

При низких температурах все состояния зоны проводимости, лежащие ниже уровня Ферми, заняты и существует четко определенная ферми-поверхность. В приближении эффективной массы эта поверхность представляет собой эллипсоид, и, как показано, такое приближение хорошо описывает форму наблюдаемой поверхности. Подобным же образом эллипсоидальную форму имеет и дырочная поверхность, причем полный объем внутри ее равен объему, заключенному внутри электронной поверхности. Полуметалл ведет себя подобно металлу с ферми-поверхностью в виде тонкой щепочки, и для ее изучения применимы те экспериментальные методы, которые описаны в п. 6 § 5. Большое количество экспериментальных результатов было получено, в частности, для висмута [24].

§ 7. ЗОННАЯ СТРУКТУРА ИЗОЛЯТОРОВ

Как было отмечено в предыдущем параграфе, изоляторы отличаются от полупроводников большими запрещенными зонами. Можно ожидать, что число термически возбужденных электронов или дырок здесь пренебрежимо мало, хотя их и можно возбудить путем освещения изолятора светом.

Прототипом изолятора служит ионный кристалл, такой, как хлористый натрий. Можно ожидать, что он окажется изолятором, так как имеет заполненные зоны, и хотя электроны ускоряются приложенным полем, как это было показано выше, все состояния остаются занятыми, так что ток в системе не идет. Используя терминологию теории простых металлов, мы можем сказать, что электроны ускоряются полем, но в результате дифракции полное ускорение обращается в нуль.

Однако сейчас стало ясно, что такое описание изоляторов приводит к неправильным результатам. Зонные расчеты для ионных кристаллов, молекулярных кристаллов и кристаллов инертных газов (которые в общем рассматриваются как молекулярные) приводят к очень узким валентным зонам, заполненным в основном состоянии. Если удалить электрон из такой узкой зоны, потребуется очень малая энергия для «реорганизации» оставшихся состояний таким образом, чтобы уменьшить электростатическую энергию дырки. Поэтому для валентных электронов зонная картина может быть несправедливой и более подходящим окажется описание, основывающееся на представлении о состояниях, локализованных на одном ионе.

Анализ свойств [39], при описании которых интуитивные теории приводят к различному поведению в зависимости от того, предполагаются ли состояния локализованными или зонными, позволяет довольно резко разделить материалы на два типа. Соединения можно расположить по степени «ионности», т. е. разнице зарядов

компонент. Те, которые имеют степень ионности ниже некоторого значения, более естественно рассматривать с помощью представлений о валентной зоне. Те же соединения, степень ионности которых превосходит это значение, резонно рассматривать в терминах локализованных валентных состояний. Задавая соединения номерами групп таблицы Менделеева, в которых находятся образующие их компоненты, можно сказать, что почти все соединения 3—5 (например, InSb) описываются с помощью представлений о валентной зоне; все соединения 1—7 (например, NaCl) и все соединения, содержащие кислород, следует рассматривать исходя из локализованных состояний. Соединения 2—6 относятся к двум этим типам в зависимости от степени ионности. Различие во всех этих материалах касается только валентной зоны; все электроны проводимости можно представлять себе находящимися в блоховских состояниях, которым отвечает отличный от нуля поток.

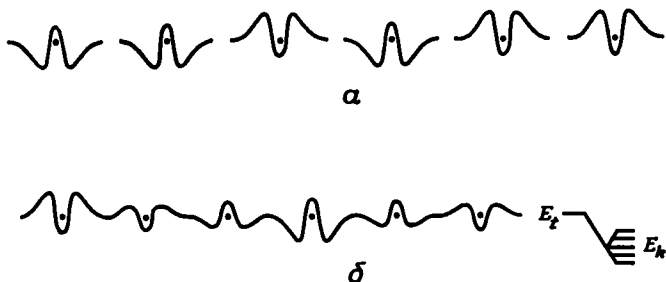
Мы тем не менее будем описывать как электроны, так и дырки в изоляторах на основе зонных представлений, а в п. 3—5 настоящего параграфа увидим, как следует изменить эту картину для достаточно узких валентных зон. Начнем с описания метода нахождения зонной структуры на основе приближения сильной связи. Об этом методе применительно к одному случаю мы кратко говорили в п. 3 § 5 гл. I. Тогда же мы упоминали, что, если состояния можно приближенно описывать исходя из атомных волновых функций, локализованных на отдельных атомах, соответствующие энергетические зоны окажутся очень узкими. Поэтому очень большими окажутся эффективные массы. Такое поведение свойственно вычисленным валентным зонам ионных кристаллов, в то время как их зоны проводимости оказываются довольно широкими.

1. Приближение сильной связи

Метод сильной связи представляет собой, по-видимому, наиболее простое приближение для описания энергетических зон. По этой причине он используется значительно больше, чем это позволяют пределы его применимости. Тем не менее он очень полезен для выяснения сути явлений, а используемая в связи с ним терминология широко применяется, в частности, при обсуждении свойств изоляторов.

Это приближение очень старо и использовалось до определенного времени в химии под названием метода *линейной комбинации атомных орбиталей*, или метода LCAO. Его идея основывается на том, что мы знаем волновые функции и энергии электронов свободного атома. Если собрать совокупность атомов вместе — неважно в молекулу или твердое тело, — описание состояний при условии, что волновые функции атомов только начали перекрываться, можно получить на основе малых поправок к состояниям свободных ато-

мов. В частности, волновую функцию системы мы записываем в виде линейной комбинации атомных орбиталей, центрированных на отдельных атомах. Для получения точной волновой функции необходимо, конечно, учесть в этом разложении и те состояния, которые отвечают диссоциированным электронам т. е. состояния с положительной энергией. Однако в методе LCAO в разложении используются только связанные состояния, причем часто лишь те из них, которые отвечают одному значению энергии. Для простоты мы будем иметь в виду сначала простой кристалл — только



Ф и г. 54. Образование состояний в случае сильной связи.

Атомы настолько удалены друг от друга (а), что в качестве собственных состояний можно брать состояния каждого атома, причем с произвольной фазой. Атомные волновые функции перекрываются (б) и приближенные собственные состояния можно представить в виде их линейной комбинации с когерентными фазами (изображена действительная часть такой волновой функции). В случае б справа показано, что шестикратное вырождение уровня, имеющее место в случае а, снимается.

с атомами одного сорта. Формирование состояний иллюстрируется на фиг. 54.

Запишем нормированную атомную волновую функцию, отвечающую совокупности квантовых чисел энергии и углового момента (обозначаемой индексом l), центрированную около j -го атома, в виде $\psi_l(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$ и сосредоточим наше внимание на занятых уровнях с наибольшей энергией. Будем искать состояние, которое можно приближенно представить в виде линейной комбинации состояний отдельных атомов, например 3s-состояний атома натрия. Если этот уровень вырожден для одного атома, необходимо брать линейную комбинацию всех вырожденных состояний, как, например, для 3p-уровня алюминия. (Такое разложение в действительности для металлов не годится, но оно оказывается вполне подходящим в тех случаях, когда эти металлы выступают как компоненты ионного соединения.) Мы ищем разложение в виде

$$\psi = \sum_j c_j \psi_l(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j).$$

Покажем теперь, что собственные функции периодической системы можно получить, если учесть трансляционную периодич-

ность, благодаря которой

$$T\psi(\mathbf{r}) = e^{-i\mathbf{k}\cdot T\mathbf{r}}\psi(\mathbf{r}),$$

откуда следует, что для состояний, преобразующихся в соответствии с волновым вектором \mathbf{k} , коэффициенты c_j пропорциональны $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_j}$. Таким образом, мы можем представить волновую функцию в виде

$$\psi_{\mathbf{k}, t} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j \psi_t(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_j}, \quad (2.38)$$

где N — полное число атомов. Заметим, что, если бы атомные функции не перекрывались, эта волновая функция была бы нормированной. Поскольку они на самом деле перекрываются, выписанная волновая функция точно не нормирована.

Подчеркнем, что использование трансляционной периодичности немедленно приводит нас к зонной картине. Волновые векторы ограничены пределами зоны Бриллюэна, так как классификация состояний с помощью любого, лежащего вне зоны Бриллюэна волнового вектора приводит к тем же точно коэффициентам c_j , следовательно, волновым функциям, которые получаются для волнового вектора, отличающегося от первого на вектор обратной решетки, но лежащего в первой зоне Бриллюэна. Мы приходим далее к тому, что каждое атомное состояние превращается в одну энергетическую зону. Таким образом, на основе этого приближения каждой энергетической зоне мы можем сопоставить атомное состояние, из которого она возникла (в дополнение к нумерации зон в соответствии с величиной их энергии, приводимой нами раньше). При более точном рассмотрении, когда учитывается более чем одно атомное состояние, описание становится менее прозрачным, хотя по-прежнему, оказывается, имеет смысл связывать с каждой зоной определенное состояние атома.

Исходя из полученной волновой функции, можно теперь сразу же найти среднее значение энергии:

$$\langle E \rangle = \frac{\int \psi_{\mathbf{k}, t}^*(\mathbf{r}) \left[-\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right) \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi_{\mathbf{k}, t}(\mathbf{r}) d\tau}{\int \psi_{\mathbf{k}, t}^*(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}, t}(\mathbf{r}) d\tau}.$$

Мы записали потенциал в виде суперпозиции потенциалов, центрированных на отдельных атомах:

$$V(\mathbf{r}) = \sum_j v(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j),$$

что в данном случае находится в полном соответствии с нашим предположением о волновых функциях. Мы можем далее записать

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \right] \psi_t(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) = \epsilon_t \psi_t(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j),$$

где ϵ_t — собственное значение энергии, отвечающей данному состоянию свободного атома. Тогда

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V\right)\psi_{k,t} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j \left[\epsilon_t + \sum_{i \neq j} v(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i)\right] \psi_t(\mathbf{r}-\mathbf{r}_j) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_j},$$

и среднее значение энергии оказывается равным

$$\langle E \rangle = \epsilon_t + \frac{\frac{1}{N} \sum_{j,l} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_j-\mathbf{r}_l)} \int \psi_l^*(\mathbf{r}-\mathbf{r}_l) \sum_{i \neq j} v(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i) \psi_t(\mathbf{r}-\mathbf{r}_j) d\tau}{\int \psi_{k,t}^* \psi_{k,t} d\tau}. \quad (2.39)$$

Мы видим, что возникающие поправки к энергии свободного атома малы, если волновые функции и потенциалы соседних атомов не слишком сильно перекрываются. В методе сильной связи это перекрытие считается малым. В низшем порядке по перекрытию знаменатель в соотношении (2.39) можно положить равным единице. Более того, резонно ожидать, что трехцентровые интегралы в (2.39) окажутся малыми по сравнению с двухцентровыми и их в сумме можно не учитывать. Тогда останутся только слагаемые с $l = j$ или $l = i$. Это не всегда может быть очень хорошим приближением, но именно так принято делать в методе сильной связи.

Рассмотрим сначала слагаемые с $l = j$:

$$\frac{1}{N} \sum_j \int \psi_t^*(\mathbf{r}-\mathbf{r}_j) \sum_{i \neq j} v(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i) \psi_t(\mathbf{r}-\mathbf{r}_j) d\tau.$$

Каждое слагаемое представляет собой просто среднее значение потенциала (вычисленное с помощью атомных волновых функций), создаваемого на данном ионе всеми его соседями. В идеальном кристалле эта величина не зависит от j , так что сумма таких слагаемых по всем j , деленная на N , есть просто

$$\int \psi_t^*(\mathbf{r}-\mathbf{r}_j) \psi_t(\mathbf{r}-\mathbf{r}_j) \sum_{i \neq j} v(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i) d\tau.$$

Поскольку потенциал каждого атома отвечает притяжению, написанная выше величина отрицательна и не зависит от волнового вектора рассматриваемого состояния. Она дает вклад в энергию связи кристалла и важна только для нее, в то время как к зонной структуре она имеет малое отношение.

Рассмотрим теперь слагаемые с $l = i$:

$$\frac{1}{N} \sum_{i \neq j, j} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_j-\mathbf{r}_i)} \int \psi_t^*(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i) v(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i) \psi_t(\mathbf{r}-\mathbf{r}_j) d\tau.$$

Опять-таки эта величина не зависит от j , и мы можем заменить деленную на N сумму по j одним слагаемым, выбрав один из векто-

ров r_j в качестве начала координат:

$$\sum_{r_i \neq 0} e^{-ik \cdot r_i} \int \psi_i^*(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) v(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \psi_i(\mathbf{r}) d\tau.$$

Это и есть как раз то зависящее от k слагаемое, которое дает интересующую нас зонную структуру. В приближении сильной связи часто предполагают, что основной вклад дают слагаемые, отвечающие ближайшим соседям, и только они принимаются во внимание.

Рассмотрим теперь простейший случай, когда энергетическая зона возникает из атомного s -состояния. Мы еще больше упростим задачу, предположив, что атомы образуют простую кубическую структуру. Обратимся к рассмотрению зависящего от k слагаемого в энергии, возникающего из-за перекрытия волновых функций ближайших соседей. Интеграл, фигурирующий в каждом слагаемом, есть

$$\lambda = \int \psi_i^*(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) v(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \psi_i(\mathbf{r}) d\tau,$$

и для s -состояний он совпадает для всех соседей. Зная атомные волновые функции, потенциал и расстояние между ближайшими соседями, можно найти величину λ . Тогда зависящая от k поправка примет вид (суммирование проводится по ближайшим соседям)

$$\lambda \sum e^{-ik \cdot r_i} = 2\lambda (\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a).$$

Отметим, что учет вклада более далеких соседей приведет к дополнительным поправкам к энергии, также имеющим вид сумм косинусов. Основной вклад в интеграл дает обычно область, лежащая за последней пучностью обеих атомных волновых функций. Поэтому в силу того, что потенциал отвечает притяжению, параметр λ , как правило, отрицателен. На фиг. 55 представлено изменение энергии вдоль трех симметричных направлений зоны Бриллюэна простой кубической решетки. В качестве начала отсчета энергии взято собственное значение энергии отдельного атома, сдвинутое на не зависящую от волнового вектора поправку, связанную с перекрытием.

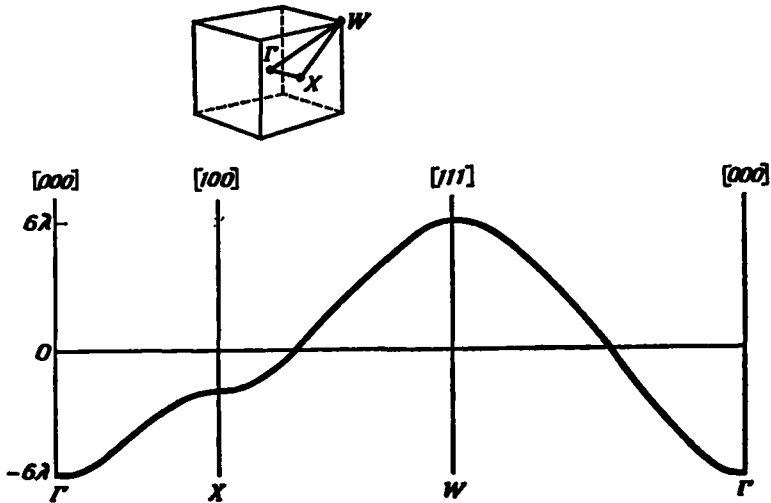
Можно убедиться в том, что энергия растет квадратично по мере отклонения волнового вектора от центра зоны, как это предсказывает k - p метод. Здесь тензор эффективной массы оказывается изотропным. Мы можем написать

$$E = 2\lambda \left(3 - \frac{\hbar^2 a^2}{2} + \dots \right) = 6\lambda + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} + \dots,$$

где

$$\frac{m^*}{m} = -\frac{1}{\lambda} \frac{\hbar^2 (1/a)^2}{2m}.$$

При очень малом перекрытии волновых функций параметр λ мал, а эффективная масса велика. Этот результат вполне понятен физически. Если перекрытие волновых функций очень мало, то электрон мало подвижен. Если же перекрытие велико, масса становится малой, а электрон — очень подвижным. В то же время, если мы приближаемся к условиям, когда электрон очень подвижен, оказывается неприменимым приближение сильной связи. В простых металлах поэтому, где, как мы знаем, электроны ведут себя как свободные, разложение для волновых функций в приближении



Ф и г. 55. Зона s-типа в простой кубической решетке, вычисленная в приближении сильной связи с учетом перекрытия волновых функций только ближайших соседей.

Горизонтальная линия есть центр тяжести зоны. Если на каждый атом приходится по одному электрону, то она совпадает с энергией Ферми.

сильной связи оказывается плохим. В ионных кристаллах, с другой стороны, перекрытие атомных волновых функций очень мало и атомные орбитали служат хорошим исходным приближением.

В рамках приближения сильной связи мы можем получить тензор эффективной массы, так же как и с помощью $k \cdot p$ метода. Кроме того, мы получаем слагаемые высших порядков по k . Два эти приближения, однако, дают две совершенно разные, хотя и дополняющие друг друга картины происхождения эффективных масс. $k \cdot p$ метод связывает эффективные массы с запрещенными зонами и делает понятным возникновение малых масс. Метод сильной связи связывает эффективные массы с перекрытием атомов и делает понятным возникновение очень больших масс.

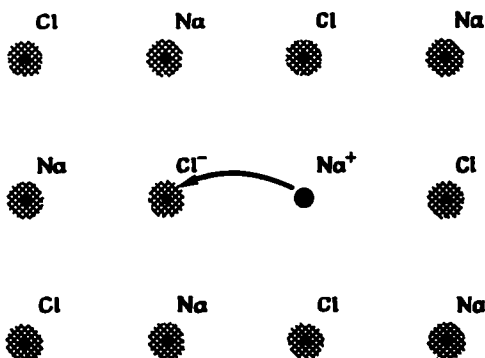
2. Зонная структура и связь в ионных кристаллах

Рассмотрим, например, электронные состояния в хлористом натрии. Представим себе сначала атомы натрия и хлора, расположенные в той же структуре, что и в хлористом натрии, но с очень большими межатомными расстояниями (фиг. 56). В основном состоянии как атом натрия, так и атом хлора нейтральны; удаление одного электрона из натрия и перенос его для создания иона хлора



Фиг. 56. Атомы натрия и хлора в структуре хлористого натрия, разнесенные, однако, на большие расстояния.

Если межатомные расстояния достаточно велики, то для переноса электрона с атома натрия на атом хлора требуется затратить энергию. Если же расстояния достаточно малы, то при переносе возникает выигрыш в энергии.

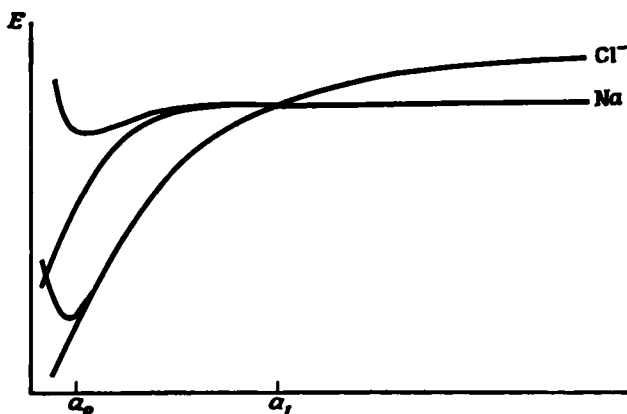


к атому хлора в направлении, обратном направлению электрического поля ядра натрия, требуют заметной энергии. С другой стороны, с уменьшением расстояния между атомами необходимая для этого энергия становится меньше, потому что просто уменьшается то расстояние, на которое нужно перенести электрон. К тому же, ионизуя все атомы натрия, мы в то же время несколько выигрываем в энергии, так как переносим электрон в узел решетки с хлором, окруженный теперь со всех сторон положительными ионами натрия. Таким образом, даже до того, как начинается перекрытие волновых функций и формирование зонного спектра, более стабильной оказывается электронная конфигурация, отвечающая ионам хлора и натрия. Это схематически иллюстрируется на фиг. 57, на которой представлена зависимость сдвига энергетических уровней электронов от межатомного расстояния a .

Отметим, что ион хлора имеет электронную конфигурацию аргона. Кривая, помеченная символом Cl^- , отвечает $6N$ -кратно вырожденному состоянию (N — число атомов хлора в кристалле), так что имеется как раз столько электронов, сколько нужно для заполне-

ния соответствующих состояний, коль скоро валентный электрон каждого атома натрия перешел на атом хлора.

При дальнейшем уменьшении межатомного расстояния a волновые функции атомов хлора начинают перекрываться, и эти состояния расширяются в зоны. Они превращаются в валентные зоны, и все состояния оказываются заполненными. Одновременно расширяются в зоны и состояния атомов натрия, которым теперь отвечают незанятые состояния системы. Они образуют зоны проводимости, пустые в основном состоянии. В конце концов энергия электронов



Ф и г. 57. Схема образования зон в NaCl.

При межатомных расстояниях, меньших a_1 , выгодно образование ионов. При еще меньших расстояниях происходит перекрытие атомных волновых функций и образуются зоны, которые можно описывать в приближении сильной связи. Действительное межатомное расстояние равно a_0 .

атомов хлора начнет возрастать просто потому, что из-за уменьшения объема увеличивается кинетическая энергия, отвечающая этим состояниям. Реальный кристалл становится равновесным, когда достигается минимум полной энергии. Эту точку на диаграмме мы обозначили как a_0 . Энергия связи таких кристаллов есть как раз та энергия, которая выигрывается при соединении свободных атомов в ионный кристалл. Оказывается, что с хорошей точностью она равна энергии, необходимой для переноса электрона от свободного атома натрия на свободный же атом хлора и построения из перенесенных из бесконечности ионов натрия и хлора, рассматриваемых просто как точечные положительные и отрицательные заряды, ионного кристалла наблюдаемой конфигурации. Это соответствует фиг. 57.

Энергетическую зону, возникающую из $3s$ -состояния атома натрия, можно приближенно описать как s -зону, построенную для соответствующей кристаллической структуры, что изображено на фиг. 55. В ионном кристалле эта (незанятая) s -зона натрия

будет лежать на несколько вольт выше заполненных $3p$ -зон хлора. Величину щели можно получить по измерениям оптического поглощения в хлористом натрии. Поглощение возникает при переходе электронов из валентной зоны в s -зону проводимости. О такого рода возбуждении мы говорим как об электроне в зоне проводимости и дырке в валентной зоне.

Как показано в задаче 20 гл. II, в простом кубическом кристалле три p -состояния, вырожденные для свободного атома, расширяются в три зоны. Более точные вычисления показывают, что s - и p -состояния несколько смешиваются. Тем не менее подробные вычисления для таких изоляторов, как хлористый натрий, приводят к узким валентным зонам, носящим в основном характер отдельных атомных состояний, отвечающих соответствующим ионам.

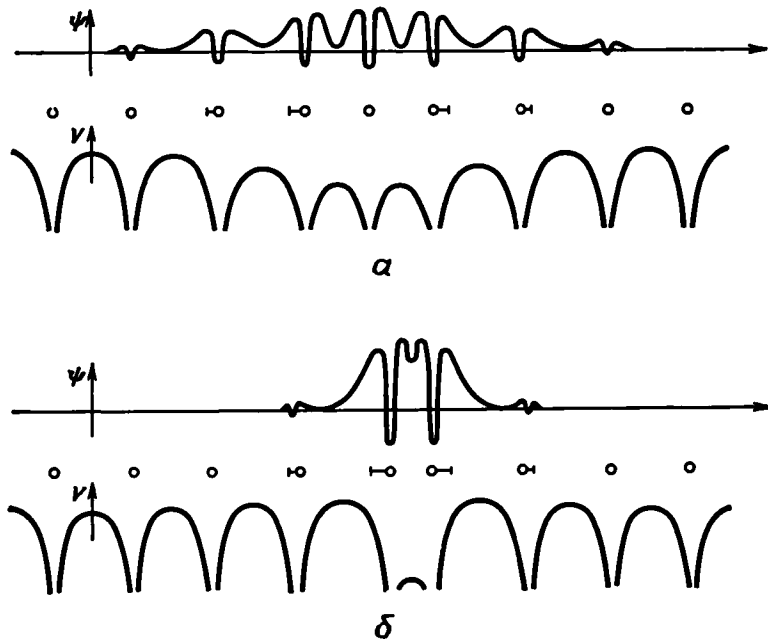
3. Поляроны и самозахват электронов

Даже если энергетические состояния изоляторов и вычисляются с помощью достаточно точных методов, здесь имеются определенные сложности, приводящие к возникновению вопросов, касающихся применимости этих расчетов для реальных систем. Прежде всего между электроном и ионами имеется очень сильное кулоновское взаимодействие. Поэтому сама решетка в присутствии электрона оказывается деформированной. Здесь мы будем рассматривать эту систему классически. Как можно построить квантовомеханическое ее описание, мы узнаем в гл. IV при обсуждении электрон-фононного взаимодействия. Мы увидим, что такую деформацию можно представить как виртуальное испускание и поглощение квантов решеточных колебаний. Теперь же можно представлять себе, что электрон, находящийся в зоне проводимости хлористого натрия, подтягивает к себе ближайшие ионы натрия и оттесняет ионы хлора. Изменение электростатической энергии линейно по смещениям ионов, в то время как изменение упругой энергии квадратично по ним (поскольку решетка находилась в равновесии до появления в ней лишнего электрона). Таким образом, деформация всегда приводит к выигрышу в энергии.

Существуют два различных пути возникновения такой деформации. Если смещения ионов малы и их испытывает большое число ионов, что характерно для деформации, вызываемой электронами в зонах проводимости, то, очевидно, полная энергия лишнего электрона (включающая энергию смещений) совершенно не зависит от его координаты. Таким образом, электрон в зоне проводимости может двигаться под действием приложенных электромагнитных полей, а поле деформации будет перемещаться вместе с ним. Такой электрон называется *поляроном* (фиг. 58). В противоположном случае, если смещения ближайших ионов достаточно велики, уменьшение энергии может существенным образом зависеть от того, нахо-

дится ли электрон между ионами (по-прежнему рассматриваемыми классически) или там, где расположен ион. Это может привести к связыванию (или samozaxvату) электрона в определенной области кристалла; выяснение деталей такого связывания требует квантовомеханического подхода.

Наиболее широко известным примером samozaxвата служит дырка, связанная с двумя соседними ионами хлора. Эти ионы смещаются и вместе с дыркой образуют ион Cl_2^- . Движение электронов



Ф и г. 58. Деформация решетки в изоляторах.

В случае *a* смещения меняются от иона к иону очень слабо и электрон можно представить себе в виде волнового пакета, распределенного по большому числу межатомных расстояний, причем движение пакета через кристалл сопровождается деформацией. Если такой деформации подвергается полярный кристалл, то это и есть полярон. В случае *b* деформация сильно локализована и пакет лишен возможности уйти от центра деформации. Такой samozaxват свойствен валентным зонам изоляторов, в которых в силу их узости возможна локализация с малым увеличением энергии.

(и в равной степени дырки) значительно быстрее характерных частот ионов, так что электрон, попадая в соседнюю область, «видит» недеформированную решетку ионов, которой отвечает большая энергия. *Samozaxваченная дырка* становится неподвижной из-за деформации решетки и не может давать вклад в электропроводность.

Samozaxват электрона или дырки представляет собой интересный пример ситуации, в которой соображения симметрии и теории

групп могут привести к неправильным результатам. В зонной картине мы исходим из трансляционной периодичности системы, предполагая, что гамильтониан обладает той же периодичностью, и получаем в результате блоховские состояния, однородно распределенные по всему кристаллу, а следовательно, и плотность заряда, имеющую ту же периодичность. Это самосогласованный результат. Однако может случиться, что решетка деформируется, периодичность нарушается и возникают локализованные состояния, которые сами и поддерживают эту деформацию. Подобным же образом в некоторых неперiodических вначале системах электронов возможно возникновение антиферромагнетизма. Обе приведенные ситуации отвечают случаям *нарушения симметрии* (broken symmetry).

Когда деформации достаточны малы и распространяются на большие расстояния, так что возбуждение системы подвижно, можно по-прежнему пользоваться представлениями об энергетических зонах. Полярон, однако, имеет энергию, меньшую энергии чисто электронного возбуждения, и, стало быть, требует меньшей энергии активации для своего образования. Кроме того, величина уменьшения энергии зависит от скорости электрона n , значит, от его волнового вектора. Поэтому «зонная структура» такого возбуждения изменится вследствие деформации решетки. Это ясно с физической точки зрения, поскольку движущийся электрон несет с собой поляризационную *шубу*, и можно ожидать, что его динамика изменится.

Электроны во всех твердых телах «одеты» подобной деформацией решетки. Однако термин «полярон» используется применительно только к ионным кристаллам. Об электронах в других системах говорят как об «одетых». Случай поларона отвечает сильной связи электрона с «полем» решетки и требует специальных методов анализа. Эффективная масса поларона изменяется в 2 или 3 раза по сравнению с массой электрона. В неполярных кристаллах связь намного слабее и изменения массы интереса не представляют. В простых металлах это одевание приводит к рассмотренному уже ранее изменению массы плотности состояний. Во многих случаях можно представлять себе результат одевания электронов просто как модификацию зонной структуры возбуждений. Более подробно задачу о связи электрона с решеткой мы рассмотрим при обсуждении взаимодействия электронов с фононами.

4. Переход Мотта и молекулярные кристаллы [40]

При анализе состояния изоляторов возникает еще одна трудность. Она проявляется при использовании приближения самосогласованного поля, представляющего собой основу для нахождения энергетических зон. Это приближение может стать совершенно неприменимым, когда энергетические зоны достаточно узкие и соответствующи-

щие эффективные массы велики. Подобная ситуация характерна для молекулярных кристаллов, таких, как кристаллы CO_2 , и инертных газов. Мы увидим, что для них наиболее подходящим оказывается описание, основывающееся не на зонной картине, а на представлении о свободных молекулах, связанных силами Ван-дер-Ваальса. Следствием неприменимости зонных представлений является, как уже говорилось в п. 1 настоящего параграфа, и локализация валентных состояний.

Попытаемся понять источник трудностей, возникающих при рассмотрении случая очень сильной связи. Подходящим примером для этого мог бы служить кристалл, построенный из атомов инертных газов. Однако будет проще обратиться к системе с одним электроном на атом. Пусть атомы водорода расположены в виде кубической решетки с настолько большими межатомными расстояниями, что можно пренебречь перекрытием волновых функций. Тогда одноэлектронные состояния можно представить в виде атомных функций отдельных атомов: $\psi_{i\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$. В силу большого межатомного расстояния волновые функции, центрированные на различных узлах решетки, ортогональны. Вместо этих волновых функций можно взять функции (2.38), отвечающие приближению сильной связи. Они также взаимно ортогональны и в пренебрежении перекрытием всем им отвечает одна и та же энергия. С одноэлектронной точки зрения и та и другая системы функций представляют собой просто различные линейные комбинации вырожденных состояний и в равной степени могут служить хорошими исходными базами.

Напишем теперь волновую функцию N электронов для кристалла с N узлами. Среднее значение числа электронов на любом атоме одинаково (и равно единице) при любом выборе волновой функции; это же относится и к среднему значению любого одноэлектронного оператора. Если, однако, нас интересует вероятность нахождения на одном атоме *двух* электронов, то эта величина окажется зависящей от выбранной нами системы волновых функций. Используя атомные функции, мы получаем, что она точно равна нулю. Используя же систему функций, отвечающих приближению сильной связи, мы найдем, что эта величина конечная. Подобным же образом средние от любого двухэлектронного оператора оказываются различными.

Особый интерес представляет двухэлектронный оператор, отвечающий электрон-электронному взаимодействию (в приближении самосогласованного поля он заменяется одноэлектронным потенциалом). Полный гамильтониан нашей системы складывается из кинетической энергии электронов, электрон-ионного взаимодействия (обе эти величины описываются одноэлектронными операторами) и электрон-электронного взаимодействия, представляющего собой двухэлектронный оператор. Можно поставить вопрос: какая многоэлек-

тронная волновая функция лучше всего описывает реальную систему с большим (в отличие от случая применимости приближения самосогласованного поля) электрон-электронным взаимодействием? На этот вопрос можно ответить, воспользовавшись вариационным методом и выбрав такую волновую функцию, которой отвечает наименьшее среднее значение гамильтониана: $\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle / \langle \psi | \psi \rangle$. Ясно, что в решетке, где нет перекрытия, средние значения одноэлектронных операторов будут одинаковыми для обеих волновых функций, а среднее значение электрон-электронного взаимодействия окажется меньшим для атомной волновой функции, для которой характерно то, что два электрона не могут находиться в одном узле.

Правильная волновая функция основного состояния многоэлектронной системы представляет собой произведение атомных одноэлектронных функций, а не линейную комбинацию волновых функций в приближении сильной связи. В этом предельном случае очень сильной связи приближение сильной связи оказывается неприменимым.

Если мы начнем теперь уменьшать межатомные расстояния так, что атомные волновые функции начнут перекрываться, то при выборе базиса в виде блоховских функций появится выигрыш в энергии уже за счет одноэлектронных слагаемых энергии. В конечном итоге мы выигрываем и в полной энергии, и основное состояние будет описываться произведением не одноатомных, а блоховских функций. Мотт предположил, что этот переход, называемый *переходом Мотта*, происходит резко (хотя это точно и не установлено).

Отметим, что с той стороны от моттовского перехода, где плотность мала, мы не можем ввести эффективную массу. Более того, в системе не может протекать ток, если только не происходит ионизация одного из атомов. Наконец, связь в такой системе обусловлена только силами Ван-дер-Ваальса. С той же стороны перехода, где плотность больше, эффективная масса существует, хотя она и может быть очень большой. Ток имеет возможность течь без преодоления энергии активации и проводимость, таким образом, отлична от нуля. Наконец, можно полагать, что энергия связи обусловлена слагаемыми, возникающими вследствие перекрытия волновых функций, как это уже описывалось при обсуждении приближения сильной связи.

В результате всего сказанного электронные состояния кристаллов инертных газов и состояния внутренних оболочек всех твердых тел следует представлять себе как состояния атомного типа. Кроме того, на основе представлений о переходе Мотта для валентной зоны можно хорошо описывать свойства изоляторов с сильной ионной связью, о которых шла речь в начале настоящего параграфа.

5. Экситоны [41]¹⁾

В изоляторах и полупроводниках появляется еще одно усложнение, вытекающее из того, что приближение самосогласованного поля перестает работать. Это усложнение приводит к хорошо знакомому явлению. Когда электрон забрасывается в зону проводимости, в валентной зоне остается незанятое состояние. Как мы выяснили при изучении зонной структуры полупроводников, эта дырка в валентной зоне заряжена положительно. Таким образом, возбужденный электрон движется в поле положительно заряженной дырки. Если для описания кристалла годятся блоховские состояния, то мы можем представлять себе электрон и дырку вращающимися друг относительно друга, как в позитронии или атоме водорода. Такая связанная пара называется *экситоном*. Это сугубо многочастичный эффект, который не может появиться в приближении самосогласованного поля, где предполагается, что каждый электрон «видит» средний потенциал, обладающий трансляционной периодичностью решетки.

Интересно продвинуться несколько дальше, чтобы увидеть, какова энергия связи экситона в таком типичном полупроводнике, как германий. Мы будем полагать, что легкий электрон (среднее геометрическое от двух одинаковых поперечных и одной продольной массы равно 0,22) движется относительно несколько более тяжелой дырки. Поскольку размер орбиты окажется больше, чем межатомное расстояние, электрон-дырочное взаимодействие надлежит уменьшить, разделив его на макроскопическую диэлектрическую постоянную, равную для германия 16. [Мы увидим, что эта процедура самосогласованная, если учтем, что боровский радиус основного состояния есть $\hbar^2\kappa/m^*e^2$, где κ — диэлектрическая постоянная. Полагая $m^* = m/5$, находим, что его величина составляет 80 атомных расстояний (42 Å). Это много больше межатомных расстояний.]

Каковы волновые функции таких связанных состояний, мы узнаем подробно при изучении примесей в полупроводниках. Однако уже теперь можно качественно установить форму экситонных функций. Из-за больших характерных размеров экситона можно пользоваться представлениями о волновых пакетах и ввести координату относительного движения \mathbf{r} , определяющую расстояние между электроном и дыркой. Тогда связанному состоянию будет отвечать водородоподобная волновая функция $\Phi(\mathbf{r})$. Кроме того, если ввести координату центра масс \mathbf{R} , то собственную функцию можно представить в форме

$$\Psi_{\text{ex}} = \Omega^{-1/2} \Phi(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}}.$$

¹⁾ См. также [69, 70]. — Прим. ред.

Эта собственная функция обладает трансляционной симметрией собственных состояний идеального кристалла. Состоянию с $k = 0$ отвечает покоящийся экситон; состояниям с k , не равным нулю, отвечает движущийся экситон; стационарное $1s$ -состояние описывает экситон с наименьшей энергией.

Энергия связи экситона в $(m^*/m)\kappa^{-2}$ раз меньше энергии связи атома водорода, что дает примерно 0,01 эВ. В типичных полупроводниках экситоны в принципе существуют, однако они полностью ионизованы при всех температурах, за исключением лишь очень низких. По этой причине они практически совершенно несущественны в полупроводниках, и данное нами ранее зонное описание электронных состояний оказывается вполне достаточным¹⁾.

В типичных изоляторах, с другой стороны, массы больше, а диэлектрические постоянные, как правило, близки к 5. Таким образом, вычисленный так же, как и раньше, радиус основного состояния оказывается порядка межатомного расстояния и поэтому использование диэлектрической постоянной становится необоснованным. Для изучения экситона мы должны использовать совершенно иное приближение. Это иное приближение имеет близкое отношение к картине сильной связи, и такое сильно связанное состояние носит название *экситона Френкеля*.

Рассмотрим простейший случай — кристалл инертного газа. Заполненные состояния атома инертного газа при образовании кристалла не претерпевают серьезных искажений. В этом случае, как мы уже показывали выше, связь кристалла обусловлена не перекрытием, а простым взаимодействием Ван-дер-Ваальса. (Между прочим, само это взаимодействие представляет собой эффект сугубо многоэлектронный и потому приближением самосогласованного поля не описываемый.) Следовательно, основное состояние кристалла инертного газа можно представлять себе как заполнение индивидуальными электронами атомных орбиталей индивидуальных атомов инертного газа. Возбужденному состоянию системы отвечает переход электрона в возбужденное состояние отдельного атома, например переход на $3s$ -орбиталь атома неона. Такое возбуждение нельзя описывать с помощью одноэлектронной волновой функции, так как важно учесть, что в возбужденном атоме электрон в $2p$ -состоянии отсутствует. Для простоты мы представили многоэлектронную волновую функцию в виде произведения волновых функций, хотя для получения должным образом антисимметризованной линейной комбинации таких произведений потребовалось бы очень небольшое обобщение. Состояние, отвечающее одному электрону, возбужденному на j -м атоме неона, можно представить

¹⁾ При этом, конечно, речь идет не об оптических свойствах (см. ниже). — *Прим. ред.*

в виде

$$\Psi = \psi_j^{(*)} \prod_{i \neq j} \psi_i,$$

где $\psi_j^{(*)}$ — десятиэлектронная волновая функция возбужденной конфигурации атома неона, находящегося в j -м узле, а ψ_i — десятиэлектронная волновая функция невозбужденного атома неона в i -м узле. Это состояние не удовлетворяет требованиям трансляционной симметрии. Можно, однако, получить собственные состояния оператора трансляций, беря в качестве экситонной волновой функции линейную комбинацию этих возбужденных состояний, подобную той, которая используется в приближении сильной связи:

$$\Psi_{\text{ex}} = N^{-1/2} \sum_j (\psi_j^{(*)} \prod_{i \neq j} \psi_i) e^{ik \cdot r_j}.$$

Как и в случае экситона в полупроводнике, это состояние может описывать распространяющееся возбуждение, и его энергия, хотя и слабо, будет зависеть от волнового вектора.

Отметим, что мы имеем дело с линейной комбинацией атомных волновых функций, которые для каждого атома суть волновые функции всех электронов данного атома. В противоположность этому в методе сильной связи мы строим линейные комбинации одноэлектронных волновых функций. Поэтому если мы конструируем волновой пакет из волновых функций в приближении сильной связи, это означает, что мы локализуем плотность заряда в области, занятой пакетом. Если же, с другой стороны, мы образуем линейную комбинацию экситонных волновых функций, то в области пакета мы локализуем не заряд, а энергию. Экситон, таким образом, не может сам по себе переносить заряд, он может переносить по кристаллу энергию, в то время как одноэлектронные состояния в приближении сильной связи могут переносить как заряд, так и энергию. Экситоны изоляторов вносят вклад в теплопроводность, но не приводят к электропроводности.

По аналогии с результатом приближения сильной связи энергия экситона равна, грубо говоря, энергии атомного возбуждения. Энергия же свободного электрона в зоне проводимости порядка энергии ионизации атома. Если учесть вандерваальсовское диполь-дипольное взаимодействие между атомами, мы получим закон дисперсии экситонов в кристаллах инертных газов, аналогично тому, как это делается в приближении сильной связи. Экситоны в ионных кристаллах сродни экситонам в кристаллах инертных газов в большей степени, чем экситонам в полупроводниках, хотя их теория и не столь проста.

В последнее время возник интерес к возможности существования новой фазы в твердых телах, называемой *экситонный изолятор* [42]¹⁾. Представим себе полупроводник с малой запрещенной зоной.

¹⁾ См. также [71]. — Прим. ред.

Энергия, необходимая для создания экситона, равна разности энергии запрещенной зоны и энергии связи экситона. Если, однако, запрещенная зона достаточно мала, эта разность может оказаться отрицательной и система будет неустойчивой относительно образования экситонов. Такого рода неустойчивость очень похожа на неустойчивость относительно образования куперовских пар, которая будет рассмотрена в связи с возникновением сверхпроводящего состояния. Основное состояние системы можно построить подобно тому, как строится сверхпроводящее состояние. Это новое состояние — экситонный изолятор — опять-таки оказывается непроводящим. Однако оно под действием давления или изменения температуры может претерпевать фазовый переход в полупроводниковое или полуметаллическое состояние. Было рассмотрено несколько систем, которые могут быть экситонными изоляторами, однако ни для одной из них не было доказано, что она таковым является.

6. Функции Ваннье [43]

Хотя метод сильной связи обладает большой эвристической простотой, при попытках использовать его как количественный метод возникают серьезные трудности. Часть этих трудностей связана с тем, что волновые функции в приближении сильной связи (2.38) не ортогональны друг другу. Построив, например, два состояния с одинаковыми волновыми векторами, но базирующиеся на различных атомных состояниях, легко обнаружить, что вследствие перекрытия такие состояния не ортогональны. Этой трудности можно избежать, взяв нужную линейную комбинацию атомных орбиталей различных атомов, такую, чтобы обратились в нуль интегралы перекрытия. Существует систематический метод получения этого результата — метод функций Ваннье. Мы займемся здесь ими между прочим — нигде в дальнейшем изложении они использоваться не будут.

Эти функции получаются сначала, опять-таки исходя из точного решения задачи на собственные значения. Представим решение для n -й зоны в виде блоховской функции

$$\psi_k^{(n)}(\mathbf{r}) = u_k^{(n)}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}.$$

Заметим, что в этом случае функция $u_k^{(n)}$ нормирована на полный объем, а не на объем кристаллической ячейки, как в § 6. Тогда функция Ваннье, связанная с j -м атомом и n -й зоной, строится в виде

$$a_n(\mathbf{r}-\mathbf{r}_j) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} u_k^{(n)}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}_j)}$$

или

$$a_n(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}}^{(n)}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \quad (2.40)$$

где суммирование проводится по всем \mathbf{k} из зоны Бриллюэна. Во втором выражении мы перенесли начало координат на j -й атом, воспользовавшись тем, что функция $u_{\mathbf{k}}^{(n)}(\mathbf{r})$ переходит в саму себя при трансляции на период решетки. (В действительности функции Ванье связаны с примитивной ячейкой, однако в простой структуре с одним атомом на ячейку они могут быть связаны с одним атомом.)

Можно, конечно, совершить и обратное преобразование, с тем чтобы собственные функции выразить через функции Ванье:

$$\psi_{\mathbf{k}}^{(n)}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j a_n(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_j}.$$

Это выражение имеет форму волновой функции в приближении сильной связи, где $a_n(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$ играет роль атомной функции, однако в противоположность решению в приближении сильной связи такие решения точные и, следовательно, взаимно ортогональны. В том, что функции Ванье, центрированные на различных узлах или возникающие из различных зон, взаимно ортогональны, можно убедиться непосредственно. В самом деле,

$$\begin{aligned} & \int a_n^*(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) a_m(\mathbf{r} - \mathbf{r}_l) d\tau = \\ & = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} e^{-i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_l - \mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}_j)} \int \psi_{\mathbf{k}'}^{(n)*}(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}}^{(m)}(\mathbf{r}) d\tau = \delta_{lj} \delta_{nm}. \end{aligned}$$

Функции Ванье локализованы, но локализованы не столь сильно, как атомные функции. Мы можем попытаться составить себе некоторое представление об их локализации; для этого построим функции Ванье, полагая в первом приближении блоховские функции не зависящими от волнового вектора. В выражении (2.40) нужно провести интегрирование по всем \mathbf{k} в пределах зоны Бриллюэна. Если заменить ее сферой некоторого радиуса k_0 , так чтобы

$$\frac{\Omega}{(2\pi)^3} \frac{4}{3} \pi k_0^3 = N,$$

то легко получить

$$\begin{aligned} a_n(\mathbf{r}) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{\Omega}{(2\pi)^3} u^{(n)}(\mathbf{r}) \int_0^{k_0} d^3k e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = \\ &= 3\sqrt{N} u^{(n)}(\mathbf{r}) \left(-\frac{\cos k_0 r}{(k_0 r)^2} + \frac{\sin k_0 r}{(k_0 r)^3} \right), \end{aligned}$$

где r отсчитывается от того узла, на котором центрирована функция Ваннье. Таким образом, функция Ваннье при малых r пропорциональна $u^{(n)}(r)$, а при больших r уменьшается как $-\cos k_0 r / (k_0 r)^2$ и модулирована при этом функцией $u^{(n)}(r)$.

Мы получили осциллирующую и распространяющуюся на большие расстояния волновую функцию. Основная причина этой столь большой протяженности, однако, связана с приближением, согласно которому мы пренебрегли изменениями $u_k^{(n)}$ с k . В соответствии же с проведенным нами анализом группы трансляций два состояния, лежащие на противоположных гранях зоны Бриллюэна, которые отличаются друг от друга вектором обратной решетки, эквивалентны. Поэтому настоящая собственная функция ψ_k плавно переходит сама в себя, как только достигает противоположной грани зоны. Пренебрегая же изменением $u_k^{(n)}$ с k , мы ввели резкий скачок волновой функции на гранях зоны. И именно этот разрыв непрерывности и привел к возникновению распространяющихся на большие расстояния осцилляций. Аккуратно вычисленные функции Ваннье оказываются довольно хорошо локализованными в пределах одной кристаллической ячейки (Вайнрайх [43], показал, что они убывают быстрее любой степени $1/r$), хотя, конечно, они и проникают в соседние ячейки, коль скоро имеется перекрытие соответствующих атомных функций.

Мы нашли, что каждой зоне соответствует одна функция Ваннье, отвечающая данной ячейке кристалла. Если речь идет о кристаллах с двумя атомами в примитивной ячейке, т. е. о таких, как кремний, то для получения состояний, связанных с индивидуальными *атомами*, можно брать линейные комбинации функций Ваннье, относящихся к паре зон. В кремнии мы можем вместо этого взять линейную комбинацию функций четырех занятых валентных зон и получить аналог используемых в квантовой химии «связывающих орбиталей» или взять линейную комбинацию незаполненных зон и получить таким образом «антисвязывающие орбитали».

Интересно отметить, что если построить слэтеровский детерминант из всех функций Ваннье, относящихся к занятым зонам, то такая многоэлектронная волновая функция окажется математически эквивалентной слэтеровскому детерминанту, построенному из соответствующих блоховских волновых функций. Таким образом, если речь идет о заполненных зонах идеального кристалла, то выбирать базис мы можем по своему усмотрению.

Ситуация оказывается иной, если удалить один электрон. Собственные функции системы (в приближении Хартри — Фока) представляют собой слэтеровский детерминант, в котором нет одного *зонного* состояния. Поскольку функции Ваннье суть линейные комбинации блоховских функций, отвечающих различным энергиям, они сами по себе не могут быть собственными функциями оператора энергии.

Если, с другой стороны, мы удалим из кристалла один атом, то состояние получившейся системы лучше описывать, опуская в слэтеровском детерминанте соответствующие функции Ваннье. Тем не менее и такая процедура приближенная.

Функции Ваннье позволяют нам сформулировать строгие утверждения, представляющие собой аналоги тех приближенных утверждений, которые можно получить в методе сильной связи.

Однако проводить точные вычисления с хорошими и точными функциями Ваннье, имеющими очень сложную структуру, было бы чрезвычайно трудно.

§ 8. ПРИМЕСНЫЕ СОСТОЯНИЯ

В этом месте было бы естественно перейти к обсуждению переходных металлов — четвертой категории кристаллов. Однако их энергетический спектр мы рассмотрим позже. Одну из центральных идей, использование которой оказывается очень полезным при изучении зонной структуры переходных металлов, можно очень легко понять, если обратиться к представлениям о примесных состояниях, поэтому сначала мы изучим эту проблему.

До сих пор мы занимались изучением кристаллов, обладающих трансляционной симметрией, так что их электронные состояния описывались на языке блоховских функций. Ясно, что реальные кристаллы содержат дефекты и ограничены поверхностями, а это разрушает идеальную периодичность. Интересно выяснить, к каким изменениям электронных состояний приводит присутствие такого рода несовершенств.

1. Описание на основе приближения сильной связи

Простейшей ситуацией является та, которая возникает в изоляторе, когда один из его собственных ионов заменен примесным. Резонно предположить, что здесь мы можем использовать приближение сильной связи.

Предположим сначала, что атомные состояния примесного иона достаточно сильно отличаются от состояний иона основного кристалла. Тогда можно ожидать, что примесное состояние лежит между энергетическими зонами чистого материала и вычисляется на основе приближения сильной связи. Действуя в духе приближения сильной связи, мы будем искать волновую функцию примесного состояния в виде волновой функции свободного иона. Энергия же этого состояния будет сдвинута вследствие влияния кристалла, в который этот ион внедрен. Сдвиг энергии обусловлен действием на примесный ион потенциалов соседних ионов, так как последние