5.20) и (5.21) называются *термоактивационными* (или *законом Аррениуса*), при этом E_a называется *энергией активации*. Так как активационные зависимости соответствуют изменениям n на многие порядки величины, зависимости $n(T)$ обычно изображают в координатах $(\ln n, 1/T)$. Найденные зависимости $n(T)$ в таких координатах показаны на рисю 5.1. Из рисунка видно, что концентрация электронов уменьшается при понижении температуры. Из-за этого растёт сопротивление полупроводников при понижении температуры. Ситуацию в случае легирования акцепторами можно понять, заменив n_D, ε_D и m_n в полученных формулах на n_A, ε_A и m_p . Отметим, что согласно (5.8) и (5.17) в невырожденном полупроводнике всегда

$$np = n_i^2 = \frac{(2\pi\sqrt{m_p m_n} kT)^3}{(4\pi^3 \hbar^3)^2} \exp\left(\frac{-\varepsilon_G}{kT}\right), \quad (5.22)$$

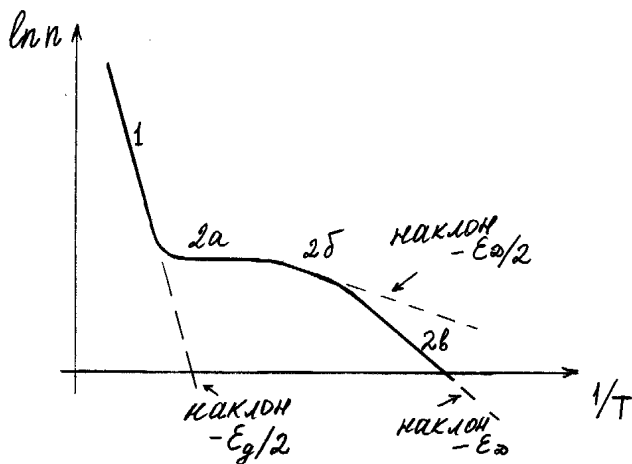


Рис. 5.1: Температурная зависимость концентрации электронов в полупроводнике. 1) собственная область, энергия активации ϵ_G ; 2a) концентрация не зависит от T ; 2б) энергия активации $\epsilon_G/2$; 2в) энергия активации ϵ_G .

то есть произведение концентраций электронов и дырок для данного материала не зависит от наличия примесей. При вычислении n и p в (5.8) мы предполагали изотропный параболический закон дисперсии электронов. В других случаях выражения для плотностей N_C и N_V , а значит и предэкспонента в (5.22) изменятся. Если, например, имеется несколько эквивалентных минимумов энергии ν_c и эффективная масса анизотропна, то мы получили бы для такое же выражение как в (5.8), если под m^* понимать "эффективную массу плотности состояний" $m_{eff} = \nu_c^{2/3} (m_1 m_2 m_3)^{1/3}$. Аналогично для N_V .

Глава 6

Диэлектрическая проницаемость твердого тела. Формула Линдхарда.

6.1 Пространственная и временная дисперсия.

При приложении к твердому телу внешнего электрического поля появляется электрический ток \mathbf{j} или вектор смещения \mathbf{D} . Эти величины связаны между собой соотношением $\mathbf{j} = \frac{1}{4\pi} \frac{\partial(\mathbf{D} - \mathbf{E})}{\partial t}$, следующим из уравнений Максвелла, поэтому одни и те же рассуждения можно применять и к току, и к смещению. В линейном приближении по полю связь между током (или вектором смещения) и приложенным электрическим полем называется линейным откликом. В случае однородной и стационарной среды линейный отклик в общем виде может быть записан как

$$D_\alpha(\mathbf{r}, t) = \int d^3\mathbf{r}' \int_{-\infty}^t dt' \varepsilon_{\alpha\beta}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') E_\beta(\mathbf{r}, t), \quad (6.1)$$

то есть \mathbf{D} (или \mathbf{j}) определяется не только локальным в пространстве и времени полем, но и полем в предыдущие моменты времени и полем в соседних точках. Такая нелокальная в пространстве и/или во времени зависимость называется, соответственно, пространственной и временной дисперсией.

Соотношение (6.1) приобретает более простой и привычный вид, если к нему применить преобразование Фурье по координатам и по времени:

$$D_\alpha(\mathbf{k}, \omega) = \varepsilon_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, \omega) E_\beta(\mathbf{k}, \omega), \quad D_\alpha(\mathbf{r}, t) = \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{d\omega}{2\pi} e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)} D_\alpha(\mathbf{k}, \omega), \quad (6.2)$$

где $E_\beta(\mathbf{k}, \omega)$ и $\varepsilon_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, \omega)$ также связаны с $\varepsilon_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, t)$ и $E_\beta(\mathbf{r}, t)$ формулой обращения Фурье. Зависимость ε от \mathbf{k} и ω отражает наличие, соответственно, пространственной и временной дисперсии. Задание комплексного ε эквивалентно заданию комплексной проводимости σ :

$$\varepsilon_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} + i \frac{4\pi}{\omega} \sigma_{\alpha\beta}. \quad (6.3)$$

Так что можно описывать линейный отклик твердого тела на электрическое поле либо на языке комплексной диэлектрической проницаемости, либо на эквивалентном языке комплексной проводимости.

6.2 Вычисление диэлектрической проницаемости с помощью теории возмущений.

Ниже мы найдем отклик системы электронов в твердом теле на электрическое поле, то есть, какие возникают возмущения плотности заряда $\delta\rho$ и потенциала U при приложении стороннего возмущающего потенциала V . Внешний потенциал вызовет перераспределение электронов с плотностью $\delta\rho$, которая, в свою очередь, создаст дополнительный электрический потенциал Φ . При этом электроны будут чувствовать полный потенциал

$$U = \Phi + V. \quad (6.4)$$

При вычислении линейного отклика, то есть отклика в линейном приближении по электрическому полю, можно воспользоваться преобразованием Фурье. В результате мы вычислим отклик на гармоническое электрическое поле. А отклик на возмущение с произвольной зависимостью от \mathbf{r} и t может быть вычислен как сумма откликов на гармоники $\exp(i\mathbf{k}\mathbf{r} - i\omega t)$, на которые он разложен по Фурье. Итак, ищем отклик на внешний потенциал $V_q \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r} + i\omega t + 0t)$, где $i0$ – бесконечно малая добавка к частоте, учитывающая, что система “теряет память” о событиях произошедших бесконечно давно, и позволяющая в последующих расчетах правильно выполнять интегрирование в формально расходящихся интегралах.

Пусть в отсутствие внешнего потенциала V электроны описываются полным набором блоховских волновых функций $\Psi_{n\mathbf{k}} \equiv |\mathbf{k}\rangle$ в состояниях с энергией $E_{\mathbf{k}}$ (в схеме расширенных зон можно не писать номер зоны, поскольку номера различных зон можно задавать различными векторами обратной решетки). Из теории возмущений для потенциала, периодически зависящего от времени поправка к блоховской волновой функции $|\mathbf{k}\rangle$ под действием возмущения принимает вид:

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = |\mathbf{k}\rangle + eU_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{k}'} \frac{\langle \mathbf{k}' | e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} | \mathbf{k} \rangle}{E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}'} - \hbar(\omega - i0)} |\mathbf{k}'\rangle, \quad (6.5)$$

где используется тот факт, что электроны чувствуют полный потенциал U .

Возмущение плотности заряда $\delta\rho = \rho - \rho(V=0)$

$$\delta\rho = -e \sum_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k}) [|\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 - 1].$$

В линейном приближении по $U_{\mathbf{q}}$ для фурье-компоненты, соответствующей q , получим:

$$\delta\rho_{\mathbf{q}} = -e \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \left[|\langle \mathbf{k} | \mathbf{k} \rangle|^2 + 2U_{\mathbf{q}} e \frac{f(\mathbf{k}) |\langle \mathbf{k}' | e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} | \mathbf{k} \rangle|^2}{E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}'} - \hbar(\omega - i0)} - 1 + o(U_{\mathbf{q}}) \right]. \quad (6.6)$$

Обратите внимание, что вследствие вычисления фурье-компоненты в (6.6) появился квадрат матричного элемента.

В матричном элементе при суммировании по \mathbf{k}' сохранятся лишь компоненты с $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{q} + \mathbf{G}$

$$\delta\rho_{\mathbf{q}} = -2e^2 U_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{G}} \frac{f(\mathbf{k}) |\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} + \mathbf{G} | e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} | \mathbf{k} \rangle|^2}{E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k} + \mathbf{q} + \mathbf{G}} - \hbar(\omega - i0)}. \quad (6.7)$$

Воспользуемся теперь свойством преобразования Фурье для действительной величины $\rho(\mathbf{q}, \omega) = \rho^*(-\mathbf{q}, -\omega)$. Получим:

$$\delta\rho_{\mathbf{q}} = -2e^2 U_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{G}} \frac{f(\mathbf{k}) |\langle \mathbf{k} - \mathbf{q} + \mathbf{G} | e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} | \mathbf{k} \rangle|^2}{E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k} - \mathbf{q} + \mathbf{G}} + \hbar(\omega - i0)} = -2e^2 U_{\mathbf{q}} \sum_{\tilde{\mathbf{k}}, \mathbf{G}} \frac{f(\tilde{\mathbf{k}} + \mathbf{q} + \mathbf{G}) |\langle \tilde{\mathbf{k}} | e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} | \tilde{\mathbf{k}} - \mathbf{q} + \mathbf{G} \rangle|^2}{E_{\tilde{\mathbf{k}} + \mathbf{q} + \mathbf{G}} - E_{\tilde{\mathbf{k}}} + \hbar(\omega - i0)},$$

(6.8)

где во втором равенстве (6.8) мы сделали замену переменных $\mathbf{k} - \mathbf{q} + \mathbf{G} = \tilde{\mathbf{k}}$; $\mathbf{G} \rightarrow -\mathbf{G}$. Возьмем в качестве $\delta\rho_{\mathbf{q}}$ полусумму уравнений (6.7) и (6.8):

$$\delta\rho_{\mathbf{q}} = -e^2 U_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{G}} \frac{[f(\mathbf{k}) - f(\mathbf{k} + \mathbf{q} + \mathbf{G})] |\langle \mathbf{k} | e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} | \mathbf{k} + \mathbf{q} + \mathbf{G} \rangle|^2}{E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k} + \mathbf{q} + \mathbf{G}} - \hbar(\omega - i0)}. \quad (6.9)$$

Подставим (6.9) в уравнение Пуассона $-\nabla^2\Phi = 4\pi\delta\rho$ (которое после преобразования Фурье имеет вид $q^2\Phi_{\mathbf{q}} = 4\pi\delta\rho_{\mathbf{q}}$) и подставим из (6.4) $\Phi_{\mathbf{q}}$ в виде $\Phi_{\mathbf{q}} = U_{\mathbf{q}} - V_{\mathbf{q}}$. В результате получим

$$U_{\mathbf{q}} = V_{\mathbf{q}} + U_{\mathbf{q}} \frac{4\pi e^2}{q^2} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{G}} \frac{[f(\mathbf{k}) - f(\mathbf{k} + \mathbf{q} + \mathbf{G})] |\langle \mathbf{k} | e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} | \mathbf{k} + \mathbf{q} + \mathbf{G} \rangle|^2}{E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k} + \mathbf{q} + \mathbf{G}} - \hbar(\omega - i0)}. \quad (6.10)$$

По определению диэлектрической проницаемости она описывает ослабление потенциала средой $U_{\mathbf{q}} = V_{\mathbf{q}}/\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)$. Таким образом из (6.10) следует

$$\varepsilon(\mathbf{q}, \omega) = 1 + \frac{4\pi e^2}{q^2} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{G}} \frac{[f(\mathbf{k}) - f(\mathbf{k} + \mathbf{q} + \mathbf{G})] |\langle \mathbf{k} | e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} | \mathbf{k} + \mathbf{q} + \mathbf{G} \rangle|^2}{E_{\mathbf{k} + \mathbf{q} + \mathbf{G}} - E_{\mathbf{k}} + \hbar(\omega - i0)}. \quad (6.11)$$

Это и есть формула Линдхарда для диэлектрической проницаемости. Видно, что вклад в диэлектрическую проницаемость дают виртуальные переходы электронов между состояниями $|\mathbf{k}\rangle$ и $|\mathbf{k} + \mathbf{q} + \mathbf{G}\rangle$.

Используем теперь формулу Линдхарда для вывода нескольких фундаментальных свойств металлов и полупроводников.

6.3 Экранирование статического ($\omega = 0$) поля в проводниках.

Рассмотрим сначала диэлектрическую проницаемость $\varepsilon(0, \mathbf{q})$ в длинноволновом пределе $q \rightarrow 0$, т.е. отклик на плавный потенциал. В пределе $q \rightarrow 0$ можно упростить формулу Линдхарда (6.11). Эта формула содержит вклады, относящиеся к разным зонам ($\mathbf{G} \neq 0$) и от состояний в одной зоне ($\mathbf{G} = 0$). Причем, вклад от состояний ($|\mathbf{k}\rangle$ и $|\mathbf{k} + \mathbf{q}\rangle$), относящихся к одной зоне, возможен только, если $f(\mathbf{k}) \neq f(\mathbf{k} + \mathbf{q})$, то есть если в зоне имеются как пустые, так и занятые состояния. Рассмотрим вклад в ε от состояний одной зоны, иными словами, вклад электронов проводимости. Обозначим сумму слагаемых с \mathbf{G} (а она в пределе $q \rightarrow 0$, как мы сможем убедиться позднее, стремится к константе) $\kappa - 1$. Разложим теперь все величины в (6.11) в ряд по малым q с точностью до первых исчезающих членов:

$$E(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - E(\mathbf{k}) \approx \mathbf{q}\nabla_{\mathbf{k}}E(\mathbf{k}); \quad f(\mathbf{k}) - f(\mathbf{k} + \mathbf{q}) \approx -q\frac{\partial f}{\partial E}\nabla_{\mathbf{k}}E(\mathbf{k}); \quad \langle \mathbf{k} | e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} | \mathbf{k} + \mathbf{q} \rangle \approx \langle \mathbf{k} | \mathbf{k} \rangle;$$

Получим:

$$\varepsilon(0, q) \simeq \kappa + \frac{4\pi e^2}{q^2} \int \left(-\frac{\partial f}{\partial E}\right) d^3\mathbf{k} = \kappa + \frac{4\pi e^2}{q^2} \int \left(-\frac{\partial f}{\partial E}\right) N(E)dE \equiv \kappa \left(1 + \frac{\lambda^2}{q^2}\right), \quad (6.12)$$

где введено обозначение λ^2 для интеграла с множителем $4\pi e^2$. Подобный интеграл мы вычисляли в предыдущей лекции. В металле, где f близка к ступеньке (вырожденный газ) $\frac{\partial f}{\partial E} \sim \delta(E - E_F)$ и

$\lambda^2 = \frac{4\pi e^2}{\kappa} N(E_F)$, что при спектре $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ дает плотность состояний $N(E) = \frac{\sqrt{2}(m^*)^{3/2} \sqrt{E}}{2\pi^2 \hbar^3}$, учитывая, что $n = \frac{2 \cdot (\frac{4}{3}\pi k_F^3)}{(2\pi)^3}$, мы получим

$$\lambda^2 = \frac{4\pi e^2}{\kappa} \frac{3}{2} \frac{n}{E_F} \equiv \frac{4\pi e^2 n^{1/3}}{\hbar^2 \kappa}. \quad (6.13a)$$

Вычисление интеграла в (6.12) в общем случае дает

$$\lambda^2 = \frac{4\sqrt{2}}{\pi} \frac{2m^{*3/2} \sqrt{k_B T}}{\kappa \hbar^3} \int_0^\infty \frac{\sqrt{x} dx e^{x-z}}{(1 + e^{x-z})^2} \Bigg|_{z=\frac{E_F}{k_B T}}. \quad (6.13b)$$

Для невырожденного электронного газа (полупроводники), когда в (6.13b) единица отбрасывается по сравнению с экспонентой,

$$\lambda^2 = \frac{4\pi e^2 n}{\kappa k_B T}. \quad (6.13c)$$

Из (6.12) видно, что чем более плавное поле (то есть содержащее гармоники с меньшими q), тем больше ϵ и, соответственно, сильнее ослабление поля. Если в качестве внешнего поля выступает кулоновское поле точечного заряда $V(r) = \frac{e^2}{r}$, $V_q = \frac{4\pi e^2}{q^2}$, полное поле

$$U_q = \frac{V_q}{\epsilon(0, q)} = \frac{4\pi e^2}{\kappa \left(1 + \frac{\lambda^2}{q^2}\right) q^2} = \frac{4\pi e^2}{\kappa (q^2 + \lambda^2)} \Rightarrow U(r) = \frac{e^2}{\kappa r} e^{-\lambda r}, \quad (6.14)$$

т.е. кулоновский потенциал превращается в быстро, экспоненциально, спадающий потенциал Юкавы. Длина спадающего потенциала $r_0 = 1/\lambda$ называется радиусом экранирования. Такое экранирование в невырожденном газе называют дебаевским экранированием, в вырожденном — экранированием Томаса - Ферми. В типичных металлах r_0 порядка межатомного расстояния.

Экранирование (6.13 - 6.14) можно получить и из более наглядных соображений: Решим уравнение Пуассона:

$$\text{div}(\kappa \mathbf{E}) = 4\pi(\rho + \rho_{ext}), \quad (6.15)$$

где ρ_{ext} — сторонний заряд, а ρ — плотность заряда, созданного из-за перераспределения электронов проводимости, возникшего из-за появления электрического потенциала Φ в проводнике

$$\rho = -e[n(r) - n_0] = -e \int [f(E + e\Phi) - f(E)] N(E) dE, \quad (6.16)$$

здесь $n(r)$ — плотность электронов, а n_0 — невозмущенная плотность электронов (при $\Phi = 0$). Поскольку речь идет о равновесной системе (нет тока), функция распределения остается фермиевской, но энергия изменяется на величину потенциальной энергии $e\Phi$. Разложим (6.16) в ряд по Φ . Получим:

$$\rho = -e^2 \Phi \int \frac{\partial f}{\partial E} N(E) dE \equiv -\frac{\lambda^2 \kappa}{4\pi} \Phi. \quad (6.17)$$

Подставив (6.17) в (6.15), получим уравнение для Φ ($\mathbf{E} = -\nabla\Phi$):

$$\nabla^2 \Phi - \lambda^2 \Phi = -\frac{4\pi}{\kappa} \rho_{ext}. \quad (6.18)$$

Если в качестве ρ_{ext} выступает точечный заряд $\rho_{ext} = e\delta(\mathbf{r})$, решение легко найти, сделав преобразование Фурье уравнения (6.18) (учитывая, что преобразование Фурье от δ -функции — единица):

$$-q^2\Phi - \lambda^2\Phi = -\frac{4\pi e}{\kappa} \Phi = \frac{4\pi e}{\kappa(q^2 + \lambda^2)}.$$

Отсюда в координатном представлении получаем

$$\Phi(r) = \frac{e^2}{\kappa r} e^{-\lambda r},$$

что совпадает с (6.14).

Рассмотрим теперь случай экранирования постоянного внешнего поля E_0 , перпендикулярного поверхности проводника (например, проводник помещен в конденсатор). Пусть проводник занимает полупространство $x > 0$. Тогда нам надо решить (6.18) с граничными условиями $E(x \rightarrow \infty) = 0$ и $E(x = 0) = E_0$. Решение имеет вид

$$E = E_0 e^{-\lambda x},$$

то есть поле проникает вглубь проводника только на длину экранирования. Так как поле проникает в металл только на расстояния в несколько ангстрем, то говорят, что оно не проникает в металл, а только создает поверхностный заряд.

Эти рассуждения наглядно демонстрируют, что мы учитываем кулоновское взаимодействие электронов в приближении самосогласованного поля $e\Phi$. А что, если не ограничиваться малыми q , то есть учесть изменение $U(r)$ на малых расстояниях? Честное вычисление $\varepsilon(0, q)$ по формуле Линдхарда (6.11) для газа свободных электронов при $T = 0$ (модель Зоммерфельда для металла) дает

$$\varepsilon(q) = 1 + \frac{4\pi e^2}{q^2} \frac{n}{\frac{2}{3}\varepsilon_F} \left\{ \frac{1}{2} + \frac{4k_F^2 - q^2}{8k_F q} \ln \left| \frac{2k_F + q}{2k_F - q} \right| \right\} \quad (6.19)$$

Зависимость $\varepsilon(q)$ имеет особенность при $|\mathbf{q}| = 2k_F$, которая называется *коновской аномалией*. Эта особенность приводит к сингулярности в фоновых частотах $\omega_{ph}(q)$ (*эффект Кона*). Особенность возникает по следующим причинам: ионы при колебаниях создают потенциал $V_{\mathbf{q}}$, который экранируется электронами. Поэтому ионы взаимодействуют между собой посредством экранированного потенциала $U_{\mathbf{q}} = V_{\mathbf{q}}/\varepsilon(q)$, имеющего особенность при $|\mathbf{q}| = 2k_F$. В результате собственные частоты колебаний ионов (фононные частоты) зависят от ε и на них появляется коновская аномалия.

Наличие особенности в ε при $|\mathbf{q}| = 2k_F$ приводит к изменению характера спада поля U . Дополнительно к плавной зависимости вида (6.14) появляется добавка, осциллирующая с волновым числом $2k_F$, т.е. индуцированный потенциал и индуцированная плотность заряда на больших расстояниях спадают как $\frac{\cos 2k_F r}{r^3}$. В этом можно убедиться, проинтегрировав $U(r) = \int e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} \frac{4\pi e^2}{q^2 \varepsilon(q)} \frac{d^3\mathbf{q}}{(2\pi)^3} \varepsilon(q)$ в виде (6.19).

6.4 Низкочастотная диэлектрическая проницаемость диэлектриков.

Рассмотрим вклад в ε от состояний из разных зон при $q \rightarrow 0$. Такой вклад возможен, если $f(\mathbf{k}) \neq f(\mathbf{k} + \mathbf{q} + \mathbf{G})$, т.е. если одна зона заполнена, а вторая пустая. В этом случае в знаменателе (6.11) стоит величина $\varepsilon(\mathbf{k} + \mathbf{q} + \mathbf{G}) - \varepsilon(\mathbf{k}) \gtrsim \varepsilon_G$.

Нам надо еще оценить числитель. При $q \rightarrow 0$ и $G \neq 0$ матричный элемент в числителе формулы Линдхарда (6.11) обращается в 0, что приведет к сокращению q^2 в знаменателе, так что вклад в диэлектрическую проницаемость за счет виртуальных переходов между различными зонами стремится при

$q \rightarrow 0$ к константе. Для того, чтобы убедиться в этом более строгим образом, воспользуемся обобщенным "правилом сумм для сил осцилляторов справедливим для любого полного набора волновых функций $|n\rangle$ оператора $\hat{H} = -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + U(r)$:

$$\sum_n (E_n - E_s) |\langle n | e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} | s \rangle|^2 = \frac{\hbar^2 q^2}{2m}. \quad (6.20)$$

(Здесь m — масса свободного электрона!) Правила такого рода используются очень часто; мы использовали его разновидность, когда получали связь эффективной массы m^* в полупроводниках с m . Докажем (6.20). Для этого вычислим двумя способами двойной коммутатор:

$$\left[[\hat{H}, e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}}], e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} \right] \equiv 2\hat{H} - e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} \hat{H} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} - e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} \hat{H} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}}. \quad (6.21)$$

1) С одной стороны, вычислим действие коммутатора на некую ψ , непосредственно учитывая, что

$$\nabla^2 [e^{\pm i\mathbf{q}\mathbf{r}} \psi(r)] = [-q^2 \pm 2i\mathbf{q}\nabla + \nabla^2] \psi,$$

а гамильтониан имеет вид $\hat{H} = -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + U(r)$:

$$\left[[\hat{H}, e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}}], e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} \right] = [2\hat{H} - 2\hat{H} - \frac{2q^2 \hbar^2}{2m} + 2i\mathbf{q}\nabla - 2i\mathbf{q}\nabla] = -\frac{\hbar^2 q^2}{m}. \quad (6.22)$$

2) С другой стороны, вычислим матричный элемент (6.21) $\langle s | \left[[\hat{H}, e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}}], e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} \right] | s \rangle$, используя представление единичного оператора в виде $\hat{E} = \sum_n |n\rangle \langle n| \equiv 1$. (Последнее тождество легко доказывается¹). Итак,

$$\begin{aligned} & \langle s | 2\hat{H} - e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} \hat{H} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} - e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} \hat{H} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} | s \rangle = \\ & = 2E_s - \sum_{m,n} \left[\langle s | e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} | n \rangle \langle n | \hat{H} | m \rangle \langle m | e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} | s \rangle + \langle s | e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} | n \rangle \langle n | \hat{H} | m \rangle \langle m | e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} | s \rangle \right] = \\ & = 2(E_s - \sum_n |\langle s | e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} | n \rangle|^2 E_n) = 2 \sum_n (E_s - E_n) |\langle s | e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} | n \rangle|^2. \end{aligned} \quad (6.23)$$

В последнем равенстве учтено, что $\sum_n |\langle s | e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} | n \rangle|^2 \equiv \sum_n \langle s | e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} | n \rangle \langle n | e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} | s \rangle = \langle s | e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} | s \rangle = \langle s | s \rangle = 1$.

Сравнивая теперь (6.23) и матричный элемент того же коммутатора в виде $-\left\langle s \left| \frac{\hbar^2 q^2}{m} \right| s \right\rangle$ (6.22), мы получим правило сумм (6.20).

Домножив числитель и знаменатель (6.11) на $E(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - E(\mathbf{k}) - \hbar\omega$ и используя опять симметрию выражения под суммой относительно комплексного сопряжения и взаимозамены переменных суммирования $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k} + \mathbf{q} + \mathbf{G}$ (как это уже использовали в (6.8 - 6.10)), можно привести (6.11) к виду

$$\varepsilon(\mathbf{q}, \omega) = 1 + \frac{4\pi e^2}{q^2} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{G}} \frac{[f(\mathbf{k}) - f(\mathbf{k} + \mathbf{q} + \mathbf{G})][E(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k} + \mathbf{q} + \mathbf{G})] |\langle \mathbf{k} | e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} | \mathbf{k} + \mathbf{q} + \mathbf{G} \rangle|^2}{\hbar^2 \omega^2 - [E(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k} + \mathbf{q} + \mathbf{G})]^2}. \quad (6.24)$$

Положив теперь $f(\mathbf{k}) = 1$, $f(\mathbf{k} + \mathbf{q} + \mathbf{G}) = 0$ (заполненная и пустая зоны), сделаем грубую оценку для $\omega \rightarrow 0$. А именно: заменим в знаменателе $E(\mathbf{k} + \mathbf{q} + \mathbf{G}) - E(\mathbf{k}) \approx E_G$ (что является неплохим приближением

¹ действительно, для любой $f(\mathbf{r})$, $f(\mathbf{r}) = \sum_m f_m |m\rangle \langle m|$, $\hat{E} f(\mathbf{r}) = \sum_n |n\rangle \langle n| f(\mathbf{r}) = \sum_{n,m} |n\rangle \langle n|m\rangle f_m = \sum_{n,m} f_m |n\rangle \delta_{nm} = \sum_m f_m |m\rangle \langle m| = f(\mathbf{r})$, где $\langle n|m\rangle = \delta_{nm}$ — в силу ортонормированности

при больших запрещенных и маленьких разрешенных зонах). Применим теперь (6.20) к полному набору волновых функций $|\mathbf{k} + \mathbf{G}\rangle$. Тогда

$$\sum_{\mathbf{G}} [E(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k} + \mathbf{q} + \mathbf{G})] |\langle \mathbf{k} | e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} | \mathbf{k} + \mathbf{q} + \mathbf{G} \rangle|^2 \approx \frac{\hbar^2 q^2}{2m}.$$

Выполняя теперь в (6.24) при $\omega = 0$ суммирование по \mathbf{k} , которое сводится к умножению на число состояний в зоне, равное числу электронов n , получим

$$\varepsilon(0, \mathbf{q}) \approx 1 + 2n \frac{4\pi e^2}{q^2} \frac{\hbar^2 q^2}{2mE_G} = 1 + \left(\frac{\hbar\omega_p}{E_G} \right)^2, \quad (6.25)$$

где введено обозначение $\omega_p = \left(\frac{4\pi n e^2}{m} \right)^{1/2}$ — плазменная частота, смысл которой выяснится ниже. Из оценочной формулы (6.25) следует, что в полупроводниках с узкой запрещенной зоной следует ожидать большую диэлектрическую проницаемость, а в изоляторах с широкой E_G диэлектрическая проницаемость должна быть меньше. Именно эти ε из (6.25) фигурируют в качестве κ в (6.12) и (6.15).

6.5 Экранирование на высоких частотах. ($q \rightarrow 0, \omega$ - велика)

Во-первых, отметим, что $\varepsilon(\omega, \mathbf{q})$ имеет сингулярность и мнимую часть

$$\frac{1}{E(\mathbf{k} + \mathbf{q} + \mathbf{G}) - E(\mathbf{k}) + \hbar\omega - i0} = P \frac{1}{E(\mathbf{k} + \mathbf{q} + \mathbf{G}) - E(\mathbf{k}) + \hbar\omega} + i\pi\delta[E(\mathbf{k} + \mathbf{q} + \mathbf{G}) - E(\mathbf{k}) + \hbar\omega]$$

— значит на частотах $\omega = ([E(\mathbf{k} + \mathbf{q} + \mathbf{G}) - E(\mathbf{k})])/\hbar$ имеется поглощение (диссипация), ведь мнимая часть ε связана с действительной частью проводимости σ , описывающей поглощение. Такое поглощение возможно за счет переходов между разными зонами. А так как скорость света очень велика, то на частотах $\hbar\omega \sim E_G$, волновой вектор света $q \ll G$, поэтому говорят о вертикальных междузонных переходах из $E(\mathbf{k})$ в $E(\mathbf{k} + \mathbf{G})$. (Напомним, что мы работаем в схеме расширенных зон, где $\mathbf{k} + \mathbf{G}$ обозначает состояние с тем же квазиимпульсом \mathbf{k} , но в другой зоне.)

Рассмотрим теперь случай более высоких частот, больше энергетической разности в (6.11) или (6.24). При этом в качестве знаменателя можно взять просто ω^2 , и снова произвести суммирование по \mathbf{G} с помощью (6.20) как при получении (6.25), полагая в числителе $f(\mathbf{k}) = 1$ и $f(\mathbf{k} + \mathbf{G} + \mathbf{q}) = 0$. Выполняя суммирование по \mathbf{k} , как при выводе (6.25), получим

$$\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)|_{q \rightarrow 0} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}. \quad (6.26)$$

Такую же формулу можно получить для электронов, находящихся в одной зоне, когда справедлива модель Зоммерфельда для газа свободных электронов. В этом случае матричный элемент равен 1 и, разлагая числитель в ряд по q и выполняя интегрирование по \mathbf{k} по частям, получим

$$\varepsilon(\mathbf{q}, \omega) = 1 + \frac{4\pi e^2}{q^2} \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{df(\mathbf{k})}{dE} \left(\frac{dE}{dk} \right)^2 \frac{q^2}{(\hbar\omega)^2} = 1 - \frac{4\pi n e^2}{m\omega^2} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}. \quad (6.27)$$

Из (6.26) следует, что $\varepsilon = 0$ при $\omega = \omega_p$. Так как $\text{div}\mathbf{D} = \text{div}(\varepsilon\mathbf{E}) = 0$ в этом случае можно сделать вывод, что даже в отсутствие внешнего поля на частоте ω_p возможно ненулевое электрическое поле, так как оно удовлетворяет уравнениям Максвелла без внешних зарядов и полей. То есть на частоте $\omega = \omega_p$ возможны собственные колебания продольного (потенциального, $\text{rot}\mathbf{E} = 0$), электрического поля. Такие

колебания называются плазменными. Этот результат можно проиллюстрировать с помощью простой модели. При смещении электронов возникает дипольный момент и поляризация $\mathbf{P} = nex$, а значит и электрическое поле $\mathbf{E} = -4\pi\mathbf{P}$. Из уравнений движения для электрона

$$m\ddot{x} = eE = -4\pi ne^2x$$

следует, что $x = x_0 e^{-i\omega_p t}$. Плазменная частота в металлах составляет огромную величину $\sim 10 \text{ eV} \gg k_B T$. Плазменные колебания возбуждаются при прохождении быстрых электронов через пленки. Частота в 5–10 эВ превышает типичные E_G для полупроводников, поэтому и справедливы рассуждения, приведенные к (6.24), при этом в качестве n в ω_p входит концентрация всех электронов валентной зоны.

А в полупроводниках возможны и плазменные колебания с малой частотой, в которых участвуют только электроны проводимости. Для них плазменные колебания получаются путем рассуждений, приведших к (6.27). При этом в качестве n войдет концентрация электронов в зоне проводимости, а вместо m — эффективная масса электронов проводимости. Такие же рассуждения можно провести и для дырок.

Плазменная частота может быть определена и в оптических экспериментах. Дело в том, что при $\omega < \omega_p, \varepsilon < 0$ и коэффициент преломления $n = \sqrt{\varepsilon}$ — мнимый, это соответствует полному отражению света при $\omega > \omega_p, \varepsilon > 0$ и n — действительный, т.е. проводник становится прозрачным. И действительно металлы становятся прозрачными в ультрафиолетовом свете.

Плазменные колебания можно рассматривать как квазичастицы — плазмоны, они ведь такие же слабозатухающие собственные возбуждения (нормальные колебания, нормальные моды), как фононы, электроны и дырки. Закон дисперсии плазмонов мы вычисляли в пределе $q \rightarrow 0$, а если бы мы учли поправки следующего порядка по q , то получили бы для спектра плазмонов в вырожденном электронном газе $\omega_p(q) = \omega_p(0)[1 + a \frac{q^2 v_F^2}{\omega_p^2} + \dots]$, ($v_F = p_F/m$), где a — постоянная порядка единицы. В случае параболического закона дисперсии электронов $a = 3/10$.

6.6 Переход Мотта-Хаббарда.

Когда мы обсуждали образование энергетической зонной структуры в рамках модели сильно связанных электронов (уширение уровней при сближении атомов), мы совсем не учитывали в наших рассуждениях короткодействующее кулоновское взаимодействие. Учет кулоновского взаимодействия приводит к возможности перехода металл — диэлектрик. Действительно, пусть для помещения второго электрона на атом требуется преодолеть энергию кулоновского отталкивания U . Если эта энергия отталкивания $U \gg t$, где t — ширина разрешенной зоны, вызванная перекрытием волновых функций, то электрон не сможет перейти на следующий атом (и участвовать в проводимости). То есть получится диэлектрик. Если же $t \gg U$, то справедливы наши прежние рассуждения, что при нечетном числе электронов на атоме образуется металл. Хаббард показал, что переход между состояниями металла и диэлектрика происходит при $U = 1.15t$. При больших значениях U зона расширяется на 2 (пустую и заполненную), разделенные энергетической щелью. Так как величина t увеличивается при уменьшении межатомного расстояния a , следует ожидать, что при малых a должно быть металлическое состояние, а при больших — диэлектрическое (моттовский диэлектрик). Такой переход (переход Мотта, иногда говорят Мотта-Хаббарда) наблюдался в некоторых оксидах при повышении температуры (и уменьшении a).

Получим критерий Мотта, показывающий, когда будет металл, а когда диэлектрик. В металлическом состоянии свободные электроны стремятся заэкранировать кулоновский потенциал на длине r_0 ($r_0^{-2} \equiv \lambda^2 = \frac{4me^2 n^{1/3}}{\hbar^2}$), (см. формулу (6.13а)). С другой стороны, неэкранированный кулоновский потенциал образует связанное состояние с радиусом локализации $a_B, a_B = \frac{\hbar^2}{me^2}$. Если $r_0 < a_B$, то это связанное состояние не сможет образоваться, и получится металл, если $r_0 > a_B$, то электроны окажутся связанными

на своих ионах и получится изолятор. Таким образом, критерий Мотта для перехода металла в диэлектрическое состояние есть: $r_0 = a_B$, или подставляя a_B и λ :

$$4a_B n^{1/3} < 1.$$

То есть при малых концентрациях электронов (большом расстоянии между атомами) получится металл, а при больших концентрациях (малых межатомных расстояниях) — диэлектрик. Переход Мотта может происходить также в примесной зоне полупроводника, надо только под a понимать расстояние между примесями.

Глава 7

Явление переноса в твердых телах. Кинетическое уравнение.

7.1 Кинетическое уравнение Больцмана.

Когда в предыдущих лекциях мы говорили о функции распределения электронов по импульсам и координатам, мы пользовались функцией распределения Ферми f_F (или Больцмана в пределе невырожденного газа), которая описывает распределение электронов в состоянии термодинамического равновесия и не зависит от характера взаимодействия и характера установления равновесия в системе. Сейчас мы рассмотрим поведение электронов в неравновесном случае, когда система выведена из равновесия внешним воздействием и в системе происходят процессы диссипации и, следовательно, функция распределения отличается от равновесной. Оказывается, что в этом случае существенную роль играют процессы взаимодействия электронов между собой, с другими квазичастицами и примесями.

Рассмотрим сначала электрон в идеальном кристалле. Если к кристаллу приложено постоянное и однородное электрическое поле \mathbf{E} , то согласно квазиклассическому уравнению движения $\frac{d\mathbf{p}}{dt} = e\mathbf{E}$ квазиимпульс электрона линейно растет со временем. Если электрон находится у дна зоны, то $\mathbf{p} = m^*\mathbf{v}$ и скорость растет как функция времени, а значит растет и ток. При дальнейшем увеличении импульса электрон удалится от минимума энергии и уже нельзя сказать, что скорость электрона постоянно растет. Скорость $\mathbf{v} = \frac{\partial E(\mathbf{p})}{\partial \mathbf{p}}$ будет изменяться периодически во времени, так как $E(\mathbf{p})$ — периодическая функция квазиимпульса. Соответственно, будет периодически осциллировать и ток $\mathbf{j} = e\mathbf{v}n$, возникающий в однородном поле. Эта картина, конечно, противоречит опытным данным, в частности, закону Ома. На самом деле, в реальном кристалле, электрон, взаимодействуя с различными рассеивателями (то есть с отклонениями потенциала от периодичности, возникающими из-за наличия примесей, колебаний решетки, других электронов и т. д.) будет испытывать силу трения $\mathbf{F}_{friction} = -\eta\mathbf{v}$. В результате уравнение движения примет вид:

$$m^* \frac{d\mathbf{v}}{dt} = e\mathbf{E} - \eta\mathbf{v}, \quad (7.1)$$

решение которого

$$\mathbf{v} = \frac{e\mathbf{E}\tau}{m^*} + \left(\mathbf{v}_0 - \frac{e\mathbf{E}\tau}{m^*} \right) e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (7.2)$$

показывает, что через время $t \gg \tau = m^*/\eta$ скорость электрона становится постоянной независимо от начальной скорости \mathbf{v}_0 . То есть в кристалле установится постоянный ток и будет выполняться закон Ома

$$\mathbf{j} = \frac{e^2 n \tau}{m^*} \mathbf{E} = \sigma \mathbf{E}. \quad (7.3)$$

Время τ , за которое "забывается" первоначальная скорость (и импульс) электрона, называется временем рассеяния импульса.

Приведенные рассуждения слишком примитивны. Ведь на самом деле электроны имеют различные импульсы и требуется менее грубый подход, чтобы описать процессы, связанные с протеканием тока, более строго. (Явления, связанные с протеканием тока, называются явлениями переноса или кинетическими явлениями, или транспортными явлениями).

7.2 Кинетическое уравнение Больцмана.

Рассмотрим явления переноса в наиболее распространенном случае плавного изменения внешнего поля, когда оно мало меняется на длине волны электрона. В этом случае применимо квазиклассическое приближение и электроны можно рассматривать как волновые пакеты, одновременно задавая их импульс и координату. Применимость такого подхода ограничено соотношением неопределенности $\Delta p \Delta r \sim \hbar$. Так как неопределенность координат Δr должна быть меньше всех характерных длин, возникающих в явлениях переноса, в том числе длины свободного пробега $\ell = \bar{v}\tau$ (\bar{v} - средняя скорость электрона), то есть должно выполняться соотношение $\ell = \bar{v}\tau \gg \hbar/p$, где $p\bar{v} \sim \varepsilon$ есть характерная энергия задачи (в невырожденном газе $\varepsilon \sim kT$, в вырожденном - $\varepsilon \sim E_F$). Таким образом мы приходим к условию применимости квазиклассического подхода $kT\tau \gg \hbar$ (для невырожденного газа) и $E_F\tau \gg \hbar$ (для вырожденного газа).

Введем функцию распределения электронов в фазовом пространстве $f(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t)$. Плотность числа частиц в области $(\mathbf{p}, \mathbf{p} + d\mathbf{p})$, $(\mathbf{r}, \mathbf{r} + d\mathbf{r})$ задается как

$$dn(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t) = \frac{2f(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t)}{(2\pi\hbar)^3} d^3\mathbf{p} d^3\mathbf{r}. \quad (7.4)$$

От точки к точке фазового пространства f изменяется за счет движения электронов в координатном пространстве ($\mathbf{v} = d\mathbf{r}/dt \neq 0$) и в импульсном пространстве ($d\mathbf{p}/dt = e\mathbf{E} \neq 0$). Полная скорость изменения f за счет таких процессов составляет

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} \frac{d\mathbf{r}}{dt} + \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} \frac{d\mathbf{p}}{dt}. \quad (7.5)$$

Кроме того, происходит полное изменение f из-за рассеяния, когда импульс электрона изменяется из-за столкновения, например, с примесью, или из-за испускания (поглощения) фонона (процессы такого рода не учитываются квазиклассическим приближением). Поэтому полное изменение f в соответствии с законом сохранения числа частиц (теоремой Лиувилля) записывается как

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \nabla f + \mathbf{F} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} + \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{st} = 0, \quad (7.6)$$

где мы представили

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = \mathbf{F}, \quad \mathbf{F} = e\mathbf{E} + \frac{e}{c} [\mathbf{v}, \mathbf{H}], \quad (7.7)$$

\mathbf{F} — сила, действующая на электрон, \mathbf{E} и \mathbf{H} — электрическое и магнитное поля.

Вид $\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{st}$ — интеграла столкновений зависит от характера столкновений. Рассмотрим сначала столкновения с неподвижными дефектами (примеси, дислокации и т.д.). Примеси можно считать неподвижными, так как их масса много больше электронной. Поэтому рассеяние электрона на примесях является упругим (происходящим без изменения энергии).

Обозначим вероятность (вообще говоря, квантовомеханическую) перехода электрона из состояния \mathbf{p} в \mathbf{p}' как $W(\mathbf{p}, \mathbf{p}')$. По правилам квантовой механики $W(\mathbf{p}, \mathbf{p}') = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \mathbf{p} | \hat{V} | \mathbf{p}' \rangle|^2 \delta(\varepsilon_{\mathbf{p}} - \varepsilon_{\mathbf{p}'})$, где $\hat{V}(\mathbf{r})$ — потенциал примеси (или другого дефекта кристалла).

Число переходов из состояния \mathbf{p} в \mathbf{p}' запишем с учетом принципа Паули, который учитывает вероятность того, что начальное состояние заполнено электроном, ($\sim f$) и того, что в конечном состоянии есть незаполненные состояния ($\sim (1 - f)$)

$$W(\mathbf{p}, \mathbf{p}') f(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t) [1 - f(\mathbf{p}', \mathbf{r}, t)] \frac{2d^3\mathbf{p}'}{(2\pi\hbar)^3}. \quad (7.8)$$

Скорость уменьшения числа частиц в состоянии \mathbf{p} дается интегралом по всем состояниям \mathbf{p}' , в которые происходит уход электронов из-за рассеяния:

$$\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{p \rightarrow p'} = - \int W(\mathbf{p}, \mathbf{p}') f(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t) [1 - f(\mathbf{p}', \mathbf{r}, t)] \frac{2d^3\mathbf{p}'}{(2\pi\hbar)^3}. \quad (7.9)$$

Число частиц в состоянии \mathbf{p} будет также изменяться из-за переходов в это состояние электронов из других состояний \mathbf{p}' . Рассуждая аналогично случаю ухода, получим

$$\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{p' \rightarrow p} = - \int W(\mathbf{p}', \mathbf{p}) f(\mathbf{p}', \mathbf{r}, t) [1 - f(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t)] \frac{2d^3\mathbf{p}'}{(2\pi\hbar)^3}. \quad (7.10)$$

Как известно, вероятности переходов $\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p}'$ и $\mathbf{p}' \rightarrow \mathbf{p}$ в квантовой механике одинаковы (принцип детального равновесия. Учитывая, что $W(\mathbf{p}, \mathbf{p}') = W(\mathbf{p}', \mathbf{p})$ из (7.7) и (7.10) получим интеграл столкновений со статическими дефектами:

$$I_{st}\{f\} \equiv \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{st} = \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{p' \rightarrow p} - \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{p \rightarrow p'} = \int \frac{2d^3\mathbf{p}'}{(2\pi\hbar)^3} W(\mathbf{p}, \mathbf{p}') [f(\mathbf{p}') - f(\mathbf{p})]. \quad (7.11)$$

Отметим, что результат (7.11) оказался таким же, каким он был бы, если бы мы не учитывали принцип Паули (члены $f(\mathbf{p})f(\mathbf{p}')$ в членах прихода и ухода взаимно уничтожили друг друга).

7.3 Время релаксации импульса.

Выражение (7.11) можно упростить в случае изотропной энергетической поверхности ($\varepsilon = \varepsilon(|\mathbf{p}|)$). Пусть отклонение $f(\mathbf{p})$ от равновесной функции распределения $f_0(\mathbf{p})$ связано с присутствием слабой силы \mathbf{F} , действующей на электрон. Тогда

$$f(\mathbf{p}) = f_0(\mathbf{p}) + f_1(\mathbf{p}), \quad (7.12)$$

где $f_1(\mathbf{p})$ должна быть скаляром и при этом пропорциональна силе \mathbf{F} . Единственно возможный вид $f_1(\mathbf{p}) = \mathbf{p}\mathbf{F}g(|\mathbf{p}|) \equiv \mathbf{p}\mathbf{G}(\varepsilon)$, где $g(|\mathbf{p}|)$ — некоторая функция, зависящая только от модуля \mathbf{p} (то есть от энергии, но не от направления импульса). Подставляя $f(\mathbf{p})$ в виде (7.12) в формулу (7.11) и учитывая, что $\varepsilon(\mathbf{p}) = \varepsilon(\mathbf{p}')$ (упругое рассеяние), получим.

$$\begin{aligned} I_{st}\{f\} &= - \int \frac{2d^3\mathbf{p}'}{(2\pi\hbar)^3} W(\mathbf{p}, \mathbf{p}') \mathbf{G}(\varepsilon)(\mathbf{p} - \mathbf{p}') = \\ &= -\mathbf{p}\mathbf{G}(\varepsilon) \int \frac{2d^3\mathbf{p}'}{(2\pi\hbar)^3} W(\mathbf{p}, \mathbf{p}') (1 - \cos\theta_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}) \equiv -f_1(\mathbf{p}) \frac{1}{\tau(\mathbf{p})} = -\frac{f - f_0}{\tau(\mathbf{p})}, \end{aligned} \quad (7.13a)$$

$\theta_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}$ — угол между \mathbf{p}' и \mathbf{p} , где введено обозначение

$$\frac{1}{\tau(\mathbf{p})} = \int \frac{2d^3\mathbf{p}'}{(2\pi\hbar)^3} W(\mathbf{p}, \mathbf{p}') (1 - \cos \theta_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}). \quad (7.13b)$$

$\tau(\mathbf{p})$ называется временем релаксации импульса. Форма интеграла столкновений (7.13) выведена нами для изотропного энергетического спектра и упругого рассеяния. Но ей пользуются часто и в общем случае, рассматривая ее как приближение. Такое приближение называют τ -приближением или приближением времени релаксации.

Проиллюстрируем физический смысл τ . Запишем кинетическое уравнение в пространственно-однородном электрическом поле ($F = eE$):

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{E} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} = -\frac{f - f_0}{\tau(\mathbf{p})}. \quad (7.14)$$

В линейном приближении по \mathbf{E} во втором слагаемом f можно заменить равновесной функцией f_0 , тогда, запишем опять f в виде $f = f_0 + f_1$, и учитывая $\frac{\partial f_0}{\partial t} = 0$, из (7.14) получим:

$$\frac{\partial f_1}{\partial t} + \frac{f_1}{\tau} = -e\mathbf{E} \frac{\partial f_0}{\partial \mathbf{p}}. \quad (7.15)$$

Решение (7.15) имеет вид:

$$f_1(\mathbf{p}, t) = \left(f_1(\mathbf{p}, 0) + e\mathbf{E}\mathbf{v}\tau \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) e^{-\frac{t}{\tau}} - e\mathbf{E}\mathbf{v}\tau \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}, \quad (7.16)$$

где мы использовали, что f_0 зависит от ε и где $\frac{\partial f_0}{\partial \mathbf{p}} = \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \mathbf{p}} = \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \mathbf{v}$.

Из (7.16) видно, что за время порядка τ устанавливается стационарная функция распределения (последнее слагаемое), а всякие отклонения от стационарного значения затухают (релаксируют) за время τ .

Вычисляя ток с помощью (7.16), мы получим

$$\mathbf{j} = -2 \int e\mathbf{v}f(\mathbf{p}) \frac{2d^3\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3} = 2e^2 \int v^2 \tau \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \frac{2d^3\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3} \mathbf{E} = \frac{e^2 n \tau}{m^*} \mathbf{E} = \sigma \mathbf{E}, \quad (7.17)$$

где $\sigma = \frac{e^2 n \tau}{m^*}$, как и в примитивной модели (см.(7.3)), входит время релаксации импульса τ . Таким образом, закон Ома получается благодаря наличию рассеяния. Время τ называют также временем свободного пробега. При $\tau \rightarrow \infty$ (редкие столкновения) проводимость большая, а при частых столкновениях ($\tau \rightarrow 0$) проводимость мала.

Отметим ряд упрощений и предположений, сделанных нами при выводе кинетического уравнения. Во-первых, вероятности рассеяния $W(\mathbf{p}, \mathbf{p}')$ могут зависеть от поля \mathbf{E} , но чаще всего эта зависимость может не учитываться, поскольку обычно \mathbf{E} мало по сравнению с атомными масштабами электрических полей. Во-вторых, может быть несколько видов носителей заряда, например, относящихся к разным зонам. В этом случае надо решать несколько кинетических уравнений для функций распределения электронов в каждой из этих зон. В случае рассеяния электрона из разных зон друг на друге эти уравнения окажутся связанными.

7.4 Вид интеграла столкновений при рассеянии на фононах.

Выражения (7.7) и (7.10) для скорости ухода и прихода электронов в состоянии с импульсом \mathbf{p} можно использовать и для случая рассеяния электронов на потенциале, созданном отклонением атомов решетки от положения равновесия, т.е. для рассеяния на фононах. Для этого надо вычислить вероятность перехода $W(\mathbf{p}, \mathbf{p}')$ с учетом зависимости потенциала, созданного колебаниями решетки от времени. Из общих соображений ясно, что величина такого потенциала при малых смещениях пропорциональна величине смещений атомов из положения равновесия. Как известно, вектор смещения в точке \mathbf{r} , $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$ обычно раскладывают по нормальным колебаниям (называемым фононами), имеющим собственную частоту $\omega(\mathbf{k})$

$$u = \sum_{\mathbf{k}, j} \left[u_{\mathbf{k}, j} e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega_j(\mathbf{k})t)} + u_{\mathbf{k}, j}^+ e^{-i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega_j(\mathbf{k})t)} \right], \quad (7.18)$$

а затем в соответствии с правилами квантовой механики начинают рассматривать \mathbf{u} как оператор. При этом очень удобным оказывается представление чисел заполнения (или иначе - вторичного квантования), в котором используются операторы $a_{\mathbf{k}, j} = \sqrt{\frac{2\rho\omega_j(\mathbf{k})}{\hbar}} u_{\mathbf{k}, j}$ (где ρ - плотность кристалла), и $a_{\mathbf{k}, j}^+$, называемые, соответственно операторами уничтожения и рождения фонона (т.е. колебания с волновым вектором \mathbf{k} и частотой $\omega_j(\mathbf{k})$). В курсе квантовой механики показано, что действие оператора $a_{\mathbf{k}, j}$ ($a_{\mathbf{k}, j}^+$) уменьшает (увеличивает) число частиц в состоянии (\mathbf{k}, j) :

$$a_{\mathbf{k}, j} |N_j(\mathbf{k})\rangle = \sqrt{N_j(\mathbf{k})} |N_j(\mathbf{k}) - 1\rangle, \quad a_{\mathbf{k}, j}^+ |N_j(\mathbf{k})\rangle = \sqrt{N_j(\mathbf{k}) + 1} |N_j(\mathbf{k}) + 1\rangle,$$

где $|N_j(\mathbf{k})\rangle$ - волновая функция состояния с $N_j(\mathbf{k})$ числом частиц типа j (в нашем случае - фононов ветви j) с импульсом \mathbf{k} .

Так как оператор смещения (7.17) линеен по полевым операторам a и a^+ , то и оператор потенциальной энергии, созданной смещениями решетки будет линеен по операторам a и a^+ . В самом общем виде с учетом эрмитовости оператор электрон-фононного взаимодействия запишется как

$$H_{e-ph} = \sum_{\mathbf{k}, j} \left[H'_{\mathbf{k}, j} a_{\mathbf{k}, j} e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega_j(\mathbf{k}, t))} + H'^*_{\mathbf{k}, j} a_{\mathbf{k}, j}^+ e^{-i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega_j(\mathbf{k}, t))} \right], \quad (7.19)$$

где коэффициенты $H_{\mathbf{k}, i}$ зависят от конкретного механизма взаимодействия электрона со смещениями решетки, они имеют разную зависимость от \mathbf{k} в случаях акустических, оптических фононов и вида полей, создаваемых колебаниями решетки (пьезоэлектрическое поле, потенциал деформации и т.д.). Так как энергия взаимодействия должна быть пропорциональна плотности электронов, оператор H_{e-ph} должен быть билинеен по электронным операторам.

По правилам квантовой механики вероятность перехода из начального состояния $|i\rangle$ в конечное $|f\rangle$ под действием потенциала зависящего от времени (7.19) выражается через матричные элементы гамильтониана возмущения:

$$W(i \rightarrow f) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\mathbf{k}, j} \left[\left| \langle i | H'_{\mathbf{k}, j} a_{\mathbf{k}, j} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} | f \rangle \right|^2 \delta(\varepsilon_{\mathbf{p}} - \varepsilon_{\mathbf{p}'} - \hbar\omega) + \left| \langle i | H'^*_{\mathbf{k}, j} a_{\mathbf{k}, j}^+ e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} | f \rangle \right|^2 \delta(\varepsilon_{\mathbf{p}} - \varepsilon_{\mathbf{p}'} + \hbar\omega) \right]. \quad (7.20)$$

Волновая функция невзаимодействующих электронов и фононов записывается в виде произведения электронной Ψ и фононной Φ_N^i функций

$$|i\rangle = \Psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) \Phi_N^i. \quad (7.21)$$

При вычислении матричных элементов в (7.20) мы учтем, что операторы a и a^+ имеют ненулевые матричные элементы только между состояниями с числом фононов N , отличающимися на единицу,

$$\langle \Phi_{N_j}^i | a_{\mathbf{k}, j} | \Phi_{N_j+1}^f \rangle = \sqrt{N_j(\mathbf{k}) + 1}; \quad \langle \Phi_{N_j}^i | a_{\mathbf{k}, j}^+ | \Phi_{N_j-1}^f \rangle = \sqrt{N_j(\mathbf{k})},$$

а вычисленные на блоховских функциях матричные элементы, $H_{\mathbf{k},j} \langle \Psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) | e^{\pm i\mathbf{k}\mathbf{r}} | \Psi_{\mathbf{p}'}(\mathbf{r}) \rangle \sim \delta_{\mathbf{p}-\mathbf{p}', \pm \mathbf{k} + \mathbf{G}}$, не равны нулю только при выполнении закона сохранения квазиимпульса с точностью до одного из векторов обратной решетки. Таким образом, вероятность перехода между состояниями \mathbf{p} и \mathbf{p}' состоит из двух частей, соответствующих первому и второму членам (7.19): $W(\mathbf{p}, \mathbf{p}') = W^- + W^+$, и описывающих поглощение и испускание фонона:

$$\begin{aligned} W^-(\mathbf{p}, \mathbf{p}') &= \frac{2\pi}{\hbar} \sum_j |H_{\mathbf{p}-\mathbf{p}',j}|^2 N_j(\mathbf{p}-\mathbf{p}') \delta(\varepsilon_{\mathbf{p}} - \varepsilon_{\mathbf{p}'} + \hbar\omega(\mathbf{p}-\mathbf{p}')) \\ W^+(\mathbf{p}, \mathbf{p}') &= \frac{2\pi}{\hbar} \sum_j |H_{\mathbf{p}-\mathbf{p}',j}|^2 (N_j(\mathbf{p}-\mathbf{p}') + 1) \delta(\varepsilon_{\mathbf{p}} - \varepsilon_{\mathbf{p}'} - \hbar\omega(\mathbf{p}+\mathbf{p}')). \end{aligned} \quad (7.22)$$

В результате получим, что при рассеянии на фононах сохраняется как энергия, так и квазиимпульс.

Подставляя (7.11) в (7.7) и (7.10) мы можем получить интеграл столкновений электронов с фононами:

$$\begin{aligned} I_{st}\{f\} &= \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{p' \rightarrow p} - \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{p \rightarrow p'} = \frac{2\pi}{\hbar} \int \frac{2d^3\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3} \sum_j |H_{\mathbf{p}-\mathbf{p}',j}|^2 \\ &\{ N_j(\mathbf{p}'-\mathbf{p})f(\mathbf{p}') [1-f(\mathbf{p})] \delta(\varepsilon_{p'} - \varepsilon_p + \hbar\omega(\mathbf{p}'-\mathbf{p})) + \\ &+ [1+N_j(\mathbf{p}'-\mathbf{p})]f(\mathbf{p}') [1-f(\mathbf{p})] \delta(\varepsilon_{p'} - \varepsilon_p - \hbar\omega(\mathbf{p}'-\mathbf{p})) - \\ &- N_j(\mathbf{p}-\mathbf{p}')f(\mathbf{p}) [1-f(\mathbf{p}')] \delta(\varepsilon_p - \varepsilon_{p'} + \hbar\omega(\mathbf{p}-\mathbf{p}')) - \\ &- [1+N_j(\mathbf{p}-\mathbf{p}')]f(\mathbf{p}) [1-f(\mathbf{p}')] \delta(\varepsilon_p - \varepsilon_{p'} - \hbar\omega(\mathbf{p}+\mathbf{p}')) \}. \end{aligned} \quad (7.23)$$

Все слагаемые в $\{ \}$ имеют простой физический смысл. Так, первое слагаемое описывает изменение функции распределения электронов с импульсом \mathbf{p} за счет перехода из состояния \mathbf{p}' с поглощением фонона с импульсом $\mathbf{p}'-\mathbf{p}$, второе — переход электрона $\mathbf{p}' \rightarrow \mathbf{p}$ с испусканием фонона с импульсом $\mathbf{p}'-\mathbf{p}$, третье — переход электронов $\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p}'$ с поглощением фонона с импульсом $\mathbf{p}-\mathbf{p}'$, четвертое — $\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p}'$ с испусканием фонона.

Как и должно быть, вероятности поглощения фонона пропорциональны функции распределения фононов N , а вероятность испускания пропорциональны $1+N$, то есть имеет место вынужденное рождение фононов, как и положено для бозонов. Вынужденное испускание хорошо известно из теории лазеров, принцип действия которых основан на вынужденном рождении фотонов.

Отметим, что подстановка в (7.23) в качестве N и f равновесных функций распределений Бозе и Ферми, соответственно, обращает интеграл столкновений в ноль (это можно проверить непосредственным вычислением). При отсутствии внешнего поля обращается в ноль и полевая (левая) часть кинетического уравнения. Таким образом, в равновесии решением кинетического уравнения является функция распределения Ферми.

7.5 Интеграл межэлектронных столкновений.

Рассуждая аналогично случаям рассеяния электронов на примесях и фононах, можно написать и интеграл столкновений электронов между собой:

$$\begin{aligned} I_{e-e}\{f\} &= \sum_{\mathbf{p}'_1, \mathbf{p}'_2, \mathbf{p}_2} \{ W(\mathbf{p}'_1, \mathbf{p}'_2; \mathbf{p}, \mathbf{p}_2) f(\mathbf{p}'_1) f(\mathbf{p}_2) [1-f(\mathbf{p})] [1-f(\mathbf{p}_2)] - \\ &- W(\mathbf{p}, \mathbf{p}_2; \mathbf{p}'_1, \mathbf{p}'_2) f(\mathbf{p}) f(\mathbf{p}_2) [1-f(\mathbf{p}'_1)] [1-f(\mathbf{p}'_2)] \}, \end{aligned} \quad (7.24)$$

где первый член описывает приход электронов за счет столкновений электронов \mathbf{p}'_1 и \mathbf{p}'_2 , которые после рассеяния друг на друге оказываются в состояниях с импульсом \mathbf{p} и \mathbf{p}_2 , а второй - уход электронов за счет процесса $\mathbf{p} + \mathbf{p}_2 \rightarrow \mathbf{p}'_1 + \mathbf{p}'_2$. Анализ вероятностей переходов W показывает, что в столкновениях сохраняется импульсы и энергии электронов, а подстановка в качестве f функции распределения Ферми обращает (7.24) в ноль.

7.6 Время рассеяния импульса на фононах.

Вернемся к электрон-фононному рассеянию и рассмотрим его подробнее. Механизмов взаимодействия с колебаниями решетки много. Рассмотрим некоторые из них. Колебания решетки сопровождаются деформацией решетки, а как мы знаем, изменение расстояния между атомами изменяет зонный энергетический спектр. Изменение спектра может быть записано как $H_{e-ph} = \varepsilon_{ik} u_{ik}$, где u_{ik} - тензор деформации, а ε_{ik} - тензор деформационного потенциала. В простейшем случае изотропной зоны и акустических фононов эта энергия имеет вид $H_{e-ph} = \varepsilon \operatorname{div} \mathbf{u}$, где ε - константа деформационного потенциала, \mathbf{u} - смещение решетки в волне колебаний ($\operatorname{div} \mathbf{u}$ - описывает сжатие кристалла). Сделав преобразование Фурье, получим, что

$$H_{e-ph} = \sum_{\mathbf{k}, j} \varepsilon \left[i \mathbf{k} \mathbf{u}_{\mathbf{k}, j} e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega_j(\mathbf{k}t)} - i \mathbf{k} \mathbf{u}_{\mathbf{k}, j}^+ e^{-i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega_j(\mathbf{k}t))} \right]. \quad (7.25)$$

Сравнивая (7.25) с (7.17) и (7.19) видим, что, действительно, гамильтониан взаимодействия пропорционален операторам смещения, а значит и полевым операторам, причем коэффициент пропорциональности H' (7.19) имеет вид:

$$H'_{Def} = ikE \sqrt{\frac{\hbar}{2\rho\omega_j(N)}}. \quad (7.26)$$

Потенциал деформации присутствует во всех кристаллах, но в некоторых случаях имеются и другие, более сильные взаимодействия. Например, в ряде кристаллов механическая деформация сопровождается их электрической поляризацией и возникновением электрического поля. Такие кристаллы называются пьезоэлектриками (примеры: CdS, CdSe - $A^{II}B^{VI}$, GaAs, InSb - $A^{III}B^V$). Удельная поляризация, возникающая при деформации, равна $P_i = \beta_{ijk} u_{jk}$, где β_{ijk} - тензор пьезоэлектрических модулей. Вектор индукции равен $D_i = \varepsilon E_i + 4\pi \beta_{ijk} u_{jk}$. Из уравнения $\operatorname{div} \mathbf{D} = 0$, $\mathbf{E} = -\nabla \varphi$ следует уравнение для потенциала

$$\varepsilon \Delta \varphi = 4\pi \nabla_i \beta_{ijk} u_{jk},$$

из которого легко находится фурье-компонента потенциала $\varphi(\mathbf{k})()$ и гамильтониана взаимодействия:

$$H_{piezo} = e\varphi(\mathbf{k}) = \frac{4\pi e i k_i \beta_{ijk} u_{jk}(\mathbf{k})}{\varepsilon k^2}. \quad (7.27)$$

Видно, что опять оператор электрон - фононного взаимодействия линеен по смещению, а учитывая, что $u_{jk}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_j}{\partial x_k} - \frac{\partial u_k}{\partial x_j} \right)$; $u_{jk}(\mathbf{k}) = \frac{1}{2} (k_k u_j - k_j u_k)$, ясно, что H_{piezo} не зависит от модуля $|\mathbf{k}|$, хотя и зависит от углов в импульсном пространстве.

В ионных кристаллах атомы обладают ненулевыми зарядами, поэтому колебания решетки сопровождаются колебаниями дипольного момента, т.е. колебаниями вектора поляризации среды $\mathbf{P}(\mathbf{r})$. Такие колебания называются поляризационными колебаниями. Т.к. они создают электрический потенциал, они приведут к дополнительному взаимодействию электронов с фононами. Этот вид взаимодействия возникает с продольными оптическими фононами, т.к. именно они сдвигают ионы в элементарной ячейке навстречу друг другу. Вычисление гамильтониана взаимодействия основано на решении уравнения Пуассона

$$\nabla^2 \varphi = -4\pi \rho, \quad \rho = -\operatorname{div} \mathbf{P},$$

где ρ — поляризационный заряд, а $P = \mathbf{d}/r_0$ — вектор поляризации, V_0 — объем элементарной ячейки, $\mathbf{d} = Ze [\mathbf{u}(\mathbf{r}, 1) - \mathbf{u}(\mathbf{r}, 2)]$, Ze — заряд атомов, $\mathbf{u}(\mathbf{r}, 1)$ и $\mathbf{u}(\mathbf{r}, 2)$ — смещение атомов номер 1 и номер 2.

Расчет показывает, что для полярных оптических фононов $H'_{pol} \sim 1/k$.

Далее для вычисления электрон-фононных столкновений надо вычислять матричные элементы и подставлять в (7.23). Оказывается, что при взаимодействии с акустическими фононами рассеяние электронов является почти упругим. Покажем это. Согласно (7.23), при рассеянии сохраняются энергия и импульс. Допустим, что в результате рассеяния электрон сильно изменил направление движения, например повернул в противоположную сторону. Тогда по порядку величины $|\Delta \mathbf{p}| = |\mathbf{p} - \mathbf{p}'| \equiv \mathbf{k} \sim \mathbf{p}$. Изменение энергии электронов равно как раз энергии фонона

$$\Delta \varepsilon = \hbar \omega_k = sk \sim sp.$$

Относительное изменение энергии электрона

$$\frac{\Delta \varepsilon}{\varepsilon} \sim \frac{sp}{vp} = \frac{s}{v},$$

где s — скорость звука, v — характерная энергия электронов. В невырожденном электронном газе $v \sim \sqrt{\frac{kT}{m^*}}$ — тепловая скорость, она больше скорости звука $s \sim 10^5$ см/с при $T > 1$ К. В вырожденном газе $v = \frac{p_F}{m} \sim 10^7 \div 10^8$ см/с. Таким образом, из-за того, что скорость электрона больше скорости звука, рассеяние на акустических фононах является почти упругим, $\Delta \varepsilon/\varepsilon \ll 1$, т.е. при столкновениях импульс меняется значительно, а энергия незначительно. А вследствие квазиупругости можно корректно определить (с точностью до s/v) время релаксации электронов при рассеянии на акустических фононах, как это было сделано для упругого рассеяния на примесях:

$$\frac{1}{\tau(\mathbf{p})} = \int \frac{2d^3 \mathbf{p}'}{(2\pi\hbar)^3} W(\mathbf{p}, \mathbf{p}') (1 - \cos \theta_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}).$$

Мы не будем производить подстановку соответствующих гамильтонианов в матричные элементы и вычислять интегралы. Подробный расчет приведен в учебниках, мы приведем лишь результаты для зависимостей τ от температуры и энергии электронов:

1. Для рассеяния электронов на акустических фононах через:

а) потенциал деформации — $\tau \sim T^{-1} \varepsilon^{-1/2}$ (полупроводники), $\tau \sim T^{-1} \varepsilon^{3/2}$ (металлы)

б) пьезопотенциал — $\tau \sim T^{-1} \varepsilon^{1/2}$.

Разная степень в зависимости от энергии связана с разной зависимостью от k при разных взаимодействиях.

2. Расчет времени релаксации импульса на примесях дает

а) на заряженных примесях: $\tau \sim \varepsilon^{1/2}$, а при рассеянии, б) на нейтральных примесях τ от ε не зависит.

3. Для рассеяния электронов на оптических фононах время релаксации импульса, очевидно, можно ввести при $kT \gg \hbar \omega_{opt}$, когда характерные энергии электронов велики по сравнению с фононными. В результате получится

а) $\tau \sim T^{-1} \varepsilon^{-1/2}$ для неполярных оптических фононов (потенциал деформации),

б) $\tau \sim T^{-1} \varepsilon^{1/2}$ для полярных оптических фононов

При $kT \lesssim \hbar \omega_{opt}$ рассеяние не является упругим и, строго говоря, рассмотренная схема введения времени релаксации не годится. Но в этом случае большинство электронов не может испустить оптический фонон, так как энергия электрона меньше энергии оптических фононов. Мала также вероятность поглощения оптических фононов, так как при $kT \ll \hbar \omega_{opt}$ мало таких фононов. Рассеяние при низких температурах на оптических фононах может оказаться существенным для малого числа наиболее "горячих" электронов. Такое рассеяние приводит к интересным эффектам в сильных электрических полях, когда наблюдается разогрев электронного газа.

При наличии нескольких независимых друг от друга механизмов рассеяния полная вероятность столкновений W равна сумме вероятностей столкновений за счет различных механизмов $W = \sum_i W_i$. В приближении времени релаксации отсюда сразу следует

$$\frac{1}{\tau} = \sum_i \frac{1}{\tau_i}, \quad (7.28)$$

где τ_i — времена релаксации за счет различных механизмов рассеяния. Формула (7.28) называется правилом Матиссена. Отметим, что при рассеянии на фононах мы предполагали, что функция распределения фононов равновесная. Это справедливо, если существуют какие-то эффективные механизмы передачи импульса, энергии от фононов в термостат. В противном случае функция распределения фононов сама становится неравновесной и для нее надо решать свое кинетическое уравнение для фононов. Подобная ситуация наблюдается, например, в случае увлечения фононов электронами.

Глава 8

Кинетические явления. Решение уравнения Больцмана. Проводимость. Термоэлектрические эффекты.

8.1 Решение кинетического уравнения в τ -приближении. Отклик на однородное поле \mathbf{E}

Ограничимся рассмотрением случая изотропного закона дисперсии электронов. Все качественные результаты, полученные в этом случае, сохраняются и в более общих случаях.

Для упругого рассеяния интеграл столкновений может быть записан в τ -приближении :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} - e \left(\mathbf{E} + \frac{1}{c} [\mathbf{v}, \mathbf{H}] \right) \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} = -\frac{f - f_0}{\tau} \quad (8.1)$$

(здесь e — абсолютная величина заряда электрона.)

В общем случае зависимость f от направления импульса может быть произвольной. Функцию f можно разложить по плоской системе функций, зависящих от угла в импульсном пространстве. Наиболее удобно разлагать по полиномам Лежандра.

$$f(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t) = \sum_l f^{(l)}(|\mathbf{p}|, \mathbf{r}, t) P_l(\cos \theta). \quad (8.2)$$

Оказывается, что в линейном приближении по внешним полям можно ограничиться в разложении (8.2) двумя первыми членами. Имея в виду отклик на слабое поле, мы так и поступим. Вычислив линейный отклик системы на внешнее поле, мы обсудим, при каких условиях можно отбрасывать квадратичные по полю \mathbf{E} слагаемые, описывающие, в частности, эффект разогрева электронного газа. Таким образом

$$f = f^{(0)} + f^{(1)} \cos \theta. \quad (8.3)$$

Рассмотрим сначала отклик на однородное внешнее поле \mathbf{E} , зависящее от времени. Разложим поле \mathbf{E} и функцию f в ряд Фурье по времени (В силу линейности задачи отклик на произвольное $\mathbf{E}(t)$ является суммой по частотам откликов на поле $Re \{ \mathbf{E}_\omega \exp(-i\omega t) \}$). В линейном приближении по \mathbf{E} из (8.1) получим

$$\frac{\partial f_1}{\partial t} - e \mathbf{E} \frac{\partial f_0}{\partial \mathbf{p}} = -\frac{f_1}{\tau}, \quad (8.4)$$

где $f = f_0 + f_1$, f_0 — равновесная функция распределения. f_1 — добавка. Из структуры уравнения (8.4) видно, что добавка f_1 должна быть пропорциональна углу между \mathbf{p} и \mathbf{E} . Поэтому решение (8.4) будет иметь вид (8.3), где $f_0 = f^{(0)}$, $f_1 = f^{(1)} \cos \theta$. Обычно принято f_1 записывать в виде

$$f_1 = -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \chi(\varepsilon) \mathbf{p} = -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} |\chi(\varepsilon)| |\mathbf{p}| \cos \theta, \quad (8.5)$$

где $\chi(\varepsilon(|\mathbf{p}|))$ — пока ещё неизвестный вектор, вдоль которого выбирается некоторая ось (ось z для сферической системы координат) в импульсном пространстве.

Вообще говоря, направление χ определяется направлением внешней силы, т.е. комбинацией внешних полей \mathbf{E} , \mathbf{H} и т.д. В случае, когда есть только электрическое поле $\chi \parallel \mathbf{E}$.

Итак, разложив (8.4) по Фурье $\mathbf{E}(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \mathbf{E}_\omega e^{-i\omega t}$, получим:

$$-i\omega f_1 - e\mathbf{E}_\omega \frac{\partial f_0}{\partial \mathbf{p}} = -\frac{f_1}{\tau_p}, \quad (8.6)$$

или

$$f_1 = \frac{e\mathbf{E}_\omega}{1 - i\omega\tau_p} \frac{\partial f_0}{\partial \mathbf{p}} = \frac{e\mathbf{E}_\omega \mathbf{v} \tau_p}{1 - i\omega\tau_p} \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}, \quad (8.7)$$

где $\mathbf{v} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial \mathbf{p}}$. Видно, что результат (8.7) действительно имеет вид (8.5) с $\chi = \frac{e\mathbf{E}_\omega}{\omega(1 - i\omega\tau_p)}$. С помощью (8.7) легко вычислить плотность тока \mathbf{j}

$$\mathbf{j} = -e \int \frac{2d^3\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3} \mathbf{v} f = -e \int \frac{2d^3\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3} \mathbf{v} f_1(\mathbf{p}) = \frac{ne^2}{m^*} \left\langle \frac{\tau_p}{1 - i\omega\tau_p} \right\rangle \mathbf{E}_\omega, \quad (8.8)$$

где

$$\langle g(\varepsilon) \rangle = -\frac{(2m^*)^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3 n} \int_0^\infty d\varepsilon \varepsilon^{3/2} \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} g(\varepsilon), \quad (8.9)$$

n — концентрация электронов, $\langle g(\varepsilon) \rangle$ — кинетическое усреднение по энергии. При этом мы воспользовались тем, что $\varepsilon = \frac{p^2}{2m}$, а при усреднении по углам в импульсном пространстве

$$\int d\varphi \sin \theta d\theta \mathbf{v}(\mathbf{v}, \mathbf{E}) = \int d\varphi \sin \theta d\theta v^2 \cos^2 \theta \mathbf{E} = \int d\varphi \int \sin \theta \cos^2 \theta d\theta v^2 \mathbf{E} = 2\pi \frac{1}{3} v^2 \mathbf{E}.$$

Таким образом, из (8.8) получаем $\mathbf{j}(\omega) = \sigma(\omega) \mathbf{E}(\omega)$, где проводимость σ может быть вычислена, если известен механизм рассеяния импульса и, следовательно зависимость $\tau_p(\varepsilon)$. Если считать, что τ_p не зависит от $|\mathbf{p}|$ (только от ε), то $\sigma(\omega) = \frac{ne^2}{m^*} \frac{\tau_p}{1 - i\omega\tau_p}$. Видно, что частотная дисперсия играет роль при $\omega \gtrsim 1/\tau_p$.

При $\omega \ll 1/\tau_p$ (мы в дальнейшем ограничимся этим случаем) $\sigma = \frac{ne^2}{m^*} \langle \tau_p \rangle$ определяется усредненным по энергиям временем релаксации. В вырожденном электронном газе, где $\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} = \delta(\varepsilon - \varepsilon_F)$ $\langle \tau_p(\varepsilon) \rangle = \tau_p(\varepsilon_F)$. В невырожденном газе усреднение (8.9) надо выполнить честно, причем результат зависит от вида зависимости τ_p .

Формулу $\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}$ часто записывают в виде

$$\mathbf{j} = ne\mathbf{v}_{dr}, \quad \mathbf{v}_{dr} = \mu_n \mathbf{E}, \quad \mathbf{j} = ne\mu_n \mathbf{E}, \quad \sigma = ne\mu_n, \quad (8.10)$$

где введена *подвижность* μ_n как коэффициент между \mathbf{E} и (средней) дрейфовой скоростью \mathbf{v}_{dr} (не путать со скоростью $\mathbf{v} = \mathbf{p}/m$ отдельного электрона и тепловой скоростью $v_{th} \sim \sqrt{T/m}$!!!). Согласно (8.10), $\mu_n = e\langle\tau_p\rangle/m^*$ и зависимость подвижности μ от температуры определяется температурной зависимостью $\langle\tau_p(\varepsilon)\rangle$. Часто зависимость $\tau(\varepsilon) = \tau_0\varepsilon^r$, где τ_0 может зависеть от температуры. Например, для рассеяния электронов на акустических фононах $r = -1/2$, $\tau_0 \sim 1/T$, что после подстановки в (8.9) даёт $\mu(T) \sim T^{-3/2}$, (такой закон удовлетворительно описывает $\mu(T)$, например, в n -Ge.

В полупроводниках, вообще говоря, надо учитывать вклад электронов и дырок

$$\mathbf{j} = e(n\mu_n + p\mu_p)\mathbf{E}, \quad \sigma = e(n\mu_n + p\mu_p),$$

где n, μ_n и p, μ_p — концентрации и подвижности электронов и дырок, соответственно.

8.2 Стационарное решение кинетического уравнения при наличии электрического и магнитного полей и градиента температуры.

Запишем опять $f(\mathbf{p}) = f_0(\varepsilon) + f_1(\mathbf{p})$, $f_1 = -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \chi(\varepsilon)\mathbf{p}$ и, подставив $f(\mathbf{p})$ в (8.1) при $\frac{\partial f}{\partial t} = 0$, будем искать $\chi(\varepsilon)$. Если величина поля или температура зависят от координат, то $\frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} \neq 0$. Мы рассмотрим случай слабой пространственной зависимости, когда внешние поля слабо меняются на длине свободного пробега $\ell = v_T\tau$ ($v_F\tau$ — для вырожденного случая). В этом случае можно пренебречь $\mathbf{v} \frac{\partial f_1}{\partial \mathbf{r}}$ по сравнению с $\frac{f_1}{\tau}$.

При подстановке f_0 в $\frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}}$ получим:

$$\frac{\partial f_0}{\partial \mathbf{r}} = \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\partial f_0}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial \mathbf{r}} = \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \left\{ \frac{\mu - \varepsilon}{T} \nabla T - \nabla \mu \right\}, \quad (8.11)$$

где опять введено обозначение μ для химического потенциала.

В полевое слагаемое с \mathbf{E} в линейном приближении достаточно подставить f_0 в $\frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}}$, а вот в слагаемом с \mathbf{H} этого недостаточно, так как результат подстановки f_0 обращается в 0:

$$[\mathbf{v}, \mathbf{H}] \frac{\partial f_0}{\partial \mathbf{p}} = \left([\mathbf{v}, \mathbf{H}] \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \mathbf{p}} \right) = \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} ([\mathbf{v}, \mathbf{H}], \mathbf{v}) \equiv 0.$$

Поэтому для учета влияния магнитного поля в $\frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}}$ надо сохранить и

$$\frac{\partial f_1}{\partial \mathbf{p}} = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} \left\{ \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \chi(\varepsilon)\mathbf{p} \right\} = \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \chi(\varepsilon) - \mathbf{p} \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} \left\{ \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \chi(\varepsilon) \right\} \right),$$

причём при подстановке в слагаемое с силой Лоренца второе слагаемое выпадает, поскольку $([\mathbf{v}, \mathbf{H}], \mathbf{v}) \equiv 0$.

В интеграле столкновений, естественно, останется только f_1 . В результате для $\chi_n(\varepsilon)$ (для определённости рассмотрим электроны)

$$\frac{1}{m_n} \left\{ \frac{\mu - \varepsilon}{T} \nabla T + \nabla(e\varphi - \mu) + \frac{e}{c} [\mathbf{H}, \chi_n] \right\} = \frac{\chi_n}{\tau_n}. \quad (8.12)$$

Это линейное уравнение имеет решение

$$\chi_n = -\frac{\tau_n}{m_n} \left[\frac{1}{1 + \left(\frac{e\tau_n H}{m_n c} \right)^2} \right] \left\{ \mathbf{P}_n + \frac{e\tau_n}{cm_n} [\mathbf{H}, \mathbf{P}_n] + \mathbf{H} \left(\frac{e\tau_n}{cm_n} \right)^2 (\mathbf{H} \mathbf{P}_n) \right\}, \quad (8.13)$$

где введена "обобщенная сила, действующая на электрон"

$$\mathbf{P}_n = \nabla(\mu - e\varphi) + \frac{\varepsilon - \mu}{T} \nabla T. \quad (8.14)$$

Как и раньше, решение кинетического уравнения для дырок можно написать, не решая, а заменив индексы "n" на "p", поменяв знак заряда и заменив химпотенциал μ в (8.14) на $-\varepsilon_G - \mu$ (так как энергия дырок отсчитывается вниз, а начало отсчета энергии сдвинуто на ε_G от вершины валентной зоны).

8.3 Ток в неоднородном проводнике и градиент электрохимического потенциала.

Отметим очень важное обстоятельство. При $\nabla T = 0$ и $\mathbf{H} = 0$ из кинетического уравнения мы опять получим закон Ома, но в качестве внешнего поля будет стоять не электрическое поле $\mathbf{E} = -\nabla\varphi$, как в однородном случае (8.8), а градиент электрохимического потенциала:

$$\mathbf{j} = \sigma \nabla \left(\frac{\mu}{e} - \varphi \right). \quad (8.15)$$

Отсюда, во-первых, следует известный из статистической физики критерий равновесия: электрохимический потенциал в равновесных условиях постоянен. Во-вторых, из (8.15) следует, что наличие электрического поля в проводнике не обязательно приводит к электрическому току. С такой ситуацией $\mathbf{E} \neq 0, \mathbf{j} = 0$ мы уже сталкивались, когда изучали экранирование. Физический смысл (8.15) становится понятнее, если воспользоваться выражением для плотности числа частиц (5.4) через химпотенциал μ . Мы для простоты рассмотрим невырожденный случай, когда $n = N_c \exp \frac{\mu}{kT}$, $p = N_v \exp \frac{-\varepsilon_G - \mu}{kT}$. Тогда $\nabla n = \frac{n}{kT} \nabla \mu$. Подставляя $\nabla \mu$ в (8.15), получим:

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E} + e (D_n \nabla n - D_p \nabla p), \quad (8.16)$$

где мы воспользовались определением $\sigma = ne\mu_n + pe\mu_p$, и ввели $D_n = \frac{\mu_n kT}{e}$, $D_p = \frac{\mu_p kT}{e}$ — коэффициенты диффузии электронов и дырок. Формула (8.16) справедлива и для вырожденного случая, отличие лишь в том, что коэффициент диффузии по другому связан с подвижностью (не выполняется соотношение Эйнштейна, справедливое для невырожденного газа).

8.4 Термоэлектрические эффекты.

Вычислим ток при наличии градиента температуры (и $\mathbf{H} = 0$). Для этого подставим (8.13) в (8.5) и в выражение для тока. Получим для тока электронов

$$\begin{aligned} \mathbf{j}_n &= \frac{en}{m_n^*} \langle \tau_n \mathbf{P}_n \rangle = \frac{en}{m_n^*} \left[\nabla(\mu - e\varphi) \langle \tau_n \rangle - \frac{\mu}{T} \langle \tau_n \rangle \nabla T + \frac{\varepsilon \tau_n}{T} \nabla T \right] = \\ &= n\mu_n \left[-e \nabla \left(\varphi - \frac{\mu}{e} \right) + \left(\frac{\langle \varepsilon \tau_n \rangle}{\langle \tau_n \rangle} - \mu \right) \frac{\nabla T}{T} \right] = \sigma \tilde{\mathbf{E}} + \eta_n \nabla T, \end{aligned} \quad (8.17)$$

где время рассеяния импульса для электронов обозначено как τ_n и введен градиент электрохимического потенциала $\tilde{\mathbf{E}} = \mathbf{E} + \nabla \frac{\mu}{e}$. (Не путать подвижность μ_n с химическим потенциалом, который как правило, обозначается той же буквой μ !).

Допустим, что вклад в ток дают только электроны. Из (8.17) следует, что ∇T вызывает плотность тока, которая называется термотоком. В разомкнутом образце полный ток отсутствует, значит омический ток $\sigma \tilde{\mathbf{E}}$ должен компенсировать термоток, т.е. возникает градиент электрохимического потенциала и напряжение

$$U_{12} = \int_2^1 \tilde{\mathbf{E}} dx = \alpha_n (T_2 - T_1), \quad (8.18)$$

где $\alpha_n = \eta_n / \sigma_n$ называется коэффициентом Зеебека или дифференциальной термо-э.д.с. (Здесь T_2 и T_1 температуры точек 1 и 2 образца). Отметим, что возникает именно э.д.с. (разность электрохимических потенциалов, которая вызывает ток и может совершать работу), а не просто электрическое поле. Такая э.д.с. называется термо-э.д.с. (иначе — эффект Зеебека).

В случае, если есть несколько носителей заряда в проводнике

$$\alpha = \frac{\sum \eta_i}{\sum \sigma_i} \equiv \frac{\sum \alpha_i \sigma_i}{\sum \sigma_i}. \quad (8.19)$$

Формула (8.19) получается тривиальным образом суммированием вкладов выражений (8.17) для различных типов носителей заряда. Обратим внимание на одно важное обстоятельство. Так как формула тока (8.17) для дырок получается заменой знака перед e и μ на $-\mu - \varepsilon_G$ (химический потенциал отсчитывается от экстремума зоны), то коэффициенты η_n и η_p (и, следовательно, α_n и α_p) имеют противоположные знаки, в то время как проводимости σ_n и σ_p — одинаковые. Значит, знак термо-э.д.с. определяется знаком доминирующих носителей заряда, при этом возможна взаимная компенсация различных вкладов.

Оценим величину α . Из (8.18) и (8.19) имеем:

$$\alpha = \left(\frac{k}{e} \right) \left(\frac{1}{kT} \right) \left[\frac{\langle \tau \varepsilon \rangle}{\langle \tau \rangle} - \mu \right]. \quad (8.20)$$

В вырожденном случае (металл, вырожденный полупроводник) усреднение по энергиям $\langle \rangle$ (см.(8.9)) сводится к интегрированию $\tau(\varepsilon)$ δ -образной функций, так $f_0(\varepsilon)$ представляет собой ступеньку, размытую на величину $\sim kT$. В главном приближении по kT/μ $\langle \tau \varepsilon \rangle = \langle \tau \rangle \mu$ и $\alpha = 0$. Для получения ненулевого вклада надо учесть зависимость $\tau(\varepsilon)$. При $\tau(\varepsilon) = \tau_0 \varepsilon^r$ вычисление интегралов $\langle \tau \varepsilon \rangle / \langle \tau \rangle$ (см. (8.9)) дает

$$\alpha = \left(\frac{k}{e} \right) \frac{\pi^3}{3} \left(r + \frac{3}{2} \right) \left(\frac{kT}{\mu} \right). \quad (8.21)$$

Для невырожденного полупроводника вычисление $\langle \rangle$ сводится к интегрированию с экспонентой и даёт

$$\alpha = \frac{k}{e} \left(r + \frac{5}{2} - \frac{\mu}{kT} \right). \quad (8.22)$$

Согласно (8.22), характерный масштаб α в полупроводниках значительно больше (на несколько порядков), чем в металлах, так как (8.21) содержит малый фактор kT/μ (в металлах). Типичные величины дифференциальной термо-э.д.с. α в металлах — мкВ/К (микровольты на градус), а в полупроводниках — мВ/К (милливольты на градус).

Отметим также, что из (8.18) следует, что в замкнутом однородном полупроводнике суммарная термо-э.д.с. равна нулю. Зато в неоднородном случае, когда цепь состоит из 2-х материалов A и B (см. рис.) (термопара), наводится ненулевая термо-э.д.с.

$$V = \alpha_A(T_1 - T_2) - \alpha_B(T_1 - T_2) = (\alpha_A - \alpha_B)(T_1 - T_2).$$

Рассмотрим теперь другие тепловые эффекты. С помощью найденной нами функции распределения можно вычислить поток энергии электронов

$$\mathbf{W}_n = \int \frac{2d^3\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3} (\varepsilon - e\varphi) \mathbf{v} f_1^{(n)}(\mathbf{p}). \quad (8.23)$$

Полный поток энергии вычисляется суммированием по всем видам квазичастиц. Подставив в (8.23) функцию распределения и проинтегрировав, как это было сделано для плотности тока, мы получим в потоке тепла (как в токе) слагаемые, пропорциональные полю $\tilde{\mathbf{E}}$ и ∇T . Исключив слагаемое с $\tilde{\mathbf{E}}$ помощью выражения для тока, после длинных, но тривиальных вычислений получим для плотности потока энергии:

$$\mathbf{W} = \left(\varphi - \frac{\mu}{e}\right) \mathbf{j} - \Pi \mathbf{j} - \kappa \nabla T, \quad (8.24)$$

где Π называется *коэффициентом Пельтье*, и κ — *коэффициентом электронной теплопроводности*. При этом для Π будет выполняться равенство $\Pi = \alpha T$, называемое *соотношением Томсона*, а для κ получится выражение

$$\kappa = \sigma \frac{1}{e^2 T} \frac{\langle \varepsilon^2 \tau \rangle \langle \tau \rangle - \langle \varepsilon \tau \rangle^2}{\langle \tau \rangle^2}. \quad (8.25)$$

В вырожденном случае из (8.25) получится

$$\kappa = \sigma \frac{\pi^2 k T}{3e^2} \quad (8.26)$$

Согласно соотношению (8.26), называемому *законом Видемана-Франца*, отношение $\frac{\kappa}{\sigma T}$ должно быть одинаковым для всех металлов независимо от механизма рассеяния. ($L = \frac{\kappa}{\sigma T}$ называется *числом Лоренца*). Отклонения от закона Видемана - Франца могут возникнуть, если имеются отклонения от приближения времени релаксации, а также в случаях, когда электронный вклад в теплопроводность не является доминирующим. Например в полуметаллах и полупроводниках поток тепла, переносимого фононами, может быть сравним или быть больше электронного вклада. Для невырожденного полупроводника из (8.25) при $\tau_n \sim \varepsilon^{r_n}$, $\tau_p \sim \varepsilon^{r_p}$ (τ_n и τ_p времена рассеяния импульса электронов и дырок)

$$\kappa = \frac{k^2 T}{e^2} \left\{ \left[\left(\frac{5}{2} + r_n \right) \sigma_n + \left(\frac{5}{2} + r_p \right) \sigma_p \right] + \left[(5 + r_n + r_p) + \frac{\varepsilon_G}{kT} \right]^2 \right\} \frac{\sigma_n \sigma_p}{\sigma_n + \sigma_p}. \quad (8.27)$$

Если доминирует один тип носителей, то из (8.27) опять получим закон Видемана-Франца, но с другим числом Лоренца, зависящим теперь от механизма рассеяния.

Рассмотрим теперь *эффекты Пельтье и Томсона*. Учтем, что в стационарном случае из уравнений непрерывности для тока и для энергии следует $\text{div} \mathbf{j} = 0$ и $\text{div} \mathbf{W} = 0$ (так как $\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$ и $\frac{\partial \rho_\varepsilon}{\partial t} = 0$). Возьмём div от потока тепла (8.24). Получим:

$$\text{div}(-\kappa \nabla T) = \mathbf{j} \left[\nabla \Pi + \nabla \left(\frac{\mu}{e} - \varphi \right) \right], \quad (8.28)$$

где $\nabla\Pi = \frac{d\Pi}{dT}\nabla T$. Подставим $\nabla\left(\frac{\mu}{e} - \varphi\right)$ в (8.28) из выражения для тока, получим:

$$\operatorname{div}(-\kappa\nabla T) = \frac{j^2}{\sigma} + \mathbf{j} \left(\nabla\Pi - \frac{\Pi}{T}\nabla T \right) = \frac{j^2}{\sigma} + \tau_T(\mathbf{j}, \nabla T), \quad (8.29)$$

где $\tau_T = \frac{d\Pi}{dT} - \frac{\Pi}{T} = T \frac{d}{dT} \left(\frac{\Pi}{T} \right) = T \frac{d\alpha}{dT}$ называется *коэффициентом Томсона*.

Из (8.29) видно, что выделение тепла, точнее нагрев в смысле изменения температуры. (т.е. div от потока тепла, стоящая в левой части) состоит из двух членов: тепла Джоуля (1-ый член справа) и тепла Томсона (2-ой член), знак которого, в отличие от Джоулева тепла, изменяется при изменении направления тока или ∇T .

Применим теперь (8.28) к границе 2-х проводников. Пусть при $x < 0$ $\Pi = \Pi_1$, а при $x > 0$ $\Pi = \Pi_2$. Проинтегрировав (8.29) по x от $x - \delta x$ до $x + \delta x$, получим при $\delta x \rightarrow 0$:

$$-\kappa_1 \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_1 + \kappa_2 \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_2 = (\Pi_1 - \Pi_2)\mathbf{j}, \quad (8.30)$$

где мы учли, что ток \mathbf{j} непрерывен на контакте.

Слева в (8.30) стоит сумма потоков тепла к границе проводников. Согласно (8.30), в контакте выделяется (или поглощается, в зависимости от знака правой части) тепло, пропорциональное плотности тока. Этот эффект называется *эффектом Пельтье*.

Глава 9

Гальваномагнитные явления

9.1 Эффект Холла

Рассмотрим явления переноса тока в случае, когда к образцу приложены электрическое и магнитное поля.

Как известно из квантовой механики, в магнитном поле спектр электрона расщепляется на подзоны, которые называются *уровнями Ландау*. Энергия электрона на разных уровнях отличается на величину $\hbar\omega_c$, где циклотронная частота $\omega_c = \frac{eH}{mc}$. Этот результат справедлив и для магнитных полей, в которых радиус циклотронной орбиты велик по сравнению с межатомным расстоянием (что выполняется для всех доступных полей \mathbf{H}), и для блоховских электронов в твердом теле, если под m понимать эффективную массу. Если $\hbar\omega_c \ll kT$, то в кинетических процессах участвуют электроны со многих уровней Ландау, и можно пользоваться квазиклассическим приближением. Такие магнитные поля называются *классическими*. В противоположном случае очень больших \mathbf{H} , при которых $\hbar\omega_c \gtrsim kT$, начинают играть роль отдельные уровни Ландау и классическое описание не годится. Такие поля называются *квантуемыми* магнитными полями.

Будем считать, что $\nabla T = 0$ и, следовательно, опустим термомагнитные эффекты.

Воспользуемся общим решением для функции распределения (8.13) при $\nabla T = 0$, $f = f_0 - \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \chi(\varepsilon) \mathbf{p}$, где для электронов

$$\chi_n = -\frac{e\tau_n}{m_n} \frac{\mathbf{E} + \frac{e\tau_n}{m_n} [\mathbf{H}, \mathbf{E}] + \frac{e^2\tau_n^2}{m_n c^2} \mathbf{H}(\mathbf{H}, \mathbf{E})}{1 + \left(\frac{e\tau_n}{m_n c} H\right)^2}, \quad (9.1)$$

а для дырок

$$\chi_p = \frac{e\tau_p}{m_p} \frac{\mathbf{E} - \frac{e\tau_p}{m_p} [\mathbf{H}, \mathbf{E}] + \frac{e^2\tau_p^2}{m_p c^2} \mathbf{H}(\mathbf{H}, \mathbf{E})}{1 + \left(\frac{e\tau_p}{m_p c} H\right)^2}. \quad (9.2)$$

Если $\mathbf{H} \parallel \mathbf{E}$, то вторые члены в числителе выпадают, после чего числитель и знаменатель сокращаются. Таким образом, получаем, что магнитное поле, приложенное вдоль электрического, никак не сказывается. Это утверждение верно для сферических энергетических зон. В случае анизотропного электронного спектра магнитное поле в числителе и знаменателе не сократилось бы, что означало бы влияние магнитного поля на сопротивление (продольное магнетосопротивление). Таким образом, можно сделать вывод, что

продольное магнетосопротивление отсутствует в проводниках с изотропным энергетическим спектром электронов.

Рассмотрим теперь случай $\mathbf{H} \perp \mathbf{E}$. Тогда равен нулю последний член в числителях (9.1) и (9.2). Направим теперь ось z вдоль \mathbf{H} . Тогда поле \mathbf{E} может иметь компоненты E_x и E_y . Вычислим с помощью (9.1) и (9.2) ток. Получим для тока электронов

$$j_x^{(n)} = \sigma_{xx}^{(n)} E_x + \sigma_{xy}^{(n)} E_y; \quad j_y^{(n)} = \sigma_{yx}^{(n)} E_x + \sigma_{yy}^{(n)} E_y,$$

где

$$\sigma_{xx}^{(n)} = \sigma_{yy}^{(n)} = \frac{ne^2}{m_n} \left\langle \frac{\tau_n}{1 + \omega_{cn}^2 \tau_n^2} \right\rangle, \quad (9.3)$$

$$\sigma_{xy}^{(n)} = -\sigma_{yx}^{(n)} = -\frac{ne^2}{m_n} \left\langle \frac{\omega_{cn} \tau_n^2}{1 + \omega_{cn}^2 \tau_n^2} \right\rangle \quad (9.4)$$

и введена циклотронная частота для электронов $\omega_{cn} = \frac{eH}{m_n c}$. $\langle \rangle$ означает кинетическое усреднение:

$$\langle g(\varepsilon) \rangle = -\frac{(2m^*)^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3 n} \int_0^\infty d\varepsilon \varepsilon^{3/2} \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} g(\varepsilon).$$

Для дырок имеют место соотношения, аналогичные (9.3), (9.4), которые получаются заменой в (9.3), (9.4) "n" на "p" и изменением знаков σ_{xy} и σ_{yx} (см. (9.1), (9.2)), которые пропорциональны нечетной степени заряда e .

Рассмотрим теперь образец, в котором течет ток вдоль оси x , а ток $j_y = 0$. Так как под действием силы Лоренца электроны приобретают компоненту скорости вдоль оси y $||[\mathbf{j}, \mathbf{H}]$, наряду с приложенным полем E_x возникает и поле E_y , обеспечивающее выполнение условия $j_y = 0$. Появление напряженности в направлении, перпендикулярном току и магнитному полю называется *эффектом Холла*. Эффект Холла характеризуют постоянной Холла R , которая определяется как коэффициент в соотношении $E_y = RHj_x$.

Вычислим постоянную Холла, воспользовавшись соотношением $\mathbf{j} = \mathbf{j}^{(n)} + \mathbf{j}^{(p)}$, где $\mathbf{j}^{(n)}$ и $\mathbf{j}^{(p)}$ определяются формулами (9.3) и (9.4). Получим

$$R = \frac{1}{H} \frac{\sigma_{xy}^{(p)} + \sigma_{xy}^{(n)}}{(\sigma_{xx}^{(n)} + \sigma_{xx}^{(p)})^2 + (\sigma_{xy}^{(n)} + \sigma_{xy}^{(p)})^2}. \quad (9.5)$$

Отметим, что слагаемые в числителе (9.5) имеют разные знаки:

$$\sigma_{xy}^{(p)} = \frac{pe^2}{m_p} \left\langle \frac{\omega_{cp} \tau_p^2}{1 + \omega_{cp}^2 \tau_p^2} \right\rangle, \quad \sigma_{xy}^{(n)} = -\frac{ne^2}{m_n} \left\langle \frac{\omega_{cn} \tau_n^2}{1 + \omega_{cn}^2 \tau_n^2} \right\rangle.$$

Поэтому при полной электрон - дырочной симметрии вклады электронов и дырок в эффект Холла полностью компенсируют друг друга и $R = 0$.

Рассмотрим важные частные случаи:

а) *Слабое магнитное поле*, $\omega_c \tau \ll 1$. При этом время свободного пробега много меньше периода обращения электрона или дырки по циклотронной орбите. Пренебрегая σ_{xy} в знаменателе (9.5) и $(\omega_c \tau)^2$ по сравнению с 1 в σ , получим

$$R = \frac{1}{ec} \frac{\frac{p}{m_p^2} \langle \tau_p^2 \rangle - \frac{n}{m_n^2} \langle \tau_n^2 \rangle}{\left(\frac{n}{m_n} \langle \tau_n \rangle + \frac{p}{m_p} \langle \tau_p \rangle \right)^2}. \quad (9.6)$$

В случае доминирования носителей одного знака

$$R = \frac{1}{\text{сеп}} \frac{\langle \tau_p^2 \rangle}{\langle \tau_p \rangle^2} \quad (p - \text{тип}), R = -\frac{1}{\text{сеп}} \frac{\langle \tau_n^2 \rangle}{\langle \tau_n \rangle^2} \quad (n - \text{тип}). \quad (9.7)$$

Формулы (9.7) часто используются для экспериментального определения концентрации и знака носителей заряда. Если $\tau \sim \varepsilon^r$, то

$$b = \frac{\langle \tau_p^2 \rangle}{\langle \tau_p \rangle^2} = \frac{\langle \varepsilon^{2r} \rangle}{\langle \varepsilon \rangle^2} = \begin{cases} 1 & \text{для вырожденного газа,} \\ \frac{3\sqrt{\pi} \Gamma(2r + \frac{5}{2})}{4 \Gamma^2(r + \frac{5}{2})} & \text{для невырожденного газа.} \end{cases}$$

Например, при рассеянии на акустических фононах ($r = -\frac{1}{2}$), $b = \frac{3\pi}{8} \approx 1.18$, а при рассеянии на ионизованных примесях ($r = -\frac{3}{2}$), $b = \frac{315\pi}{512} \approx 1.93$.

Угол между \mathbf{j} и \mathbf{E} называется *углом Холла*

$$\text{tg}\theta = \frac{E_y}{E_x} = R\sigma H.$$

Для случая носителей одного знака

$$|\text{tg}\theta| = \frac{1}{\text{сеп}} \frac{\langle \tau_n^2 \rangle}{\langle \tau_n \rangle^2} \frac{ne^2 \langle \tau_n \rangle}{m_n} = \frac{\mu_n H}{c} \frac{\langle \tau_n^2 \rangle}{\langle \tau_n \rangle} \ll 1.$$

б) *Классически сильное поле*, $\omega_c \tau \gg 1$. (Но классический случай, когда квантование Ландау не учитывается, то есть $kT \gg \hbar\omega_c$. В этом случае принято говорить о классически сильном магнитном поле.). Отбросим в (9.5) слагаемые порядка $1/\omega_c$

$$R \approx \frac{1}{H \left(\frac{ne^2}{m_n \omega_c} - \frac{pe^2}{m_p \omega_c} \right)} = \frac{1}{(p-n)ec}. \quad (9.8)$$

Отметим, что (9.7) не работает при $p \rightarrow n$, так как при её выводе мы считали, что второе слагаемое в знаменателе больше первого, т.е. $|n-p| \gg \frac{nc}{(\mu_n + \mu_p)H}$. Как видно из (9.5) при точном равенстве $n = p$, $R = 0$ (а не ∞).

9.2 Поперечное магнетосопротивление.

Поперечным магнетосопротивлением называется зависимость сопротивления, определенного как

$$\rho(H) = \frac{E_x}{j_x} = \frac{(\mathbf{E}, \mathbf{j})}{j^2}$$

от магнитного поля $\mathbf{H} \perp \mathbf{E}$. Определим

$$\frac{\Delta \rho}{\rho} = \frac{\rho(H) - \rho(0)}{\rho(0)} = \sigma_{xx}(H=0) \frac{E_x}{j_x} - 1 \quad (9.9)$$

и подставим E_x/j_x в (9.9) из (9.3) и (9.4) при условии $j_y = 0$. Получим для случая носителей одного типа:

$$\frac{\Delta \rho}{\rho} = \frac{\langle \tau \rangle \left\langle \frac{\tau}{1 + \omega_c^2 \tau^2} \right\rangle}{\left\langle \frac{\tau}{1 + \omega_c^2 \tau^2} \right\rangle^2 + \omega_c^2 \left\langle \frac{\tau^2}{1 + \omega_c^2 \tau^2} \right\rangle^2} - 1. \quad (9.10)$$

Из (9.3) видно, что магнетосопротивление четно по H .

а) Слабое магнитное поле, $\omega_c \tau \ll 1$.

Из (9.10) получим

$$\frac{\Delta \rho}{\rho} = \omega_c^2 \frac{\langle \tau \rangle \langle \tau^3 \rangle - \langle \tau^2 \rangle^2}{\langle \tau \rangle^2}. \quad (9.11)$$

В пренебрежении зависимостью $\tau(\varepsilon)$, $\Delta \rho = 0$. В вырожденном случае ненулевой результат получается во втором порядке по kT

$$\frac{\Delta \rho}{\rho} = \frac{\pi^2}{3} r^2 [\omega_c \tau (\varepsilon = \mu)]^2 \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2.$$

В невырожденном полупроводнике и $\tau \sim \varepsilon^r$

$$\frac{\Delta \rho}{\rho} = (\omega_c \tau)^2 \begin{cases} \frac{9\pi}{16} \left(1 - \frac{\pi}{4}\right), & r = -\frac{1}{2} \text{ (акустические фононы)} \\ \frac{15\pi}{8} \left(1 - \frac{6615\pi}{32768}\right), & r = \frac{3}{2} \text{ (ионизованные примеси)} \end{cases} = O((\omega_c \tau)^2).$$

б) Классически сильное поле ($\omega_c \tau \gg 1$).

При $(\omega_c \tau) \gg 1$ (9.10) преобразуется к виду $\frac{\Delta \rho}{\rho} = \langle \tau \rangle \left\langle \frac{1}{\tau} \right\rangle - 1$. Опять $\Delta \rho = 0$, если τ не зависит от энергии, и опять в вырожденном газе магнетосопротивление мало по сравнению с невырожденным

$$\frac{\Delta \rho}{\rho} = \frac{\pi^2}{3} r^2 \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 - \text{вырожденный газ}$$

$$\frac{\Delta \rho}{\rho} = \begin{cases} \frac{32}{9\pi} - 1, & r = -\frac{1}{2} \text{ (акустические фононы)} \\ \frac{32}{3\pi} - 1, & r = \frac{3}{2} \text{ (ионизованные примеси)} \end{cases} - \text{невырожденный газ.}$$

Таким образом, в пределе сильных магнитных полей магнетосопротивление выходит на насыщение и не зависит от H .

Глава 10

Разогрев электронного газа.

10.1 Время рассеяния энергии.

Как уже отмечалось, при приложении тока функция распределения начинает зависеть от углов, и удобно представить её в виде ряда по полиномам Лежандра. В линейном приближении по электрическому полю в функции распределения присутствовали две гармоники: гармоника с $\ell = 0$, которая описывалась равновесной функцией распределения, и гармоника с $\ell = 1$, которая описывала электрический ток, все остальные гармоники с $\ell > 1$ — малые следующих порядков по полю \mathbf{E} . Когда поле становится сильным, то появляются высшие гармоники, а что важнее всего — изменяется распределение электронов по энергии, то есть происходит разогрев электронного газа — изменяется нулевая гармоника функции распределения.

Электронный газ получает от поля мощность \mathbf{jE} в единице объема кристалла. Электроны передают эту мощность фононам. Скорость отдачи энергии электронным газом характеризуется временем релаксации энергии τ_e . Обсудим величину τ_e .

Как уже отмечалось, столкновения с примесями являются упругими, а столкновения с акустическими фононами — квазиупругими. Столкновения с оптическими фононами при низких температурах $kT < \hbar\Omega_{opt}$ вообще не играют роли, так как электронам не хватает энергии, чтобы испустить оптический фотон, а поглотить оптический фотон невозможно, так как оптических фононов при низких температурах нет.

Рассмотрим столкновение электрона с акустическим фононом. Пусть электрон испустил фотон с импульсом порядка его собственного (то есть фиктивно рассеял импульс и сильно изменил направление движения) $|\Delta \mathbf{p}| \sim |\mathbf{p}|$. Из закона сохранения импульса следует, что $\Delta \mathbf{p} = \mathbf{q}$, где \mathbf{q} — импульс фонона. Значит $p \sim q$. Изменение энергии электрона $\Delta \varepsilon = \hbar\Omega_q = sq \sim sp$. Относительное изменение энергии электрона

$$\frac{\Delta \varepsilon}{\varepsilon} \sim \frac{sp}{vp} = \frac{s}{v}.$$

Как мы уже отмечали $s \sim 10^5$ см/с, а характерная скорость v в невырожденном полупроводнике $v \sim v_T \sim \sqrt{T/m^*}$ превышает скорость звука уже при $T > 1^0$ К, в металле $v \sim v_F \sim 10^8$ см/с $\gg s$. Таким образом, в каждом столкновении сильно рассеивается импульс и слабо — энергия.

Но есть и вторая причина, по которой энергия рассеивается медленнее, чем импульс. Для рассеяния импульса все равно, поглотился фотон или испустился, а скорость рассеяния энергии определяется разностью двух скоростей — испускания энергии при испускании фононов и поглощения энергии при поглощении фононов. Вероятность поглощения фонона пропорциональна функции распределения фононов

$$N_q = \frac{1}{\exp(\frac{\hbar\Omega_q}{kT}) - 1} = \frac{1}{2} \left(\operatorname{cth} \frac{\hbar\Omega_q}{2kT} - 1 \right),$$

а вероятность испускания фонона пропорциональна $1 + N_q$. Относительная доля превышения испускания фононов над их поглощением равна

$$\frac{(N_Q + 1) - N_Q}{(N_Q + 1) + N_Q} = \frac{1}{2N_Q + 1} = \text{th} \frac{\hbar\Omega_q}{2kT}.$$

Поэтому отношение обратного времени рассеяния энергии к обратному времени рассеяния импульса, примерно совпадающему с частотой столкновений с фононами, может быть оценено как:

$$\frac{\tau_e^{-1}}{\tau_p^{-1}} \approx \frac{s}{v} \frac{1}{2N_Q + 1} = \frac{s}{v} \text{th} \frac{\hbar\Omega_q}{2kT}. \quad (10.1)$$

Мы будем рассматривать разогрев (10.1) электронного газа в полупроводниках, где эффекты разогрева существеннее, чем в металлах. Поэтому, учитывая, что в полупроводниках электроны находятся вблизи экстремумов энергетических зон (энергия электрона $\varepsilon \sim vp \sim T, \Omega_q \sim sq \sim sp \ll T$) можно разложить $\text{th} \frac{\hbar\Omega_q}{2kT}$ в (10.1) в ряд:

$$\frac{\tau_e^{-1}}{\tau_p^{-1}} \sim \frac{s}{v} \frac{\hbar\Omega_q}{kT} \sim \left(\frac{s}{v}\right)^2 \sim \frac{ms^2}{kT} \ll 1. \quad (\text{при } T \gtrsim 1^\circ K)$$

Таким образом, время рассеяния энергии на фононах больше времени рассеяния импульса на тех же фононах на фактор порядка $kT/ms^2 \gg 1$.

Есть еще одна причина, по которой $\tau_e \gg \tau_p$. При низких температурах, когда фононы "вымораживаются" (то есть их вклад в рассеяние становится малым), рассеяние импульса часто определяется рассеянием на примесях. Это значит, что результирующее время рассеяния импульса (то есть время рассеяния и на примесях и на фононах) становится гораздо меньше времени рассеяния импульса на фононах, которое, в свою очередь, меньше времени рассеяния энергии электронами на фононах: $\tau_e \gg \tau_p^{(ph)} \gg \tau_p$.

Рассеяние энергий электрона может происходить из-за межэлектронных столкновений, причем при очень низких температурах соответствующее время релаксации становится меньше времени рассеяния энергии на фононах. Однако межэлектронное рассеяние приводит лишь к перераспределению энергии между электронами, не приводя к отдаче энергии от электронного газа в термостат.

10.2 Горячие электроны, электронная температура.

Рассмотрим эффекты второго порядка по электрическому полю. Напишем кинетическое уравнение:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} - e\mathbf{E} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} = I_{st}^{(ph)} \{f\} + I_{st}^{(ee)} \{f\}, \quad (10.2)$$

где $I_{st}^{(ph)}$ — интеграл столкновений с фононами и примесями, $I_{st}^{(ee)}$ — интеграл межэлектронных столкновений. Представим функцию распределения в виде суммы симметричной части (при малой неупругости столкновений она с большой точностью равна функции распределения по энергиям, но не совпадает с равновесной) и антисимметричной части, которая описывает ток. $f = f_0(\varepsilon, \mathbf{r}, t) + f_1(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t)$. Разобьем все слагаемые в (10.2) на симметричные и антисимметричные:

$$\frac{\partial f_0}{\partial t} + \mathbf{v} \frac{\partial f_1}{\partial \mathbf{r}} - e\mathbf{E} \frac{\partial f_1}{\partial \mathbf{p}} = I_{st}^{(ph)} \{f_0\} + I_{st}^{(ee)} \{f_0\}, \quad (10.3)$$

$$\frac{\partial f_1}{\partial t} + \mathbf{v} \frac{\partial f_0}{\partial \mathbf{r}} - e\mathbf{E} \frac{\partial f_0}{\partial \mathbf{p}} = I_{st}^{(ph)} \{f_1\} + I_{st}^{(ee)} \{f_1\} \quad (10.4)$$

Рассмотрим второе уравнение, которое в линейном приближении мы уже решали. В приближении времени релаксации $I_{st}^{(ph)} = -f_1/\tau_p$, а $I_{st}^{(ee)}$ практически не влияет на рассеяние импульса, так как в столкновениях полный импульс электронов не меняется. Таким образом, (10.4) позволяет выразить антисимметричную часть f_1 через симметричную и вычислить ток по известной f_0 .

$$f_1 = \frac{1}{-i\omega + 1/\tau_p} \left[e\mathbf{E} \frac{\partial f_0}{\partial \mathbf{p}} - \mathbf{v} \frac{\partial f_0}{\partial \mathbf{r}} \right]. \quad (10.5)$$

В уравнении (10.3) для f_0 интеграл $I_{st}^{(ee)}\{f_0\}$ описывает рассеяние энергии на фононах и может быть оценен как $(f_0 - f_{0F})/\tau_e$ (где f_{0F} — фермиевская функция). Интеграл межэлектронных столкновений обращается в 0 при подстановке равновесной функции распределения $f_{0F}(\varepsilon, T^*)$ с любой температурой T^* и имеет порядок величины $(f_0 - f_{0F}(\varepsilon, T^*))/\tau_{ee}$. Общий путь решения (10.3) - (10.4) состоит в том, чтобы подставить (10.5) в (10.3) и получить уравнение для f_0 , содержащее члены $\sim E^2$, и решить его. Найденное решение f_0 позволит вычислить и среднюю энергию электронов и (с помощью (10.5)) проводимость, которая теперь будет зависеть от электрического поля. Мы ограничимся частным, но физически простым случаем, когда $\tau_{ee} \ll \tau_e^{(ph)}$. При очень маленьких τ_{ee} последний член в (10.3) становится доминирующим, а значит приближенное решение (10.3) при малых τ_{ee} сводится к решению уравнения $I_{st}^{(ee)}\{f_0\} = 0$, которое удовлетворяется функцией $f_{0F}(\varepsilon, T^*)$ с любой температурой T^* . Таким образом, в первом приближении

$$f_0 = f_{0F}(\varepsilon, T^*).$$

Значение температуры электронов T^* находят из уравнения баланса энергии, которое получается умножением всех слагаемых в (10.3) на энергию электронов и последующим интегрированием по импульсам:

$$\frac{\partial nu}{\partial t} + \text{div } \mathbf{w} - \mathbf{j}\mathbf{E} = -P(T), \quad (10.6)$$

Здесь $u = \int \frac{2d^3\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3} \varepsilon f_0$ — средняя энергия одного электрона, $\mathbf{w} = \int \frac{2d^3\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3} \varepsilon \mathbf{v} f_1$ — плотность потока энергии электронов, \mathbf{j} — плотность электрического тока (при получении третьего слагаемого было использовано интегрирование по частям: $\varepsilon \frac{\partial n}{\partial \mathbf{p}} = \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}}(\varepsilon n) - n \frac{\partial \varepsilon}{\partial \mathbf{p}}$). $P(T) = \int \frac{2d^3\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3} \varepsilon I_{st}^{ph}$ — мощность, передаваемая электронами фононам. Ее можно представить в виде

$$P(T) = nC_e \frac{T^* - T}{\tau_e(T)}, \quad (10.7)$$

где τ_e — время релаксации энергии (точнее электронной температуры), $C_e = \frac{3}{2}k$ — теплоемкость электронного газа, приходящаяся на один электрон. Интеграл с последнего слагаемого в (10.3) обращается в нуль, так как он описывает уход энергии из электронной системы в результате межэлектронных столкновений.

В стационарном и однородном случае (10.6) с учетом (10.7) дает простое уравнение для электронной температуры:

$$\sigma E^2 = n \frac{3}{2} \frac{k(T^* - T)}{\tau_e}, \quad \sigma = \frac{ne^2\tau_p}{m},$$

то есть

$$T^* = T + \frac{3}{2} \frac{e^2 E^2}{mk} \tau_p \tau_e \quad (10.8)$$

По порядку величины (10.8) можно применять для средней энергии электронного газа в поле \mathbf{E} и для случая, когда τ_{ee} не является доминирующим над $\tau_e^{(ph)}$, то есть представление об электронной температуре не является строгим.

Уравнение (10.8) также дает ответ на вопрос, когда можно пренебрегать разогревными эффектами, ограничиваясь линейными по \mathbf{E} членами в кинетическом уравнении. Это возможно, если $T^* - T \ll T$, то есть, согласно (10.8), при

$$kT \gg \frac{e^2 E^2}{m} \tau_p \tau_e = \frac{e^2 E^2}{kT} \left(\frac{\tau_p kT}{m} \right) = \frac{e^2 E^2 \ell_e^2}{kT}, \quad (10.9)$$

где мы ввели длину энергетической релаксации $\ell_e = \sqrt{D\tau_e}$, D — коэффициент диффузии, согласно соотношению Эйнштейна, равный $\mu_n kT/e$, где $\mu_n = e\tau_p/m$.

Длина энергетической релаксации $\ell_e \sim v\sqrt{\tau_p\tau_e}$ много больше длины свободного пробега $\ell = v\tau_p$. Длина ℓ имеет смысл расстояния, проходимого электроном за время τ_e (при этом электрон движется диффузионным образом, как и положено броуновской частице, на которую действуют случайные силы со стороны рассеивателя; путь, проходимый при диффузионном движении $s \sim \sqrt{Dt}$). Условие малости разогревных эффектов (10.9) в результате принимает вид:

$$eE\ell_e \ll kT,$$

то есть, если работа, которую совершает поле над электроном на длине релаксации энергии, меньше его тепловой энергии, то разогревом электронного газа можно пренебречь.

Глава 11

Контактная разность потенциалов. Неоднородные электронные системы

11.1 Работа выхода

Для того, чтобы удалить электрон через поверхность проводника наружу, требуется совершить работу W . Эта работа называется *работой выхода*, она зависит не только от объёмных свойств проводника, но и от вида поверхности (кристаллического направления, вида обработки). Рассмотрим проводник ($x < 0$), граничащий с вакуумом ($x > 0$). Для электрического потенциала имеем уравнение Пуассона:

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -4\pi\rho. \quad (11.1)$$

Интегрируем (11.1) два раза, и при втором интегрировании интегрируем по частям:

$$\begin{aligned} \frac{d\varphi}{dx} &= -4\pi \int_{-\infty}^x \rho dx \\ \varphi(x) - \varphi(-\infty) &= -4\pi x \int_{-\infty}^x \rho dx + 4\pi \int_{-\infty}^x x \rho dx. \end{aligned} \quad (11.2)$$

Ввиду электронейтральности всего проводника первый интеграл в (11.2) стремится к 0 при $x \rightarrow \infty$. Поэтому

$$W = \varphi(+\infty) - \varphi(-\infty) = 4\pi \int_{-\infty}^{+\infty} x \rho dx. \quad (11.3)$$

Таким образом, разность потенциалов, равная работе выхода, определяется дипольным моментом зарядов, распределенных на поверхности. То есть работа выхода электрона связана с образованием на поверхности двойного слоя, в котором возникают противоположные заряды на поверхности.

11.2 Контакт металл-полупроводник.

Рассмотрим контакт двух проводников, например, металла и полупроводника. В равновесии разность электрохимических потенциалов между ними должна отсутствовать. В то же время, до контакта, каждый

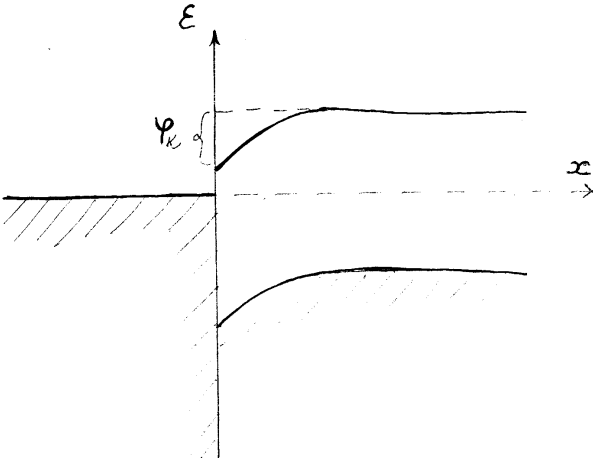


Рис. 11.1: Контакт металл-полупроводник

из них имеет свой уровень химического потенциала и, вообще говоря, $\mu_S \neq \mu_M$ (рис. 11.1. Это значит, что в первый момент после контакта потечет диффузионный ток и будет течь до тех пор, пока не наберется разность зарядов, создающая электрическое поле, препятствующее дальнейшему протеканию тока. Равновесие установится, когда возникнет постоянный электрохимический потенциал (уровень Ферми). При этом ток $\mathbf{j} = -\sigma \nabla \left(\varphi - \frac{\mu}{e} \right) = 0$. Или, что то же самое, $\mathbf{j} = en\mu\mathbf{E} + eD\nabla n = 0$, то есть дрейфовый и диффузионный токи компенсируют друг друга.

При этом в приконтактной области возникнет контактная разность потенциалов:

$$\varphi_k = \int_{-\infty}^{+\infty} \nabla \varphi dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \nabla \left(\frac{\mu}{e} \right) = \mu_S - \mu_M. \quad (11.4)$$

Отметим, что в зависимости от вида материалов может быть как $\varphi_k < 0$, так и $\varphi_k > 0$. Используя потенциальность электрического поля, можно утверждать, что разность потенциалов должна быть той же самой, если мы переместим электрон не прямо из одного проводника в другой, (т.е. от $x = -\infty$ в $x = +\infty$), а сначала переместив электрон в вакуум (достаточно далеко от проводников), а затем в другой проводник. При этом мы получим, что $\varphi_k = W_1 - W_2$, то есть контактная разность потенциалов равна разности работ выхода материалов.

Работу выхода часто определяют как разность между уровнем химического потенциала и уровнем потенциала вакуума.

Длина, на которой спадает приконтактное электрическое поле, очевидно, определяется длиной экранирования. В металле эта длина очень мала, порядка межатомных расстояний, а в полупроводнике — велика, так как концентрация носителей заряда мала по сравнению с металлом. Поэтому, с большой степенью точности, в контакте металл-полупроводник вся контактная разность потенциалов падает в полупроводнике. Координатную зависимость $\varphi(x)$ легко найти из условия, что в равновесии,

$$\mu = e\varphi, \quad n = \int \frac{2d^3\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3} f_F(\varepsilon + e\varphi) \quad (11.5)$$

и уравнение Пуассона:

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = \frac{4\pi e}{\kappa} (n - n_0), \quad (11.6)$$

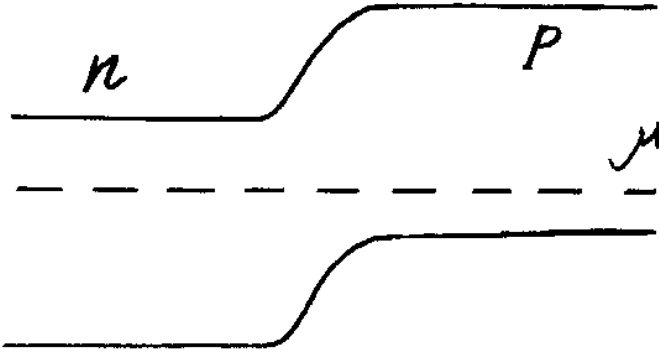


Рис. 11.2: p-n переход

где κ — диэлектрическая проницаемость, n_0 — концентрация электронов в глубине проводника. Если есть дырка, то (11.6) надо дополнить зарядом дырок $\propto e(p - p_0)$. В результате, выполняя интегрирование в (11.5), как мы это делали в разделах 5 и 8, подставляя (11.5) в (11.6), получим нелинейное дифференциальное уравнение второго порядка для φ , которое нужно решать с граничными условиями $\varphi(\infty) = 0$, $\varphi(0) = \varphi_k$. Если контактная разность потенциалов мала: $e\varphi_k \ll kT$, то задача сводится к линейному экранированию.

Например, для невырожденного полупроводника $n = n_0 \exp\left(\frac{e\varphi(x)}{kT}\right)$,

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\frac{4\pi e}{\kappa} n_0 \left(\exp\left(\frac{e\varphi(x)}{kT}\right) - 1 \right). \quad (11.7)$$

В предельном случае линейного экранирования экспоненту можно разложить в ряд:

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = \frac{1}{L_D^2} \varphi, \quad \frac{1}{L_D^2} = \frac{4\pi e^2 n_0}{\kappa kT} \quad (11.8)$$

$$\varphi(x) = \varphi_k \exp\left(-\frac{x}{L_D}\right). \quad (11.9)$$

L_D — длина экранирования Дебая (смотрите разделы 6 и 8).

Аналогично контакту металл - полупроводник можно рассмотреть и контакт двух полупроводников, например, p-n переход. В этом случае, конечно, поле \mathbf{E} будет существенным образом проникать в оба материала, так как длины экранирования оказываются сравнимыми (рисунок 11.3).

11.3 Низкоразмерные электронные системы.

Рассмотрим ещё один интересный тип контактов — гетеропереход — контакт полупроводников с разной ε_G . На практике это обычно $GaAs/Al_xGa_{1-x}As$ (типичные значения $x \approx 0.3$, при этом $\Delta \varepsilon_G \approx 0.4$ эВ). [РИСУНОК 11.3] Современная техника позволяет получать резкую границу гетероперехода размером порядка межатомных расстояний. В области изгиба зон в $GaAs$ возникает ситуация, когда электроны в зоне проводимости оказываются в потенциальной яме, по форме близкой к треугольной. Характерная

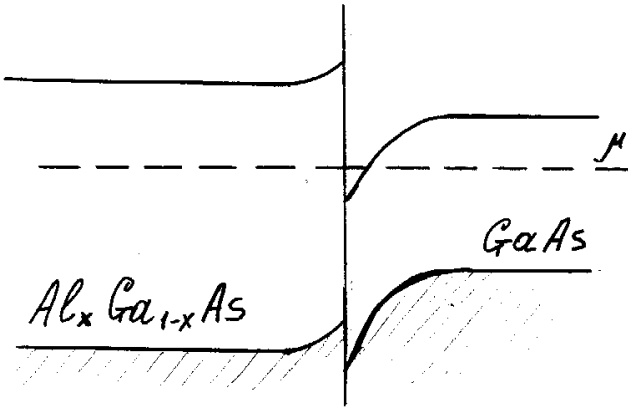


Рис. 11.3: Гетеропереход

величина электрического поля может быть оценена как $E \sim \frac{\varphi_k}{L_D} \sim 10^5$ В/см. Спектр электронов в яме можно найти с помощью уравнения Шредингера, справедливого в приближении эффективной массы, применимом, если область локализации волновой функции много больше межатомных расстояний. В полупроводниках это, как мы уже отметили, возможно за счёт малой эффективной массы m^* и большой диэлектрической проницаемости κ .

Спектр в яме квантуется и имеет вид

$$\varepsilon_i(k_x, k_y) = \varepsilon_i^0 + \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{k_x^2}{m_x} + \frac{k_y^2}{m_y} \right), \quad (11.10)$$

где $x - y$ — плоскость, параллельная границе раздела. Если $kT \ll \Delta \varepsilon_i^0$, то все электроны сосредоточены в одной энергетической подзоне и ведут себя как двумерные. Таким образом, в результате размерного квантования возникает двумерный электронный газ.

Ещё один способ создания $2D$ -газа — приложить напряжение к металлическому электроду, отделённому от полупроводника тонким слоем диэлектрика. Такая структура называется МДП - структура. Чаще всего она создаётся на основе $p - Si$, а роль диэлектрика играет тонкий слой окисла SiO_2 ($\sim 10^{-5}$ см.). Приложенное к металлическому электроду (затвору) напряжение создаёт электрическое поле, которое экранируется в полупроводнике, в результате чего возникает изгиб зон и потенциальная яма, величина которой определяется приложенным к затвору напряжением V_G (G — от gate — затвор). Если напряжение таково, что дно ямы опускается ниже химического потенциала, возникает инверсионный слой (с носителями заряда противоположного знака по сравнению с объёмом полупроводника). При низких температурах в инверсионных слоях наблюдается электронный $2D$ - газ.

Плотность состояний $N(\varepsilon)$ в этом случае (для изотропной массы):

$$2 \frac{d^2 \mathbf{k}}{(2\pi)^2} = \frac{2 \cdot 2\pi k dk}{(2\pi)^2} = \frac{2}{\pi} k dk = \frac{2m^*}{\pi \hbar^2} d\varepsilon \equiv N(\varepsilon) d\varepsilon \quad (11.11)$$

$$\left(\varepsilon = \frac{k^2 \hbar^2}{2m^*}; d\varepsilon = \frac{\hbar^2 k}{m^*} dk; \mathbf{k} = (k_x, k_y) \right).$$

Видно, что $N(\varepsilon)$ не зависит от ε .

Аналогично двумерному электронному газу можно рассмотреть одномерный электронный газ в квантовых проволоках, когда размерное квантование происходит по двум направлениям и энергия зависит от одной

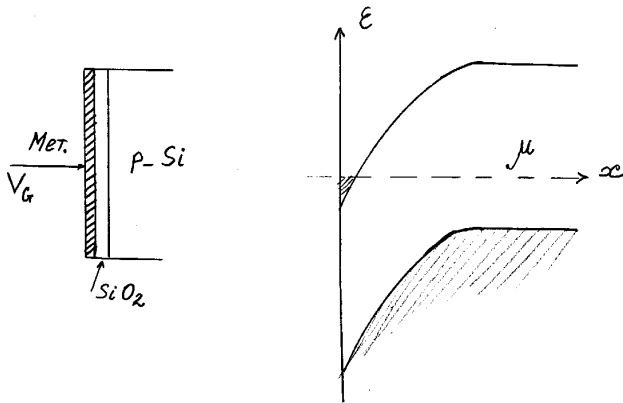


Рис. 11.4: МДП - структура

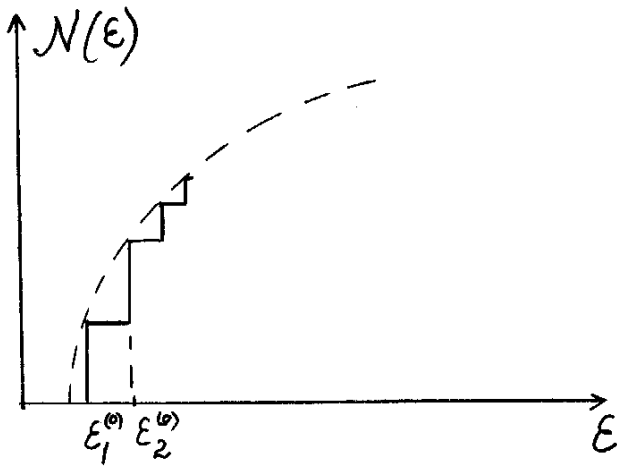


Рис. 11.5: плотность состояний в двумерном электронном газе

компоненты импульса. В этом случае в пределах одной подзоны $N(\varepsilon) \propto 1/\sqrt{\varepsilon - \varepsilon_i^0}$. В 0-мерной квантовой яме (квантовой точке) $N(\varepsilon) \propto \delta(\varepsilon - \varepsilon_i^0)$.

Существуют также естественные низкоразмерные электронные системы. Например, графен - монослой графита - это чисто двухмерная система. Дело в том, что графит имеет слоистую структуру, он состоит из довольно слабо связанных между собой проводящих слоев углеродных атомов, образующих внутри слоев структуру, напоминающую пчелиные соты. А углеродные нанотрубки, которые можно представить себе, как свернутый в трубочку лист графена, являются одномерной электронной системой.

Эффекты, связанные с пониженной размерностью могут проявляться также в сильно анизотропных трехмерных кристаллах. Если кристалл состоит из слабо связанных проводящих слоев, он называется квазидвумерным проводником. Примером подобного материала является упомянутый выше графит, а также многие высокотемпературные сверхпроводники. Соответственно, квазиодномерными называются проводники, состоящие из проводящих нитей, электронные переходы между которыми затруднены. Примером квазиодномерных проводников являются многие органические проводники и проводящие полимеры, а также ряда неорганических материалов.

Исследования свойств электронов в низкоразмерных системах являются сейчас одной из самых горячих областей физики твердого тела. Интерес к ним вызван тем, что в одномерном и двумерном случаях в электронных системах наблюдаются качественно новые физические явления, отсутствующие в обычных трехмерных системах электронов, кроме того, ожидается, что низкоразмерные системы окажутся перспективными для практического использования в приборах электронной техники.

Ярким примером явления, отсутствующего в трехмерных системах, но наблюдающегося в двухмерных проводниках, является квантовый эффект Холла. Одномерные электронные системы изучены меньше, чем двухмерные, причем это связано не только с технологическими трудностями изготовления таких систем. Дело в том, что к одномерным системам неприменима теория ферми-жидкости Ландау, хорошо описывающая электроны в трехмерных проводниках. Согласно теории ферми-жидкости низкоэнергетическими элементарными возбуждениями в системе взаимодействующих электронов являются свободные электроны и дырки. А в одномерных проводниках такие одноэлектронные возбуждения оказываются неустойчивыми при сколь угодно слабом межэлектронном взаимодействии, так вместо ферми-жидкости образуется состояние, называемое жидкостью Латтинджера, в котором элементарными возбуждениями являются коллективные колебания - волны плотности заряда и плотности спина. С подобной ситуацией мы уже встречались при описании возбуждений кристаллической решетки, где элементарными возбуждениями оказывались не движения отдельных атомов, а коллективные фононные моды.

Следует также отметить, что при понижении размерности системы увеличивается роль тепловых и квантовых флуктуаций, а также влияние примесей и дефектов. В одномерных системах это приводит к очень большим отличиям от привычного поведения обычных электронных систем.

Глава 12

Сверхпроводимость.

12.1 Эффективное электрон-электронное взаимодействие через фононы.

Сверхпроводимость возникает из-за межэлектронного притяжения. Откуда может возникнуть притяжение, если известно, что электроны отталкиваются по закону Кулона? Притяжение возникает из-за взаимодействия электронов с кристаллической решёткой (с фононами). Дело в том, что электроны поляризуют решетку, и возникающая поляризация чувствуется другими электронами, в результате чего и возникает эффективное притяжение. Отметим, что сказанное относится к обычным, не высокотемпературным, сверхпроводникам. Механизм высокотемпературной сверхпроводимости сложнее и до конца еще не выяснен.

Строгий расчет межэлектронного взаимодействия в присутствии фононов в реальном веществе — очень сложная задача. Но основные качественные черты, полностью отражающие физическую природу взаимодействия, можно изучить на примере простейшей модели, в которой ионы описываются как набор частиц, взаимодействующих по закону Кулона, как между собой, так и с электронами. Такое приближение неплохо описывает продольные акустические волны в металле.

Мы до сих пор изучали экранирующее действие электронов. В частности когда выводили формулу Линдхарда для диэлектрической проницаемости. Сейчас мы учтем экранировку взаимодействия всеми заряженными частицами в металле — электронами и ионами, для чего вычислим полную диэлектрическую проницаемость (ϵ_t) с учетом вкладов электронов и ионов ("t— от total).

Вспомним определение диэлектрической проницаемости:

$$\epsilon_t \varphi_t = \varphi_{ext}, \quad (12.1)$$

где φ_t — полный потенциал, возникающий в результате реакции среды с диэлектрической проницаемостью ϵ_t на внешний потенциал φ_{ext} . Если бы мы рассматривали как среду только электроны, то потенциал ионов φ_{ion} играл бы вместе с φ_{ext} роль внешнего потенциала, и мы написали бы

$$\epsilon_{el} \varphi_t = \varphi_{ext} + \varphi_{ion}, \quad (12.2)$$

где ϵ_{el} — диэлектрическая проницаемость электронов в отсутствие ионов, которую мы вычисляли по формуле Линдхарда.

С другой стороны, мы можем считать средой "голые" (по-английски "bare") ионы, а электроны отнести к внешнему потенциалу:

$$\epsilon_{ion} \varphi_t = \varphi_{ext} + \varphi_{el}. \quad (12.3)$$

Таким образом, мы имеем три уравнения, позволяющие вместе с очевидным равенством

$$\varphi_t = \varphi_{el} + \varphi_{ion} + \varphi_{ext} \quad (12.4)$$

найти ε_t через ε_{el} и ε_{ion} . Сложив (12.2) и (12.3) и, вычтя из них (12.1), получим

$$(\varepsilon_{el} + \varepsilon_{ion} - \varepsilon_t)\varphi_t = \varphi_{el} + \varphi_{ion} + \varphi_{ext}. \quad (12.5)$$

С учетом (12.4) из (12.5) следует

$$\varepsilon_t = \varepsilon_{el} + \varepsilon_{ion} - 1, \quad (\kappa_t = \kappa_{el} + \kappa_{ion}) \quad (12.6)$$

Отметим, что нам понадобится ε_{el} в пределе частот много меньше плазменной, поэтому воспользуемся статическим пределом формулы Линдхарда, описывающим экранирование Томаса-Ферми:

$$\varepsilon_{el} = 1 + \frac{\lambda^2}{q^2}; \quad \lambda^2 = \frac{6\pi n e^2}{\varepsilon_F}, \quad (12.7)$$

где $1/\lambda$ — радиус экранирования. Вычислим теперь диэлектрическую проницаемость голых ионов. Запишем уравнение движения голых (в отсутствии электронов) ионов в пределе высоких частот, когда ионы ведут себя как свободные

$$M\ddot{\mathbf{X}}_i = Ze\mathbf{E}. \quad (12.8)$$

Это уравнение не описывает реальное движение ионов, так как не учитывает экранировку электронами. Мы решаем (12.8) для вычисления ε_{ion} голых ионов, а не для вычисления спектра фононов. Из (12.8) получим:

$$-\omega^2 M\mathbf{X} = Ze\mathbf{E}. \quad (12.9)$$

Для вектора поляризации \mathbf{P} получим

$$\mathbf{P} = e\mathbf{X}N = -\frac{Ne^2Z}{M\omega^2}, \quad \mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P} = \mathbf{E} \left(1 - \frac{4\pi Ze^2N}{M\omega^2}\right). \quad (12.10)$$

Т.к. $\mathbf{D} = \varepsilon\mathbf{E}$, из (12.10) получим

$$\varepsilon_{ion} = 1 - \frac{\Omega_{pl}^2}{\omega^2}, \quad (12.11)$$

где $\Omega_{pl}^2 = \frac{4\pi Ze^2N}{M}$ отличается от электронной плазменной частоты ω_{pl} тем, что стоит заряд иона Ze и масса иона M . Поэтому $\Omega_{pl} \ll \omega_{pl}$.

Отметим, что было бы неправильно пытаться искать спектр колебаний ионов из условия $\varepsilon_{ion} = 0$ (Обычное условие предельных колебаний $\varepsilon = 0$ следует из условия $\text{div}\mathbf{D} = \text{div}\varepsilon\mathbf{E} = 0$, которое выполняется либо при $\mathbf{E} = 0$, когда нет колебаний, либо при $\varepsilon = 0, \mathbf{E} \neq 0$, когда колебания есть). Правильный способ вычислять спектр состоит в рассмотрении "одетых" ("dressed") ионов. Ведь в адиабатическом приближении электроны успевают подстраиваться к мгновенному распределению ионов и, следовательно, поля, созданные смещением ионов, ослабляются в ε_{el} раз. Это также приводит к уменьшению частоты голых ионов Ω_{pl}^2 в ε_{el} раз. В простейшем виде это легко понять из следующих рассуждений: Для голых ионов $M\ddot{\mathbf{X}} = -k\mathbf{X}/$, где справа — возвращающая сила, $k/M = \Omega_{pl}^2$. Для одетых ионов сила ослаблена экранировкой ионов: $kX\varepsilon_{el}$, соответственно, фононные частоты:

$$\Omega_q^2 = \frac{k}{\varepsilon_{el}M} = \frac{\Omega_{pl}^2}{\varepsilon_{el}} = \frac{\Omega_{pl}^2}{1 + \frac{\lambda^2}{q^2}} = \frac{\Omega_{pl}^2 q^2}{\lambda^2 + q^2}. \quad (12.12)$$

Согласно (12.12) спектр фононов имеет в пределе малых q привычный звуковой вид: $\Omega_q = sq$, где $s = \Omega_{pl}/\lambda$ — скорость звука. Итак, подставляя (12.7) и (12.11) в (12.6), получим полную диэлектрическую проницаемость

$$\varepsilon_t = 1 + \frac{\lambda^2}{q^2} - \frac{\Omega_{pl}^2}{\omega^2}. \quad (12.13)$$

С помощью (12.12), выразим ε_t в (12.13) через фононные частоты. Получим стандартное выражение

$$\frac{1}{\varepsilon_t(\omega, q)} = \frac{q^2}{(q^2 + \lambda^2)} \frac{\omega^2}{\omega^2 - \Omega_q^2}. \quad (12.14)$$

Формула (12.14) позволяет вычислить полную энергию взаимодействия электронов. Для этого надо кулоновское взаимодействие поделить на $\varepsilon_t(\omega, q)$:

$$v_{eff}(\omega, q) = \frac{V_{coulomb}}{\varepsilon_t} = \frac{4\pi e^2}{q^2 \varepsilon_t(\omega, q)} = \frac{4\pi e^2 \omega^2}{(q^2 + \lambda^2)(\omega^2 - \Omega_q^2)} = \frac{4\pi e^2}{q^2 + \lambda^2} \left(1 + \frac{\Omega_q^2}{\omega^2 - \Omega_q^2} \right) \quad (12.15)$$

Первый член в (12.15), $\frac{4\pi e^2}{q^2 + \lambda^2}$ есть экранированное Кулоновское взаимодействие, а второй член — добавка от взаимодействия с решеткой, т.е. электрон-фононное взаимодействие, отвечающее при малых частотах $\omega < \Omega_q$ притяжению. Матричный элемент взаимодействия электронов с энергиями ε и $\varepsilon + \omega$ и импульсами \mathbf{p} и $\mathbf{p} + \mathbf{q}$ есть

$$\langle \varepsilon, \mathbf{p} | v_{eff}(\mathbf{r}, t) | \mathbf{p} + \mathbf{q}, \varepsilon + \omega \rangle = \int d^3 \mathbf{r} dt e^{-i\omega t + i\mathbf{q}\mathbf{r}} v_{eff}(\mathbf{r}, t) \equiv v_{eff}(\omega, \mathbf{q}).$$

Таким образом, (12.15) и определяет матричный элемент взаимодействия двух электронов, разность энергий которых есть ω , а разность импульсов — \mathbf{q} .

Если учесть, что плотность состояний фононов при малых q и Ω растет с Ω_q :

$$\frac{2\pi}{(2\pi)^2} q^2 dq = \frac{1}{(2\pi)} \frac{\Omega_q^2}{s^3} d\Omega_q,$$

$N(\Omega_q) \propto \Omega_q^2 \propto q^2$, то ясно, что основной вклад во взаимодействие (после суммирования по всем фононам) дадут коротковолновые (высокочастотные) фононы с $q \sim q_D \sim \pi/a$ и $\Omega \sim \omega_D$ (ω_D — Дебаевская фононная частота $\omega_D \sim \Omega_{pl}$). А значит притяжение будет при $\omega < \omega_D$. То есть притягиваются электроны с энергиями ε в узком слое шириной $\sim \omega_D$ около поверхности Ферми. (Напомним, что в металлах $\varepsilon_F \gg \omega_D$).

Отметим, что кулоновское отталкивание и фононное притяжение в (12.15) при малых ω почти компенсируют друг друга, но все-таки фононное притяжение побеждает. Если выйти за рамки нашей простой модели, то окажется, что и кулоновское отталкивание, и фононное притяжение несколько отличаются от (12.15) в зависимости от параметров вещества может доминировать либо то, либо другое. С этим связан тот факт, что примерно половина металлов — сверхпроводники, вторая половина — нет.

Проанализируем еще фононное притяжение, забыв о кулоновском отталкивании:

$$v_{eff}(\omega, q) = V_q^2 \frac{\Omega_q^2}{\omega^2 - \Omega_q^2}. \quad (12.16)$$

При малых ω и q (в металлах расстояния $1/\lambda \sim$ межатомного расстояния) из (12.16) получаем отрицательную константу, то есть в координатном представлении мы получили бы точечное взаимодействие $v_{eff}(x) \sim -|V_0|\delta(x)$. Именно такой модельный потенциал в виде притяжения в одной точке соответствует модели БКШ (Бардина-Купера-Шриффера). Далее мы будем пользоваться моделью БКШ.

12.2 Куперовские пары.

Итак, электроны притягиваются и можно было бы ожидать, что могут появиться связанные состояния в виде пары электронов. Какие пары могли бы образоваться?

Так как взаимодействие не зависит от угла вектора \mathbf{q} , то есть оно изотропно, оно соответствует S -состоянию. Следовательно, волновая функция относительного движения оказалась бы зависящей от $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ и была бы симметрична относительно перестановки частиц. Но поскольку полная волновая функция должна быть антисимметрична, то значит спиновая функция не должна быть симметричной относительно перестановки частиц, то есть у электронов не должны быть одинаковые спины. То есть в пару могут связаться только электроны с противоположными спинами.

Иначе к этому выводу можно было прийти, исходя из того, что принцип Паули запрещает двум одинаковым фермионам находиться в одной точке, чтобы образовать связанное состояние, они должны иметь противоположные спины.

Решение в виде связанных пар было найдено Купером. Следующий шаг мог бы быть рассмотрение Бозе-конденсации пар, которая к моменту работы Купера уже была объяснена для Бозе-частиц. Однако куперовские пары нельзя рассматривать как независимые частицы. Действительно, притяжение имеет место в интервале энергий $\hbar\omega_D$, или импульсов электронов $\hbar\omega_D/v$ (v — скорость на поверхности Ферми). Согласно соотношению неопределенности это соответствует размеру потенциальной ямы $v/\omega_D \sim (v/\omega_D)a$, где a — межатомное расстояние. Значит размер пары окажется не меньше размеров ямы (на самом деле, если посчитать, то даже намного больше). Так как среднее расстояние между электронами в металле $\sim a$, то получается, что у Куперовских пар размер много больше расстояния между парами, значит представление о сверхпроводнике, как о Бозе-газе пар — неверное.

12.3 Фазовый переход и спонтанное нарушение симметрии.

Между экспериментальным открытием (1911 г.) и теоретическим объяснением сверхпроводимости прошло 46 лет. Наряду с трудностью в объяснении природы притяжения между электронами существовала еще одна причина, по которой потребовалось так много лет для объяснения сверхпроводимости. Дело в том, что ее нельзя было (как и всякий фазовый переход) получить по теории возмущений.

Всякий фазовый переход второго рода связан с понижением симметрии системы. Например, в ферромагнитном состоянии, существует выделенное направление магнитного момента, то есть состояние не является изотропным. (Симметрия восстанавливается после усреднения по всем возможным направлениям магнитного момента). В то же время выше температуры Кюри система изотропна, то есть ее симметрия совпадает с симметрией шара.

При образовании кристалла из газа происходит нарушение трансляционной инвариантности. В газе система трансляционно инвариантна, а в кристалле — нет, инвариантность имеется лишь по отношению к сдвигу на период решетки, а не на любое расстояние.

Если бы мы пытались по теории возмущений получить менее симметричное состояние из симметричного, ничего бы не вышло, так как каждый член в ряду теории возмущений обладал бы симметрией исходного состояния. Поэтому нужно с самого начала предположить, что в системе имеется ненулевая величина, нарушающая симметрию, которая отсутствует в симметричной фазе. Такая величина называется параметром порядка. Например, в случае ферромагнетика параметром порядка может служить магнитный момент, а в случае кристалла — Фурье-компонента плотности частиц с волновым числом, равным $2\pi/\text{период}$.

Еще одно важное обстоятельство — с фазовым переходом связано нарушение какого-нибудь закона сохранения в системе. Например, при образовании кристалла теряется закон сохранения импульса (остается более слабый закон сохранения квазиимпульса), а в случае с ферромагнетиком теряется закон сохранения момента импульса, связанный с изотропностью пространства. Во всех случаях идет речь о сопряженных

величинах, которые связаны между собой соотношением неопределенности в квантовой механике. Теряется инвариантность относительно смещения по x — нарушается закон сохранения импульса в примере о кристалле. А в примере о ферромагнетике речь идет о паре угловых моментов импульса.

В сверхпроводнике в роли такой пары выступают фаза волновой функции и числом частиц, которые в квантовой механике связаны соотношением неопределенности. Возникает определенная фаза волновой функции и теряется закон сохранения числа частиц.

12.4 Метод самосогласованного поля в теории сверхпроводимости.

Из квантовой механики известно *представление чисел заполнения* (или иначе — *метод вторичного квантования*), в котором вводятся операторы рождения и уничтожения частицы в состоянии n : \hat{a}_n^+ и \hat{a}_n . Причем в качестве n можно выбирать разные переменные. Например, импульс \mathbf{p} и спин α ($\hat{a}_{\mathbf{p}\alpha}^+$, $\hat{a}_{\mathbf{p}\alpha}$). А можно и координату. Операторы рождения и уничтожения частицы в точке \mathbf{r} со спином α ($\alpha = \frac{1}{2}$ или $\frac{1}{2}$)

$$\hat{\psi}^+(\mathbf{r}, \alpha) = \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \hat{a}_{\mathbf{k}\alpha}^+, \quad \hat{\psi}(\mathbf{r}, \alpha) = \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \hat{a}_{\mathbf{k}\alpha} \quad (12.17)$$

Операторы $\hat{\psi}(\mathbf{r}, \alpha)$ антикоммутируют с $\hat{\psi}(\mathbf{r}', \alpha)$ (а $\hat{\psi}^+(\mathbf{r}, \alpha)$ с $\hat{\psi}^+(\mathbf{r}', \alpha)$), а для $\hat{\psi}$ и $\hat{\psi}^+$ выполняется соотношение

$$\hat{\psi}^+(\mathbf{r}, \alpha)\hat{\psi}(\mathbf{r}', \alpha) + \hat{\psi}(\mathbf{r}', \alpha)\hat{\psi}^+(\mathbf{r}, \alpha) = \delta_{\alpha\beta}\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (12.18)$$

которое следует из соотношения

$$\hat{a}_{\mathbf{p}\alpha}^+ \hat{a}_{\mathbf{p}'\alpha} + \hat{a}_{\mathbf{p}'\alpha} \hat{a}_{\mathbf{p}\alpha}^+ = \delta_{\alpha\beta} \delta_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}. \quad (12.19)$$

Как показано в учебниках квантовой механики, гамильтониан в представлении операторов $\hat{\psi}$ и $\hat{\psi}^+$ записывается как выражение для энергии системы в состоянии с волновой функцией $\psi(\mathbf{r}, \alpha)$, где вместо волновой функции стоит $\hat{\psi}(\mathbf{r}, \alpha)$. Гамильтониан, таким образом, имеет вид

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{int}, \quad (12.20)$$

$$\hat{H}_0 = \sum_{\alpha} \int d^3\mathbf{r} \hat{\psi}^+(\mathbf{r}, \alpha) \left[\frac{(\mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathbf{A})^2}{2m} + U_0(r) \right] \hat{\psi}(\mathbf{r}, \alpha) \quad (12.21)$$

$$\hat{H}_{int} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \int d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \hat{\psi}^+(\mathbf{r}, \alpha) \hat{\psi}^+(\mathbf{r}', \beta) v_{int}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', \alpha, \beta) \hat{\psi}(\mathbf{r}', \beta) \hat{\psi}(\mathbf{r}, \alpha), \quad (12.22)$$

где \mathbf{A} — векторный потенциал, $U_0(r)$ — потенциал, в котором находятся электроны, v_{int} — потенциал взаимодействия. В приближении БКШ $v_{int}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', \alpha, \beta) = -V\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')\delta_{\uparrow\downarrow}$. Поэтому

$$\hat{H}_{int}^{BSC} = -\frac{1}{2}V \int d^3\mathbf{r} \hat{\psi}^+(\mathbf{r}, \alpha) \hat{\psi}^+(\mathbf{r}, \beta) \hat{\psi}(\mathbf{r}, \beta) \hat{\psi}(\mathbf{r}, \alpha) \quad (12.23)$$

Переход от взаимодействия к приближению самосогласованного поля состоит в замене четверки операторов на пару, умноженную на функцию, описывающую самосогласованный потенциал, так что слагаемое типа (12.22) или (12.23) заменяется на слагаемое типа второго члена в (12.21) с самосогласованным потенциалом $U(r)$, который затем определяется из минимума энергии системы.

Боголюбов предложил заменить (12.23) на эффективный гамильтониан самосогласованного поля, в котором введено два самосогласованных поля $\int d^3\mathbf{r} U(r) \hat{\psi}^+(\mathbf{r}, \alpha) \hat{\psi}(\mathbf{r}, \alpha)$ — что соответствует приближению Хартри-Фока,

$$\hat{H}_{int}^{eff} = \int d^3\mathbf{r} \left[\Delta(\mathbf{r}) \hat{\psi}^+(\mathbf{r}, \uparrow) \hat{\psi}^+(\mathbf{r}, \downarrow) + \Delta^*(\mathbf{r}) \hat{\psi}(\mathbf{r}, \downarrow) \hat{\psi}(\mathbf{r}, \uparrow) \right], \quad \text{где} \quad (12.24)$$

$$\Delta(\mathbf{r}) = V \langle N | \hat{\psi}(\mathbf{r}, \uparrow) \hat{\psi}(\mathbf{r}, \downarrow) | N + 2 \rangle \quad (12.25)$$

($|N\rangle$ — подразумевает усреднение по состоянию системы N частиц, а $|N + 2\rangle$ — соответственно, из $N + 2$ частиц). То есть введено предположение о существовании ненулевого среднего поля вида (12.25), которое в обычных (несверхпроводящих) системах равно нулю, так как оно не сохраняет число частиц, первое слагаемое в (12.24) увеличивает число частиц на 2, а второе (добавленное так, чтобы (12.24) было эрмитовым) — уменьшает на два. Несохранение числа частиц для большой системы не является "криминалом".

Итак, рассмотрим эффективный гамильтониан:

$$\hat{H}_{eff} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{int}^{eff} \quad (12.26)$$

и опустим слагаемые, содержащие внешнее поле U_0 (и эффективное поле Хартри-Фока, не имеющее отношения к сверхпроводимости, а лишь перенормирующая спектр электронов в нормальном состоянии).

Для нахождения собственных состояний гамильтониана (12.26) надо привести его к диагональному виду

$$\hat{H}_{eff} = E_0 + \sum_{n,\alpha} \varepsilon_n \hat{\gamma}_{n\alpha}^+ \hat{\gamma}_{n\alpha}, \quad (12.27)$$

где ε_n — энергия квазичастицы в состоянии n , E_0 — энергия основного состояния, $\hat{\gamma}_{n\alpha}^+$ и $\hat{\gamma}_{n\alpha}$ — полевые операторы, соответствующие квазичастицам и связанные с исходными электронными полевыми операторами унитарным преобразованием:

$$\hat{\psi}(\mathbf{r}, \uparrow) = \sum_n [\hat{\gamma}_{n\uparrow} u_n(\mathbf{r}) - \hat{\gamma}_{n\downarrow}^+ v_n^*(\mathbf{r})], \quad (12.28a)$$

$$\hat{\psi}(\mathbf{r}, \downarrow) = \sum_n [\hat{\gamma}_{n\downarrow} u_n(\mathbf{r}) + \hat{\gamma}_{n\uparrow}^+ v_n^*(\mathbf{r})], \quad (12.28b)$$

где коэффициенты u_n и v_n надо выбрать так, чтобы при подстановке (12.28) в (12.26) гамильтониан привелся к виду (12.27). Новые операторы $\hat{\gamma}$ и $\hat{\gamma}^+$ должны удовлетворять фермиевским соотношениям, чтобы иметь смысл операторов квазичастиц:

$$\hat{\gamma}_{n\alpha}^+ \hat{\gamma}_{m\beta} + \hat{\gamma}_{m\beta} \hat{\gamma}_{n\alpha}^+ = \delta_{nm} \delta_{\alpha\beta} \quad (12.29)$$

$$\hat{\gamma}_{n\alpha} \hat{\gamma}_{m\beta} + \hat{\gamma}_{m\beta} \hat{\gamma}_{n\alpha} = 0$$

Чтобы найти уравнение для $u(x)$ и $v(x)$ вычислим коммутатор $[\hat{H}_{eff}, \hat{\psi}]$, получим, используя (12.18)

$$[\hat{\psi}(\mathbf{r}, \uparrow), \hat{H}_{eff}] = \hat{H}_0 \hat{\psi}(\mathbf{r}, \uparrow) + \Delta(\mathbf{r}) \hat{\psi}^+(\mathbf{r}, \downarrow) \quad (12.30)$$

$$[\hat{\psi}(\mathbf{r}, \downarrow), \hat{H}_{eff}] = \hat{H}_0 \hat{\psi}(\mathbf{r}, \downarrow) - \Delta(\mathbf{r}) \hat{\psi}^+(\mathbf{r}, \uparrow)$$

Подставим теперь в (12.30) $\hat{\psi}$ и $\hat{\psi}^+$ через $\hat{\gamma}$ и $\hat{\gamma}^+$ с помощью (12.28), подставив в левую часть коммутаторы для $\hat{\gamma}$ и $\hat{\gamma}^+$, которые легко найти с помощью (12.27)

$$[\hat{H}_{eff}, \hat{\gamma}_{n\alpha}] = -\varepsilon_n \hat{\gamma}_{n\alpha}, \quad (12.31)$$

$$[\hat{H}_{eff}, \hat{\gamma}_{n\alpha}^+] = \varepsilon_n \hat{\gamma}_{n\alpha}^+.$$

Сравнивая затем коэффициенты перед полевыми операторами слева и справа, в получившихся равенствах, мы получим уравнения Боголюбова

$$\begin{cases} \hat{H}_0 u(\mathbf{r}) + \Delta(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) = \varepsilon u(\mathbf{r}), \\ -\hat{H}_0^* v(\mathbf{r}) + \Delta^*(\mathbf{r}) u(\mathbf{r}) = \varepsilon v(\mathbf{r}), \end{cases} \quad (12.32)$$

или в матричном виде

$$\hat{H}\varphi = \varepsilon\varphi, \quad \text{где} \quad \hat{H} = \begin{pmatrix} \hat{H}_0 & \Delta \\ \Delta^* & -\hat{H}_0 \end{pmatrix}; \quad \varphi = \begin{pmatrix} u(\mathbf{r}) \\ v(\mathbf{r}) \end{pmatrix}$$

$\hat{H}_0 = \frac{(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A})^2}{2m} - \frac{p_F^2}{2m}$ (энергия отсчитывается от уровня Ферми). В отсутствие внешних полей и в пространственно однородной системе Δ не зависит от координат. Тогда уравнение (12.32) легко решить, пытаясь найти $u(\mathbf{r})$ и $v(\mathbf{r})$ в виде плоских волн.

$$u(\mathbf{r}) = u_k \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}), \quad v(\mathbf{r}) = v_k \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}). \quad (12.33)$$

Подставляя (12.33) в (12.32) получим:

$$\begin{cases} (\varepsilon - \xi_k)u_k - \Delta v_k = 0, \\ -\Delta^* u_k + (\varepsilon + \xi_k)v_k = 0, \end{cases} \quad (12.34)$$

где $\xi_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{p_F^2}{2m} \equiv \frac{p^2 - p_F^2}{2m} = (p - p_F)\frac{(p + p_F)}{2m} \approx (p - p_F)v_F$ (при p не далеко от p_F). Система (13.32) имеет решение, если определитель равен нулю, то есть при

$$\varepsilon = \pm \sqrt{|\Delta|^2 + \xi^2}. \quad (12.35)$$

Итак, мы нашли энергетический спектр системы и видим, что при $|\varepsilon| < \Delta$ имеется энергетическая щель (запрещенная зона шириной 2Δ вокруг поверхности Ферми).

u_k и v_k можно найти, воспользовавшись условием нормировки

$$|u_k|^2 + |v_k|^2 = 1 \quad (12.36)$$

Получим

$$u_k^2 = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\xi}{\varepsilon} \right), \quad v_k^2 = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\xi}{\varepsilon} \right). \quad (12.37)$$

Если сравнить (12.28) с (12.16), можно найти выражение для связи полевых операторов электронов \hat{a}_k и \hat{a}_k^+ с полевыми операторами нормальных возбуждений $\hat{\gamma}_k$ и $\hat{\gamma}_k^+$:

$$\begin{aligned} \hat{a}_{k\uparrow} &= u_k \hat{\gamma}_{k\uparrow} - v_k \hat{\gamma}_{-k\downarrow}^+, \\ \hat{a}_{k\downarrow} &= u_k \hat{\gamma}_{k\downarrow} - v_k \hat{\gamma}_{-k\uparrow}^+. \end{aligned} \quad (12.38)$$

В пределе $|(p - p_F)v| \gg \Delta$ для $p > p_F$ и $p < p_F$, (u_k, v_k) переходят в $(1, 0)$ и $(0, 1)$ соответственно. Иными словами, при $p > p_F$ оператор $\hat{\gamma}_{k\uparrow}$ переходит в $\hat{a}_{k\uparrow}$, то есть оператор $\hat{\gamma}$ переходит в электронный при $p > p_F$. При $p < p_F$ (и $|p - p_F|v \gg \Delta$) $\hat{\gamma}$ переходит в \hat{a}_{-k}^+ , то есть уничтожение квазичастицы означает рождение дырки. А операторы $\hat{\gamma}$ и $\hat{\gamma}^+$ при произвольных ξ являются линейной комбинацией операторов рождения и уничтожения электронов, значит квазичастицы являются линейной комбинацией электрона и дырки.

До сих пор мы не обсуждали величину Δ . Она должна определяется через u и v с помощью (12.25). При нулевой температуре $\langle \hat{A} \rangle$ означает вычисление квантовомеханического среднего (матричного элемента), а при $T > 0$, согласно принципам статистической физики

$$\langle \hat{A} \rangle = \frac{\sum_n \langle n | \hat{A} | n \rangle e^{-E_n/T}}{\sum_n e^{-E_n/T}}. \quad (12.39)$$

Если вычислить Δ в (12.25) с помощью (12.39), подставив в явном виде $\hat{\psi}$ и $\hat{\psi}^+$ в виде (12.28), получится условие самосогласования для Δ :

$$\Delta(\mathbf{r}) = V \sum_n u_n(\mathbf{r}) v_n^*(\mathbf{r}) \text{th} \frac{\varepsilon}{2kT}. \quad (12.40)$$

Для пространственно однородного случая u и v в виде (12.33) и (12.37) из (12.40) получится (после перехода от \sum к \int)

$$\Delta = \lambda \int_0^{\hbar\omega_D} \frac{\Delta d\xi}{\sqrt{|\Delta|^2 + \xi^2}} \text{th} \frac{\sqrt{|\Delta|^2 + \xi^2}}{2kT}, \quad (12.41)$$

где $\lambda = \nu N(\varepsilon_F)$, ($N(\varepsilon_F)$ — плотность состояний на поверхности Ферми). Интеграл обрзан на $\hbar\omega_D$, поскольку взаимодействуют электроны в полосе шириной ω_D у поверхности Ферми.

При $T = 0$ из (12.41) следует

$$\Delta(0) \approx \hbar\omega_D e^{-1/\lambda} \ll \hbar\omega_D, \quad \text{при } \lambda < 1.$$

Уравнение (12.41) имеет правильное ($\Delta \neq 0$) решение лишь при $T < T_c$, где критическая температура, при которой Δ обращается в ноль равна:

$$kT = 1.14 \hbar\omega_D e^{-1/\lambda}.$$

[РИСУНОК 13.1]

График решения уравнения (12.41) для $\Delta(T)$ приведен на рисунке. $\Delta(T)$ часто называют параметром порядка сверхпроводника.

12.5 Незатухающий ток в сверхпроводнике.

Отметим сначала, что комплексный параметр Δ обладает свойствами, благодаря которым его часто называют волновой функцией сверхпроводящих пар. Это будет видно из следующих соображений.

Рассмотрим сверхпроводник во внешнем поле H . Для учета H надо заменить в H_0 в (12.32) $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$ на $\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A}$, где \mathbf{A} — векторный потенциал.

Сделаем теперь унитарное преобразование функций u, v и Δ :

$$u, v, \Delta \longrightarrow u e^{i\chi(\mathbf{r})/2}, v e^{-i\chi(\mathbf{r})/2}, \Delta e^{i\chi(\mathbf{r})}. \quad (12.42)$$

Для новых функций u, v и Δ мы получим уравнения (как можно убедиться непосредственной подстановкой), в которых члены $\hat{H}_0 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A} \right)^2$ и $\hat{H}_0^* = \frac{\hbar^2}{2m} \left(-\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A} \right)^2$ заменяются на $\hat{H}_0 = \frac{\hbar^2}{2m} (\hat{\mathbf{p}} - \hat{\mathbf{p}}_s)^2$ и $\hat{H}_0^* = \frac{\hbar^2}{2m} (\hat{\mathbf{p}} + \hat{\mathbf{p}}_s)^2$, соответственно, где мы ввели обозначение $\hat{\mathbf{p}}_s = \frac{\hbar}{2}\nabla\chi - \frac{e}{c}\mathbf{A}$

$$\begin{cases} \frac{\hbar^2}{2m} (\hat{\mathbf{p}} - \hat{\mathbf{p}}_s)^2 u + \Delta v = \varepsilon u; \\ -\frac{\hbar^2}{2m} (\hat{\mathbf{p}} + \hat{\mathbf{p}}_s)^2 v + \Delta^* u = \varepsilon v. \end{cases} \quad (12.43)$$

$\nabla\chi$ в (12.43) появилась из-за дифференцирования

$$i\hbar\nabla(e^{i\frac{\chi}{2}}u) = i\hbar\left(i\frac{\nabla\chi}{2}u + \nabla u\right)e^{i\frac{\chi}{2}} \equiv \left(\hat{\mathbf{p}}_s u + \frac{i(\nabla\chi)}{2}u\right)e^{i\frac{\chi}{2}}.$$

Комбинация (12.43) является калибровочно-инвариантной. Действительно, из квантовой механики известно, что при изменении фазы волновой функции системы одновременно нужно добавлять слагаемое, пропорциональное градиенту фазы к векторному потенциалу. С другой стороны из (12.43) следует, что если мы изменим калибровку \mathbf{A} , добавив к нему градиент произвольной функции ∇f , то мы получим опять уравнение (12.43) для нового набора u, v, Δ , в котором сделано преобразование (12.42) с $\chi = \frac{2e}{c\hbar}f$. Иными словами, при калибровочных преобразованиях Δ изменяется как волновая функция частиц с зарядом $2e$. Поэтому Δ часто называют волновой функцией куперовской пары.

Величина \mathbf{p}_s называется сверхпроводящим импульсом, а $\mathbf{v}_s = \mathbf{p}_s/m$ — сверхпроводящей скоростью. Причина этому следующая. Рассмотрим квантовомеханический оператор плотности тока:

$$\hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r}) = \frac{ie\hbar}{2m}[(\nabla\hat{\psi}^+(\mathbf{r}))\hat{\psi}(\mathbf{r}) - \hat{\psi}^+(\mathbf{r})(\nabla\hat{\psi}(\mathbf{r}))] - \frac{e^2}{mc}\mathbf{A}\hat{\psi}^+(\mathbf{r})\hat{\psi}(\mathbf{r}). \quad (12.44)$$

Он получается по обычному правилу вторичного квантования — подставить операторы $\hat{\psi}$ и $\hat{\psi}^+$ вместо волновых функций ψ и ψ^* в диагональный матричный элемент тока.

Вычислить с помощью (12.44) среднее значение оператора тока, выделив предварительно фазу у операторов $\hat{\psi}$ и $\hat{\psi}^+$ (согласно (12.28) изменение фазы u и v изменяет фазу $\hat{\psi}$ и $\hat{\psi}^+$). Произведя дифференцирование по правилу $\nabla(e^{i\frac{\chi}{2}}\hat{\psi}) = e^{i\frac{\chi}{2}}\left(i\frac{\nabla\chi}{2}\hat{\psi} + \nabla\hat{\psi}\right)$, получим

$$\mathbf{j}_s \equiv \langle \hat{j} \rangle = \frac{e}{m} \left(\frac{\hbar}{2} \nabla\chi - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) \langle \hat{\psi}^+ \hat{\psi} \rangle \equiv \frac{e}{m} p_s N_s, \quad (12.45)$$

где мы ввели обозначение $N_s = \langle \hat{\psi}^+ \hat{\psi} \rangle$, где N_s называется плотностью сверхпроводящих электронов в соответствии с физическим смыслом (12.45)

$$\mathbf{j}_s = eN_s\mathbf{v}_s. \quad (12.46)$$

Вычисление N_s с помощью подстановки $\hat{\psi}$ и $\hat{\psi}^+$ из (12.38) и усреднения (12.39) приводит к результату $N_s \rightarrow n$ при $T \rightarrow 0$ и $N_s \rightarrow \left(\frac{\Delta}{kT_C}\right)^2 N$ при $T \rightarrow T_C$ (при этом $\Delta \rightarrow 0$). (Отметим, что из (12.46) и

(12.45) немедленно следует эффект Мейснера: $\text{rot}\mathbf{H} = \frac{4\pi}{c}\mathbf{j}$, $\text{rot}\mathbf{p}_s = -\frac{e}{c}\mathbf{H}$, (так как $\mathbf{H} = \text{rot}\mathbf{A}$), $\text{rot}\text{rot}\mathbf{H} = -\frac{4\pi e^2}{mc^2}N_s\mathbf{H}$; решение у границы $H = H_0 e^{-x/\lambda}$, где $\lambda^{-2} = \frac{4\pi e^2 N_s}{mc^2}$.

Уравнение (12.45) является еще одной иллюстрацией к тому, что Δ имеет свойства волновой функции. Если выбирать Δ в виде $|e^{2i\mathbf{p}_s\mathbf{r}}$ (соответствующем сверхтекучему импульсу p_s на один электрон), то параметр порядка Δ имеет вид волновой функции частицы, движущейся с импульсом $2\mathbf{p}_s$. Это еще одно основание для наглядного (но не вполне строгого) представления о сверхпроводнике, как о конденсате куперовских пар.

Таким образом, мы получили, что в сверхпроводящем состоянии ток может быть отличен от нуля без электрического поля. При этом ток создается "конденсатом" электронов, а квазичастицы с энергией (12.35) могут вообще отсутствовать, например при $T = 0$ их вообще нет, так как функция распределения

$$f_F(\varepsilon) = \begin{cases} 1 & \text{при } \varepsilon < -\Delta, \\ 0 & \text{при } \varepsilon > \Delta, \end{cases}$$

то есть нет ни электронов, ни дырок, а ток есть.

Возникает вопрос, чему равно сопротивление сверхпроводника. Представим себе сверхпроводник в виде двух жидкостей: сверхпроводящей и нормальной (электроны и дырки — квазичастицы со спектром (12.35)), каждая из которых вносит вклад в ток:

$$\mathbf{j} = \mathbf{j}_s + \mathbf{j}_N; \quad \mathbf{j}_s = eN_s\mathbf{v}_s; \quad \mathbf{j}_N = \sigma\mathbf{E}, \quad (12.47)$$

где σ — проводимость электронов и дырок. В электрическом поле следует ожидать ускорения "пар":

$$\begin{aligned} m \frac{dv_s}{dt} &= eE; & -i\omega m v_s &= eE; \\ v_s &= i \frac{e}{m\omega} E; & j &= \left(i \frac{e^2 N_s}{\omega m} + \sigma \right) E. \end{aligned} \quad (12.48)$$

Таким образом, комплексная проводимость сверхпроводника состоит из обычной проводимости нормальных квазичастиц σ , приводящей к джоулевым потерям (при $\omega \neq 0, \sigma = \frac{ne^2}{m(1/\tau - i\omega)}$), а также из индуктивного тока сверхпроводящего конденсата. Отметим, что сверхпроводник — это не идеальный проводник (идеальный проводник — это проводник без дефектов, в котором время свободного пробега $\tau \rightarrow \infty$ в σ).

Рассмотренная двухжидкостная модель не является строгой, но дает в некоторых случаях правильные выводы, например, при $T \rightarrow T_{TC}$ и в вихревом электрическом поле \mathbf{E} .

Еще один хорошо известный вид проводников с коллективным механизмом проводимости, отличный от сверхпроводников — это проводники с электронным кристаллом. Примеры: вигнеровский кристалл, волны зарядовой и спиновой плотности в квазиодномерных проводниках.