

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

перекрывают ион примеси. Его можно найти точно тем же методом, который используется в приближении сильной связи. Заметим, что если атомные уровни были вырождены (например, если это d -состояние), то такое вырождение может быть частично снято вследствие анизотропии потенциала соседних ионов. Это и есть то снятие вырождения за счет действия кристаллического поля, которое мы рассматривали в гл. I с помощью теории групп; одна лишь симметрия указывала нам, каким будет такое расщепление. Конечно же, для вычисления величины этого расщепления необходимо использовать выражение для самого действующего потенциала. В случае ионных кристаллов разумно приближенно считать последний просто кулоновским потенциалом, создаваемым зарядом этих ионов.

Запишем потенциал, возникающий от соседей, в виде

$$V_{ct}(\mathbf{r}) = \sum_{j \neq 0} (\pm) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}|},$$

где знак каждого из слагаемых зависит от знака иона, а r_j отсчитывается от той точки, где находится примесь. Это есть приближение кристаллического поля, которое «видит» примесь. Если изучаемые примесные состояния возникают из атомных d -состояний с энергией E_d , каждую примесную волновую функцию ψ_n можно представить в виде линейной комбинации пяти вырожденных атомных состояний:

$$\psi_n = \sum_m a_{nm} \psi_d^{(m)}(\mathbf{r}). \quad (2.41)$$

Подставляя это выражение в уравнение Шредингера

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_d(\mathbf{r}) + V_{ct}(\mathbf{r}) \right] \psi_n = E_n \psi_n,$$

где $V_d(\mathbf{r})$ — потенциал свободного атома примеси, умножая это уравнение слева на $\psi_d^{(m')*}(\mathbf{r})$ и интегрируя результат по объему, получаем

$$\sum_m H_{m'm} a_{nm} = E_n a_{nm}.$$

Здесь матрица гамильтониана

$$H_{m'm} = E_d \delta_{m'm} + \langle m' | V_{ct} | m \rangle.$$

Ее диагонализация и дает энергетические уровни иона в кристалле.

Этот расчет можно улучшить, если включить в разложение (2.41) для ψ_n большее число слагаемых. Можно, в частности, включить в него и орбитали соседних атомов. Это просто увеличит размер матрицы гамильтониана, причем недиагональные ее элементы окажутся в точности подобными интегралам перекрытия, фигурирующим в методе сильной связи:

$$O_{jn} = \langle j | V_d(\mathbf{r}) + V_j(\mathbf{r}) | n \rangle,$$

где V_j — потенциал j -го соседа, а $\psi_j = |j\rangle$ — соответствующая атомная орбиталь, энергию которой мы обозначим через E_j . Если такого рода поправки малы, их можно учесть с помощью теории возмущений и не проводить диагонализацию полученной большей матрицы. Тогда примесное состояние будет описываться функцией

$$\psi'_n = \psi_n + \sum_j \frac{O_{jn}}{E_n - E_j} \psi_j,$$

которая захватывает и соседние ионы. Эта поправка дает дополнительный сдвиг энергии E_n второго порядка по интегралам перекрытия.

Такое разложение годится только тогда, когда выполняется неравенство

$$O_{jn} \ll E_n - E_j,$$

определяющее возможность использования приближения, отвечающего учету одной орбитали. Если невозмущенный уровень примеси близок к энергетическим уровням изолятора в приближении сильной связи (степень близости определяется в энергетическом масштабе интегралов перекрытия), то такое приближение перестает быть справедливым и мы возвращаемся к необходимости рассматривать большую матрицу. В частности, такая ситуация возникает, если примесный уровень лежит внутри разрешенной зоны изолятора, в котором рассматриваемая примесь находится. Тогда примесные состояния следует рассматривать как резонансные, что будет сделано в п. 5 настоящего параграфа.

2. Донорные и акцепторные уровни в полупроводниках

Сначала мы рассмотрим примеси в полупроводниках простейшего типа. Пусть, например, один из атомов кристалла германия замещен атомом мышьяка. В самом грубом приближении можно пренебречь разницей в потенциалах, создаваемых атомами мышьяка и германия. Тогда после такого замещения зонная структура останется неизменной. Мышьяк имеет на один электрон больше, чем германий, поэтому в кристалле появится лишний электрон, который с необходимостью попадет в зону проводимости. Потенциал мышьяка, однако, не совсем такой, как у германия; заряд ядра иона мышьяка на единицу больше, поэтому появится дополнительный положительный заряд, локализованный на ионе мышьяка. Это напоминает ту картину, которая была построена для экситонов в германии. И действительно, энергии связывания электрона на положительном заряде и в экситон оказываются в этих двух случаях в основном одинаковыми.

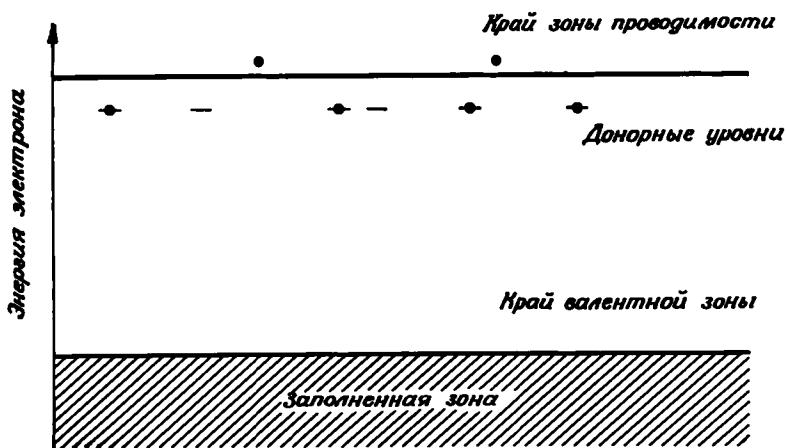
Кроме того, внутренние оболочки мышьяка несколько отличаются от внутренних оболочек германия, поэтому слегка отличается и взаимодействие с ними электрона. В точном расчете энергии связи дополнительного электрона на атоме мышьяка должно учитываться и это малое отличие в потенциалах внутренних оболочек, однако главная разница связана с кулоновским потенциалом, возникающим вследствие дополнительного положительного заряда. Как и в случае экситона, выясняется, что энергия связи электрона составляет величину около 0,01 эВ.

И здесь эти состояния оказываются ионизованными при всех температурах, за исключением лишь самых низких, и наша исходная картина, в которой каждый атом мышьяка, внесенный в кристалл, поставляет в зону проводимости один электрон, очень близка к истине. По этой причине мышьяк или фактически атом любого элемента пятой группы периодической системы, замещающий основной атом полупроводника из четвертой группы, называется *донором*. Он дает электрон в зону проводимости. Ясно, что, *легируя* полупроводник донорами, мы добавляем к нему носители, что приводит к появлению электрической проводимости. Варьируя легирование, можно менять концентрацию носителей в зоне проводимости. Именно это обстоятельство и обеспечивает большую гибкость свойств полупроводников и возможность использования их для создания электронных приборов.

Подобные же рассуждения можно провести и в отношении атома галлия, замещающего атом германия. Заряд ядра галлия на единицу меньше, чем ядра германия, и в валентной зоне появляется одна дырка. Те же соображения показывают, что энергия связи дырки с галлием очень мала — всего несколько сотых электронвольт. При обычных температурах такое состояние связанной дырки будет полностью ионизованным. Поэтому элементы третьей группы называются *акцепторами* для полупроводников четвертой группы. Каждый атом галлия забирает один электрон из валентной зоны и приводит, таким образом, к появлению дырки. Легируя полупроводник акцепторами, мы вносим в него дырки, также обеспечивающие проводимость. Варьируя степень легирования, можно менять и концентрацию носителей.

Полупроводник, легированный донорами, называется полупроводником *n-типа*; носители в нем заряжены отрицательно. Полупроводник, легированный акцепторами, называется полупроводником *p-типа*; заряд носителей здесь положителен. Полупроводники с равным количеством доноров и акцепторов (или с пренебрежимо малым числом тех или других) содержат равные числа положительных и отрицательных носителей и называются *собственными* полупроводниками. Их свойства определяются самим основным материалом, а не примесями. Мы еще не раз будем возвращаться к свойствам двух различных типов полупроводников.

Такой подход, как и в случае экситонов, имеет смысл, только если электрон очень слабо связан с центром, и, следовательно, его орбита простирается на много постоянных решетки. Если мы заметим основной атом атомами элементов из второй или четвертой групп периодической таблицы и будем исходить из того же основного приближения, то обнаружим, что размер орбиты уменьшится вдвое. Возможность использования диэлектрической проницаемости



Ф и г. 59. Условная диаграмма электронных состояний в полупроводнике. Показано шесть донорных состояний, четыре из которых заняты, а два не заняты электронами. Два оставшихся электрона находятся в зоне проводимости.

становится сомнительной, и под угрозой оказывается весь способ описания.

Подчеркнем, что уровни энергий связанных электронов (донорные уровни) расположены ненамного ниже уровней свободных электронов в зоне проводимости. Это условно показано на схеме фиг. 59. Электронную энергию принято откладывать по оси ординат; по оси абсцисс откладывается пространственная координата. Зона проводимости представлена как заполняющая все пространство, а донорные уровни изображаются короткими черточками, лежащими чуть ниже зоны проводимости. Подобным же образом акцепторные уровни рисуют в виде коротких черточек, лежащих чуть выше валентной зоны. Такие диаграммы окажутся полезными при обсуждении полупроводниковых систем в § 3 гл. III.

Можно было бы подобным же образом представить и состояния, возникающие из-за других примесей. Соответствующие уровни могут лежать глубоко в запрещенной зоне, между валентной зоной и зоной проводимости, захватывать электроны, которые в их отсутствие были бы свободными, и тем самым исключать их из процесса

проводимости. Такие центры называются *ловушками*. Для рассмотрения их свойств желательнее исследовать связь этих локализованных состояний с энергетическими зонами. Этим мы сейчас и займемся.

3. Квантовая теория поверхностных и примесных состояний

Мы представляли примесные состояния в полупроводниках как электроны, движущиеся по боровским орбитам около примесного атома. Ясно, что соответствующие волновые функции экспоненциально спадают по мере удаления от примеси. Такие экспоненциально уменьшающиеся волновые функции, если соответствующие им энергии близки к минимумам зон, имеет смысл искать, используя $k \cdot r$ метод, точно так же, как это мы делали при рассмотрении состояний, отвечающих малым волновым векторам. Сделаем это сначала для состояний, волновые функции которых экспоненциально убывают только в одном направлении. Будем рассматривать волновые функции, которые можно представить в виде блоховских функций, отвечающих полной периодичности решетки и модулированных экспонентой $e^{-\mu \cdot r}$. Анализ проводится точно так же, как и в обычном $k \cdot r$ методе. Теперь каждое k заменяется на $i\mu$. Это означает просто продолжение функции $E(k)$ в область комплексных k .

Функции тех состояний, которые мы хотим получить, убывают только в одном направлении. Они представляют собой решения уравнения Шредингера в чистом материале, не удовлетворяющие периодическим граничным условиям и не возникающие поэтому в расчетах зон. Они также не нормируемы на бесконечный объем, поскольку экспоненциально уменьшаются только в одном направлении. Тем не менее они могут быть правильными решениями для полубесконечной системы или, говоря более определенно, вблизи поверхности кристалла. Если потенциал на поверхности кристалла такой, что допускает это (должна существовать область, где кинетическая энергия положительна для того, чтобы связать волновые функции, спадающие внутрь кристалла и в свободное пространство вне его), то мы можем ожидать возникновения таких *поверхностных состояний*. Их часто называют *таммовскими* состояниями. Они возникают в металлах и изоляторах, равно как и в полупроводниках. Соответствующие им энергии, конечно, чувствительны к деталям потенциала на поверхности.

Отметим, что вычисления, основывающиеся на $k \cdot r$ методе, можно провести (опять-таки без всяких приближений, кроме разложения по k) для волновых векторов с одной мнимой и двумя действительными компонентами. Если возникают описанные выше поверхностные состояния, то наряду с ними появляются и состояния, которым отвечает экспоненциальное спадание волновой функ-

ции внутрь кристалла, но свободное движение вдоль поверхности. Такие состояния могут переносить поверхностный ток, но они, конечно, не имеют компоненты тока, перпендикулярной поверхности кристалла.

Заметим, что обобщение $k \cdot r$ формулы на запрещенную зону эквивалентно аналитическому продолжению параболического закона дисперсии в пространство комплексных волновых векторов. Такое аналитическое продолжение остается справедливым, даже если мы не можем предположить, что энергетические зоны параболические: коль скоро мы заходим далеко в запрещенную зону, необходимо рассматривать слагаемые более высокого порядка в $k \cdot r$ разложении. Справедливости такого аналитического продолжения следует из справедливости самого $k \cdot r$ разложения.

Мы видели, что путем аналитического продолжения можно рассматривать наряду с состояниями, лежащими вблизи края зоны, и состояния, лежащие глубоко в запрещенной зоне. Функции поверхностных состояний, лежащих вблизи края разрешенной зоны, спадают по мере удаления от поверхности очень медленно. При углублении в запрещенную зону скорость спадания становится все больше и больше, а состояние соответственно все более и более локализованным. По мере дальнейшего понижения энергии при приближении к краю валентной зоны это спадание опять становится более плавным и в большей мере соответствует состояниям валентной зоны. При заданной форме энергетических зон мы можем покрыть всю область энергий запрещенной зоны. Для простейшего случая, когда $E = \pm \sqrt{\Delta^2 + \alpha k^2}$, это показано в задаче 22 гл. II.

Продолжение в плоскость комплексных волновых чисел имеет очень тесное отношение к обсуждавшемуся в п. 1 § 6 приближению эффективной массы. Для идеального кристалла эффективный гамильтониан мы писали в виде

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \nabla \left(\frac{\overleftrightarrow{1}}{m^*} \right) \nabla + E_0(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}).$$

При постоянной энергии E_0 , равном нулю $V(\mathbf{r})$ и положительной кинетической энергии гамильтониан имеет в качестве собственных функций плоские волны, а в качестве собственных значений энергии — истинный зонный закон дисперсии. Он приводит также и к затухающим в глубь кристалла поверхностным состояниям, которые мы обсуждали выше. Он может, наконец, дать и более общие решения с отрицательной энергией, спадающие, например, во всех направлениях.

Можно было бы представить себе нахождение решения, отвечающего примесному состоянию, как сшивку должным образом спадающей волновой функции с решением, справедливым в непосредственной окрестности примеси. Такой метод, однако, в большинстве слу-

чаев не может служить хорошим приближением. Вместо этого для приближенного нахождения примесных состояний к гамильтониану в качестве потенциала $V(r)$ добавляют разницу между потенциалом примесного атома и основного атома решетки. Если использовать такой эффективный гамильтониан, то потенциал $V(r)$ должен быть чем-то близким к разнице не настоящих потенциалов, а псевдопотенциалов. Например, если атом примеси отвечает более низкому периоду периодической таблицы по сравнению с атомом основного материала, то разница истинных потенциалов должна быть столь большой, что соответствующая примеси волновая функция будет иметь один или несколько дополнительных узлов. Рассматривать их на основе приближения эффективной массы невозможно. Получаемые в этом приближении функции представляют собой лишь огибающие истинных функций точно так же, как псевдоволновая функция есть только огибающая истинной волновой функции.

Представляет интерес использовать это приближение, например, для получения донорных состояний в германии или кремнии, считая дополнительный потенциал примеси просто кулоновским потенциалом. При изотропной эффективной массе кулоновский потенциал приводит к обычным водородоподобным псевдоволновым функциям. Наинижему по энергии донорному состоянию отвечает функция $e^{-\mu r}$. (Для получения приближенной истинной волновой функции вне пределов ячейки с примесью мы должны умножить эту огибающую функцию на волновую функцию зоны проводимости, отвечающую дну зоны.) Для анизотропных масс можно получить приближенные собственные состояния, выбирая решение в виде

$$\varphi \sim e^{-\mu_1|z|} e^{-\mu_2(x^2+y^2)^{1/2}},$$

где ось z выбрана в направлении продольной оси эллипсоида, соответствующего минимуму зоны¹⁾. Отметим, что это выражение, несомненно, приближенное. Даже в случае изотропной зоны оно не приводит к правильному решению $e^{-\mu r}$. Кроме того, оно содержит нефизический разрыв по всей плоскости $z = 0$. Оно, однако, может иметь смысл при вариационном расчете, в котором μ_1 и μ_2 — вариационные параметры. Для германия расчет приводит к блинообразной псевдоволновой функции с отношением осей 3 : 1. Псевдоволновая функция имеет большую протяженность в тех направлениях, в которых масса мала.

В зоне проводимости германия имеется четыре минимума и, следовательно, четыре вырожденных эквивалентных примесных состояния, связанных с четырьмя долинами. При более точном расчете выясняется, что вырождение снимется, если учесть поправки к при-

¹⁾ Данное приближение было предложено Фрицше [44].

ближению эффективной массы. Из соображений симметрии следует, что происходит расщепление на синглетное симметричное невырожденное состояние и трехкратно вырожденное состояние p -типа. Оказывается, что основным является симметричное состояние, имеющее вид

$$\varphi = \frac{1}{2} (\varphi_{\bar{1}\bar{1}\bar{1}} + \varphi_{\bar{1}\bar{1}\bar{1}} + \varphi_{\bar{1}\bar{1}\bar{1}} + \varphi_{\bar{1}\bar{1}\bar{1}}),$$

где индексы обозначают направление, в котором лежит минимум зоны, отвечающий данному отдельному состоянию. Получающаяся в результате волновая функция представляет собой суперпозицию четырех блинов, ориентированных перпендикулярно четырем направлениям типа $[111]$.

До сих пор наше рассмотрение примесных состояний касалось лишь одной изолированной примеси. Если концентрация примесей мала настолько, что псевдоволновые функции примесных состояний не перекрываются, такое описание оправдано. Если же, однако, возникает перекрытие, то вырожденные примесные состояния расширяются в зоны. В случае низкой концентрации речь идет о сильно удаленных друг от друга атомоподобных состояниях, которые с полным основанием можно рассматривать в приближении сильной связи. Можно полагать, что при низких концентрациях мы находимся с той стороны от точки моттовского перехода, которая отвечает низкой плотности, и система не обладает проводимостью. Любой поток, переносимый по таким примесным состояниям, должен носить перескоковый характер. Можно ожидать, что при более высоких концентрациях система окажется уже по другую сторону от моттовского перехода, т. е. в области высокой плотности, и будет обладать обычной проводимостью по *примесной зоне*. При еще больших концентрациях примесная зона перекроется с соседней зоной проводимости и обе они сольются в одну зону.

Представляет интерес рассмотреть промежуточную область в германии при достаточно низких температурах, когда все примесные состояния оказываются занятыми. Заметим, что состояния, отвечающие отдельным примесям, в высшей степени анизотропны, и поэтому перекрытие будет происходить в первую очередь в направлениях, перпендикулярных осям $[111]$. Если мы теперь подвергнем решетку сдвиговой деформации, то произойдет снятие начального вырождения состояний, связанных с различными долинами, и линейная комбинация, отвечающая основному состоянию, изменится. Снизив таким образом энергию состояний, связанных с долиной, расположенной в направлении $[111]$, мы сможем образовать основное состояние, которое сформировано почти целиком из блинов, перпендикулярных именно этой оси. Проводимость же вдоль этого направления $[111]$ существенным образом уменьшится, поскольку в этом направлении исчезнет перекрытие. Такие изменения прово-

димости с деформацией кристалла носят название эффектов *пьезопроводимости*. Они могут быть очень большими и приводить к огромной анизотропии, степень которой может составлять величину порядка 10^7 при вполне достижимых напряжениях [44].

4. Анализ фаз

До сих пор, изучая примесные состояния, мы имели дело исключительно с такими состояниями, энергии которых лежат внутри запрещенной зоны чистого материала. Присутствующая примесь, однако, разрушает трансляционную инвариантность и приводит к изменениям всех состояний системы. Мы увидим, что в некоторых случаях потенциал примеси недостаточно глубок, чтобы отщепить один уровень от одной из зон чистого материала. Тем не менее можно, по крайней мере в принципе, построить волновую функцию, решив уравнение Шредингера внутри области действия потенциала примеси и сшив затем с этим решением решение для чистого материала вне пределов действия примесного потенциала. Удобнее всего делать это с помощью фаз.

Наибольший интерес представляет использование этого метода для металлов, и его особенно удобно сформулировать на языке приближения псевдопотенциала. К тому же результаты метода проливают новый свет на природу псевдопотенциала. Мы сосредоточим поэтому внимание на простых металлах и вернемся опять к уравнению с псевдопотенциалом, рассмотренному в § 5:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \varphi + W\varphi = E\varphi. \quad (2.42)$$

В нашем предыдущем обсуждении псевдопотенциала мы использовали упрощения, следующие из трансляционной периодичности решетки и периодических граничных условий и заключающиеся в том, что отвечающие нулевому приближению решения представляют собой бегущие плоские волны. При рассмотрении системы с примесью удобнее считать кристалл сферой, а в качестве граничного условия использовать обращение волновой функции в нуль на ее поверхности. Отдельную примесь мы помещаем в центр этой сферы.

В сферически симметричной системе мы можем, конечно, представить псевдволновую функцию в виде произведения угловой и радиальной частей и, подставляя угловую часть в уравнение, получить квантовые числа l и m . Уравнение для радиальной части функции примет вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} R_l + W_l(r) R_l + \frac{\hbar^2 l}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} R_l = ER_l. \quad (2.43)$$

Псевдопотенциал W мы снабдили индексом l по той причине, что он, содержа проекционный оператор, зависит от собственного зна-

чения углового момента l . С математической точки зрения удобнее от уравнения для $R_l(r)$ перейти к уравнению для функции $P_l(r)$, связанной с $R_l(r)$ соотношением

$$P_l(r) = rR_l(r).$$

Подставляя это выражение в уравнение (2.43), получаем

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{|\partial^2}{\partial r^2} P_l + W'_l(r) P_l + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} P_l = EP_l, \quad (2.44)$$

где

$$W'_l(r) = rW_l(r) \cdot \frac{1}{r}$$

[Здесь опять возникает определенное усложнение, связанное с операторной природой W . Если бы W было простым потенциалом, то функция $W'_l(r)$ совпадала бы с $W_l(r)$.]

Работать с функцией P_l , а не R_l , оказывается удобнее и при проведении качественных рассуждений. Поэтому на фигурах, иллюстрирующих наши рассуждения, представлена именно эта функция. Уравнение (2.44) есть просто одномерное псевдопотенциальное уравнение с центробежным потенциалом, причем граничным условием служит обращение волновой функции в нуль при $r = 0$. В уравнении же (2.43) слагаемое, отвечающее кинетической энергии, имеет значительно более сложную структуру. Далее, вероятность того, что электрон находится в интервале dr , пропорциональна

$$R_l^2 r^2 dr = P_l^2 dr,$$

следовательно, и в этом смысле функция P_l^2 дает более непосредственную информацию о положении электрона. Однако решение принято выражать через R_l , поэтому, найдя решения для P_l , мы будем возвращаться к первой функции.

Можно сразу написать асимптотическую форму решения уравнения (2.44) при больших r и при условии, что псевдопотенциал локализован вблизи $r = 0$. Если радиус r достаточно велик, можно пренебречь центробежным слагаемым, и тогда общее решение записывается в виде

$$P_l(r) \sim A \sin kr + B \cos kr, \quad (2.45)$$

где волновой вектор k связан с энергией соотношением

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}.$$

В соответствии с этим

$$R_l(r) \approx A \frac{\sin kr}{r} + B \frac{\cos kr}{r}. \quad (2.46)$$

В частном случае, когда $l = 0$ и псевдопотенциал обращается в нуль, асимптотические выражения (2.45) и (2.46) становятся точными решениями уравнения (2.44). При этом, однако, второе слагаемое в (2.46) нерегулярно в точке $r = 0$ и правильным решением служит

$$R_0(r) = A \frac{\sin kr}{r}$$

В общем случае произвольных l решениями уравнения (2.43) для исчезающего псевдопотенциала оказываются сферические функции Бесселя $j_l(kr)$ ¹). Они регулярны в начале координат, а на больших расстояниях имеют вид

$$j_l(kr) \sim \frac{\sin(kr - l\pi/2)}{kr}, \quad (2.47)$$

что соответствует выражению (2.46).

Таким образом, помещая начало координат в центр сферического кристалла радиуса R и выбирая такие k , для которых $kR - l\pi/2 = n\pi$ (где n — целое число), можно удовлетворить граничному условию, требующему, чтобы функция на поверхности кристалла обращалась в нуль. Эти сферические функции Бесселя служат радиальной частью решения уравнения (2.42) в нулевом приближении. Они эквивалентны решению уравнения в нулевом приближении с модифицированными граничными условиями. Полученные нами ранее бегущие плоские волны можно представить в виде разложения по сферическим функциям Бесселя следующим образом²):

$$e^{ikr \cos \theta} = \sum_l (2l + 1) i^l j_l(kr) P_l(\cos \theta).$$

Если мы учтем теперь псевдопотенциал, обладающий трансляционной периодичностью, то этот базис скажется в высшей степени неудобным для работы. Однако при добавлении к системе идеальной решетки с одним примесным атомом замещения мы можем произвести ясное с физической точки зрения разбиение задачи на две части. Добавим сначала псевдопотенциал, соответствующий идеальной решетке, а затем учтем разницу в псевдопотенциалах решетки с примесью и без нее. Первое добавление приводит к возникновению зонной структуры. Соответствующие поправки к состояниям нулевого приближения уже рассматривались нами ранее, и здесь мы интересоваться ими не будем. Вместо этого мы сосредоточим внимание на различии в псевдопотенциалах вследствие добавления примеси. С точки зрения теории возмущений оба эффекта одного и того же порядка по псевдопотенциалу. Рассматривая рас-

¹) Обсуждение свойств сферических функций Бесселя содержится в книге [45]. См. также [72]. — *Прим. ред.*

²) Здесь $P_l(\cos \theta)$ — полиномы Лежандра. — *Прим. ред.*

сеяние на примеси, мы увидим, каким образом можно учесть перекрестные члены, соответствующие этим двум возмущающим потенциалам в высших порядках теории возмущений. Сейчас же мы ограничимся добавлением сферически симметричного псевдопотенциала в центр сферического кристалла, что отвечает внесению в систему одной примеси. При этом анализ будет точным, а не основанным на разложении в ряд теории возмущений.

Предположим, что псевдопотенциалы отличаются лишь в пределах одной атомной ячейки, и построим вокруг примеси сферу как раз таких размеров, чтобы все это отличие содержалось в ней. Можно получить точную псевдволновую функцию внутри такой ячейки для любой энергии, интегрируя уравнение с псевдопотенциалом от начала координат до поверхности ячейки и выбирая решение, регулярное в ее центре. Его следует затем сшить с решением, полученным вне ячейки. Общее решение вне ячейки при равном нулю $W(r)$ есть линейная комбинация соответствующих сферических функций Бесселя и Неймана $n_l(kr)$. Последняя представляет собой сингулярное при $r = 0$ решение уравнения (2.43) при $W_l = 0$. На больших расстояниях она имеет асимптотику

$$n_l(kr) \approx -\frac{\cos(kr - l\pi/2)}{kr} \quad (2.48)$$

Таким образом, общее решение вне ячейки для заданного l можно представить в виде

$$\varphi_l = A_l [\cos \delta_l j_l(kr) - \sin \delta_l n_l(kr)]. \quad (2.49)$$

Параметрами, определяемыми в результате шивки, служат A_l и δ_l . Они выбраны таким образом, чтобы функция $\varphi_l(r)$ при больших r имела общепринятую форму:

$$\varphi_l(r) \sim A_l \frac{\sin(kr - l\pi/2 + \delta_l)}{kr}. \quad (2.50)$$

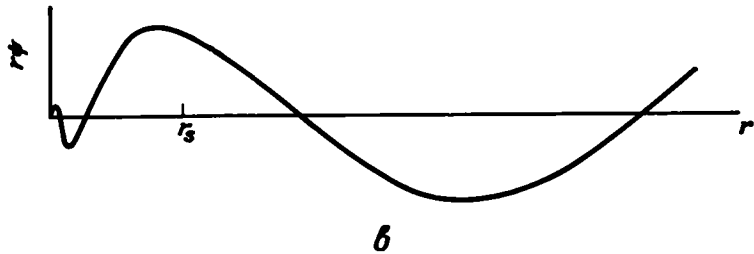
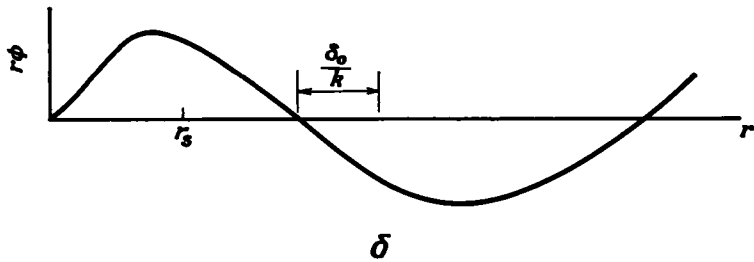
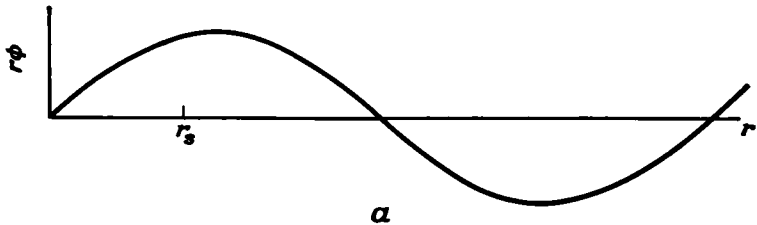
Параметр δ_l называется *фазой*.

Решение для любой энергии, полученное внутри ячейки, и его производную следует сшить на поверхности ячейки со справедливым вне ячейки решением (2.49) и его производной. Энергии же следует подобрать так, чтобы волновая функция обращалась в нуль на поверхности кристалла, т. е.

$$kR - \frac{l\pi}{2} + \delta_l = n\pi.$$

Фаза может, конечно, сама зависеть как от энергии, так и от квантового числа l . Все это и дает точное решение задачи в сферически симметричном случае и при данных граничных условиях.

Ясно, что если возмущающий потенциал отсутствует, то выражение (2.49) дает правильное решение задачи, отвечающее $\delta_l = 0$. При внесении возмущающего потенциала фаза растет и решение изменяется. Это иллюстрируется на фиг. 60, а и б.



Ф и г. 60. Изменение радиальной волновой функции вследствие добавления в точку $r = 0$ атома натрия.

a — решение $P_0(r) = r j_0(kr)$ при $l = 0$ в отсутствие псевдопотенциала; *б* — учтен псевдопотенциал расположенного в точке $r = 0$ атома натрия и уравнение с псевдопотенциалом проинтегрировано до границы атомной ячейки r_s , где полученное решение сшивается с общим решением вне ее. Это и приводит к появлению фазы δ_0 ; *в* — псевдопотенциал $W'_0(r)$ заменен истинным потенциалом атома натрия в пределах атомной ячейки. Соответствующее уравнение Шредингера проинтегрировано вплоть до r_s , где; сшито с решением вне ячейки. Из измененной волновой функции, возникающих в результате действия потенциала, можно видеть, что в случае *в* фаза равна $2\pi + \delta_0$.

Особый интерес представляет энергия состояний. Отметим, что из условий сшивки энергия, отсчитанная от минимума зоны для основного вещества, имеет вид

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi n + l\pi/2 - \delta_l}{R} \right)^2,$$

где волновые векторы получены из граничного условия. Различные состояния отвечают разным значениям целого положительного числа n . Наличие фазы слегка сдвигает энергию каждого состояния. Однако коль скоро фазы не превышают π , как это имеет место для случая, представленного на фиг. 60, б, ни один из энергетических уровней не сдвигается за пределы интервала, ограниченного соседними с ним невозмущенными значениями энергии. Например, n -е возмущенное состояние имеет энергию, лежащую между энергиями $(n - 1)$ -го и $(n + 1)$ -го невозмущенных состояний. Поскольку невозмущенные состояния большой системы расположены очень близко друг к другу (образуют квазиконтинуум), сдвиги энергии, естественно, очень малы.

Такой способ решения задачи представляет собой интересную иллюстрацию соотношения между истинным потенциалом и псевдопотенциалом. На фиг. 60 представлен результат, к которому приводит добавление в газ свободных электронов псевдопотенциала натрия, и изображена псевдоволновая функция, отвечающая собственному состоянию с энергией, близкой к энергии атомного 3s-уровня. Вследствие того, что псевдопотенциал мал, псевдоволновая функция претерпевает лишь слабую деформацию, а фаза оказывается меньше π . Это показано на фиг. 60, б. Можно вместо этого вернуться к уравнению Шредингера с истинным потенциалом атома натрия и отыскивать истинные собственные функции. Мы должны получить то же собственное значение энергии и волновую функцию, совпадающую с псевдоволновой функцией вне области, занимаемой внутренними оболочками, если эта псевдоволновая функция найдена, исходя из правильного псевдопотенциала. В области же внутренних оболочек из-за того, что потенциал атома натрия велик, волновая функция окажется сильно деформированной и будет походить на функцию атомного 3s-состояния. Результат таких вычислений иллюстрируется на фиг. 60, в. Если проследить за деформацией волновой функции при постепенном увеличении потенциала, то можно видеть, как фаза увеличивается и проходит через величину 2π , когда два узла волновой функции входят в область внутренних оболочек, достигая величины 2π плюс то значение, которое получается из вычислений, основывающихся на псевдопотенциале.

В этой связи ясно, что хороший выбор псевдопотенциала приводит просто к тому, что из величины фазы выбрасывается часть, равная $\pi \cdot n$, где n — целое число. Остающаяся же при этом малая

величина, которую можно найти по теории возмущений, отвечает правильному решению вне области внутренних оболочек. Коль скоро речь идет о простых металлах, нам нужно рассматривать только относительно малые фазы.

Основываясь на таком методе описания, можно изучать и вопрос о существовании связанных примесных состояний. Мы покажем это для s -состояний, для которых точные сферические функции Бесселя и Неймана при всех r совпадают с асимптотическими выражениями (2.47) и (2.48). Будем рассматривать невозмущенное состояние с наименьшей энергией, отвечающее $l = 1$. Если возникает малая положительная фаза, то волновой вектор, соответствующий этому состоянию, находится из уравнения

$$kR + \delta_0 = \pi.$$

С увеличением потенциала растет и δ_0 , приближаясь к π . При этом величина волнового вектора k стремится к нулю. В этих пределах сдвиг энергии остается по-прежнему очень малым, как это было для состояний, рассмотренных выше. Однако если мы будем продолжать увеличивать потенциал и следить за изменением решения, отвечающего дну зоны, которому соответствует фаза, превосходящая π , то обнаружим, что природа этого состояния резко изменится. Оно превращается в экспоненциально убывающее локализованное состояние (чему соответствует мнимое волновое число). Это возможно только в случае притягивающего потенциала (для которого фаза, как можно убедиться, положительна). При этом характерном конечном значении величины потенциала возникает связанное состояние. С дальнейшим ростом величины потенциала энергия связанного состояния быстро падает и становится меньше минимума зоны. Важно подчеркнуть, что, когда потенциал оказывается достаточно сильным, чтобы образовать связанное состояние, поведение волновой функции испытывает качественное изменение. При этом теория возмущений в том виде, в котором мы использовали ее в методе псевдопотенциала, оказывается уже неприменимой. Метод же, основанный на анализе фаз, остается справедливым, и его можно использовать для уравнения как с потенциалом, так и с псевдопотенциалом.

Мы полагаем, что для простых металлов можно всегда построить такие псевдопотенциалы, которые приводят к фазам, меньшим π . Этому отвечает предположение о том, что в сплавах простых металлов не возникают примесные состояния. Мы не можем, конечно, отбросить возможность образования связанных состояний в полупроводниках, так как добавление к ним примесей отличающейся валентности неминуемо приведет к кулоновскому потенциалу. Столь дальнедействующий потенциал, существование которого в металлах невозможно вследствие экранирования подвижными электронами, в полупроводниках *приведет* к образованию связанных состояний.

Существует очень мощное соотношение, называемое *правилом сумм Фриделя* [11], связывающее фазы с числом электронов, сосредоточенных в окрестности примеси. Кроме того что это правило сумм чрезвычайно важно само по себе, при его выводе выявляются некоторые весьма содержательные с физической точки зрения обстоятельства. Мы займемся сейчас его получением. Вывод основан на преобразовании интеграла по объему от квадрата волновой функции в интеграл по поверхности, проходящей в той области, где применимо асимптотическое выражение для волновых функций. Это преобразование и приводит к искомому соотношению между локальной электронной плотностью и фазами.

Когда действует потенциал примеси и модифицируется волновая функция, в окрестности примесного центра изменяется и плотность вероятности нахождения электрона. Такое изменение плотности следует искать, пользуясь не псевдволновой, а истинной волновой функцией. Поэтому мы будем работать с уравнением Шредингера, а не с уравнением с псевдопотенциалом. По ходу дела мы укажем, какие изменения следует внести, если пользоваться уравнением с псевдопотенциалом.

Радиальное уравнение Шредингера в полной аналогии с псевдопотенциальным уравнением (2.43) записывается в виде

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} R_l + V(r) R_l + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} R_l = E R_l. \quad (2.51)$$

Без ограничения общности функцию R_l можно выбрать действительной. Напишем подобное же уравнение для состояния со слегка отличающейся энергией E' :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} R'_l + V(r) R'_l + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} R'_l = E' R'_l. \quad (2.52)$$

Умножим уравнение (2.51) на R'_l слева, а (2.52) на R_l справа. Умножим далее оба на $4\pi r^2$ и проинтегрируем от начала координат до некоторого большого радиуса M (меньшего, однако, радиуса системы). Вычитая затем (2.52) из (2.51), получаем

$$\begin{aligned} -\frac{4\pi\hbar^2}{2m} \left(\int_0^M R'_l \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} R_l dr - \int_0^M R_l \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} R'_l dr \right) = \\ = (E - E') \int_0^M 4\pi r^2 R'_l R_l dr. \end{aligned}$$

Следует обратить внимание на преимущество, которое возникает из-за того факта, что $V(r)$ — простой потенциал, и состоит в том, что слагаемые, содержащие $V(r)$, взаимно уничтожаются. Если бы мы использовали псевдопотенциал, то вследствие его зависимости от энергии эти слагаемые не уничтожились бы. Разность между

плотностями заряда, найденными с помощью величин $\psi^*\psi$ и $\psi\psi^*$, представляет собой ортогонализированную дырку и тесно связана с энергетической зависимостью псевдопотенциала. Анализ, аналогичный приводимому ниже, дает прямую связь между ними [46].

Оба стоящие слева интегралы можно один раз проинтегрировать по частям. Возникшие в результате интегралы взаимно уничтожаются и остаются лишь слагаемые, отвечающие значению на поверхностях нулевого радиуса (где они равны нулю) и большого радиуса M :

$$-\frac{4\pi\hbar^2}{2m} M^2 \left(R'_i \frac{\partial}{\partial r} R_l - R_l \frac{\partial}{\partial r} R'_i \right)_M = (E - E') \int_0^M 4\pi r^2 R'_i R_l dr.$$

Пусть теперь E' приближается к E . Тогда мы можем записать

$$R' = R + \frac{\partial R}{\partial k} \delta k.$$

Замечая, наконец, что

$$E' - E = \frac{\hbar^2 k \delta k}{m},$$

получаем

$$\int_0^M 4\pi r^2 R'_i R_l dr = \frac{2\pi M^2}{k} \left(\frac{\partial R_l}{\partial k} \frac{\partial R_l}{\partial r} - R_l \frac{\partial^2 R_l}{\partial r \partial k} \right)_M.$$

Таким образом, нам удалось выразить интеграл от $\psi^*\psi$ по области, ограниченной сферой с радиусом M , через волновые функции на ее поверхности.

Положим теперь радиус M настолько большим, чтобы было справедливым асимптотическое выражение (2.50). Тогда можно сразу же провести дифференцирование, если учесть при этом, что фаза есть функция энергии или волнового вектора. После некоторых преобразований получим

$$\int_0^M 4\pi r^2 R'_i R_l dr = \frac{2\pi}{k^2} A_l^2 \left[M + \frac{\partial \delta_l}{\partial k} - \frac{\sin 2(kM - l\pi/2 + \delta_l)}{2k} \right]. \quad (2.53)$$

Из этого выражения можно найти нормировочные множители. Заметим, что если M становится равным радиусу системы L , стоящий слева интеграл обращается в нормировочный интеграл и должен быть равен единице. Первое слагаемое, стоящее в скобке при $M = L$, намного превосходит остальные два, и поэтому величина $2\pi A_l^2/k^2$ должна быть равна $1/L$.

Нас интересуют изменения локальной плотности, связанные с появлением фазы. Поэтому вычтем из выражения (2.53) соответ-

ствующее выражение при нулевых фазах. Обозначив локальное изменение электронной плотности через δn , после некоторых преобразований получим

$$\delta n = \frac{1}{L} \left[\frac{\partial \delta_l}{\partial k} - \frac{\sin \delta_l}{k} \cos (2kM - l\pi + \delta_l) \right].$$

Это выражение отвечает одному состоянию. Его можно просуммировать по всем занятым состояниям, допускаемым периодическими граничными условиями. Каждому l отвечает $2l + 1$ значений проекции момента m и Ldk/π значений волнового вектора в интервале dk , причем каждому из них соответствуют два спиновых состояния. Таким образом, полное число избыточных электронов вблизи примеси задается выражением

$$\Delta N = \frac{2}{\pi} \sum_l (2l + 1) \int_0^{k_F} dk \left[\frac{\partial \delta_l}{\partial k} - \frac{\sin \delta_l}{k} \cos (2kM - l\pi + \delta_l) \right]. \quad (2.54)$$

Раньше при выводе правила сумм Фриделя осциллирующее слагаемое в (2.54) отбрасывалось. Теперь же стало ясно, что оно существенно. Мы не в состоянии точно вычислить соответствующий интеграл по k , но для осциллирующей электронной плотности

$$\rho(M) = \frac{\delta \Delta N / \delta M}{4\pi M^2}$$

можем получить асимптотический ряд при больших M , производя последовательное интегрирование по частям. Основное слагаемое есть

$$\rho(r) = -\frac{1}{2\pi^2 r^3} \sum_l (2l + 1) (-1)^l \sin \delta_l \cos (2k_F r + \delta_l), \quad (2.55)$$

где фаза отвечает энергии, равной энергии Ферми. Эти осцилляции электронной плотности называются *осцилляциями Фриделя*. Причина их физического происхождения заключается в скачке заполнения состояний на поверхности Ферми.

Отметим, что эти вычисления не самосогласованы. Мы исходили из предположения о сильно локализованном потенциале, а пришли к осциллирующей плотности заряда, а значит, и к осциллирующему на больших расстояниях потенциалу. Когда в следующей главе мы рассмотрим экранирование, то вновь решим эту задачу уже самосогласованным образом, но в борновском приближении. Получающийся там результат отличается от того, который следует из (2.55) в пределе малых δ_l , множителем $1/\varepsilon(2k_F)$, представляющим собой обратную диэлектрическую проницаемость в приближении Хартри.

Кроме фриделевских осцилляций из (2.54) получается избыточное число электронов ΔN , равное

$$\Delta N = \frac{2}{\pi} \sum_l (2l + 1) \delta_l. \quad (2.56)$$

Это и есть искомое правило сумм Фриделя. Отметим, что выражение (2.56) точное и не связано с разложением в ряд теории возмущений.

При выводе этого соотношения мы опустили ту величину, которая отвечает нижнему пределу интегрирования в (2.54), т. е. $-(2/\pi) \sum_l (2l + 1) \delta_l$ ($k = 0$). Для малых потенциалов эти фазы, как мы увидим, обращаются в нуль. Если же потенциал достаточно сильный, чтобы образовать связанное состояние, отвечающее квантовому числу l [точнее, $(2l + 1)$ -кратно вырожденное состояние], то фаза, соответствующая наименьшей энергии, приближается к величине π . Наши вычисления годятся лишь для состояний с положительными энергиями, однако, опуская значение на нижнем пределе, мы просто включаем $2(2l + 1)$ связанных состояний в ΔN (множитель 2 возник из-за спина). Поэтому соотношение (2.56) дает как локализацию электронной плотности из-за связанных состояний, так и локализацию электронов с положительной энергией. Поскольку мы исходили из истинного потенциала, фазы могут содержать и слагаемые, равные π , умноженному на целое число. Эти слагаемые дают связанные состояния внутренних оболочек. Если же вычислять фазы, используя псевдопотенциал (а это очень хороший метод их вычисления на поверхности Ферми), то кратные π слагаемые выпадают и вклад в ΔN дает только локализация волновых функций зоны проводимости.

Нам нигде дальше не придется использовать те действительные фазы, которые имеют место в твердых телах. Представляет интерес, однако, проиллюстрировать изложение, приведя соответствующие величины для алюминия. Их можно получить путем точного интегрирования уравнения Шредингера (или уравнения с псевдопотенциалом) в области атома. Можно найти их и приближенно в низшем порядке теории возмущений. В борновском приближении

$$\begin{aligned} \delta_l &= -\frac{2mk}{\hbar^2} \int_0^\infty r^2 j_l(kr) w_l(r) j_l(kr) dr = \\ &= -\frac{2mk\Omega_0}{4\pi\hbar^2} \frac{1}{\Omega_0} \int_0^\infty 4\pi r^2 j_l(kr) w_l(r) j_l(kr) dr. \end{aligned} \quad (2.57)$$

Это выражение есть непосредственное обобщение на случай псевдопотенциалов хорошо знакомой формулы, полученной для обычного потенциала [45]. Они совпадают, если для вычислений фаз исполь-

зовать истинный потенциал. Отметим, что при потенциале притяжения это выражение приводит к положительным фазам и при слабых псевдопотенциалах они оказываются малыми.

Эти приближенные фазы можно получить непосредственно из OPW формфактора, обсуждавшегося нами ранее. OPW формфактор

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \psi | \mathbf{k} \rangle = \frac{1}{\Omega_0} \int e^{-i(\mathbf{k} + \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r}} \psi(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r}$$

есть просто матричный элемент псевдопотенциала одного иона, взятый между двумя плоскими волнами, отвечающими поверхности Ферми. Мы можем разложить две фигурирующие в интеграле плоские волны в ряд по сферическим гармоникам и провести интегрирование по углам ¹⁾. Получаем

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \psi | \mathbf{k} \rangle = \sum_l (2l + 1) P_l(\cos \theta) \frac{1}{\Omega_0} \int 4\pi r^2 j_l(kr) \psi_l(r) j_l(kr) dr,$$

где θ — угол между \mathbf{k} и $\mathbf{k} + \mathbf{q}$, а P_l — полиномы Лежандра. Таким образом,

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \psi | \mathbf{k} \rangle = -\frac{2\pi\hbar^2}{mk\Omega_0} \sum_l (2l + 1) \delta_l P_l(\cos \theta). \quad (2.58)$$

Величины δ_l можно легко найти, интегрируя протабулированные формфакторы. Для алюминия при энергии, равной фермиевской, получаем

$$\begin{aligned} \delta_0 &= +0,57, \\ \delta_1 &= +0,81, \\ \delta_2 &= +0,24, \\ \delta_3 &= +0,05. \end{aligned} \quad (2.59)$$

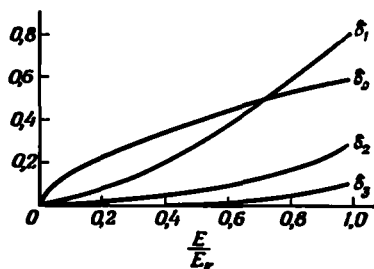
Величины δ_l тем меньше, чем меньше энергия. Используя формулу (2.57), полученную в борновском приближении, и учитывая, что величина $j_l(kr)$ при малых kr ведет себя как $(kr)^l$, можно убедиться, что фазы при низких энергиях меняются как k^{2l+1} . Приближенное поведение δ_l для всех энергий можно получить, если нормировать их зависимость от энергии таким образом, чтобы при фермиевской энергии фазы равнялись вычисленным значениям (2.59). Результат такой процедуры представлен на фиг. 61.

Применение теории возмущений, т. е. борновского приближения, оправдано, только лишь тогда, когда получающиеся фазы малы по сравнению с π . Найденные нами значения довольно малы по сравнению с π , но не настолько, чтобы гарантировать хорошую точность. Было бы, однако, ошибкой пытаться проводить более точные расчеты, основываясь на имеющихся псевдопотенциалах, вычис-

¹⁾ Такого рода интегрирование проведено в книге [21].

ленных в приближении линейного экранирования, описанного в следующей главе. Потенциал электронов построен как раз таким образом, чтобы давать правильное общее экранирование в *рамках теории возмущений*. В случае алюминия для того, чтобы скомпенсировать заряд иона, равный 3, требуется локализованный заряд трех электронов. Тогда в электронном газе, в который помещен ион алюминия, не возникнет дальнедействующего кулоновского потенциала. Легко проверить, что фазы (2.59) приводят, согласно правилу сумм

Ф и г. 61. Энергетические зависимости фаз для алюминия, построенные в борновском приближении.



Фриделя, к локализованному заряду, равному 2,9. Добавление фаз, отвечающих большим l , доводит это число до 3. Таким образом, полученные нами псевдопотенциалы содержат «встроенную» поправку для компенсации ошибок, связанных с использованием первого порядка теории возмущений, и более точные вычисления фаз, основывающиеся на этих псевдопотенциалах, привели бы к неправильному экранированию.

Мы обсудили вопрос о состояниях в простых металлах, для которых теория возмущений может служить обоснованным приближением. Обсудили мы и происхождение связанных состояний. Некоторые дополнительные сложности возникают, когда имеются резонансы рассеяния. Они появляются для d -состояний переходных и благородных металлов. К изучению этого случая мы сейчас и обратимся.

5. Резонансное рассеяние

Понятие резонансных состояний в течение двух последних лет заняло видное место в физике твердого тела. Оно, в частности, непосредственно относится к резонансным d -состояниям. Теория резонансного рассеяния очень хорошо разработана [47]. Мы не будем пытаться здесь ни воспроизводить ее, ни использовать полученные там результаты. Вместо этого мы построим физическую картину резонансов в твердых телах и покажем, как можно использовать это понятие при вычислениях. Начнем мы с более знакомого случая связанных состояний свободного атома и покажем, как они превращаются в резонансные состояния при изменении его окружения.

Затем обсудим этот же вопрос с точки зрения фаз и покажем, как меняется структура зонных состояний простых металлов при добавлении к ним атома переходного металла. В § 9 мы вернемся к резонансным состояниям, используя иную точку зрения, и обсудим их связь с энергетическими зонами в чистых переходных и благородных металлах.

Рассмотрим для определенности изолированный атом серебра. Мы будем изучать электронные состояния с d -симметрией, основываясь на методе самосогласованного поля. Таким образом, мы можем записать уравнение Шредингера для радиальной функции (2.51) при $l = 2$. Можно получить собственные состояния, интегрируя уравнение Шредингера при различных энергиях, исходя из начала координат и отыскивая такие решения и энергии, чтобы получающиеся волновые функции обращались в нуль на бесконечности, т. е. были бы нормируемыми. В атоме серебра двумя такими интегресующими нас состояниями служат $3d$ - и $4d$ -состояния. Это изображено на фиг. 62, a вместе с суммой потенциала и центробежного слагаемого. Мы схематически изобразили также результат интегрирования уравнения Шредингера при энергии, лежащей между энергиями этих двух состояний. Получающаяся волновая функция на больших расстояниях нарастает экспоненциально. Мы изобразили, наконец, результат решения уравнения Шредингера при энергии, большей E_{4d} (фактически большей энергии ионизации атома). Отвечающие положительным энергиям волновые функции на больших расстояниях осциллируют и имеют асимптотическую форму (2.50). Они отвечают состояниям рассеяния электронов, падающих на атом или ион серебра.

Поместим теперь атом серебра в центр сферического кристалла простого металла, как уже описывалось в предыдущем параграфе. Пусть для определенности это будет алюминий. Потенциал внутри атома серебра останется неизменным (исключая почти постоянный сдвиг энергии), но вне атома к нему добавится потенциал атомов алюминия. Пусть это будет постоянный потенциал E_0 , равный энергии минимума зоны проводимости алюминия. Это показано на фиг. 63. Теперь можно искать решение путем интегрирования радиального уравнения Шредингера внутри атома серебра с последующей шивкой результата на границах элементарной ячейки с решением уравнения Шредингера (или уравнения с псевдопотенциалом) для алюминия. Последнее представляет собой соответствующую комбинацию сферических функций Бесселя и Неймана для энергий, больших E_0 , и должным образом затухающее решение для энергий, меньших E_0 .

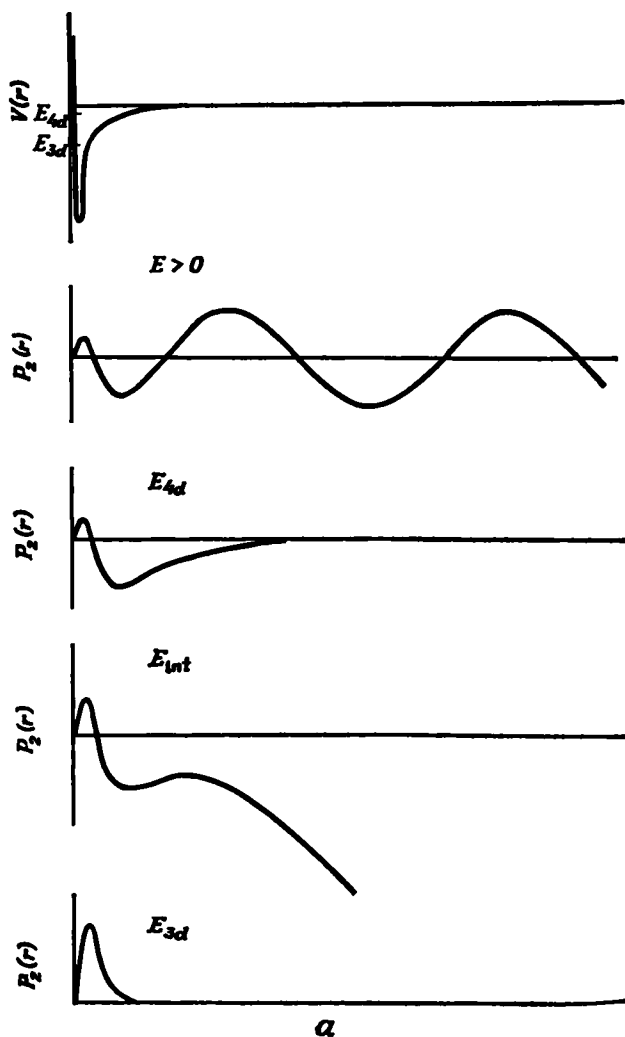
В результате мы опять приходим к связанному $3d$ -состоянию со слегка отличающейся энергией E'_{3d} . Если, с другой стороны, мы будем интегрировать уравнение для энергии E_{4d} , то получим волновую функцию, очень похожую на атомную внутри атома серебра,

но не убывающую экспоненциально на больших расстояниях, поскольку она отвечает энергии, превышающей E_0 . Так как $4d$ -состояние свободного атома серебра сильно локализовано, волновая функция на границе ячейки, содержащей атом серебра, оказывается очень малой. Поэтому столь же малым оказывается и осциллирующий хвост. О таком состоянии говорят как о *резонансном d -состоянии*.

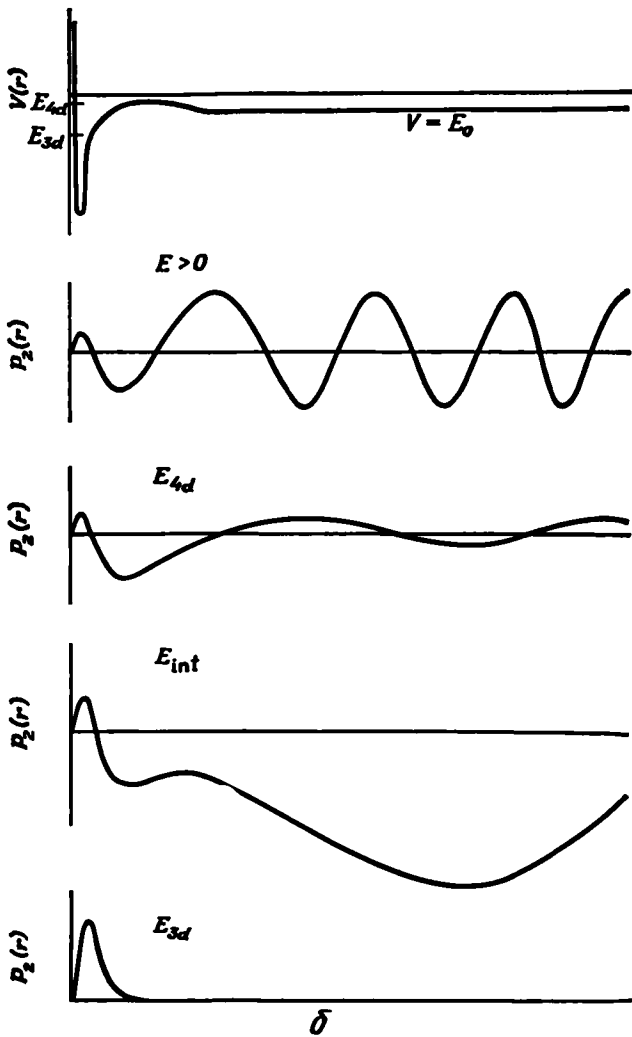
Отметим, что эта ситуация совершенно аналогична той, которая возникает при альфа-распаде ядер. Альфа-частица почти связана в ядре в результате комбинированного действия ядерных сил и кулоновского отталкивания, но тем не менее ее энергия лежит выше нуля, отвечающего энергии вдали от ядра. Таким образом, волновая функция осциллирует на больших расстояниях, что соответствует отличной от нуля вероятности α -частице покинуть ядро. Подобно этому d -электрон почти связан на атоме серебра, но он может уйти от него с вероятностью, пропорциональной квадрату амплитуды осциллирующего хвоста волновой функции. В то же время налетающие на атом электроны рассеиваются в d -состояние, так что никаких изменений во времени не происходит. Поэтому рассматривать эту задачу, исходя из вероятности распада, не имеет смысла, и более плодотворным методом служит рассмотрение самих собственных состояний.

Посмотрим на хвост резонансного состояния. На больших расстояниях он опять-таки ведет себя как $\sin(kr + \delta)/r$. Его амплитуда мала, но из соотношения (2.53) видно, что тем не менее в бесконечной системе волновая функция не нормируема. Она нормируема в нашем металлическом кристалле, но тогда вероятность того, что электрон находится в пределах ячейки атома серебра, есть величина порядка отношения радиуса ячейки к радиусу кристалла r_0/L . Здесь вероятность оказывается намного большей, чем она была бы для свободных электронов, хотя по-прежнему и бесконечно малой для бесконечной системы.

Рассмотрим теперь энергию *вблизи* E_{4d} . Интегрирование уравнения Шредингера внутри атома серебра не приведет теперь к столь малой величине волновой функции на границах ячейки, и, следовательно, хвост окажется несколько большим. Нормированная волновая функция даст поэтому несколько меньшее значение для вероятности пребывания электрона в пределах атома серебра по сравнению с вероятностью для резонансного состояния с энергией E_{4d} , хотя по-прежнему эта вероятность будет больше соответствующей вероятности для свободного электрона. Таким образом, возникают интервалы энергий, в пределах которых лежат зонные состояния с преимущественной вероятностью нахождения электрона на атоме серебра. Если мы будем еще больше удаляться от резонансной энергии и достигнем энергии E_{int} (фиг. 62), то увидим, что волновая функция по мере приближения к границе ячейки, где ее надлежит



Ф и г. 62. *a* — потенциал $V(r)$ для свободного атома серебра, равный сумме
 Четыре нижние кривые представляют зависимости от радиуса функций $P_2(r) = rR_2(r)$,
 значений энергии: E слегка превышает нуль, E_{4d} равна энергии $4d$ -состояния свободного
b — потенциал $V(r)$, измененный в результате помещения атома серебра
 Это изменение сводится к уменьшению $V(r)$ при больших r на величину E_0 , равную энер
 Ниже представлены результаты интегрирования радиального уравнения Шредингера
 $4d$ -состояние превращается в резонансное.



потенциальной и центробежной энергий, т. е. $(\hbar^2/2m) [l(l+1)/r^2]$.

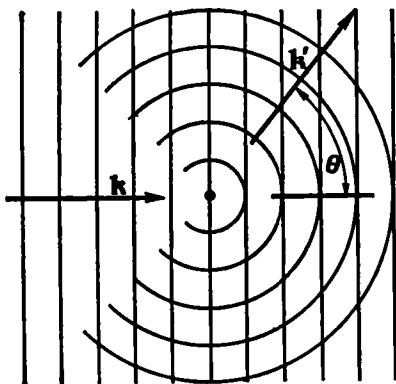
полученных при интегрировании радиального уравнения Шредингера при следующих атома, E_{int} чуть меньше E_{4d} и E_{3d} — энергия $3d$ -состояния свободного атома.

в кристалл алюминия.

гни дна зоны проводимости алюминия. Предполагается, что E_0 лежит между E_{3d} и E_{int} . с изменяемым потенциалом, но при тех же энергиях, что и в случае а. В металле атомное

сшить с осциллирующим хвостом, экспоненциально возрастает. Таким образом, хвост этот становится очень большим и нормированная волновая функция приведет к очень малой вероятности пребывания электрона в пределах атома серебра. Это опять-таки соответствует рассеянию электрона от атома серебра, ведущего себя на сей раз как отталкивающий центр.

Все вышеизложенное очень важно для понимания природы электронных состояний в твердых телах. Наши рассуждения находятся в полном соответствии с зонными представлениями, согласно



Ф и г. 63. Рассеяние электрона с волновым вектором k на примеси.

В результате рассеяния возникает сферическая волна, ведущая себя на больших расстояниях как $f(\theta) e^{iAr}/kr$. Рассеяние можно, с другой стороны, рассматривать и как переходы в состояния с волновым вектором k' , причем вероятность таких переходов в единицу времени пропорциональна $|f(\theta)|^2$, где θ — угол между векторами k и k' .

которым электрон коллективизирован всей системой. Тем не менее мы обнаружили, что вероятность найти на атоме серебра электрон с моментом, отвечающим $4d$ -состоянию, и энергией, близкой к энергии $4d$ -состояния свободного атома, очень велика. Более того, мы убедились в том, что вероятность пребывания на атоме серебра электрона с некоторой энергией, отличающейся от его энергий в свободном атоме, очень мала. Удалив атом алюминия, мы уменьшили число электронов проводимости на 3, а все это уменьшение оказалось сосредоточенным в пределах ячейки, содержащей атом серебра. Хорошим приближением для описания пространственного и энергетического распределения электронов могут служить просто соответствующие распределения в свободных атомах, хотя на самом деле и происходит некоторое уширение уровней. Мы видим, таким образом, что физические рассуждения, основывающиеся на представлениях, позаимствованных из теории атомов, не вступают в противоречие с развитой нами зонной картиной.

До сих пор речь шла о d -состояниях, для которых резонансы узкие и такого рода представления особенно плодотворны. Конечно, резонансы могут возникнуть из состояний с любым угловым моментом, так что и для них останутся справедливыми приведенные выше рассуждения. Такого рода резонансы могут возникнуть в полупро-

водниках, зона проводимости которых, например, имеет локальный минимум. Здесь следует ожидать появления локализованного вблизи примеси состояния, как это было уже описано в п. 2 § 8. Однако если зона проводимости в некоторой другой точке зоны Бриллюэна лежит по энергиям ниже, чем этот локальный минимум, то рассматриваемое состояние имеет положительную энергию, хотя оно может и оставаться резонансным, как это описывалось выше.

Автор работы [48] предположил, что в литии при удалении одного электрона из s -состояния возникает резонансное p -состояние. Оно должно было бы привести к существенному изменению рентгеновского излучения, возникающего при переходе электрона из зоны проводимости в это незаполненное состояние. Вообще говоря, трудно ожидать, что такие резонансы могут возникнуть в простых металлах по причинам, очень близким к тем, которыми мы объясняли отсутствие связанных состояний в сплавах простых металлов. Можно вычислить сдвиги фаз с помощью полученного в п. 1 § 5 псевдопотенциала [соотношение (2.23)]:

$$\omega(r) = v(r) - \sum_i (E - E_i) |t\rangle \langle t|.$$

Удаление электрона из внутренней оболочки приводит к тому, что к начальному потенциалу $v(r)$ добавляется глубокая потенциальная яма и можно ожидать появления резонанса. Однако энергии внутренних оболочек E_i при этом также уменьшаются на величину, равную примерно глубине этой ямы. Волновые функции внутренних оболочек $|t\rangle$ остаются почти неизменными и по-прежнему фигурируют в псевдопотенциале, хотя одно из состояний и не занято. Поэтому изменения в отталкивающей части псевдопотенциала стремятся скомпенсировать действие потенциальной ямы, что затрудняет возникновение резонанса. Эти аргументы не относятся, однако, к резонансам p -типа в элементах из группы лития периодической таблицы, поскольку там среди состояний внутренних оболочек нет состояний p -типа. Следовательно, компонента псевдопотенциала, отвечающая $l = 2$, совпадает с истинным потенциалом и указанной компенсации не происходит. Таким образом, возникновением этих резонансных состояний можно объяснить хорошо известную аномалию в рентгеновском спектре испускания лития, хотя и существует иное ее объяснение, которое основывается на многочастичных эффектах; его мы обсудим в п. 8 § 5 гл. III.

Чтобы сделать представления о резонансах еще более выпуклыми, рассмотрим ту же задачу с помощью фаз. В отличие от локализованных состояний, которые, как мы видели в предыдущем параграфе, отщепляются от зон, здесь мы имеем дело с внесенным в зону дополнительным состоянием. Однако следует опять подчеркнуть, что каждому отдельному состоянию в области резонанса отвечает малая вероятность того, что электрон находится вблизи центра,

и лишь суммарный эффект множества таких состояний приводит к возникновению аналога истинного локализованного состояния.

Чтобы составить качественную картину того, как ведет себя фаза в окрестности резонанса при $l = 2$, можно снова обратиться к фиг. 62. При энергии E_{int} , чуть меньшей резонансной, волновая функция на границе ячейки очень велика и отрицательна. Если энергия растет и проходит через резонансную, то волновая функция на границе ячейки проходит через нуль и становится очень большой и положительной. Таким образом, волновая функция меняет знак на поверхности шивки при прохождении через последнюю узла функции. Поэтому фаза меняется на величину π в очень узком энергетическом интервале вблизи резонанса. Можно показать [47], что вблизи резонанса фаза определяется выражением

$$\text{tg } \delta_l = \frac{\Gamma}{2(E_r - E)},$$

где E_r — резонансная энергия, а величина Γ называется шириной резонанса. Заметим, что это выражение дает, как этого и следовало ожидать, изменение фазы на π при прохождении через область резонанса. Используя правило сумм Фриделя для ряда энергий, лежащих вблизи резонанса, можно видеть, что $10d$ -электронов локализованы на атоме серебра в энергетическом интервале порядка Γ .

С помощью принципа неопределенности величину Γ можно приближенно связать с временем распада состояния. Таким образом, оно непосредственно связано и с амплитудой осциллирующего хвоста резонансного состояния.

Наш анализ резонансных состояний основывался на приближении самосогласованного поля. Можно, однако, и в отношении этих состояний поставить вопрос о переходе Мотта. Построим из резонансных состояний пакет таким образом, чтобы получить настоящую локализованную волновую функцию, и совершим соответствующее преобразование зонных состояний так, чтобы сделать их ортогональными этой функции. Тогда на их основе можно построить многоэлектронные волновые функции и поставить вопрос о том, какой из этих многоэлектронных функций отвечает наименьшее среднее значение электрон-электронного взаимодействия. Для очень узкого резонанса может оказаться, что наименьшей энергией обладает локализованное состояние. Таким образом мы приходим к настоящему локализованному состоянию с энергией, близкой к энергии свободного атома, хотя она и лежит в середине зоны проводимости. Можно полагать, что такого рода ситуация годится для описания f -состояний в редких землях, но не подходит для d -состояний переходных металлов группы железа. Даже тогда, когда формируются локализованные магнитные моменты (этим мы займемся в § 7 гл. V), такие состояния следует рассматривать как резонансные.

В свете представлений о резонансных d -состояниях в § 9 мы рассмотрим электронные состояния чистых переходных и благородных металлов.

6. Рассеяние электрона на примесях

Мы исследовали вопрос о сдвигах энергии, возникающих при внесении в идеальный кристалл примеси или дефекта. Интересно теперь интерпретировать на основе теории рассеяния получающиеся при этом изменения в структуре волновых функций.

Рассеяние на отдельной примеси мы будем описывать с помощью псевдоволновой функции, состоящей из падающей волны $e^{ik \cdot r}$ и расходящейся рассеянной волны, которая на больших расстояниях имеет вид $f(\theta, \varphi) e^{ik \cdot r}/kr$, где $f(\theta, \varphi)$ — амплитуда рассеяния¹⁾:

$$\psi \approx e^{ik \cdot r} + f(\theta, \varphi) \frac{e^{ik \cdot r}}{kr}.$$

Если одну из осей системы координат направить вдоль k , то зависимость от угла φ исчезнет²⁾ и оба слагаемых можно разложить по сферическим гармоникам. Тогда задача сводится к решенной нами ранее задаче на собственные значения и амплитуду $f(\theta)$ можно выразить через фазы в следующем виде [45]:

$$f(\theta) = \frac{1}{2i} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) (e^{2i\delta_l} - 1) P_l(\cos \theta).$$

Таким образом, полученные нами ранее результаты имеют самое непосредственное отношение к амплитуде рассеяния.

Приведенное выражение совершенно точное. Если фазы малы по сравнению с π , экспоненты можно разложить в ряд и, используя соотношение (2.58), записать

$$f(\theta) = \sum_l (2l+1) \delta_l P_l(\cos \theta) = -\frac{mk\Omega_0}{2\pi\hbar^2} \langle k+q | w | k \rangle,$$

где w — псевдопотенциал, приводящий к рассеянию. Дифференциальное сечение рассеяния задается выражением

$$\sigma(\theta) = \frac{|f(\theta)|^2}{k^2}.$$

Оно представляет собой отношение потока рассеянных частиц к плотности потока падающих. Поток следует находить вне внут-

¹⁾ Следует обратить внимание, что это определение амплитуды рассеяния отличается от обычного (см. [72]) множителем $1/k$. — *Прим. ред.*

²⁾ Конечно, при условии сферической симметрии потенциала. — *Прим. ред.*

ренных оболочек, т. е. как раз там, где псевдоволновая функция совпадает с истинной, что и оправдывает использование первой. Таким образом,

$$\sigma(\theta) = \frac{m^2 \Omega_0^2}{4\pi^2 \hbar^2} |\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \omega | \mathbf{k} \rangle|^2. \quad (2.60)$$

Те же выражения можно получить для уравнения с псевдопотенциалом, исходя и из теории возмущений, зависящих от времени. Эта процедура более обычная, и здесь мы будем следовать именно ей. В ее рамках нам удастся более ясно разделить влияние примесей и периодического потенциала. Оказывается удобным вновь вернуться к кристаллу с периодическими граничными условиями.

Теория возмущений, зависящих от времени, применима и для полупроводников, где мы рассмотрим взаимодействие частицы положительной энергии с атомом донора, несмотря на то, что здесь существует связанное состояние. В этих случаях псевдопотенциал надлежит выбрать таким образом, чтобы он приводил к фазам меньшим π . Такой выбор возможен всегда, когда либо в полупроводнике, либо в простом металле рассеивателем служит атом непериодического элемента. Как мы увидим в следующем параграфе, этот метод годится даже в случае атома переходного металла, если только интересующее нас состояние не слишком близко к резонансу.

Рассмотрим сначала рассеяние электрона примесным атомом простого металла в кристалле другого простого металла, например примесью магния в алюминии. Можно написать псевдопотенциал металла, содержащего примесь. Он имеет вид суперпозиции псевдопотенциалов, центрированных на каждом ионе, причем псевдопотенциал примесного иона отличается от псевдопотенциала иона основного вещества. Если, например, атом основного вещества типа a в узле \mathbf{r}_0 заменить атомом примеси типа b , то псевдопотенциал примет форму

$$W(\mathbf{r}) = \left[\sum_{\mathbf{r}_j \neq \mathbf{r}_0} w^a(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \right] + w^b(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0). \quad (2.61)$$

Псевдопотенциалы отдельных атомов можно сконструировать так же, как и раньше. Потенциал, входящий в эти псевдопотенциалы, можно опять-таки представлять себе в виде потенциала свободного атома либо использовать должным образом экранированный потенциал, как это будет описано в п. 4 § 4 гл. III. Начнем с псевдоволновых функций нулевого приближения, представляющих собой просто плоские волны. Им отвечают *волновые функции* нулевого порядка, которые суть плоские волны, ортогонализированные к волновым функциям внутренних оболочек (в области примеси они ортогонализированы, конечно, к функциям внутренних оболочек примесного атома). Найдем теперь матричные элементы псевдопотенциала между состояниями в нулевом приближении, описываемыми плоскими

волнами. Для этой цели удобно переписать псевдопотенциал (2.61) в виде

$$W(\mathbf{r}) = \left[\sum_{\mathbf{r}_i} \omega^a (\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \right] + \omega^b (\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) - \omega^a (\mathbf{r} - \mathbf{r}_0). \quad (2.62)$$

Первое слагаемое есть просто псевдопотенциал идеального кристалла. Он имеет только такие матричные элементы, которые связывают состояния, отличающиеся на вектор обратной решетки, а эти матричные элементы мы уже нашли ранее. Оставшееся слагаемое есть возмущение, вносимое при добавлении примеси. Его матричный элемент имеет вид

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W | \mathbf{k} \rangle = \frac{e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_0}}{N} [\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \omega^b | \mathbf{k} \rangle - \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \omega^a | \mathbf{k} \rangle]. \quad (2.63)$$

Матричный элемент от W , стоящий слева, взят между плоскими волнами, нормированными на объем кристалла. Матричные же элементы, стоящие в правой части этого равенства, представляют собой OPW формфакторы, которые мы ввели раньше и которые отвечают нормировке в пределах одной атомной ячейки. Эта разница в нормировках и приводит к возникновению фигурирующего в правой части (2.63) множителя $1/N$. Матричный элемент возмущения связывает любые два состояния.

Дополнительный псевдопотенциал, возникающий вследствие внесения примеси, оказывается слабым возмущением по тем же причинам, по которым малы сами формфакторы. Различие же в *потенциалах* примесного и основного ионов в то же самое время может быть большим. Если, например, поместить в алюминий ион галлия, то разница в потенциалах будет настолько большой, что у волновой функции вблизи примеси появится дополнительный узел. Это соответствует тому обстоятельству, что галлий в качестве валентных имеет $4s$ - и $4p$ -электроны, в то время как валентные электроны алюминия находятся в $3s$ - и $3p$ -состояниях. Поэтому было бы неправильно рассматривать в качестве возмущения разницу в *истинных* потенциалах идеальной решетки и решетки с дефектом, так как фазы оказались бы больше π и разложение по ним было бы несправедливым. В методе же псевдопотенциала, с другой стороны, этот дополнительный узел учитывается процедурой ортогонализации и разница в псевдопотенциале оказывается действительно малой.

Теперь мы будем рассматривать этот псевдопотенциал как причину рассеяния электронов. Вероятность рассеяния задается «золотым правилом»:

$$P_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \mathbf{k}' | W | \mathbf{k} \rangle|^2 \delta(E_{\mathbf{k}'} - E_{\mathbf{k}}), \quad (2.64)$$

где псевдопотенциал W определяется соотношением (2.62). Первое слагаемое в (2.62) во много раз (примерно в N раз) превосходит два последних. Оно связывает каждое состояние \mathbf{k} с каждым из состоя-

ний \mathbf{k}' , отличающихся от первого на вектор обратной решетки. Но вклад в рассеяние возникнет, согласно (2.64), только если конечное состояние будет иметь ту же энергию нулевого приближения, что и начальное. Эти условия сводятся, конечно, к требованию, чтобы состояние \mathbf{k} лежало на плоскости брэгговского отражения, т. е. на гранях зоны Бриллюэна. Для любого из таких электронов вычисленная вероятность перехода оказалась бы огромной. Если, однако, интересоваться электрической проводимостью, то следует иметь в виду, что столь сильное рассеяние претерпевает лишь бесконечно малая доля всех электронов. Удаление даже всех их из процесса проводимости не может привести к сколько-нибудь заметному изменению величины проводимости. Это взаимодействие более разумно учитывать в зонной структуре. Для любого же электрона, волновой вектор которого не лежит в плоскости брэгговского отражения, такие матричные элементы вклада в рассеяние не дают. Обратимся поэтому к матричным элементам, определяемым соотношением (2.63). Вероятность рассеяния есть

$$P_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} = \frac{2\pi}{\hbar N^2} |\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \omega^b | \mathbf{k} \rangle - \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \omega^a | \mathbf{k} \rangle|^2 \delta(E_{\mathbf{k}'} - E_{\mathbf{k}}). \quad (2.65)$$

Эта вероятность содержит множитель, равный обратному квадрату полного числа атомов, однако вскоре мы увидим, что, несмотря на это, $P_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ и есть как раз та величина, которую мы ищем.

Нас может интересовать полная вероятность рассеяния в единицу времени для данного электрона, т. е. сумма вероятности (2.65) по всем конечным состояниям \mathbf{k}' . Так как все состояния образуют квазиконтинуум, сумму можно заменить интегралом. Для этого умножим (2.65) на плотность конечных состояний (с тем же спином, поскольку только такие состояния связываются матричным элементом), равную $\Omega/(2\pi)^3$. Предположим, в частности, что \mathbf{k} лежит на ферми-сфере. Тогда интегрирование по волновым векторам сводится к

$$\int 2\pi k'^2 dk' \sin \theta d\theta,$$

где θ — угол между \mathbf{k} и \mathbf{k}' . Интегрирование по φ производится сразу же, так как матричные элементы от φ не зависят. Можно сначала провести интегрирование по величине k' , используя при этом фигурирующую в соотношении (2.65) дельта-функцию:

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{k}'} P_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} &= \frac{2\pi}{\hbar N^2} \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int 2\pi k'^2 \sin \theta |\langle \mathbf{k}' | \omega^b | \mathbf{k} \rangle - \\ &\quad - \langle \mathbf{k}' | \omega^a | \mathbf{k} \rangle|^2 \frac{m}{\hbar^2 k'} \delta(k' - k) dk' d\theta = \\ &= \frac{\Omega_0 k m}{2\pi \hbar^3 N} \int_0^\pi |\langle \mathbf{k}' | \omega^b | \mathbf{k} \rangle - \langle \mathbf{k}' | \omega^a | \mathbf{k} \rangle|^2 \sin \theta d\theta, \end{aligned} \quad (2.66)$$

где Ω_0 — объем на один атом. Следует отметить, что из-за дельта-функции начальные и конечные состояния в каждом из формфакторов лежат на поверхности Ферми. Поэтому они в точности совпадают с теми формфакторами, которые мы уже описывали ранее. Используя связь между углам и q , можно переписать интеграл по углам в виде интеграла по q :

$$\sum_{k'} P_{kk'} = \frac{\Omega_0 m}{2\pi \hbar^3 N k} \int_0^{2k} |\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \omega^b | \mathbf{k} \rangle - \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \omega^a | \mathbf{k} \rangle|^2 q dq. \quad (2.67)$$

Это выражение эквивалентно соотношению (2.60), полученному с помощью фаз. Теперь так же, как это уже делалось раньше, можно вычислить интегралы от формфакторов. Все константы известны, и мы получаем полную вероятность рассеяния в единицу времени.

Легко убедиться в том, что выражение в правой части (2.67) имеет размерность обратного времени. Следует заметить, что здесь по-прежнему фигурирует множитель, равный обратному полному числу атомов. Если взять большое число примесей, но так, чтобы расстояние между ними было достаточно велико, электроны будут рассеиваться каждой из них независимо и мы можем просто сложить вероятности перехода под влиянием каждого отдельного примесного атома. Учитывая фигурирующий в (2.67) множитель $1/N$, мы приходим, как и следовало ожидать, к вероятности рассеяния, пропорциональной атомной доли примесей.

При вычислении электрического сопротивления металлов нас интересует среднее от времени рассеяния с некоторым весом. Требуется найти скорость хаотизации импульса $\hbar \mathbf{k}$. Таким образом, мы ищем скорость изменения среднего значения вектора \mathbf{k} электрона, первоначально находившегося в состоянии $|\mathbf{k}\rangle$:

$$\frac{d\langle \mathbf{k} \rangle}{dt} = \sum_{k'} (\mathbf{k}' - \mathbf{k}) P_{kk'}.$$

Поскольку $d\langle \mathbf{k} \rangle/dt$ должна быть параллельной $\langle \mathbf{k} \rangle$, можно записать

$$\frac{d\langle \mathbf{k} \rangle}{dt} = - \left[\sum_{k'} (1 - \cos \theta) P_{kk'} \right] \langle \mathbf{k} \rangle \equiv - \frac{\langle \mathbf{k} \rangle}{\tau}. \quad (2.68)$$

Множитель $1 - \cos \theta$ следует включить в интеграл (2.66). Поэтому в выражении (2.67) появляется дополнительный множитель $q^2/2k^2$. Частоту столкновений мы представили в виде $1/\tau$. Параметр τ называется временем релаксации¹⁾, и он непосредственно используется для получения кинетических свойств. Заметим, что решением уравнения (2.68) служит выражение

$$\langle \mathbf{k}(t) \rangle = \langle \mathbf{k}(0) \rangle e^{-t/\tau}.$$

¹⁾ Часто его называют транспортным временем столкновения, или временем релаксации импульса. — Прим. ред.

Мы можем, если пожелаем, провести вычисления и в более высоких порядках теории возмущений. Во втором порядке фигурирующий в соотношении (2.64) матричный элемент следует заменить на

$$\langle k' | W | k \rangle \rightarrow \langle k' | W | k \rangle + \sum_{k''} \frac{\langle k' | W | k'' \rangle \langle k'' | W | k \rangle}{E_k - E_{k''}}. \quad (2.69)$$

В этом случае нужно различать два типа слагаемых второго порядка. Во-первых, такие слагаемые, в которые входят произведения матричных элементов (2.63), обусловленных самой примесью. Эти поправки, вообще говоря, малы и не меняют заметным образом картины, которая возникает уже в низшем порядке. Учет такого рода поправок во всех порядках соответствует точному вычислению рассеяния псевдопотенциалом примеси, как это делается при определении рассеяния с помощью фаз.

Имеются и слагаемые другого типа, в которых один из матричных элементов в сумме выражения (2.69) есть матричный элемент псевдопотенциала идеальной решетки. Такие слагаемые дают вклад при любых k , поскольку дельта-функция по-прежнему связывает только векторы k' и k , а промежуточные состояния вовсе не должны иметь ту же энергию. Довольно просто убедиться в том, что эти слагаемые имеют такой же порядок по N , как и слагаемые высших порядков первого типа, равно как и слагаемые первого порядка. Матричные элементы псевдопотенциала идеального кристалла дают поправки к рассеянию, обусловленные зонной структурой. Эти эффекты легко поддаются вычислению, причем такие вычисления неизмеримо проще тех, с которыми нам пришлось бы столкнуться, если бы мы не использовали псевдопотенциалы. В принципе можно было бы сначала найти зонную структуру, а затем попытаться определить рассеяние с помощью табулированных волновых функций и энергий. Такие вычисления были бы чрезвычайно сложными. Используя же теорию возмущений в высших порядках, можно систематически учитывать слагаемые в каждом заданном порядке по псевдопотенциалу и легко получить таким образом осмысленные результаты для простых металлов. Подобные вычисления приводят к результатам при весьма незначительных затратах усилий.

Вычисление рассеяния в полупроводниках не удается свести к столь прозрачной форме. Мы опять-таки можем представить возмущение в виде разницы в псевдопотенциалах основного и примесного атомов, но теперь в качестве невозмущенных волновых функций следует брать соответствующие блоховские функции, а они отличаются от простых плоских волн. Если можно надеяться на то, что примесный потенциал достаточно дальнедействующий (как мы предполагали это при получении донорных состояний), то можно с успехом воспользоваться приближением эффективной массы и вычисления тогда проводятся непосредственно и просто. Если же

возмущение сильно локализовано вблизи примеси, то возникают те же трудности, которые появляются в случае глубоких примесных состояний. Здесь мы можем выразить амплитуду рассеяния через фазы или воспользоваться теорией возмущений. Основная трудность состоит в получении приближенных матричных элементов. Коль скоро они уже найдены или сделаны какие-то предположения об их форме, вычисление времени релаксации проводится точно так же, как и для простых металлов.

§ 9. ЗОНЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

К переходным металлам, т. е. к металлам с частично заполненными d - или f -оболочками, относится большинство элементов периодической системы. Энергетические зоны всех элементов ряда железа очень похожи на зоны меди, которые мы уже рассматривали выше; медь замыкает этот ряд. Ввиду такого сходства между благородными металлами и стоящими перед ними в том же периоде переходными металлами мы можем считать благородные металлы (в отношении структуры энергетических зон) также членами этого ряда.

Совсем недавно [49] было доказано, что можно обобщить метод псевдопотенциалов для простых металлов на случай переходных металлов. В п. 1 настоящего параграфа мы для начала набросаем в общих чертах план построения псевдопотенциалов для переходных металлов. В п. 2 мы обсудим более ранние попытки приближенного рассмотрения зонной структуры, оставаясь, однако, в рамках последней новой теории. Как для простых металлов, так и для переходных конечной целью введения псевдопотенциалов является использование их в теории возмущений и непосредственный расчет свойств без расчета самих зонных структур. Поэтому мы вернемся в п. 3 к обсуждению псевдопотенциалов для переходных металлов и их использования в теории возмущений.

1. Псевдопотенциалы для переходных металлов

Прежде чем начать обобщение псевдопотенциалов для простых металлов на случай переходных металлов, удобно заново сформулировать их в несколько отличной, но эквивалентной форме. Мы можем рассматривать построение псевдопотенциала как попытку разложения истинной волновой функции. Замечая, что истинные волновые функции зоны проводимости содержат сильные осцилляции в области «сердцевины» атома, вследствие чего разложение волновых функций по плоским волнам сходится медленно, мы ищем разложение по «переполненной» системе функций, в которую входят не только плоские волны, но также и функции «сердцевины» атома.