

ОСНОВНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕОРИИ КРИСТАЛЛОВ

При изложении материала первой главы мы, стремясь к максимальной простоте, избегали применения аппарата квантовой механики, и в результате вынуждены были упустить целый ряд важных вопросов электронной теории, а другие описать чрезвычайно примитивно.

В настоящей главе мы попытаемся частично восполнить этот пробел.

3.1. АДИАБАТИЧЕСКОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ

Как уже было сказано выше, в квантовой механике решение задачи о стационарных состояниях и об энергетическом спектре любой системы частиц может быть принципиально получено путем решения уравнения Шредингера:

$$H\Psi = E\Psi, \quad (3.1)$$

где H — оператор Гамильтона и Ψ — волновая функция от координат всех частиц, вид которой, так же, как разрешенные значения энергии, определяется решением уравнения (3.1) с соответствующими дополнительными условиями (соответствие Ψ граничным условиям, симметрии задачи, однозначность и т. д.). Для кристалла Ψ является функцией от координат всех электронов r_i и атомных ядер R_α , $\Psi = \Psi(r_i, R_\alpha \dots)$, и оператор Гамильтона имеет вид

$$H = \sum_i \frac{1}{2m} p_i^2 + \sum \frac{1}{2M_\alpha} p_\alpha^2 + U(r_i, \dots, R_\alpha), \quad (3.2)$$

где p_i — оператор импульса i -го электрона ($p_i = \hbar/i \partial/\partial r_i$);
 p_α — аналогичный оператор импульса ядра α ;

U — потенциальная энергия взаимодействия всех электронов и ядер.

При подстановке (3.2) в (3.1) последнее примет вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 \Psi - \frac{\hbar^2}{2} \sum_\alpha \frac{1}{M_\alpha} \nabla_\alpha^2 \Psi + U(\mathbf{r}_i; \mathbf{R}_\alpha) \Psi = \mathcal{E} \Psi. \quad (3.3)$$

Решение этого уравнения дало бы совершенно исчерпывающие сведения о кристалле: о его структуре (т. е. о распределении плотности вероятности расположения ядер), о распределении электронных плотностей, об энергии системы в основном и возбужденных состояниях и т. д. К сожалению, эта задача безнадежно сложна и приближенное решение ее достигается лишь путем последовательных значительных упрощений.

Первое упрощение состоит в разделении частиц на легкие (валентные электроны) и тяжелые (атомные остатки)*).

Можно предполагать, что в состояниях наиболее вероятных, т. е. соответствующих минимуму свободной энергии, кинетические энергии и тех и других частиц одного и того же порядка, а следовательно, скорости электронов приблизительно на два порядка больше, чем скорости ядер. Если это так, то для любой, даже неравновесной, конфигурации ядер будет успевать устанавливаться соответствующее ей электронное равновесие, т. е. соответствующее данному расположению ядер распределение электронов по орбитам, которое будет медленно меняться вследствие движения ядер; иными словами, это значит, что в каждый данный момент можно рассматривать движение электронов в поле фиксированных ядер. Напротив, за время, пока заметно сместятся ядра, электроны успеют пробежать с соответствующей вероятностью все точки своей орбиты; поэтому движение ядер можно рассматривать не в поле мгновенной конфигурации электронов, а в поле, создаваемом средним пространственным распределением их зарядов. Такое представление исключает возможность обмена энергией между электронной и ядерной системами, поэтому это приближение называется адиабатическим.

*) «Атомные остатки», т. е. ядро вместе со всеми электронами, за исключением валентных, предполагается настолько жестко связанной системой, что она движется как единое целое; в дальнейшем атомный остаток будем сокращенно называть ядром.

При этих условиях движение электронов и ядер можно считать независимым — вероятность определенной конфигурации электронов и ядер равна произведению вероятностей, и волновую функцию системы можно при этом представить в виде произведения электронной и ядерной волновых функций:

$$\Psi(\mathbf{R}_\alpha, \mathbf{r}_i) = \xi(\mathbf{R}_\alpha) \Psi_n(\mathbf{r}_i). \quad (3.4)$$

Подставляя (3.4) в уравнение Шредингера и опуская члены, малые по сравнению с кинетической энергией электронов и слабо зависящие от их координат (см. [12]), можно приближенно разбить уравнение Шредингера (3.3) на два независимых, описывающих движения ядер и электронов; последнее из них будет иметь вид

$$-\frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{m} \nabla_i^2 \Psi_n + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \frac{e^2}{r_{ij}} \Psi_n + U(\mathbf{r}_i; \mathbf{R}_\alpha) \Psi_n = \mathcal{E}_n(\mathbf{R}_\alpha) \Psi_n, \quad (3.5)$$

где координаты ядер \mathbf{R}_α уже не переменные, а параметры, от которых зависит потенциальная энергия U системы и собственные значения полной энергии $\mathcal{E}_n(\mathbf{R}_\alpha)$.

К сожалению, при упомянутой выше процедуре придется отбросить члены, среднее значение которых мало, но которые играют существенную роль при коррелированном движении электронов и ионов; между тем в ряде явлений такое движение имеет решающее значение.

Мы здесь лишь перечислим эти явления; подробнее см. [9, 12].

В ионных кристаллах электрон может поляризовать своим полем решетку и таким образом создать для себя локальное так называемое *поляронное* состояние, энергетически более выгодное, чем состояние в зоне проводимости. Если энергия взаимодействия электрона с вырытой им для себя потенциальной ямой будет больше, чем энергия теплового движения, то эта связь будет прочной и число электронов N_{Π} , находящихся в этих (энергетически более выгодных) поляронных состояниях, будет больше, чем в зоне проводимости N_{Θ} :

$$\frac{N_{\Theta}}{N_{\Pi}} \sim e^{-\frac{\mathcal{E}_{\Pi}}{kT}},$$

где \mathcal{E}_{Π} — энергия образования полярона.

В силу трансляционной симметрии решетки энергия \mathcal{E}_{Π} будет одинакова для любого эквивалентного положения полярона в решетке. Это значит, что все поляронные состояния могут объединиться в одно общее и что полярон (т. е. электрон вместе со своей ямой) может перемещаться по всему кристаллу.

Таким образом, образуется зона поляронных состояний, которая: 1) находится под дном зоны проводимости, 2) во много раз уже зоны проводимости и 3) отличается от зоны проводимости тем, что эффективная масса полярона, «везущего» за собой поляризационную «шубу», может быть во много раз больше, чем у зонного электрона.

Наконец, подвижность полярона во много раз меньше, чем у зонного электрона, и может иметь совершенно иную температурную зависимость.

С поляронными состояниями связан другой (т. е. отличный от зонного) механизм электропроводности, получивший название *перескокового*. Чтобы понять этот механизм, представим себе поляронный пакет, т. е. полярон, локализовавшийся вблизи какого-то узла кристаллической решетки. Такое состояние, не обладающее трансляционной симметрией, не будет устойчивым и поэтому для дальнейшей судьбы полярона есть две возможности:

1. Локализованный полярон в результате туннельного эффекта и связанного с ним расплывания волнового пакета «размажется» по всему кристаллу и в дальнейшем будет вести себя аналогично зонному электрону (но с много большей, чем у обычного электрона эффективной массой). Вероятность такого процесса ω_1 в первом приближении не зависит от температуры и характеризуется каким-то эффективным временем τ_1 .

2. В результате тепловых колебаний решетки вблизи одного из соседних ее узлов может образоваться потенциальная яма и полярон без затраты энергии перейдет в эту яму. Вероятность этого процесса будет также характеризоваться некоторым временем τ_2 . Однако так как вероятность образования такой «пустой» потенциальной ямы ω_2 будет экспоненциально расти с температурой

$$\omega_2 \sim e^{-\frac{\mathcal{E}'_{\Pi}}{kT}},$$

где \mathcal{E}'_{Π} — энергия, необходимая для образования этой (пустой) ямы, то τ_2 будет экспоненциально расти с температурой.

Конкуренцией этих двух процессов будет обусловлено совершенно различное поведение полярона. При достаточно низких температурах $\omega_1 \gg \omega_2$ и $\tau_1 \ll \tau_2$, поэтому случайно локализовавшийся полярон за время τ_1 опять превратится в зонный; перемещению зонного электрона мешают тепловые колебания решетки, поэтому подвижность полярона при этих условиях будет падать с ростом температуры.

Напротив, при достаточно высоких температурах ω_2 становится больше, чем ω_1 , и образование локализованных поляронов перестает быть случайностью; за счет роста интенсивности тепловых колебаний очень часто будет образовываться потенциальная яма и поляроны будут большую часть времени находиться в них в локализованном состоянии. Если $\omega_2 \gg \omega_1$, то полярон будет перемещаться (и при диффузии и под действием поля) в основном путем второго (названного перескоковым) механизма и подвижность будет экспоненциально расти с температурой:

$$u \sim e^{-\frac{\mathcal{E}'_{\Pi}}{kT}}. \quad (3.6)$$

Выражение (3.6) лишь по внешнему виду напоминает температурную зависимость подвижности ионов, и отсюда название — перескоковый механизм. В действительности же экспоненциальная зависимость подвижности в данном случае связана с вероятностью образования (по соседству) достаточно глубокой потенциальной ямы, и \mathcal{E}_Π — энергия, необходимая для образования этой ямы (а не высота потенциального горба).

В заключение заметим, что локализованные состояния полярона могут «застревать» вблизи какого-либо дефекта решетки; такой связанный полярон вполне аналогичен локализованному вблизи дефекта электрону.

Ясно, что приведенные выше рассуждения о том, что скорости движения электронов во много раз больше, чем скорости движения ионов, совершенно неприменимы к полярону, который движется как одно целое [9].

Корреляцией в движении электронов и ионов объясняются такие важные явления, как сверхпроводимость, *безызлучательные переходы* и др. Рассмотрение этих вопросов выходит, однако, за пределы настоящей книги.

Таким образом, адиабатическое приближение приводит к потере целого ряда важнейших физических явлений и тем не менее не устраняет основной трудности в решении задачи, остающейся по-прежнему задачей многих тел.

Следующее решающее упрощение и одновременно схематизация ведет к сведению задачи о движении многих электронов к одноэлектронному приближению.

3.2. ОДНОЭЛЕКТРОННОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ

Переход от многоэлектронной к одноэлектронной задаче достигается тем, что в уравнении (3.5) двойная сумма

$\sum_i \sum_j \frac{e^2}{r_{ij}}$ заменяется членом вида $\sum U'(\mathbf{r}_i)$, т. е. мгновенное

взаимодействие электрона со всеми остальными заменяется суммой потенциальных членов, каждый из которых описывает энергию одного из электронов в усредненном поле всех остальных. Если предположить, что заряд каждого электрона «размазан» по всему пространству с плотностью $e |\psi(\mathbf{r})|^2$, можно показать, что

$$U'(\mathbf{r}_i) \approx e^2 \sum_{k'}' \int \frac{|\Psi_{k'}(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'|} d\mathbf{v}', \quad (3.7)$$

где суммирование проводится по всем электронам, кроме данного (i -го).